



**HAL**  
open science

# Discrete and extended structures in coordination chemistry based on tridentate Schiff ligands and cyanobisphosphonate ligands

Catalin Maxim

► **To cite this version:**

Catalin Maxim. Discrete and extended structures in coordination chemistry based on tridentate Schiff ligands and cyanobisphosphonate ligands. Chemical Sciences. Université d'Angers; Université de Bucarest, 2009. Romanian. NNT: . tel-00483982

**HAL Id: tel-00483982**

**<https://theses.hal.science/tel-00483982>**

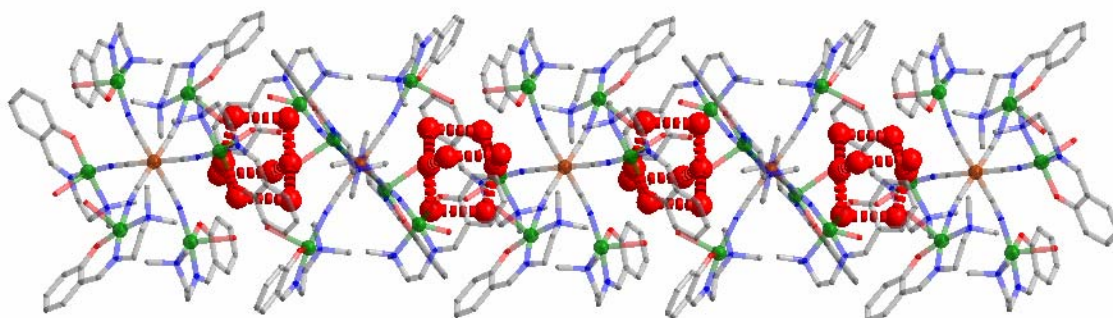
Submitted on 17 May 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## TEZĂ DE DOCTORAT

### Structuri discrete și extinse în chimia coordinativă construite prin utilizarea de liganzi bază Schiff tridentată și liganzi ciano-bisfosfonat



**Conducători științifici,**  
Acad. Marius Andruh  
Dr. Narcis Avarvari

**Doctorand,**  
Cătălin Maxim

2009

**Structuri discrete și extinse în chimia  
coordinativă construite prin utilizarea  
de liganzi bază Schiff tridentată și  
liganzi ciano-bisfosfonat**

**Cătălin MAXIM**

## Abrevieri

Hacac	acetilacetonă
bpc <sup>-</sup>	bis(2-piridilcarbonil)amidat
HB(pz) <sup>3-</sup>	hidrotris(1-pirazolil)borat
ImH	imidazol
pyp	2- <i>N</i> -(picoliniliden)fenol
(5-Br-L) <sup>-</sup>	anionul <i>N</i> -metil- <i>N'</i> -(5-bromosaliciliden)-1,3-propandiamină
SalNEt <sub>2</sub>	<i>N</i> -(2-(dietilamino)-etil)-salicilidenaminat
Hsalampy	<i>N</i> -[(2-piridil)-metil]-salicilimină
Hsalaepy	<i>N</i> -[(2-piridil)-etil]-salicilimină
Hsaldmen	<i>N</i> -[2-( <i>N,N</i> -dimetil-amino)-etil]-salicilimină
Hsalaepyp	<i>N</i> -[(2-piperazin)-etil]-salicilimină
tfa	anion tereftalat
H <sub>2</sub> trim <sup>-</sup>	monoanionul acidului trimesic
Hiza <sup>2-</sup>	dianionul acidului hidroxi-izoftalic
Hfum <sup>-</sup>	monoanionul acidului fumaric
muc <sup>2-</sup>	dianionul acidului muconic
bpe	bis-piridil-etenă
1-CH <sub>3</sub> im	1-metilimidazol
H <sub>2</sub> bpmb	1,2-bis(piridin-2-carboxamido)-4-metilbenzen
bipy	2,2'-bispiridină
phen	1,10-fenantrolină
bpym	2,2'-bispirimidină
dpa	2,2'-dipiridilamină
bpe	<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etilen
dpyo	4,4'-dipiridil <i>N,N'</i> -dioxid
DMF	dimetilformamidă
EtOH	etanol
MeOH	metanol
dca	anion dicianamidă
Ph	radical fenil
Me	radical metil
Et	radical etil
ox	anion oxalat
py	piridină



# Cuprins

## A. Partea teoretică

<b>Capitolul I</b>	<b>Date din literatură</b>	3
<b>I.1</b>	<b>Metalo-liganzi utilizați în lucrarea de doctorat</b>	7
<b>I.2</b>	<b>Complecși de cupru(II) cu baze Schiff tridentate precursori pentru sisteme heterometalice</b>	14
I.2.1	Sisteme cu structură discretă	15
I.2.2	Sisteme extinse monodimensionale	20
<b>I.3</b>	<b>Bibliografie</b>	21

## B. Partea experimentală

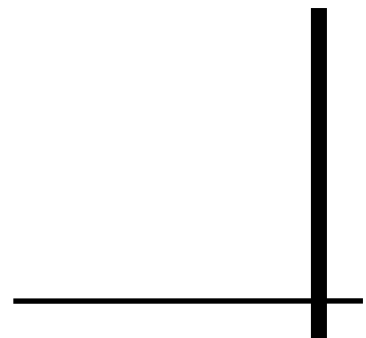
<b>Capitolul II</b>	<b>Complecși cationici Cu-bază Schiff tridentată precursori pentru sisteme supramoleculare multimetalice</b>	25
<b>II.1</b>	<b>Sinteza și caracterizarea precursorilor de tipul [Cu-bază Schiff tridentată]</b>	27
II.1.1	Sinteza și caracterizarea precursorului [Cu(salampy)(H <sub>2</sub> O)(ClO <sub>4</sub> )]	29
II.1.2	Sinteza și caracterizarea precursorului [Cu <sub>2</sub> (saldmen) <sub>2</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	34
II.1.3	Sinteza și caracterizarea precursorului [Cu <sub>2</sub> (salaepypH) <sub>2</sub> (μ-OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·0.5 H <sub>2</sub> O	38
<b>II.2</b>	<b>Sisteme homometalice discrete și extinse de tipul [Cu-bază Schiff tridentată]-carboxilat</b>	45
II.2.1	Sinteza și caracterizarea compusului [Cu <sub>2</sub> (salampy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> trim) <sub>2</sub> ]	47
II.2.2	Sinteza și caracterizarea compusului <sup>1</sup> <sub>∞</sub> [Cu <sub>2</sub> (salaepy) <sub>2</sub> (Htrim)]	53
II.2.3	Sinteza și caracterizarea compusului [Cu <sub>2</sub> (salampy) <sub>2</sub> (Hhiza)]	57
II.2.4	Sinteza și caracterizarea compusului [Cu <sub>2</sub> (salaepy) <sub>2</sub> (tfa)]	61
II.2.5	Sinteza și caracterizarea compusului [Cu(saldmen)(Hfum)]	65
II.2.6	Sinteza și caracterizarea compusului [Cu <sub>4</sub> (salepy) <sub>4</sub> (muc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	69
<b>II.3</b>	<b>Sisteme multimetalice de tipul [Cu-bază Schiff tridentată]-[M(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup></b>	74
II.3.1	Sinteza și caracterizarea complexului {Cu(saldmen)(H <sub>2</sub> O)[Ag(CN) <sub>2</sub> ]} Sinteza și caracterizarea complexului	74
II.3.2	<sup>1</sup> <sub>∞</sub> {Cu <sub>2</sub> (salaepypH) <sub>2</sub> (CN)[Ag(CN) <sub>2</sub> ]}·2ClO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	79
II.3.3	Sinteza și caracterizarea complecșilor <sup>1</sup> <sub>∞</sub> {Cu <sup>II</sup> (salaepy)[M <sup>I</sup> (CN) <sub>2</sub> ]}	86
<b>II.4</b>	<b>Sisteme homometalice extinse de tipul [Cu-bază Schiff tridentată]-bispiridilenă</b>	91
II.4.1	Sinteza și caracterizarea structurală a compusului <sup>1</sup> <sub>∞</sub> [Cu(salaepy)(bpe)(ClO <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)]	91
II.4.2	Caracterizarea spectrală a compusului <sup>1</sup> <sub>∞</sub> [Cu(salaepy)(bpe)(ClO <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)]	95
<b>II.5</b>	<b>Sisteme heterometalice discrete [Cu-bază Schiff tridentată]-sarea Reinecke</b>	97
II.5.1	Sinteza și caracterizarea structurală a complexului [ {Cu <sub>2</sub> (salaepy) <sub>2</sub> {Cr(SCN) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	97
II.5.2	Caracterizarea spectrală și magnetică a complexului [ {Cu <sub>2</sub> (salaepy) <sub>2</sub> {Cr(SCN) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	100
<b>II.6</b>	<b>FeCu<sub>6</sub> o moleculă lipsă din familia MCu<sub>6</sub></b>	103
II.6.1	Sinteza și caracterizarea structurală a complecșilor [ {Cu <sup>II</sup> (saldmen)(H <sub>2</sub> O)} <sub>6</sub> {M <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> }] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O (M = Co <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> ,	105

	Cr <sup>III</sup> )	
II.6.2	Caracterizarea spectrală a complecșilor [ $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ]	109
II.6.3	Caracterizarea magnetică a complecșilor [ $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ]	111
II.7	<b>Către noi complecși cu proprietăți fotomagnetice utilizând unități cationice Cu-bază Schiff tridentată</b>	114
II.7.1	Caracterizarea structurală a compusului pentanuclear [ $\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salampe})\}_2\{\text{Cu}(\text{salampe})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]	115
II.7.2	Caracterizarea structurală a compusului decanuclear [ $\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salaepy})\}_3\{\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ]	118
II.7.3	Caracterizarea spectrală a compușilor cu proprietăți fotomagnetice	120
II.7.4	Caracterizarea fotomagnetică	122
II.8	<b>Bibliografie</b>	126
<b>Capitolul III</b>	<b><i>Sisteme Zn-bază Schiff tridentată</i></b>	132
III.1	<b>Sinteza și caracterizarea precursorilor de tipul [Zn-bază Schiff tridentată]</b>	134
III.1.1	Sinteza și caracterizarea precursorului [ $\text{Zn}_3(\text{saldmen})_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$ ]	134
III.1.2	Sinteza și caracterizarea precursorului [ $\text{Zn}_2(\text{salaepy})_2](\text{NO}_3)_2$ ]	137
III.2	<b>Sinteza și caracterizarea compusului tetranuclear <math>\{\text{Zn}(\text{salaepy})[\text{Au}(\text{CN})_2]\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	141
III.3	<b>Bibliografie</b>	144
<b>Capitolul IV</b>	<b><i>Sisteme discrete și extinse obținute utilizând ligandul ciano-bisfosfonat</i></b>	145
IV.1	Sinteza și caracterizarea liganzilor ciano-bisfosfonat (bifCN)	149
IV.2	Sinteza și caracterizarea complexului [ $\text{Fe}(\text{bifCN})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]	151
IV.3	Sinteza și caracterizarea complexului ${}^2_{\infty}\{[\text{Fe}(\text{bifCN})_3]\text{Ag}_3(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 3\text{ClO}_4$	154
IV.4	Sinteza și caracterizarea complecșilor de tipul [ $\text{Ln}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd)]	159
IV.5	Sinteza și caracterizarea complecșilor [ $\text{Ln}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)]	165
IV.6	Sinteza și caracterizarea compusului [ $(\text{Eu}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O}))_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]	169
IV.7	<b>Bibliografie</b>	172
<b>Capitolul V</b>	<b><i>Sisteme homometalice obținute utilizând ligandul de simetrie C3 tri(fosfonat)-1,3,5-triazină</i></b>	175
V.1	Sinteza și caracterizarea ligandului 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină (L)	178
V.2	Sinteza și caracterizarea structurală a sistemelor multimetalice conținând ligandul tris(fosfonato)-triazină (L)	185
V.3	Caracterizarea spectrală a sistemelor multimetalice conținând ligandul tris(fosfonato)-triazină (L)	190
V.4	Caracterizarea magnetică a sistemelor multimetalice conținând ligandul tris(fosfonato)-triazină (L)	192
V.5	<b>Bibliografie</b>	194
	<b>Concluzii</b>	197
	<b>Anexa I</b>	206
	<b>Anexa II</b>	231
	<b>Anexa III</b>	239



# **Partea Teoretică**

## **Capitolul I**





Chimia compușilor cu structuri extinse reprezintă astăzi un domeniu de mare interes, datorită multitudinii materialelor cu structuri și proprietăți prestabilite obținute. O altă importanță a acestor materiale este diversitatea funcționalităților (absorbția de gaze,<sup>1</sup> magnetism molecular,<sup>2</sup> conductivitate,<sup>3</sup> proprietăți optice).<sup>4</sup>

Un lucru foarte important în obținerea polimerilor de coordinație, în vederea realizării unei anumite arhitecturi moleculare dorite, îl reprezintă alegerea inițială a unității *building block*. Cele mai simple unități *building block*, pot fi chiar ionii metalici, care pot genera diverse structuri spațiale în funcție de numărul de coordinare, geometria, starea de oxidare și spinul ionului metalic.

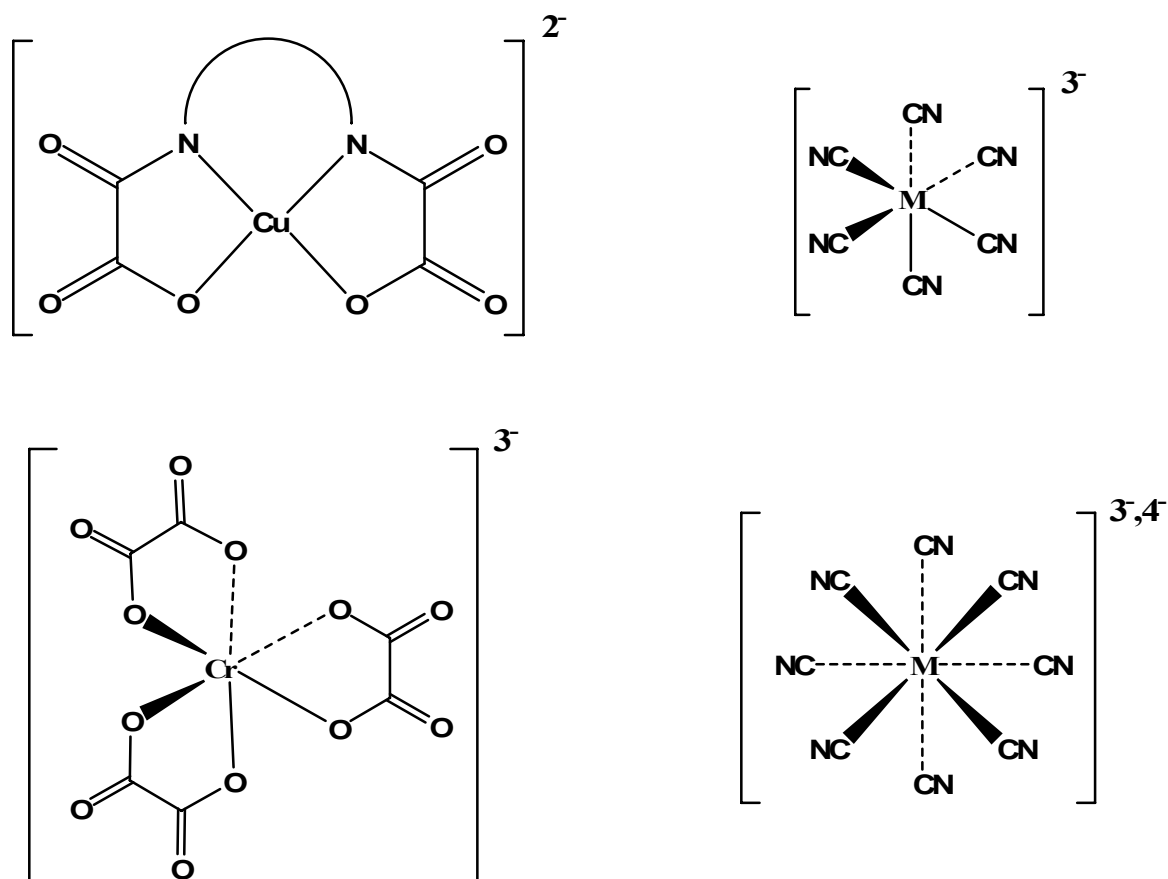
În structura unui sistem de o anumită dimensionalitate, pe de o parte ionul metalic ocupă nodurile rețelei cristaline, în timp ce liganzii organici care conectează centrele metalice formează scheletul rețelei de coordinare. În urma combinării acestor unități *building block* s-au obținut o gamă variată de diverse arhitecturi moleculare.

Pentru a controla obținerea unei anumite topologii a combinației complexe, sau a unui anumit tip de arhitectură moleculară, sau a unei noi proprietăți fizice, se pot utiliza combinațiile complexe drept *building block*, așa numiții *metalo-liganzi*. Un *metalo-ligand* prezintă o serie de avantaje pentru *designul* unei structuri complexe infinite:

- a) multitudinea situsurilor de coordinare (grupări funcționale);
- b) posibilitatea alegerii unei anumite geometrii de coordinare, putându-se astfel controla dimensionalitatea rețelei;
- c) metodele de sinteză facile pentru obținerea de sisteme heterometalice.

Cele mai reprezentative unități *building block* utilizate în obținerea de polimeri de coordinare heterometalici sunt următoarele: a) complecși bis(oxamato)metal(II);<sup>5</sup> b) complecși tris(oxalato);<sup>6</sup> c) complecși poli-ciano(homo sau heteroleptici)<sup>7</sup> după cum se pot observa în schema I.1.

Primii polimeri de coordinare cu relevanță în magnetismul molecular au fost obținuți utilizând strategia lui Kahn, rezultând astfel sisteme heterometalice. Această strategie constă în auto-asamblarea unităților complexe cupru(II)-bis(oxamato) și diverși cationi de coordinare (care pot conține sau nu liganzi de blocare).



**Schema I.1** Cele mai reprezentative unități *building block* utilizate în obținerea de polimeri de coordinare heterometalici

Acești complecși bianionici de cupru(II) au fost utilizați cu succes drept liganzi generând o chimie bogată a polimerilor de coordinare.<sup>8</sup> Proprietățile magnetice ale polimerilor de coordinare sunt influențate de:

- sarcina cationului asamblator;
- natura celui de-al doilea ion metallic;
- raportul molar între cationul asamblator și unitatea anionică *building block*.

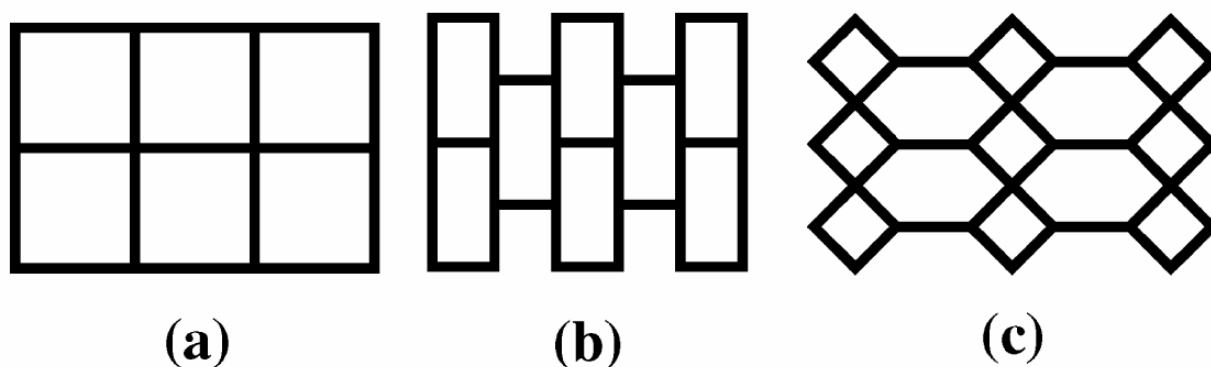
În ceea ce privește obținerea de sisteme heterometalice conținând punți oxalat se poate spune ca produșii finali sunt foarte stabili și controlul dimensionalității rețelei se poate realiza destul de facil.

Trei tipuri de complecși mononucleari de crom(III) au fost utilizați drept *building block* pentru obținerea de sisteme heteropolinucleare: complecși mono-oxalato,  $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$  ( $\text{H}_2\text{salen} = N,N'$ -etilenbis(saliclidenimină))<sup>9</sup> și  $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$  ( $\text{Hacac} =$  acetilacetonă);<sup>10</sup> complecși bis-oxalato,  $[\text{Cr}(\text{AA})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  ( $\text{AA} = 2,2'$ -bispiridil (bipy), 1,10-fenantrolină (phen), 2,2'-bipirimidină (bpym), 2,2'-dipiridilamină (dpa));<sup>11</sup> complecși tris-oxalato,<sup>12</sup>  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . Complexul homoleptic  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , cu trei grupări potențial

dozare este folosit pentru generarea de rețele bi- sau tridimensionale, în timp ce speciile mono sunt utile sintezei de complecși heterobinucleari.

Cianurile bimetalice au atras un considerabil interes în chimia moleculară, datorită proprietăților interesante din punct de vedere electronic și magnetic. Printre primii complecși care prezintă proprietăți neuzuale, de exemplu magneți la temperatura camerei,<sup>13</sup> sunt derivați ai albastrului de Prusia, care formează rețele tridimensionale având următoarea formulă generală:  $(\text{Cat})_x\text{M}_y[\text{M}'(\text{CN})_6]$ , unde Cat = metal alcalin, iar M, M' sunt ioni metalici 3d. Modificarea reversibilă a proprietăților magnetice se poate produce prin aplicarea unor diverși stimuli externi: temperatura,<sup>14</sup> lumină,<sup>15-18</sup> presiune,<sup>19</sup> curent.<sup>20</sup>

Recent s-au obținut rețele bi (schema I.2) sau tridimensionale, care prezintă proprietăți fotomagnetice, utilizând ca precursor octacianomolibdații  $[\text{M}'(\text{CN})_8]^{n-}$ , unde M' este un ion metalic 4d sau 5d. Aceste proprietăți sunt posibile unui transfer de sarcină de la metal la metal, conferind astfel combinațiilor complexe rezultante un colorit foarte puternic, deschizând astfel drumul către noi materiale magnetice moleculare.<sup>21,22</sup>



**Schema I.2** Principalele topologii 2D obținute utilizând liganzi cianură

În strategiile de obținere a arhitecturilor supramoleculare conținând liganzi cianură există o serie de factori determinanți:

- stoichiometria metal-ligand, geometria ionului metalic, modul de coordinare al ligandului, cât și preferința stereochemică a cationului asamblator;
- utilizarea de liganzi auxiliari atașați la centrul metalic, sau prezența unor liganzi în punte;
- prezența unor interacțiuni non-covalente (legături de hidrogen, interacțiuni  $\pi$ - $\pi$  stacking);
- rolul contra-anionilor (coordinați, în punte, necoordinați);

- e) prezența unor molecule organice *oaspete* sau unor molecule *template*, spre exemplu molecule de solvent sau molecule de apă.

Un raport ligand-metal de 1:1 poate conduce în general la obținerea unor lanțuri liniare sau în zig-zag. Schimbând stoechiometria, prin creșterea raportului ligand-metal, pot rezulta rețele de coordinare bi sau tridimensionale. În aceste cazuri specifice extinderea rețelei poate fi datorată fie unui număr mărit de liganzi în punte, fie datorată convoluției interacțiunilor coordinative, legăturilor de hidrogen sau interacțiunilor de tipul  $\pi$ - $\pi$  *stacking*.<sup>23</sup>

Formarea lanțurilor 1-D este în general favorizată de prezența unor liganzi auxiliari, în sfera de coordinare a ionului metalic, în timp ce structurile 2-D sau 3-D se obțin uzual folosind cationi hidratați.

Dacă structurile extinse 2-D sau 3-D se bazează numai pe modul de coordinare al centrului metalic, topologia rețelei rezultante este direct influențată de geometria ionilor metalici. Spre exemplu, pentru a obține în cel mai simplu mod rațional o rețea diamantoidă, se poate combina un ligand bis-monodentat liniar cu un ion metalic tetraedric Ag(I) sau Cu(I), cu stoechiometria  $L : M = 2 : 1$ , sau folosind un ligand tetraedric tetra-monodentat, cu un ion metalic posedând o geometrie de coordinare liniară.<sup>24</sup> Un alt exemplu de topologie de rețea este cea de grilă pătrată, care se poate obține utilizând ionul metalic octaedric drept *templă*.<sup>25</sup>



## I.1 Metaloliganzi utilizați în lucrarea de doctorat

O familie largă de polimeri de coordinare heterometalici a fost obținută folosind complecși anionici poli-ciano drept *building block*. Această bogată varietate structurală a complecșilor provine din două surse: a) numărul mare de anioni homoleptici poli-cianometalați; b) natura liganzilor auxiliari atașați la cationii asamblatori.

În lucrarea de doctorat s-au utilizat următorii anioni ciano-complecși drept *template*:  $[M^I(CN)_2]^-$  ( $M = Ag, Au$ );  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Cr, Fe, Co$ );  $[M(CN)_8]^{9-}$  ( $M = Mo^{IV}, W^{IV}, Mo^V, W^V$ ). Desigur cele mai interesante sisteme din punct de vedere magnetic, sunt cele construite folosind tectonii paramagnetici  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Cr, Fe$ )<sup>26</sup> și  $[M(CN)_8]^{3-}$  ( $M = Mo^V, W^V$ ).<sup>27</sup>

Numărul de molecule organice care pot servi ca agenți de blocare a situsurilor de coordinare a cationilor asamblatori este nelimitat. Acești liganzi pot prezenta o gamă variată de modalități de coordinare, pot fi monodentați sau polidentați, pot fi liniari, în punte, sau macrociclici.

Rolul lor principal este controlul pozițiilor libere de coordinare ale cationilor de asamblare, dar și dispunerea spațială a acestora. Potențialul anionilor policianometalați pentru sinteze de complecși heterometalici a crescut prin adăugarea de liganzi de blocare, nu numai cationilor, cât și unităților anionice, prin înlocuirea a două sau trei grupări cianură cu liganzi bi- sau tridentati, de exemplu,  $[M(AA)(CN)_4]^-$  [ $M = Cr^{III}, Fe^{III}$ ;  $AA = 2,2'$ -bispiridil, 1,10-fenantrolină, etilendiamină, 2-aminometil-piridină],  $[M(BBB)(CN)_3]^-$  [ $BBB =$  ligandul monoanionic:  $bpc^- =$  bis(2-piridilcarbonil)amidat;  $HB(pz)^{3-} =$  hidrotris(1-pirazolil)borat],<sup>28</sup> și  $trans-[Ru^{III}(acac)_2(CN)_2]^-$  ( $acac^- =$  anionul acetilacetat).<sup>28,29</sup>

Am ales acești metaloliganzi, deoarece din punct de vedere experimental sunt cele mai simple unități *building blocks* pentru contruirea de polimeri de coordinare heterometalici, atomul de azot din gruparea cianură poate coordina la un alt ion metalic.

O primă familie de combinații complexe heteropolimetale obținute folosind anionii policianometalați este cea descrisă de Verdager.<sup>30a, 30b</sup> În urma reacției dintre precursorul hexacianometalat  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Cr, Co$ ), o bază Lewis, cu un exces de acid Lewis, care este un complex mononuclear conținând ioni paramagnetici având o singură poziție liberă de coordinare, celelalte fiind ocupate de un ligand  $L^n$  multidentat chelatic, conduce la specii heptanucleare,  $[M(CN-M'L^n)_6]^{9+}$  ( $M' = Cu^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}$ ), figura I.1 prin formarea a șase legături de coordinare  $M-CN-M'$ .

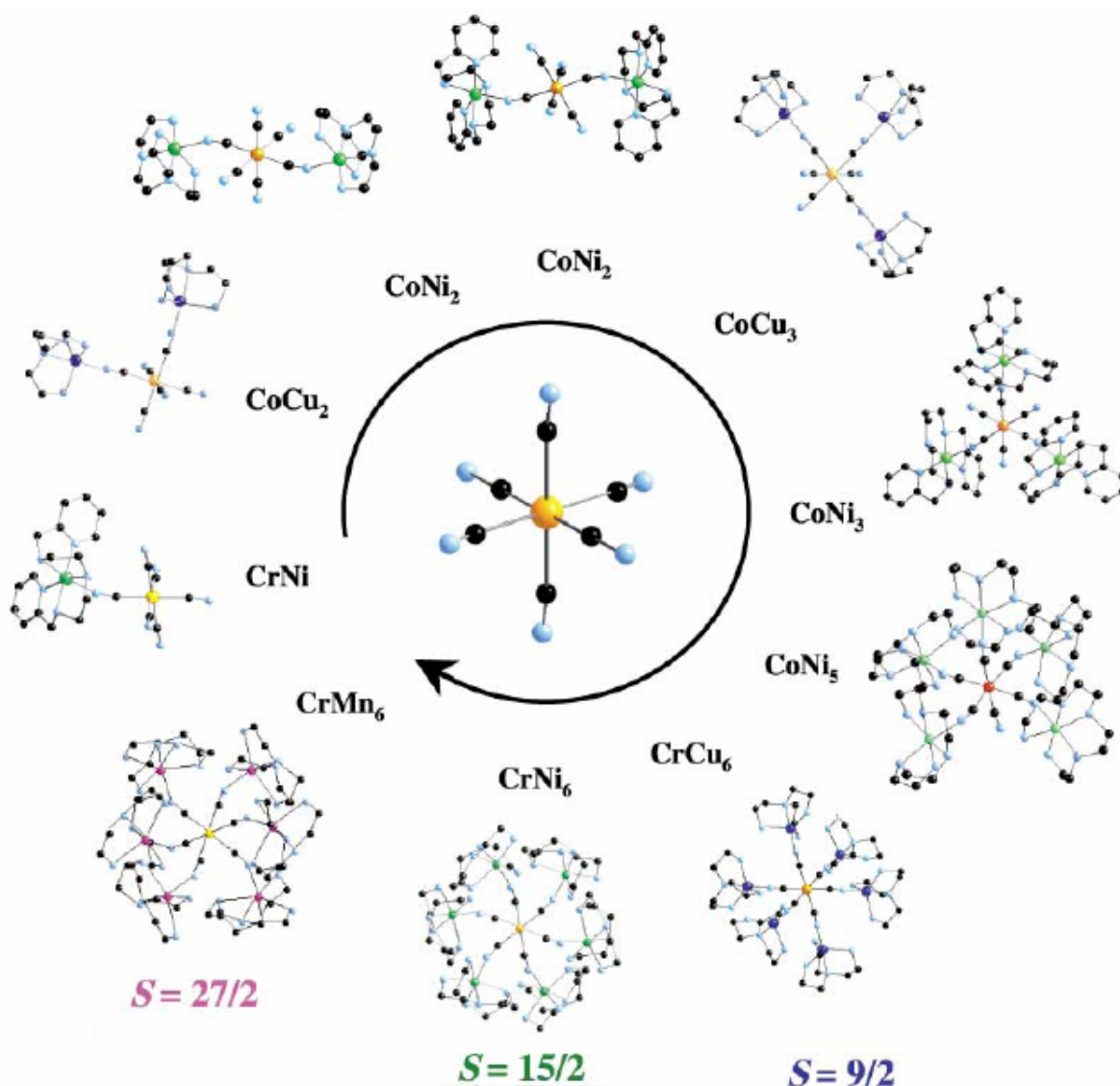


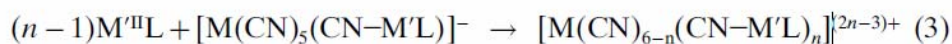
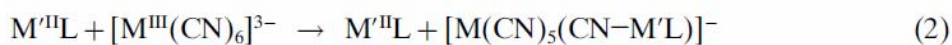
Figura I.1 Familia de combinații complexe oligonucleare M-CN-M'

Alegerea grupării cianură ca ligand în punte se bazează pe următoarele considerații:

- ◆ din punct de vedere structural sintetic, ionul cianură prezintă o serie de particularități folositoare: se știe că poate conecta doi centri metalici în maniera *end-to-end*; cianura este o punte non-centrosimetrică, permițând coordinarea selectivă la două metale tranziționale; precursorii policianometalați sunt stabili, și nu suferă reacții de substituție,
- ◆ din punct de vedere magnetic gruparea cianură este diamagnetică, favorizând cuplaje puternice, între purtătorii de spin, datorită configurației *quasi*-liniare a unității M-CN-M'.

Este posibil de a folosi toate aceste avantaje pentru a putea prevedea magnitudinea și natura schimburilor magnetice de-a lungul punții cianură, alegând centrii metalici M și M'.

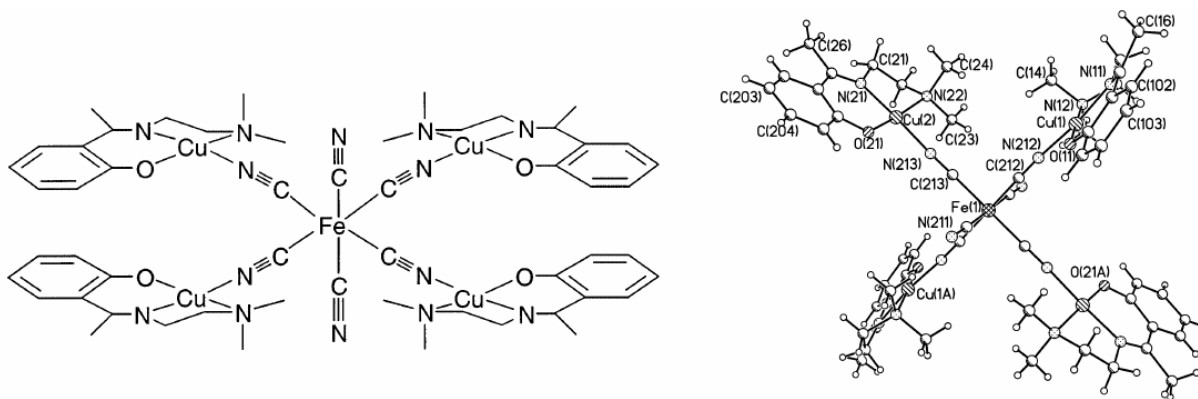
implicați în combinația complexă, cât și starea finală de spin a sistemului multimetalic rezultat.



### Schema I.3

Modificând strategia de sinteză se poate obține rațional o gamă întreagă de combinații complexe heterometalice oligonucleare plecând de la precursorul hexacianometalat. S-au obținut astfel o serie de noi complecși cu diferite geometrii și nuclearități: dinuclear ( $D_{\infty h}$ ), trinuclear *-cis* ( $C_{2v}$ ), trinuclear *-trans* ( $C_{2v}$ ), trinuclear  $-$  ( $D_{\infty h}$ ), tetranuclear *-fac* ( $C_{3v}$ ), tetranuclear *-mer* ( $C_{2v}$ ), pentanuclear *-cis* ( $C_{2v}$ ), pentanuclear *-trans* ( $D_{4h}$ ), hexanuclear ( $C_{4v}$ ) și heptanuclear ( $O_h$ ), schema I.3.

Utilizând aceeași strategie, folosind un precursor de cupru și anionul hexacianoferrat, s-a obținut un complex pentanuclear,  $[(\text{CuL})_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , unde L este un ligand de tipul bază Schiff tridentată, obținut prin reacția de condensare dintre 2-hidroxiacetofenonă și N,N-dimetilaminoetilamină.<sup>31</sup>



**Figura I.2** Structura moleculară a compusului  $[(\text{CuL})_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Compusul  $[(\text{CuL})_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  este format din patru centri de cupru(II) legați la  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  prin patru punși cianură (figura I.2). Fiecare ion de cupru(II) prezintă o geometrie de coordinare plan pătrată distorsionată, sfera de coordinare fiind formată de cei trei atomi donori ai sistemului tridentat (NNO), și de un atom de azot al grupării cianură.

Una dintre problemele cele mai fascinante din domeniul magnetismului molecular este *design-ul* de materiale supramoleculare care prezintă complementaritatea și/sau sinergia dintre

proprietățile optice sau magnetice. Date recente de literatură semnaleză compuși magnetici chirali,<sup>32</sup> materiale care răspund la stimuli optici,<sup>33</sup> sau care își schimbă proprietățile optice datorită interacțiilor de schimb magnetic. Ca potențiale aplicații, reversibilitatea modificărilor proprietăților magnetice în urma iradierii luminoase, poate conduce către noi dispozitive electronice.

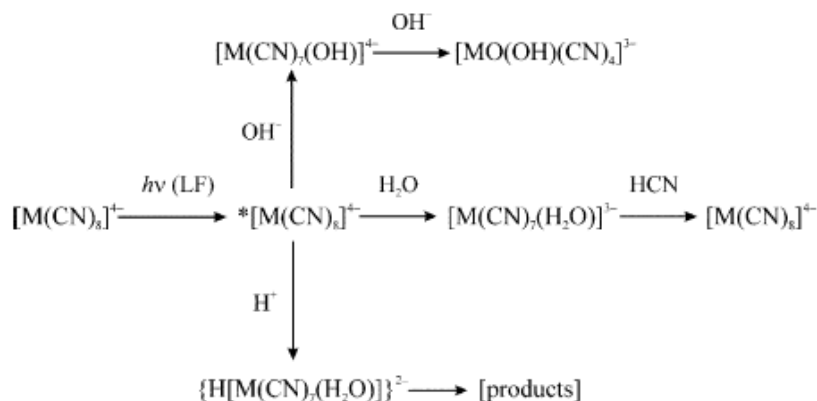
Acest comportament a fost demonstrat recent pentru compușii derivați de la albastru de Prusia.<sup>33</sup> Aceste prime rezultate au impulsionat dezvoltarea fotomagnetismului molecular. Compușii care prezintă astfel de proprietăți pot fi împărțiți în mai multe clase, după cum urmează:

- O primă cale de sinteză în obținerea de sisteme polimetalice, ar fi utilizarea de cărămizi sensibile la radiația luminoasă. Aceasta a dat rezultate cu nitroprusiatul de sodiu  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , care prezintă un transfer de sarcină ML, de la Fe la NO, în urma iradierii.<sup>34</sup> Recent, s-au obținut rezultate folosind precursorii octacianomolibdați,  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$   $\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}$ , acești precursori, în urma fotooxidării trec din stare diamagnetică, ( $S = 0$ ) în stare paramagnetică ( $S = 1/2$ ).<sup>35</sup>
- De asemenea se poate acționa direct la centrul metalic, de exemplu, cazul Fe(II) care prezintă tranziții de spin, la temperatură joasă.<sup>36</sup> Deocamdată, această proprietate este limitată la obținerea de molecule homonucleare, această proprietate nefiind pusă în evidență pentru sistemele polimetalice.
- O altă cale este utilizarea liganzilor fotosensibili, ca *spaceri* între centrii metalici. De exemplu, generarea fotochimică a tripletului carbenă poate conduce la lanțuri feromagnetice prin interacțiunea ionilor de Cu(II) sau Mn(II).<sup>37</sup>
- O altă strategie ce poate fi utilizată se bazează pe o proprietate a sistemelor bimetalice, transferul de sarcină de la metal la metal. Acesta este posibil atunci când ambii centri metalici posedă o stare de oxidare instabilă și potențiale redox apropiate. În urma iradierii, un fotoprocès redox se poate produce prin schimbul unui transfer electronic, ambii centri metalici schimbându-și astfel spinul. Primele rezultate de acest gen au fost obținute pe analogi ai Albastrului de Prusia, foarte recent obținându-se rezultate și pe complecși bimetalici derivați de la octacianomolibdați.<sup>38-42</sup>

Mecanismul prin care se generează ionul paramagnetic, în urma fotoiradierii a fost intens studiat, fotoreacția anionului  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$  conduce la  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$  și eliberarea unui electron solvatat.

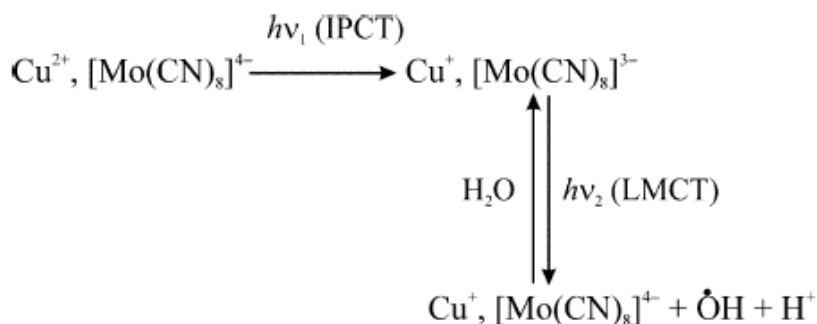


Pe de altă parte, iradierea în banda câmpului ligandului produce o fotochimie dependentă de pH, după cum se poate observa în schema I.4.



**Schema I.4** Generarea fotochimică a ionului Mo(V)

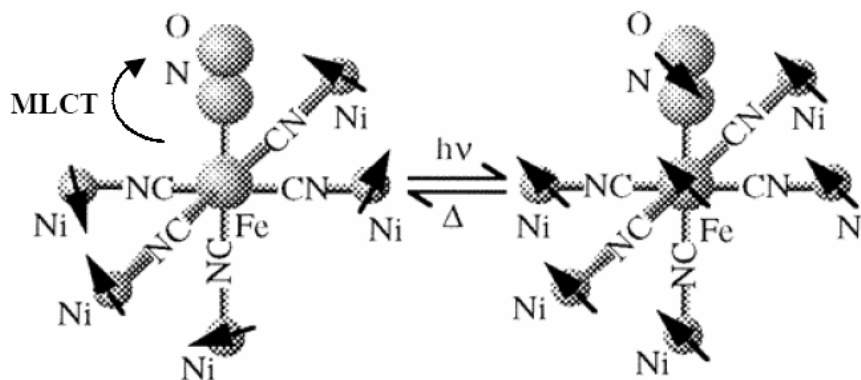
Formarea perechilor de ioni de valență mixtă (schema I.5), caracterizați prin prezența unei tranziții de sarcină în partea vizibilă a spectrului electronic, este baza fotochimiei metalelor de tip *d*.<sup>39</sup>



**Schema I.5** Perechea fotochimică Cu(II)-Mo(IV)

Folosirea cărămizilor moleculare pentru obținerea de sisteme extinse care să prezinte un efect fotomagnetic în stare solidă este destul de recentă, un astfel de compus este derivat de la nitroprusiat, având următoarea formula,  $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ . Înainte de iradiere, spinii ionului de Ni(II) nu interacționează, sunt delocalizați, compusul fiind paramagnetic.

Iradieră la 475 nm la temperatură joasă, produce un transfer de sarcină de la metal la gruparea nitrozil, ceea ce induce apariția unui cuplaj antiferomagnetic între doi spini egali cu  $\frac{1}{2}$  corespunzatori ionului de Fe(III) și radicalului NO. Pe de altă parte spinul fotogenerat al Fe(III) se cuplează feromagnetic cu cei ai ionilor de Ni(II) ( $S = 1$ ), rezultând în final o moleculă cu un spin total  $S = 5$ . (figura I.3). La creșterea temperaturii, sistemul se relaxează și ajunge în starea inițială.

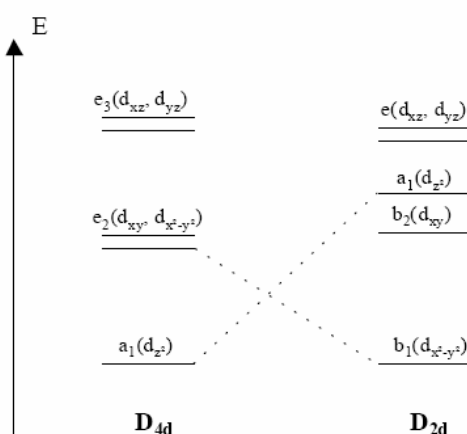


**Figura I.3** Structura moleculară a compusului  $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Determinarea structurii octacianometalaților a fost subiectul a numeroase cercetări, pentru a determina geometria acestor ioni în stare solidă sau în soluție. Studii cristalografice au arătat existența mai multor conformații în jurul atomului central: antiprismă pătrată ( $D_{4d}$ ) sau dodecaedru ( $D_{2d}$ ), dar și alte geometrii intermediare între aceste două poliedre.

Calculule teoretice, în baza teoriei VSEPR bazate pe minimalizarea repulsiilor între liganzi, au arătat că geometria de antiprismă pătrată este cea mai stabilă pentru poliedrele de tipul  $\text{ML}_8$ . Aceleași calcule au arătat că bariera energetică între antiprismă pătrată și dodecaedru este foarte mică, cele două conformații putând exista în fază lichidă, în timp ce în fază solidă, înconjurarea structurală, favorizând una din cele două geometrii.

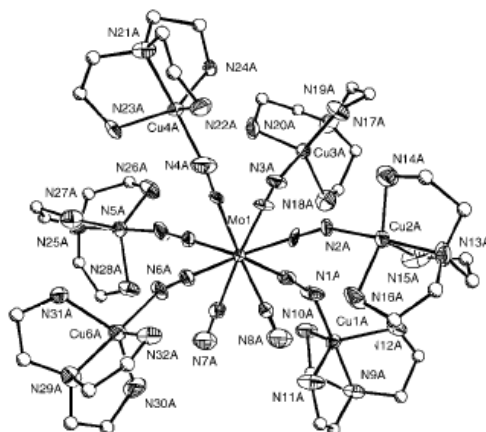
Complecșii  $\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  cu configurația electronică  $d^2$  sunt diamagnetici, electronii fiind împerecheați, într-un orbital care depinde de simetria în jurul ionului metalic, după cum se poate observa în schema I.6.



**Schema I.6** Nivele energetice ale ionului  $\text{Mo}(\text{IV})$  în cele două stereochemii

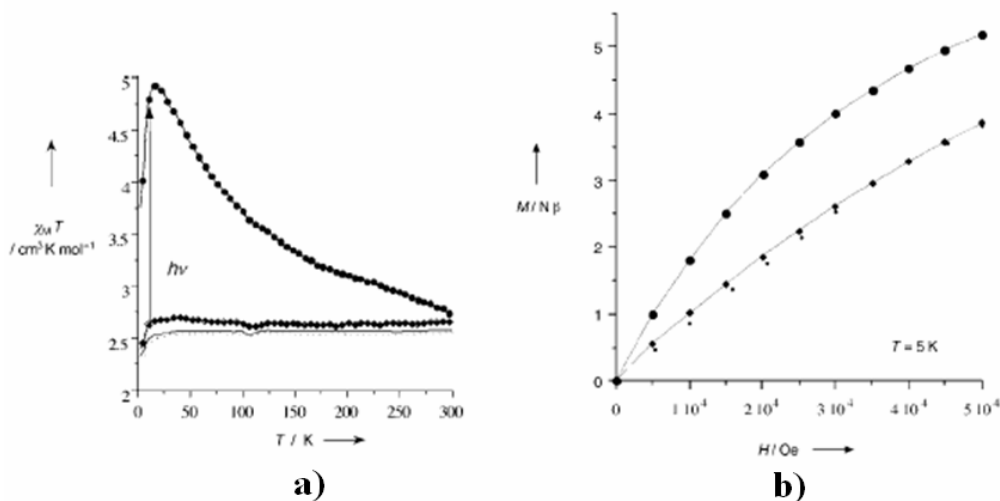
Unul din primii complecși oligonucleari care prezintă fenomenul de fotomagnetism, este  $[\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{CuL}_6)]^{8+}$  ( $\text{L} = \text{tris}(2\text{-aminoetil})\text{amină}$ ), acesta a fost obținut prin tratarea

sării de octacianomolibdat(IV) cu un complex mononuclear de cupru(II), generat in situ prin reacția dintre tris(2-aminoetil)amină și perclorat de cupru(II).



**Figura I.4** Structura moleculară a compusului  $[\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CN-CuL}_6)]^{8+}$

Complexul heptanuclear conține în centru o unitate octacianomolibdat, ionul de molibden fiind înconjurat de 6 ioni de cupru. Ionii de cupru prezintă o stereochimie de bipiramidă trigonală. (figura I.4).<sup>40</sup> În urma iradierii cu lumină albastră (406-415 nm), compusul prezintă fenomenul de fotomagnetism, după cum se poate observa în figura I.5. Aceste rezultate sunt explicate prin formarea unei molecule *high-spin*, care prezintă interacții feromagnetice între purtătorii de spin (figura I.5a), acest proces fiind termic reversibil și reproductibil.



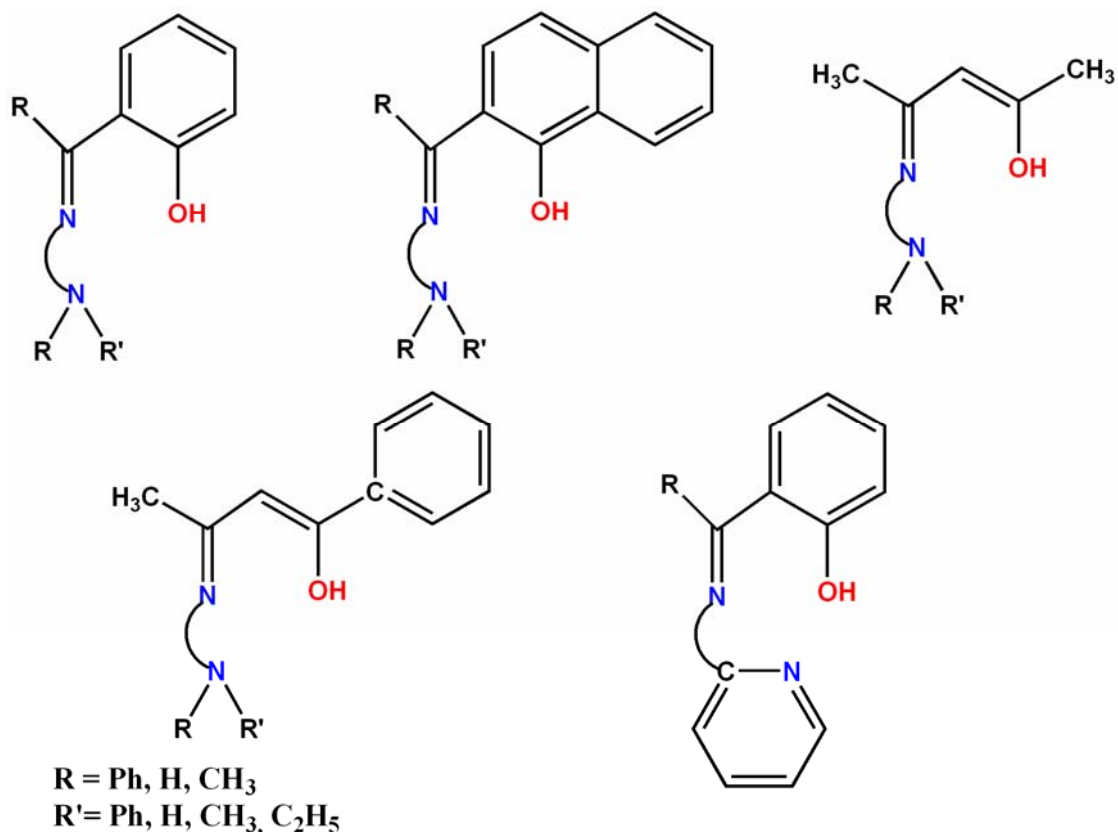
**Figura I.5** Proprietățile fotomagnetice ale compusului  $[\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CN-CuL}_6)]^{8+}$

## I.2 Complecși de cupru(II) cu baze Schiff tridentate precursori pentru sisteme heterometalice

Chimia bazelor Schiff este foarte bogată datorită modului de preparare foarte ușor, versatilității și, denticităților variate. În plus, natura, numărul, și poziția relativă a atomilor donori a liganzilor de tipul bază Schiff, permit un control asupra stereochemiei centrilor metalici, cât și asupra numărului acestora, obținându-se astfel sisteme complexe homo sau heteropolinucleare.

Aceste proprietăți fac din liganzii de tipul bază Schiff buni precursori pentru sintetiza de complecși cu potențiale aplicații în chimia bioanorganică, procese de absorpție și separare, în cataliză, sau în magnetismul molecular.<sup>41</sup>

Aldehida salicilică și derivații ei sunt foarte buni precursori sinteza unei game variate de baze Schiff, obținute prin reacțiile cu diverse grupări amino: (a) monoamine; (b) diamine care prezintă două grupări amino primare; (c) diamine care prezintă o amină primară și o amină terțiară. În acest ultim caz, reacția de condensare conduce la obținerea unei baze Schiff tridentate (NNO), schema I.7.



Schema I.7 Diferite tipuri de baze Schiff tridentate



## I.2.1 Sisteme cu structură discretă

O primă gamă de combinații complexe cu structură discretă o reprezintă complexii mononucleari. Aceștia pot fi neutri, care conțin doi liganzi tridentati monoanionici la un ion de cupru(II), sau pot fi cationici, poziția apicală fiind ocupată de un alt ligand, sarcina complexului fiind compensată de un contraion.

Doi complecși neutri au fost obținuți plecând de la 2-aminoetilpiridină și salicil aldehydă respectiv 4,6 dimetoxi salicil aldehydă.

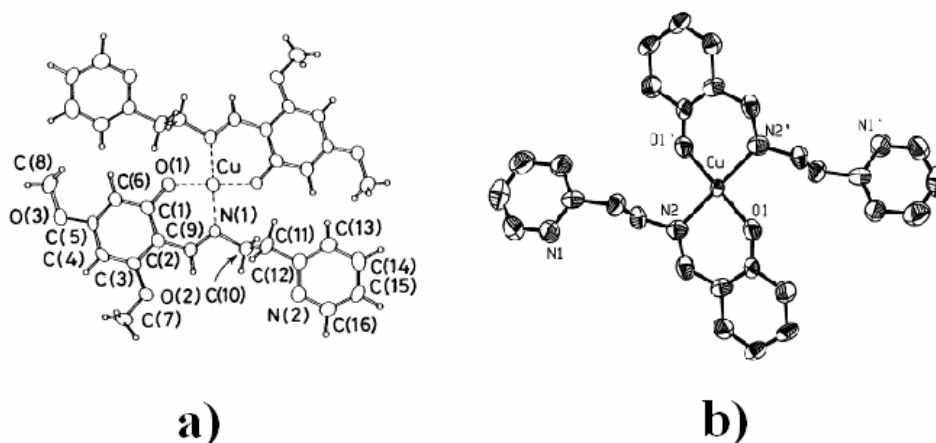


Figura I.5 a) Structura cristalină a complexului  $[\text{CuL}^3]_2$  b) Structura cristalină a complexului  $[\text{Cu}(\text{salaepy})_2]$

Complexul  $[\text{Cu}(\text{salaepy})_2]^{42}$  prezintă o structură mononucleară, este neutru și a fost obținut prin reacția dintre aldehyda salicilică și 2-aminoetilpiridină (figura I.5 b). Ligandul tridentat salaepy coordonează ionul metalic prin numai două poziții cealaltă rămânând necoordinată. Celălalt complex, figura I.5.a,  $[\text{CuL}^3]_2$  ( $L^3$  = ligandul derivat de la 4,6-dimetoxisalicilaldehydă și 2-aminoetilpiridină) prezintă o structură similară, ionul de cupru(II) având o stereochimie plan pătrată.<sup>43</sup> Acești doi complecși prezintă un interes pentru cataliză datorită pozițiilor vacante, pentru compusul  $[\text{Cu}(\text{salaepy})_2]$ , efectuându-se o serie de reacții catalitice.

O familie foarte studiată de complecși cupru(II) - bază Schiff tridentată o reprezintă sistemele mononucleare cationice. Începuturile acestora sunt foarte vechi<sup>44</sup> pentru început realizându-se doar studii spectrochimice asupra proprietăților electrochimice și spectroscopice ale acestor complecși. O primă gamă de combinații complexe o reprezintă cele care conțin în poziția apicală molecule neutre (figura I.6).

Un prim complex  $[\text{SECuImH}]\text{ClO}_4$  unde SE este baza Schiff tridentată derivată de la salicilaldehydă și etilendiamină, conține o moleculă de imidazol (ImH) în planul bazal al poliedrului de coordonare al ionului de cupru(II).<sup>45</sup>

Alți doi complecși prezintă în aceeași poziție o moleculă de apă. Sistemul  $[\text{CuL}^4(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (figura I.6 a), unde  $\text{L}^4 = 1\text{-}(\text{N-orto-hidroxi-acetofenimină})\text{-2-metil-piridină}$  prezintă proprietăți catalice de oxidare a olefinelor.<sup>46</sup> Poliedrul de coordinare este format din trei atomi proveniți de la baza Schiff tridentată și o moleculă de apă. Un compus similar  $[\text{Cu}(\text{salampy})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  (figura I.6 b), se obține cu contraionul azotat.<sup>47</sup> Înconjurarea ionului metallic este identică, cu o mică deosebire la ligand, acesta fiind derivat de la salicilaldehidă și 2-aminometilpiridină.

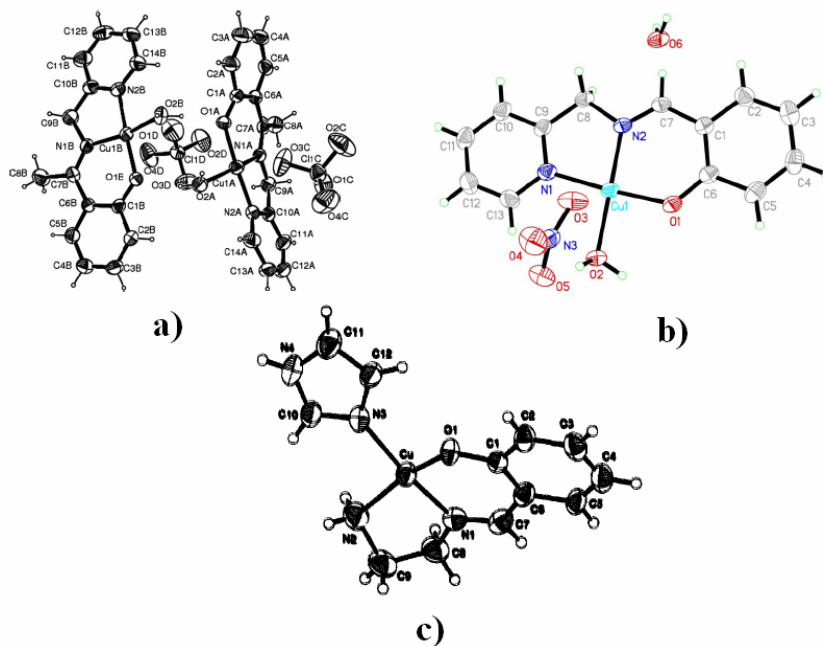


Figura I.6 a) Structura cristalină a complexului  $[\text{CuL}^4(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  b) Structura cristalină a complexului  $[\text{Cu}(\text{salampy})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  c) Structura cristalină a complexului  $[\text{SECuImH}]\text{ClO}_4$

Un alt tip structural îl reprezintă complexii în care contraionul este și ligand după cum se poate observa în figura I.7. Doi complecși asemănători, prezintă anionul sulfocianură în planul bazal al poliedrului de coordinare. Structura complexului  $[\text{CuL}^5(\text{NCS})]$ ,  $\text{L}^5 = \text{N-}[2\text{-}(\text{N,N-dimetil-amino})\text{-etil}]\text{-clorosalicilimină}$  (figura I.7.a)<sup>48</sup> diferă doar printr-un atom de carbon față de structura complexului  $[\text{CuL}^6(\text{NCS})]$ ,  $\text{L}^6 = \text{N-}[2\text{-}(\text{N,N-dietil-amino})\text{-etil}]\text{-clorosalicilimină}$  (figura I.7.b).<sup>49</sup>

Un alt complex interesant din punct de vedere supramolecular îl reprezintă complexul  $[\text{Cu}(\text{pyp})\text{Cl}]$ ,  $\text{pyp} = 2\text{-}N\text{-}(\text{picoliniliden})\text{fenol}$ .<sup>50</sup> Acesta este un complex mononuclear, sfera de coordinare a ionului de cupru(II) fiind formată din sistemul tridentat NNO și un atom de clor figura I.7.c. Un aspect important al acestui compus este formarea unei arhitecturi supramoleculare de tip *fermoar*, figura I.7.d, datorită legăturilor de hidrogen intermoleculare stabilite între moleculele de apă de cristalizare și atomii de halogen coordinați la centrul metallic.

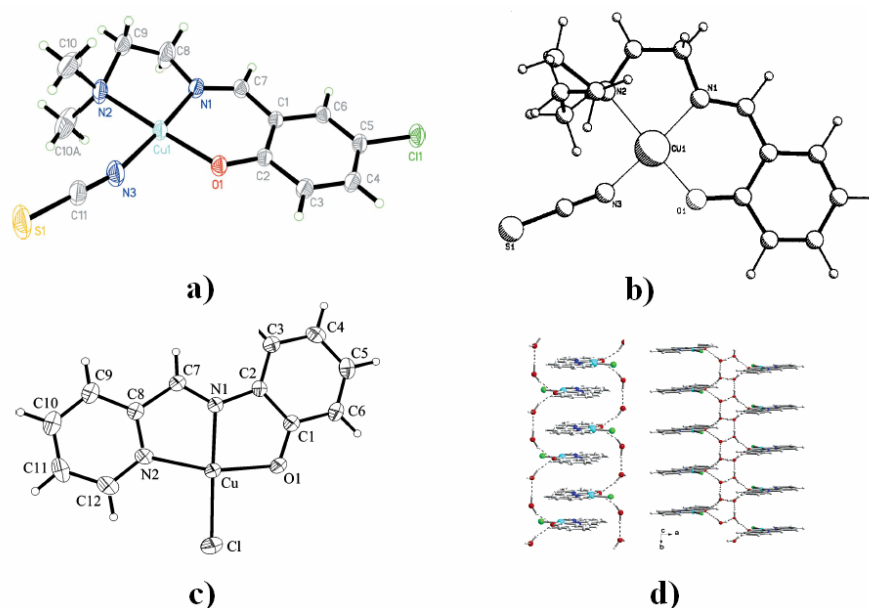


Figura I.7 a) Structura cristalină a complexului  $[\text{CuL}^5(\text{NCS})]$  b) Structura cristalină a complexului  $[\text{CuL}^6(\text{NCS})]$  c) Structura cristalină a complexului  $[\text{Cu}(\text{pyp})\text{Cl}]$  d) Împachetarea de tip *fermoar* a compusului  $[\text{Cu}(\text{pyp})\text{Cl}]$

Complecșii dinucleari sunt importanți din punct de vedere magnetic, datorită interacțiilor care pot rezulta de-a lungul punților. Un complex cu o structură neobișnuită conține o moleculă de apă în punte.<sup>52</sup> Complexul  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})\text{L}^7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{L}^7 = \text{N}$ -[2-(N,N-dimetil-amino)-etil]-hidroxiacetofenonă (figura I.8) prezintă slabe interacții antiferomagnetice mediate de puntea de apă,  $J = -13.2 \text{ cm}^{-1}$ .

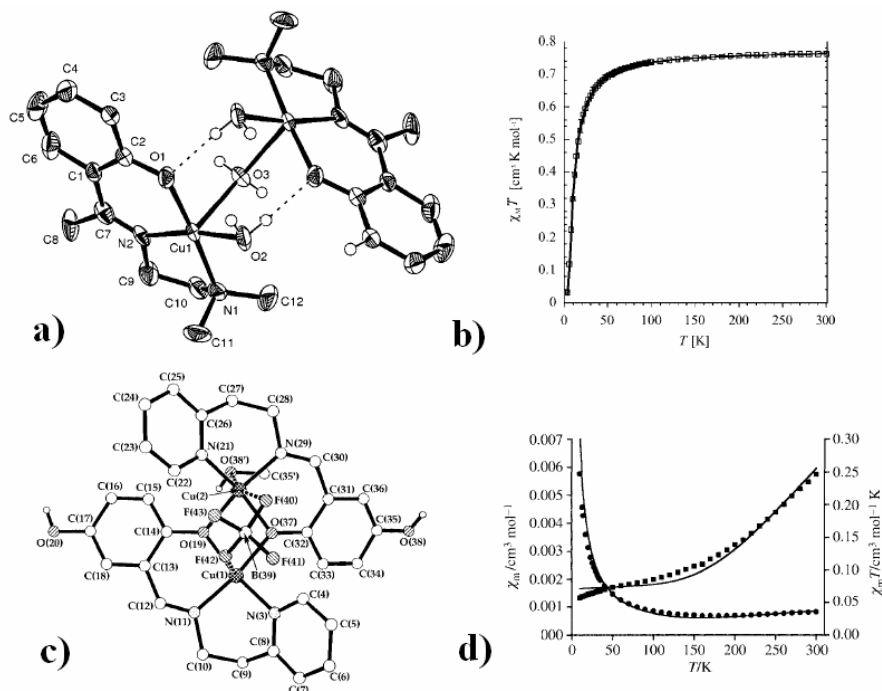


Figura I.8 a) Structura cristalină a complexului  $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})\text{L}^7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  b) Proprietățile magnetice ale complexului  $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})\text{L}^7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  c) Structura cristalină a complexului  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-L}^8)\}_2][\text{BF}_4]_2$  d) Proprietățile magnetice ale complexului  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-L}^8)\}_2][\text{BF}_4]_2$

Interacții puternic antiferomagnetice (figura I.8.d) sunt prezente în sistemul  $[\{Cu(\mu-L^8)\}_2][BF_4]_2$  unde  $L^8 = 2,5$ -dihidroxi-*N*-{piridin-2-ilmetil}-benzilidenamină, figura I.8.c.<sup>51</sup> Complexul este un dinuclear cu punte fenoxo, stereochemia ionului de cupru(II) fiind de piramidă pătrată, poziția axială fiind ocupată de un atom de fluor provenit de la contraionul tetrafluorborat. Cuplajul magnetic dintre centrii metalici este de  $-285\text{ cm}^{-1}$ . Această interacție este foarte puternică deoarece schimbul magnetic are loc de-a lungul orbitalilor  $d_{x^2-y^2}$ , care este și orbitalul magnetic.

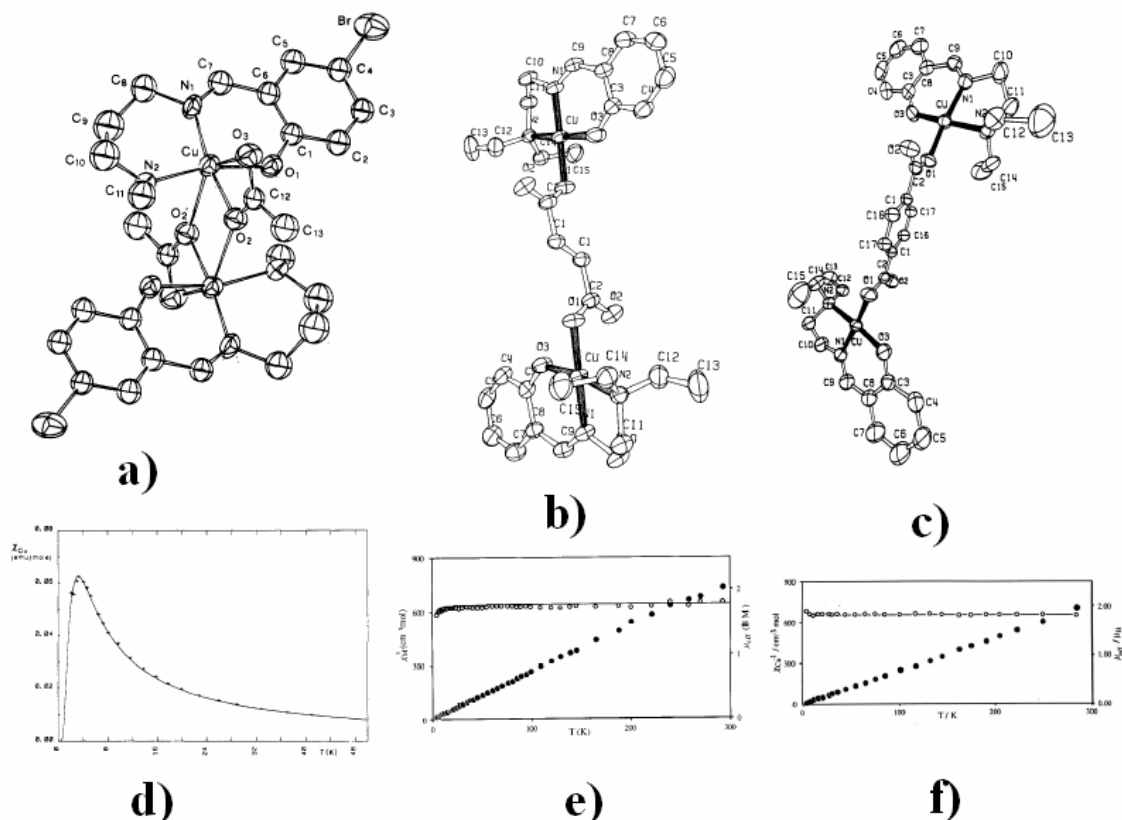


Figura I.9 a) Structura cristalină a complexului  $[Cu_2(5\text{-Br-L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  b) Structura cristalină a complexului  $[Cu_2(\text{SalNET}_2)_2(\text{fum})]$  c) Structura cristalină a complexului  $[Cu_2(\text{SalNET}_2)_2(\text{tfa})]$  d) Proprietățile magnetice ale complexului  $[Cu_2(5\text{-Br-L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  e) Proprietățile magnetice ale complexului  $[Cu_2(\text{SalNET}_2)_2(\text{fum})]$  f) Proprietățile magnetice ale complexului  $[Cu_2(\text{SalNET}_2)_2(\text{tfa})]$

Folosind drept *spaceri* anioni carboxilat și unitați cationice Cu-bază Schiff tridentată se obțin trei compuși caracterizați structural și magnetic (figura I.9). Modul de coordonare a grupării carboxilat este diferit, cel mai interesant fiind în complexul  $[Cu_2(5\text{-Br-L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,<sup>53</sup> unde  $(5\text{-Br-L})^- =$  anionul *N*-metil-*N'*-(5-bromosaliciliden)-1,3-propandiamină. În acest complex, gruparea acetate prezintă un mod de coordonare monodentat în punte – chelatic (figura I.9.a). În urma fitării datelor magnetice (figura I.9.d), au rezultat următorii parametri:  $J = -1.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.1$ . Această valoare a parametrului de schimb prin puntea carboxilat bis(monoatomică) este mai mică decât cea din bine cunoscuții complecși de tipul *roată de moară*, care prezintă punți carboxilat bis(*syn-syn*).<sup>56</sup>

Pentru ceilalți doi dinucleari, obținuți de la același ligand tridentat SalNEt<sub>2</sub> = N-(2-(dietilamino)-etil)-salicilidenaminat, modul de coordinare al anionului carboxilat este monodentat. Deși structura este asemănătoare, proprietățile magnetice sunt diferite. Astfel pentru compusul care conține acidul fumaric, [Cu<sub>2</sub>(SalNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(fum)],<sup>54</sup> ( figura I.9b) prezintă interacțiuni antiferomagnetice,  $J = -0.9 \text{ cm}^{-1}$ , mediate de puntea fumarat (figura I.9e), spre deosebire de compusul care conține acidul tereftalic, [Cu<sub>2</sub>(SalNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(tfa)],<sup>55</sup> ( figura I.9c) care prezintă interacțiuni feromagnetice,  $J = +0.3 \text{ cm}^{-1}$ , mediate de puntea tereftalat (figura I.9f).

Utilizând ligandul tridentat, saldmen (derivat de la salicilaldehidă și N,N-dimetiletildiamină) rezultă doi compuși tricucleari cu structuri diferite. Primul sistem, [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(saldmen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,<sup>57</sup> ( figura I.10a) prezintă o structură de heterocuban, cu trei ioni de cupru(II) situați în vârfurile unui cub. Gruparea hidroxoo este punte triplă, între centrii metalici. Cuplajul magnetic între cei trei ioni de cupru(II) este ferromagnetic (figura I.10c), neobișnuit pentru complecșii cu punți hidroxoo. În urma fitării datelor magnetice a rezultat o constantă de cuplaj de  $7.83 \text{ cm}^{-1}$ .

Complexul trinuclear linear [Cu<sub>3</sub>(triflat)<sub>4</sub>(saldmen)<sub>2</sub>],<sup>58</sup> prezentat în figura I.10b este obținut utilizând anionul triflat drept contraion. Stereochimia ionului de cupru(II) este de piramidă pătrată, facilitând astfel schimbul magnetic între centrii paramagnetici. Pentru acest sistem cuplajul celor trei ioni de cupru(II) este antiferomagnetic ( $J = -95.7 \text{ cm}^{-1}$ ).

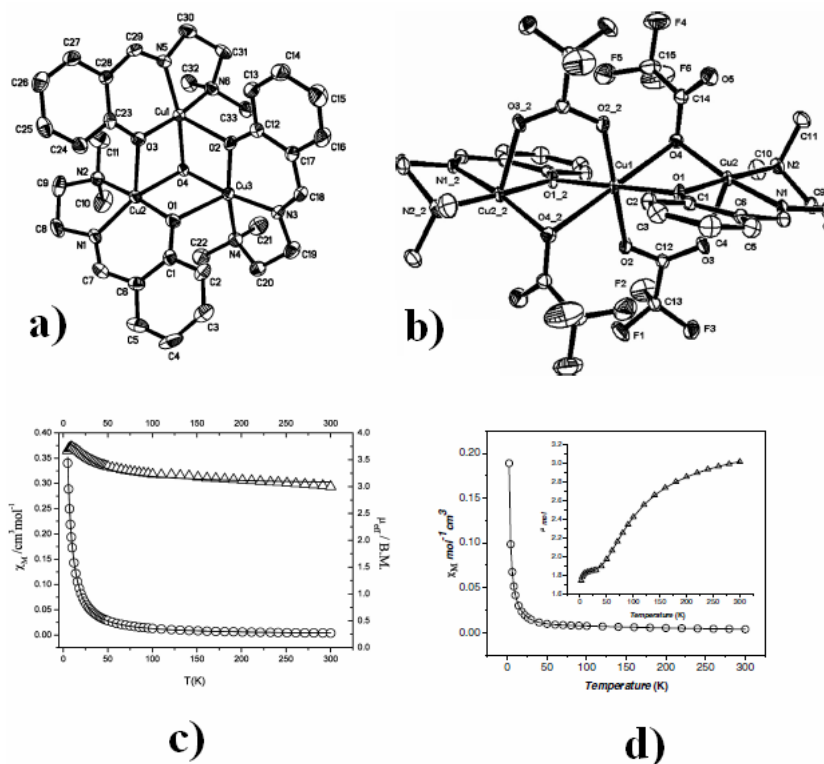


Figura I.10 a) Structura cristalină a complexului [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(saldmen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> b) Structura cristalină a complexului [Cu<sub>3</sub>(triflat)<sub>4</sub>(saldmen)<sub>2</sub>] c) Proprietățile magnetice ale complexului [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(saldmen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> d) Proprietățile magnetice ale complexului [Cu<sub>3</sub>(triflat)<sub>4</sub>(saldmen)<sub>2</sub>]

## I.2.2 Sisteme extinse monodimensionale

Pentru a obține sisteme extinse monodimensionale sunt foarte utilizați anionii asemănători halogenilor. Printre aceștia se găsesc anionii azidă  $N_3^-$  sau anionul dicianamidă,  $DCA^-$ . Acești anioni sunt foarte versatili, rezultând o întreagă familie de polimeri de coordinare. Cele două moduri de coordinare ale anionului azidă preponderente sunt  $\mu-1,1$  și  $\mu-1,3$ . În complexul  $^1_\infty[CuL^9(N_3)]$ ,<sup>59</sup> unde  $L^9 = 1,1,1$ -trifluoro-7-(dimetilamino)-4-metil-5-aza-3-hepten-2-onato, ionul azidă este punte 1,1 între două unități Cu-bază Schiff tridentată, formându-se o structură de tip lanț (figura I.11 a).

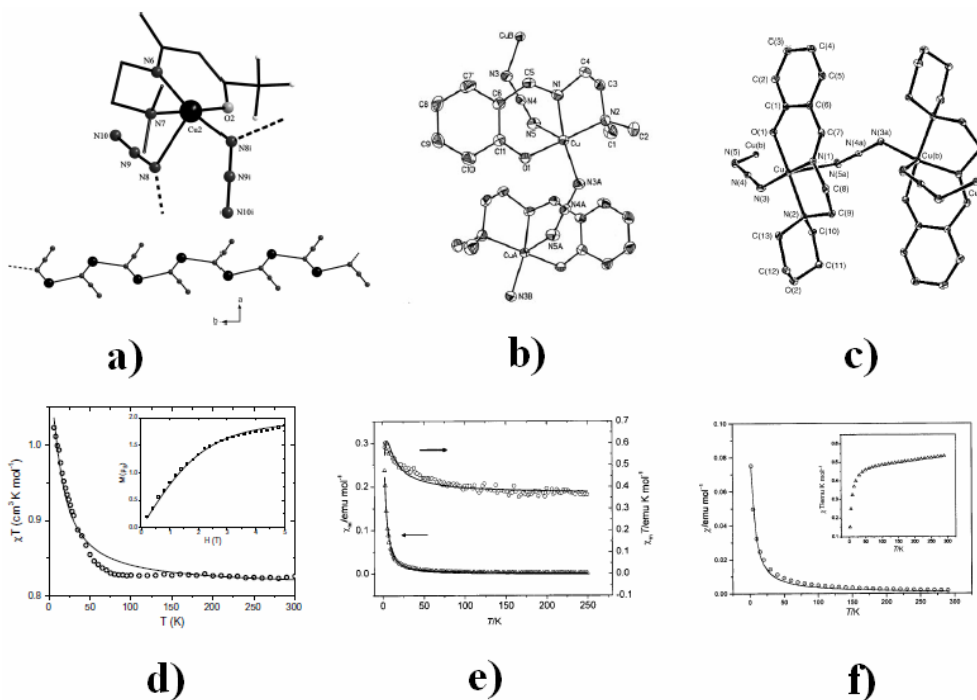


Figura I.11 a) Structura cristalină a complexului  $^1_\infty[CuL^9(N_3)]$  b) Structura cristalină a complexului  $^1_\infty[Cu(saldmen)(N_3)]$ , c) Structura cristalină a complexului  $^1_\infty[CuL^{10}(N_3)]$  d) Proprietățile magnetice ale complexului  $^1_\infty[CuL^9(N_3)]$  e) Proprietățile magnetice ale complexului  $^1_\infty[Cu(saldmen)(N_3)]$ , f) Proprietățile magnetice ale complexului  $^1_\infty[CuL^{10}(N_3)]$

Proprietățile magnetice ale sistemului monodimensional  $^1_\infty[CuL^9(N_3)]$  (figura I.11d) au relevat prezența unor interacțiuni feromagnetice intralanț. Fitarea acestor date a condus la o constantă de cuplaj de  $2.5 \text{ cm}^{-1}$ . Ionul azidă poate forma structuri extinse 1D, fiind punte 1,3 între unitățile lanțului. Doi astfel de polimeri sunt compuși  $^1_\infty[Cu(saldmen)(N_3)]$ ,<sup>60</sup> (figura I.11b) și  $^1_\infty[CuL^{10}(N_3)]$ ,<sup>61</sup> (figura I.11c), unde  $L^{10}$  este ligandul derivat de la salicil aldehidă și 4-(2-aminoetil)-morfolină. Pentru ambii complecși stereochemia ionului de cupru(II) este de bipiramidă trigonală. Comportamentul magnetic este asemănător, cuplajele fiind feromagnetice,  $J = +2.4 \text{ cm}^{-1}$  pentru  $^1_\infty[Cu(saldmen)(N_3)]$  și  $J = +6.7 \text{ cm}^{-1}$  pentru  $^1_\infty[CuL^{10}(N_3)]$ .

## I.3 Bibliografie

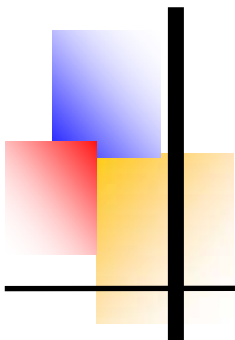
1. (a) C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781; (b) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276.
2. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, **1993**.
3. H. Kitagawa, N. Onodera, T. Sonoyama, M. Yamamoto, T. Fukawa, T. Mitani, M. Seto, Y. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10068.
4. (a) C. Janiak, T. G. Scharmann, P. Albrecht, F. Marlow, R. Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6307; (b) J. Shi, W. X. Q. Liu, F. Liu, Z.-li Huang, H. Lei, W.-tao Yuc, Q. Fang, *Chem. Commun.*, **2002**, 756.
5. (a) Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Kahn, M. L.; Kahn, O.; Oushoorn, R. L.; Boubekur, K. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 176. (b) Kahn, M. L.; Lecante, P.; Verelst, M.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3073. (c) Kahn, M. L.; Verelst, M.; Lecante, P.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 527. (d) Oushoorn, R. L.; Boubekur, K.; Batail, P.; Guillou, O.; Kahn, O. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 777. (e) Kahn, O.; Guillou, O.; Oushoorn, R. L.; Drillon, M.; Rabu, M.; Boubekur, K.; Batail, P. *New J. Chem.*, **1995**, 19, 655.
6. R. Clément, S. Decurtins, M. Gruselle, C. Train, in W. Linert, M. Verdaguer (Eds.) *Molecular Magnets. Recent Highlights*, Springer, **2003**, Wien, p. 1.
7. (a) K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Progr. Inorg. Chem.*, 45, **1997**, 283; (b) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, 190-192, **1999**, 1023; (c) M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, 198, **2000**, 313; (d) J. Černák, M. Orendáč, I. Potočňák, J. Chomič, A. Orendáčová, J. Skoršepa, A. Feher, *Coord. Chem. Rev.*, 224, **2002**, 51.
8. (a) Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193-195, 1069. (b) Kahn, O. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 647.
9. (a) M. Ohba, H. Tamaki, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.*, **1991**, 1157; (b) M. Ohba, H. Tamaki, N. Matsumoto, H. Okawa, *Inorg. Chem.*, 32, **1993**, 5385.
10. T. Sanada, T. Suzuki, T. Yoshida, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.*, 37, **1998**, 4712
11. (a) M. Andruh, R. Melanson, C. V. Stager, F. D. Rochon, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 251, 309; (b) F. D. Rochon, R. Melanson, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6086; (c) M. C. Muñoz, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Andruh, *M. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3125; (d) G. Marinescu, M. Andruh, R. Lescouëzec, M. C. Muñoz, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.*, 24, **2000**, 527.

12. (a) Z. J. Zhong, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.*, **1990**, 87; (b) S. Decurtins, H. W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütllich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta*, **216**, **1994**, 65; (c) S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 9521 (d) S. Decurtins, M. Gross, H. W. Schmalle, S. Ferlay, *S. Inorg. Chem.*, **37**, **1998**, 2443; (d) M. Pilkington, S. Decurtins, in J. S. Miller, M. Drillon (Eds.), *Magnetism: Molecules to Materials II*, VCH, Weinheim, **2001**, p. 339.
13. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouhaes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701.
14. W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, S.-I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, **2005**, 8590.
15. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, **1996**, 704.
16. O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **38**, **1999**, 4405.
17. A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 6648.
18. Y. Morimoto, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **68**, **2003**, 144106.
19. N. Shimamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **41**, **2002**, 678.
20. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **271**, **1996**, 49.
21. S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, K. Hashimoto, C. Mathoniere, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, F. Villain, C. Cartier dit Moulin, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 270.
22. J.M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathoniere, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, **2004**, 5648.
23. H. W. Roesky and M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 91.
24. (a) L. R. MacGillivray, S. Subramanian and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1325; (b) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2755.
25. (a) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1677; (b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 2127; (c) K. Biradha, M. Fujita, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3805.
26. M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **198**, 313.
27. (a) E. Chelebaeva, J. Larionova, Y. Guari, R. A. SaFerreira, L. D. Carlos, Almeida Paz, F. A.; Trifonov, A.; Guerin, C., *Inorg. Chem.* **2008**, **47**, 775; (b) Przychodzen P.; Korzeniak, T.; Podgajny, R.; Sieklucka, B. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, **250**, 2234.
28. R. Lescouezec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, **249**, 2691



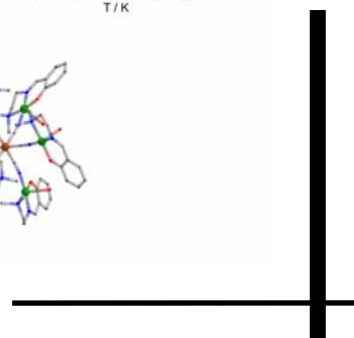
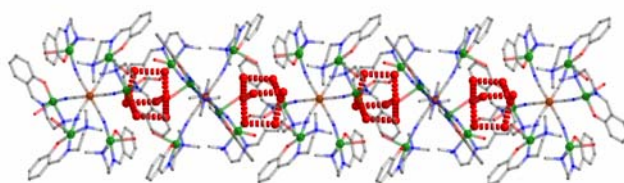
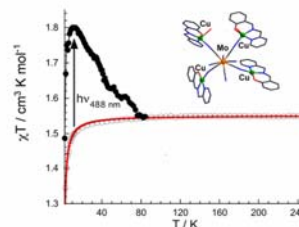
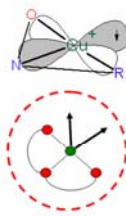
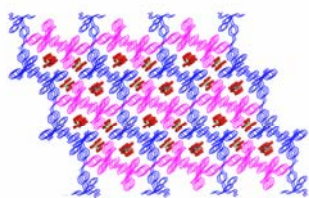
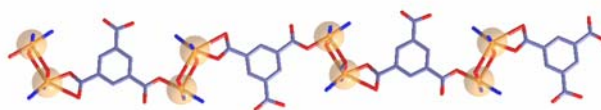
29. (a) Yeung, W.-F.; Lau, T.-C.; Wang, Z.-Y.; Gao, S.; Szeto, L.; Wong, W. T. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6756.
30. (a) V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1677; (b) V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, F. Tuyèras, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, J. Marrot, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1692.
31. N. Mondal , M. Kumar Saha , B. Bag , S. Mitra ,G. Rosair , M. Salah E. Fallah, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 579.
32. (a) R. Andres, M. Gruselle, B. Malezieux, M. Verdaguer, J. Vaissermann, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4637, (b) E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Martinez-Agudo, *Inorg. Chem.*, **2001**, *41*, 113.
33. S. Decurtins, P. Gutlich, C.P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *105*, 1.
34. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J.Gomez-Garcia, T. Woike, J.M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.*, **2001**, *41*, 87.
35. G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathoniere, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1151.
36. E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gutlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.*, **2000**, *39*, 2504.
37. S. Karasawa, Y. Sano, T. Akita, N. Koga, T. Itoh, H. Iwamura, P. Rabu, M. Drillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10080.
38. G. Rombaut , C. Mathoniere, P. Guionneau ,S. Golhen ,L.Ouahab, M. Verelst, P. Lecante, *Inorganica Chimica Acta*, **2001**, *326*, 27.
39. P. Przychodze, T. Korzeniak, R. Podgajny, B. Sieklucka, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 324.
40. J.M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathoniere, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5468.
41. (a) A. J. Atkins, D. Black, A. J. Blake, A. Marin-Bocerra, S. Parsons, L. Ruiz-Ramirez, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1996**, 457; (b) P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1717; (c) P. A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1311; (d) M. Sakamoto, K. Maneski, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *219-221*, 379.
42. M. E. Bluhm, M. Ciesielski, H. Go1rls, O. Walter, M. Do1ring, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8878.

43. N. M. Atherton, D. E. Fenton, G. J. Hewson, E. E. Castellano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 1059.
44. W. E. Hatfield, F. L. Bunger, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1194.
45. J.-P. Costes, F. Dahan, M.B. Fernandez, M.I. Fernandez Garcia, A.M. Garcia Deibe, Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 274, 73.
46. C. Adhikary, R. Bera, B. Dutta, S. Jana, G. Bocelli, A. Cantoni, S. Chaudhuri, S. Koner, *Polyhedron*, **2008**, 27, 1556.
47. H.-L. You, B. Chen, H.-Li. Zhua, W.-S. Liu, *Acta Cryst.*, **2004**, E60, m884.
48. Z.-L. You, *Acta Cryst.*, **2006**, E62, m47.
49. J. R. Roper, H. Paulus, H. Elias, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2323.
50. S. Das, S. A. Maloor, S. Pal, S. Pal, *Cryst. Growth Des*, **2006**, 6, 2103.
51. P. Li, N. K. Solanki, H. Ehrenberg, N. Feeder, J. E. Davies, J. M. Rawson, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1559.
52. P. Talukder, S. Sen, S. Mitra, L. Dahlenberg, C. Desplanches, J.-P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 329.
53. B. Chiari, J. H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazi, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2408
54. C.E. Xanthopoulos, M.P. Sigalas, G.A. Katsoulos, C.A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 214, 153.
55. C. E. Xanthopoulos, M. P. Sigalas, G. A. Katsoulos, C. A. Tsipis, A. Terzis, M. Mentzafos, A. Hountas, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5433.
56. (a) B. Chiari, J. H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazi, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2408; (b) D. K. Towle, S. K. Hoffmann, W. E. Hatfield, P. Singh, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 394.
57. H.-D. Bian, J.-Y. Xu, W. Gua, S.-P. Yan, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2927-2932.
58. S. K. Dey, S. Shit, S. Mitra, L. K. Thompson, K.M. A. Malik, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 915.
59. G. Chastanet, B. Le Guennic, C. Aronica, G. Pilet, D. Luneau, M.-L. Bonnet, V. Robert, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 915.
60. Y.-Bo Jiang, H.-Z. Kou, R.-Ji Wang, A.-Li Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4608.
61. P. S. Mukherjee, S. Dalai, G. Mostafa, T.-H. Lu, E. Rentschler, N. R. Chaudhuri, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1203.



# Capitolul II

*Complecși cationici Cu-bază Schiff tridentată precursori pentru sisteme supramoleculare multimetalice*



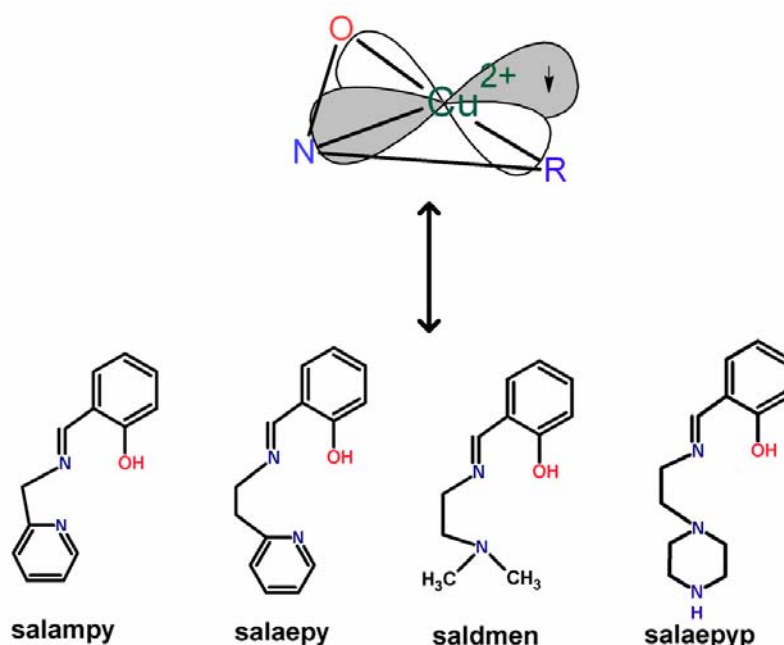


## II.1 Sinteza și caracterizarea precursorilor de tipul [Cu-bază Schiff tridentată]

Bazele Schiff sunt intens utilizate drept liganzi în chimia coordinativă.<sup>1,2</sup> Acești liganzi sunt foarte ușor de preparat, versatili și, în funcție de natura materialelor de start (amine primare și precursori carbonil), pot prezenta variate denticități care pot fi funcționalizate cu grupări cu capacitate de coordinare. În plus, numărul, natura și poziția relativă a atomilor donori, permit un control asupra stereochemiei centrilor metalici, cât și asupra numărului acestora, obținându-se astfel combinații complexe homo sau heteropolinucleare.<sup>3</sup>

Toate aceste avantaje fac din liganzii de tipul bază Schiff buni candidați în efortul de a sintetiza complecși cu potențiale aplicații în chimia bioanorganică, în cataliză, procese de absorpție și separare, sau în magnetismul molecular.<sup>3</sup>

Aldehida salicilică și derivații ei sunt foarte buni precursori, pentru sinteza unei game variate de baze Schiff, obținute prin reacțiile cu grupări amino: (a) monoamine; (b) diamine care prezintă două grupări amino primare; (c) diamine care prezintă o amină primară și o amină terțiară. În acest ultim caz, reacția de condensare conduce la obținerea unei baze Schiff tridentate (NNO).<sup>4</sup>



**Schema II.1** Liganzii de tipul bază Schiff tridentă utilizați în obținerea sistemelor complexe multimetalice

În prezenta lucrare s-au utilizat patru baze Schiff, care au fost sintetizate prin reacția salicilaldehidei cu diamine care prezintă o grupare amină primară și o grupare amină terțiară (2-aminometil-piridină, ampy, 2-aminoetil-piridină, aepey, N,N-dimetiletilen-diamină, dmen, 2-aminoetil-piperazină, aepeyp):

- N-[(2-piridil)-metil]-salicilimină (Hsalampy)
- N-[(2-piridil)-etil]-salicilimină (Hsalaepy)
- N-[2-(N,N-dimetil-amino)-etil]-salicilimină (Hsaldmen)
- N-[(2-piperazin)-etil]-salicilimină (Hsalaepyp)

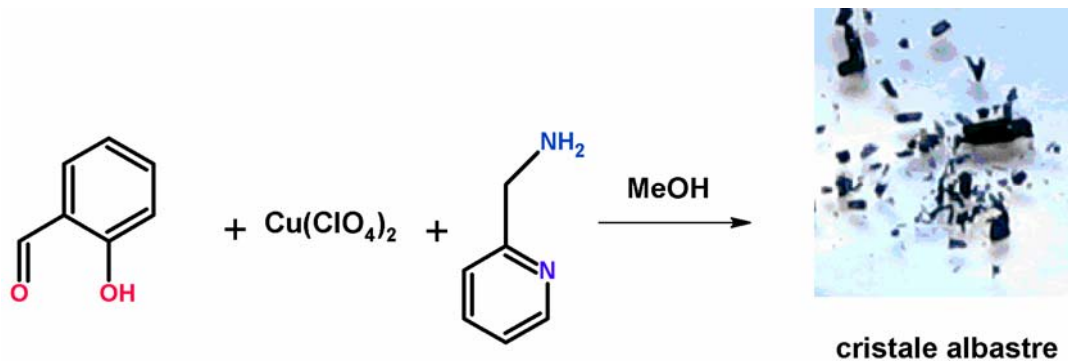
Ionul metalic, cu care s-a lucrat pe parcursul investigațiilor prezentate în această lucrare, este  $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ , deoarece este un ion paramagnetic,  $S = 1/2$ , și care nu are o preferință clară pentru o anumită stereochemie, prezentând numere de coordinare 4, 5 sau 6. Totuși, cel mai adesea, el adoptă o stereochemie de piramidă pătrată.

Ligandul de tipul bază Schiff tridentată a fost ales pentru a bloca trei poziții din planul bazal al ionului metalic, favorizând un cuplaj mai puternic între ionul de cupru(II) și alt ion metalic. schema II.1.

## II.1.1 Sinteza și caracterizarea precursorului

### [Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)] 1

În urma reacției *template* dintre aldehida salicilică, 2-aminometil-piridină și perclorat de cupru(II) în metanol s-a obținut combinația complexă [Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)] 1 (Schema II.2).



Schema II.2 Schema de obținere a compusului 1

Compusul 1 cristalizează în sistemul cristalin *ortorombic*, grupul de simetrie *Pbca*. Structura complexului 1 constă din dimeri supramoleculari, rezultați prin legături de hidrogen stabilite între complexii mononucleari [Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)], după cum se poate observa în figura II.1, principalele distanțe și unghiuri de legătură sunt prezentate în tabelul II.1.

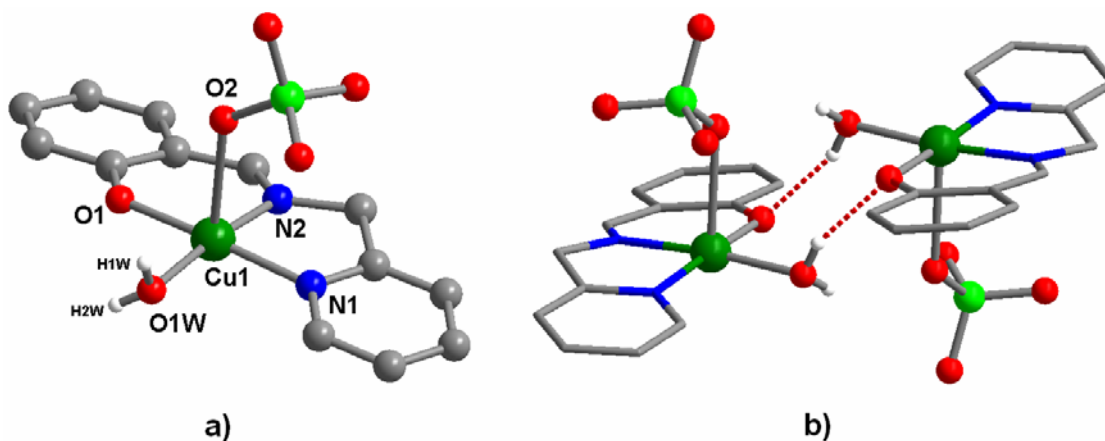


Figura II.1 a) Unitatea mononucleară [Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)] b) Dimeri supramoleculari în compusul 1

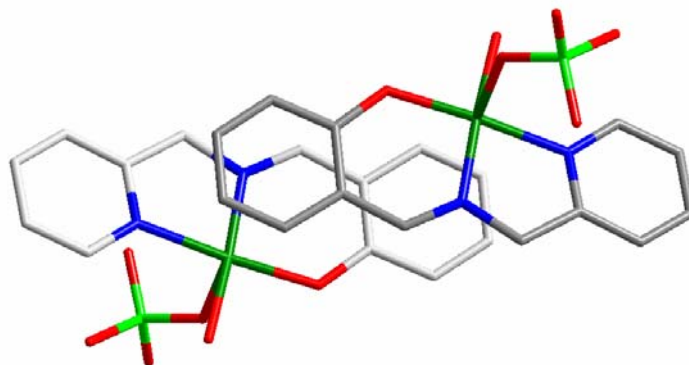
În cadrul speciilor mononucleare ionii de cupru sunt pentacoordinați, în sfera de coordinare gasindu-se ligandul monoanionic salampy<sup>-</sup>, o moleculă de apă și un anion perclorat. Stereochimia ionului metallic este de piramidă pătrată, poziția apicală fiind ocupată de un atom de oxigen provenit de la un ligand perclorat [Cu1 – O2 = 2.516(2) Å].

**Tabelul II.1** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 1

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu(1)-O(1)	1.9061(16)	O(1)-Cu(1)-N(2)	94.33(8)
Cu(1)-N(2)	1.9239(19)	O(1)-Cu(1)-O(1W)	89.30(8)
Cu(1)-O(1W)	1.9695(18)	N(2)-Cu(1)-O(1W)	174.45(8)
Cu(1)-N(1)	1.984(2)	O(1)-Cu(1)-N(1)	175.30(7)
		N(2)-Cu(1)-N(1)	83.39(8)
		O(1W)-Cu(1)-N(1)	92.68(8)
		O(1)-Cu(1)-N(2)	94.33(8)

Planul bazal este format din doi atomi de azot și un atom de oxigen provenind de la ligandul organic, și o moleculă de apă, cu distanța cupru – atomi donori variind între 1.905(2) și 1.984(2) Å. Molecula de apă conținută de o unitate mononucleară realizează o legatură de hidrogen cu gruparea fenoxo și cu un atom de oxigen al anionului perchlorat ( $O1w \cdots O1^i = 2.616(2) \text{Å}$  și  $O1w \cdots O2^i = 2.863(2) \text{Å}$ ;  $i = -x, 1-y, -z$ ), formând astfel dimerii supramoleculari (figura II.1.b).

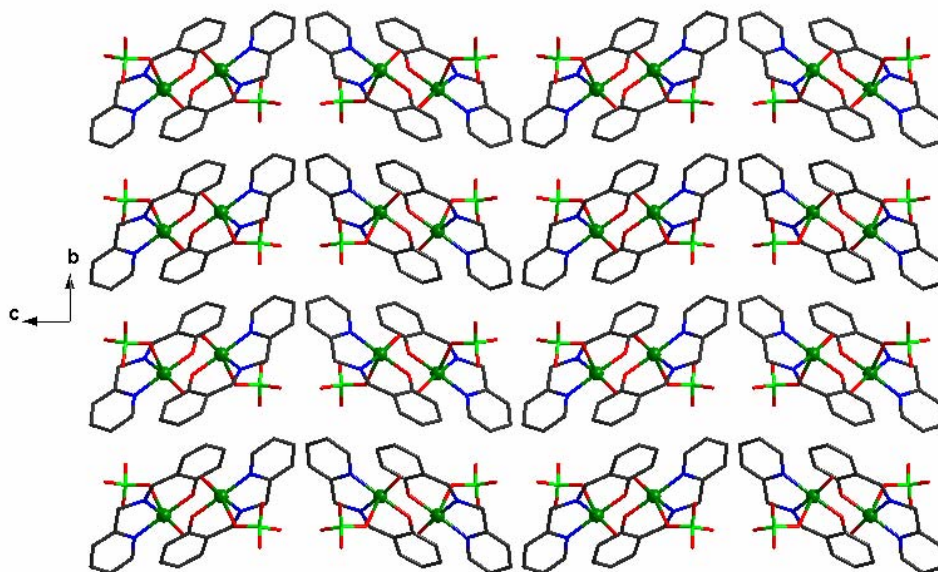
Distanța între ionii de cupru în dimerul supramolecular este de 4.724(1) Å, fiind apropiată față de alți compuși similari.<sup>5,6</sup>

**Figura II.2** Interacțiuni  $\pi$ - $\pi$  *stacking* stabilite între dimerii compusului 1

Dimerii supramoleculari interacționează în continuare prin intermediul interacțiunilor  $\pi$ - $\pi$  *stacking* (3.47 – 3.59 Å) formate între inelul benzenic al unui dimer și inelul chelat care cuprinde atomul de azot al grupării imino și atomul de oxigen fenoxo, al altui dimer, figura II.2.

La nivel de împachetare se poate observa apariția unor lanțuri în zig-zag de dimeri supramoleculari, acest tip de arhitectură supramoleculară datorându-se slabelor interacții  $\pi$ - $\pi$  aromatice, între nucleul de tip piridinic al unei unități mononucleare și nucleul fenilic al altei unități vecine, rezultând astfel o distanță medie de 3,54 Å între cele doua unități, dar și datorită legăturilor de hidrogen intra-dimer (figura II.3).

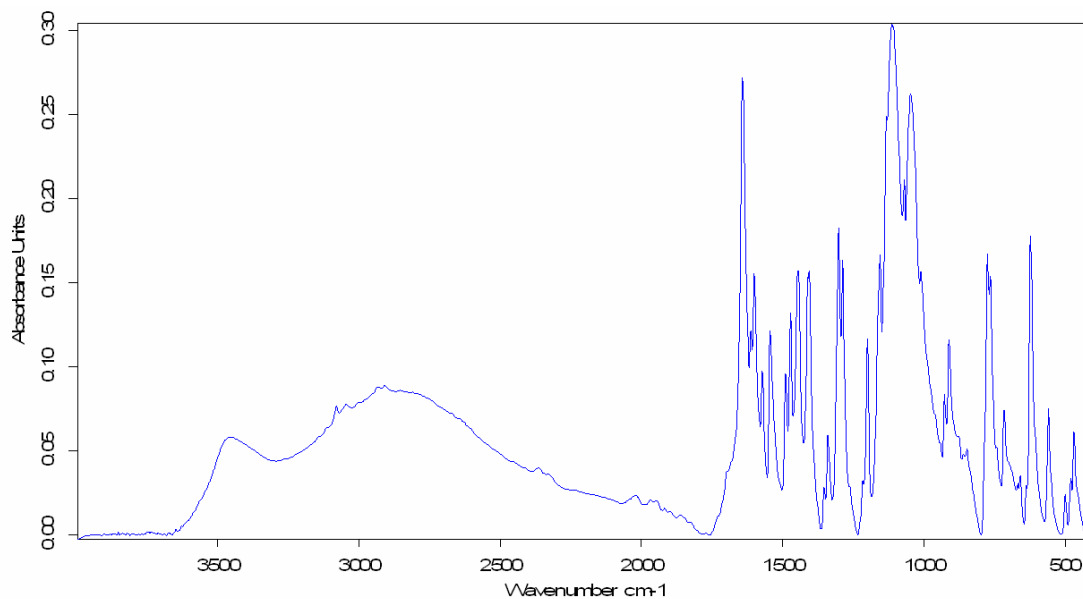




**Figura II.3** Împachetarea compusului **1** în planul cristalografic *bc*

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului  $[\text{Cu}(\text{salampy})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$  este reprezentat în figura II.4, iar atribuirile benzilor în tabelul II.2. Analizând spectrul IR se poate observa prezența ligandului de tipul bază Schiff prin banda de la  $1600\text{ cm}^{-1}$ , datorată vibrației de întindere a grupării fenoxo, banda de la  $1642\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrației de întindere a grupării imino ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ). Benzi specifice nucleelor aromatice apar la  $972, 911, 775\text{ cm}^{-1}$ .

Prezența moleculei de apă coordonate este demonstrată de banda de la  $3455\text{ cm}^{-1}$  care este fi atribuită vibrației de întindere a legăturii O-H.

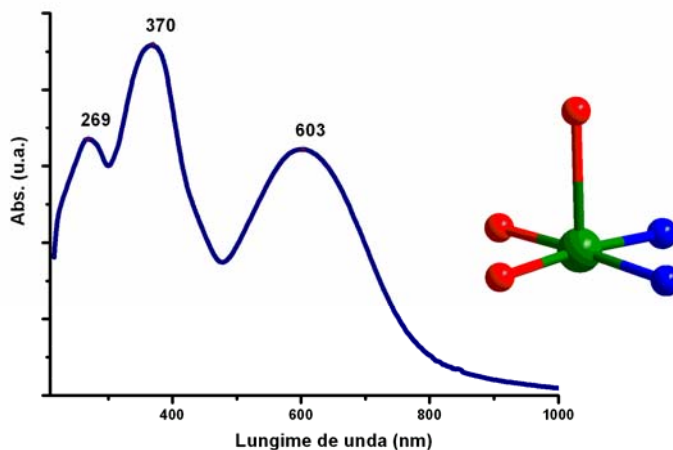


**Figura II.4** Spectrul IR al complexului  $[\text{Cu}(\text{salampy})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$

**Tabelul II.2** Atribuirile benzilor din spectrul IR al compusului **1**

Atribuiri	[Cu(salampy)(H <sub>2</sub> O)(ClO <sub>4</sub> )] <b>1</b>
$\nu_{\text{OH}}$	3455
$\nu_{\text{C-H}}$ (alifatic)	2908
$\nu_{\text{C=N}}$	1642
$\nu_{\text{C-O}}$	1600
$\nu_{\text{C=C}}$	1544
$\delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$	1446
$\nu_{\text{fenoxo}}$	1287
$\nu_{\text{ClO}_4}$	1114 1069 623
$\delta_{\text{C-H}}$ (aromatic) în afara planului	972 775
$\delta_{\text{nucleu piridinic}}$	1472 1406

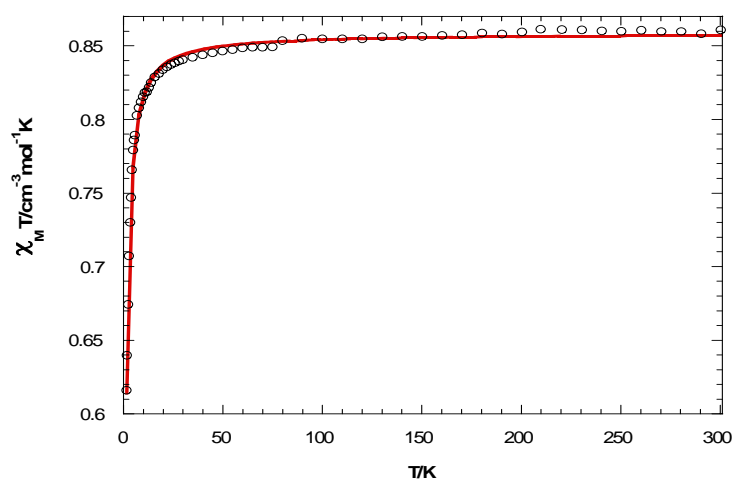
Spectrul UV-VIS al compusului **1** este prezentat în figura II.5 și constă din trei benzi: o bandă situată la lungimi de unda mici, în domeniul UV, respectiv 269 nm, care se datorează unor tranziții proprii ale ligandului, banda situată la energii mai mari, cu maxim la 370 nm, se poate datora fie unei tranziții proprii ligandului, fie unui transfer de sarcină ligand-metal. Cea de-a treia bandă este centrată la ~ 603 nm, prezintă o formă asimetrică, și se poate atribui tranziției  $d_z^2 - d_x^2 - y^2$ . Această atribuire s-a făcut luând în calcul următoarea succesiune energetică a nivelelor electronice ale ionului de Cu(II):  $d_{xz} \sim d_{yz} \ll d_{xy} < d_z^2 \ll d_x^2 - y^2$ , caracteristică unei geometrii de piramidă pătrată.<sup>7</sup>

**Figura II.5.** Spectrul UV-VIS al complexului [Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)]

Susceptibilitatea magnetică a complexului **1** a fost studiată în domeniul de temperatură 300-3K. Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  este prezentată în figura II.6. ( $\chi_M$  este susceptibilitatea magnetică pe unitate supramoleculară  $\{\text{Cu}_2\}$ ).

La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi_M T$  ( $0.86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) corespunde valorii așteptate pentru doi ioni de cupru(II) necuplați. O dată cu scăderea temperaturii, valoarea  $\chi_M T$  rămâne constantă până la 70 K, apoi scade rapid, atingând valoarea de  $0.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Acest comportament sugerează o interacțiune de superschimb la nivel supramolecular, respectiv un cuplaj antiferomagnetic între ionii de cupru(II), mediat de către legăturile de hidrogen intra-dimer. Pentru a estima magnitudinea cuplajului antiferomagnetic, rezultatele experimentale au fost fitate după ecuația Bleaney-Bowers pentru doi ioni de cupru(II), folosind Hamiltonianul de spin  $\mathbf{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ . Ecuația susceptibilității pentru un astfel de dimer este următoarea:

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\beta^2}{k} \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)}$$



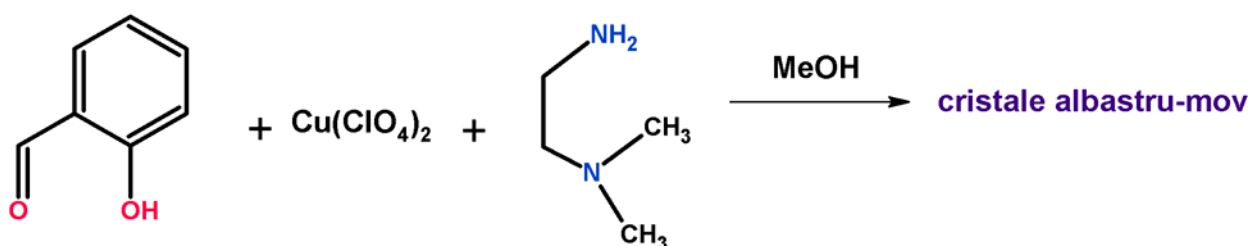
**Figura II.6** Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul **1**

Datorită interacțiunilor de schimb stabilite între dimerii supramoleculari prin legături de tipul  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, s-a introdus termenul Weiss,  $\theta$ . În urma fitării datelor magnetice au rezultat următorii parametri:  $J = -0.47 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -0.15 \text{ K}$ ,  $g = 2.13$ .

Valoarea constantei de cuplaj  $J$  caracterizează magnitudinea interacției intra-dimer prin intermediul legăturilor de hidrogen. Calcule teoretice și experimentale pentru alți dimeri supramoleculari de cupru(II) formați prin legături de hidrogen, au arătat că valoarea parametrului  $J$  variază între  $+0.33$  și  $-94 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>6,8</sup>

## II.1.2 Sinteza și caracterizarea precursorului $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **2**

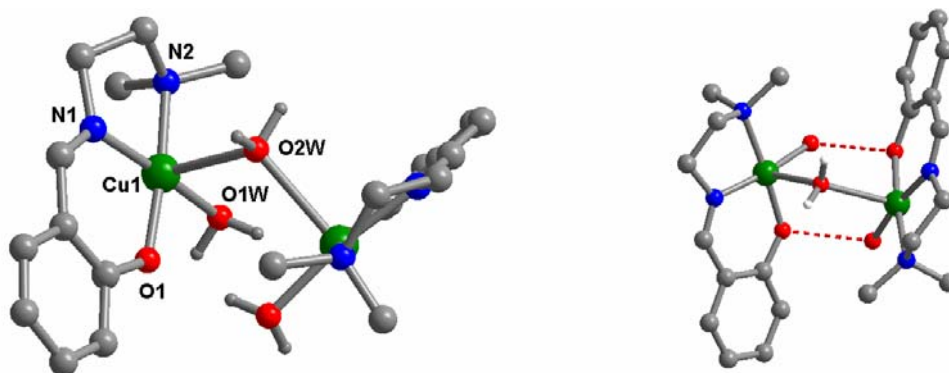
Compusul  $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **2** s-a obținut conform schemei II.3. Peste o soluție metanolică de salicilaldehidă s-a adăugat o soluție apoasă de perclorat de cupru(II) rezultând o soluție verde deschis, iar apoi s-a adăugat N,N-dimetiletilediamină, formându-se o soluție albastru închis. În urma evaporării lente a acestei soluții rezultă cristale prismatice albastru-mov.



**Schema II.3** Schema de obținere a compusului **2**

Complexul **2** este format din unități cationice dimere, constând din două jumătăți  $[\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})]^+$  unite printr-o moleculă de apă în punte. Cationul dinuclear se găsește pe o axă de rotație a celulei, sistemul cristalin ortorombic, grup spațial  $Fdd2$ , după cum se poate observa în figura II.7.

Atomul de cupru(II) prezintă o geometrie de piramidă pătrată, planul bazal fiind ocupat de baza Schiff tridentată (NNO) și de o moleculă de apă. Poziția apicală este ocupată de un atom de oxigen (O2w), al unei molecule de apă în punte. Dimerul astfel rezultat, este stabilizat de legături de hidrogen intra-dimer formate între o moleculă de apă (O1w) situată în poziție ecuatorială și gruparea fenoxo (O1) a unei unități adiacente [ $\text{O1w-O1} = 2.664(5)$  Å; figura II.8., tabelul II.3.



**Figura II.7** Structura cristalină a compusului **1** și legături de hidrogen intramoleculare

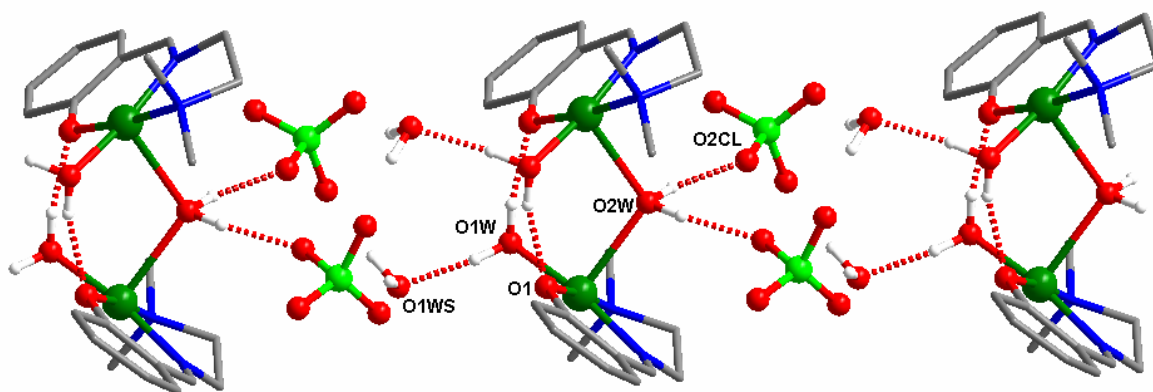
Legături de hidrogen inter-moleculare se formează de asemenea între unitățile cationice dimere, molecule de apă de rețea și anioni perclorat.

**Tabelul II.3** Legături de hidrogen în compusul 2

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
O1W-H1W1-O1WS <sup>i</sup>	0.891	1.802	2.685	170.68
O1W-H2W1-O1 <sup>ii</sup>	0.868	1.826	2.664	161.60
O2W-H1W2-O2CL <sup>iii</sup>	0.934	1.847	2.706	151.70

Transformări de simetrie: <sup>i</sup> = x, y-1, z, <sup>ii</sup> = -x, -y, z, <sup>iii</sup> = x, y, z+1

Poliedrul de coordinare al atomului de cupru(II) este de piramidă pătrată. Lungimea legăturii din planul bazal al piramidei Cu1-O1w este de 1.966(4) Å (tabelul II.4) și lungimea legăturii apicale Cu1-O2w este de 2.477(3) Å. Lungimile legăturilor Cu-O(apă) sunt comparabile cu lungimile medii ale acestor legături din alți complecși similari de cupru(II) din literatură.<sup>9,10</sup>



**Figura II.8** Legături de hidrogen în structura cristalină a compusului 2

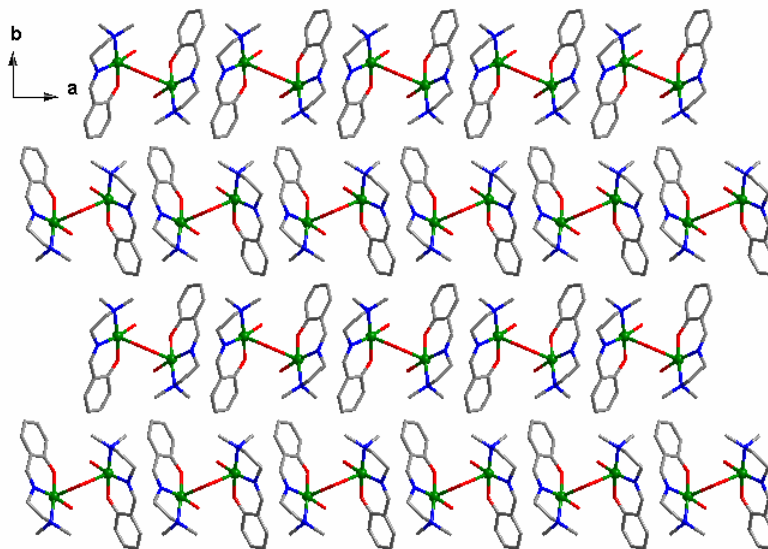
Lungimea legăturii Cu-N1 (imino), 1.937(4) Å este mai scurtă decât lungimea legăturii Cu-N2 (amino), care este de 2.037(4) Å.

**Tabelul II.4** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 2

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu1-O1	1.904(3)	O1-Cu1 N1	93.34(16)
Cu1-N1	1.937(4)	O1-Cu1-O1W	89.16(14)
Cu1-O1W	1.966(4)	N1-Cu1-O1W	171.28(16)
Cu1-N2	2.037(4)	O1-Cu1-N2	174.29(16)
Cu1-O2W	2.477(3)	N1-Cu1-N2	85.0(2)
		O1W-Cu1-N2	91.72(18)
		O1-Cu1-O2W	90.08(12)
		N1-Cu1-O2W	94.27(14)
		O1W-Cu1-O2W	94.08(13)
		N2-Cu1-O2W	95.48(14)

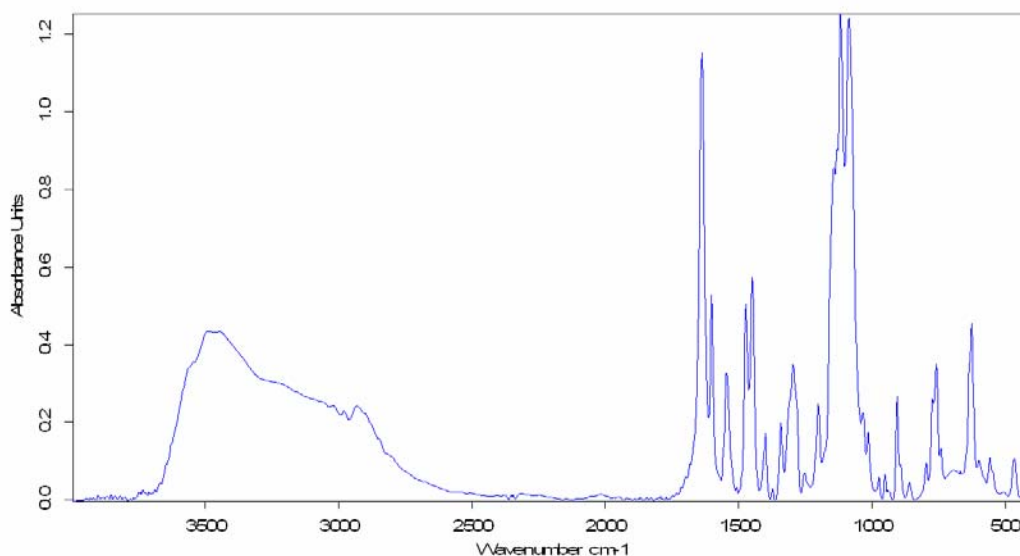
Atomul de oxigen (fenoxo) este deprotonat, dând astfel sarcina negativă sistemului tridentat al bazei Schiff. Planul bazal al fiecărui poliedru este aproape plan, cu o deviație în afara planului a ionilor de cupru(II) de aproximativ 0.107 Å.

Inelele benzenice și metalo-chelat sunt un deplasate, unghiul diedru dintre aceste plane fiind de  $3.11^\circ$ . Distanța Cu-Cu intra dimer este de  $4.06 \text{ \AA}$ . La nivel supramolecular se observă apariția unor șiruri de unități dimerice, în planul cristalografic *ab* (figura II.9).



**Figura II.9** Împachetarea compusului 2 văzută în planul *ab*

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului  $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  2 este ilustrat în figura II.10, iar atribuirile benzilor sunt prezentate în tabelul II.5.



**Figura II.10.** Spectrul de vibrație al compusului 2

Spectrul IR prezintă o bandă la  $1600 \text{ cm}^{-1}$  care poate fi atribuită vibrației de deformare a legăturii H-OH. Prezența moleculelor de apă este demonstrată și de apariția benzii de la  $3487 \text{ cm}^{-1}$ , caracteristică vibrației de întindere a legăturii OH ( $\nu_{\text{OH}}$ ). Banda caracteristică vibrației de întindere a legăturii imino ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), apare la valoarea  $1638 \text{ cm}^{-1}$ , fiind ușor deplasată către valori

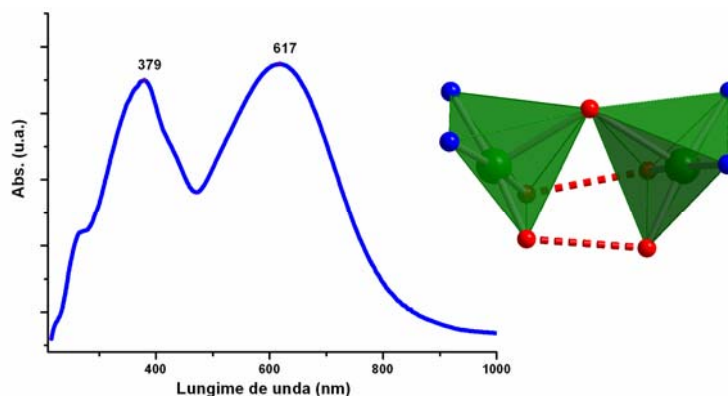
mai mici, decât cea din baza Schiff ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>9,10</sup> sugerând coordinarea atomului de azot iminic.

Prezența bazei Schiff este argumentată și de prezența benzii caracteristice vibrației de întindere a legăturii fenolice C-O, în jurul valorii  $1296\text{ cm}^{-1}$ . În jurul valorii  $1100\text{ cm}^{-1}$ , se observă apariția unei benzi puternice și scindate, ceea ce indică implicarea anionilor perclorat în legături de hidrogen, lucru demonstrat și de analiza cristalografică.

**Tabelul II.5** Atribuirile benzilor din spectrul IR al compusului **2**

Atribuiri	$[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>2</b>
$\nu_{\text{OH}}$	3487
$\nu_{\text{C-H}}(\text{alifatic})$	2931
$\nu_{\text{C=N}}$	1638
$\nu_{\text{C-O}}$	1607
$\nu_{\text{C=C}}$	1545
$\delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$	1449
$\delta_{\text{H-OH}}$	1601
$\nu_{\text{fenoxo}}$	1296
$\nu_{\text{ClO}_4}$	1118 1087 626
$\delta_{\text{C-H}}(\text{aromatic})$ în afara planului	906 758

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **2** este prezentat în figura II.11. În cazul compusului  $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **2**, analiza spectrului a relevat prezența a doua benzi de absorbție.



**Figura II.11.** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **2**

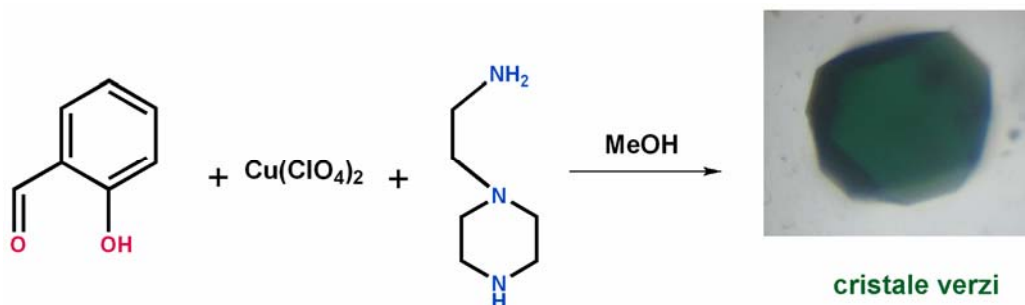
Banda situată la energii mai mari, cu maxim la 379 nm, se poate datora fie unei tranziții proprii ligandului, fie unui transfer de sarcină ligand-metal. Cea de-a doua bandă este centrata la  $\sim 617\text{ nm}$ , prezintă un umăr situat la aproximativ 572 nm și se poate datora unei suprapunerii a tranzițiilor  $d-d$  pentru un ion de cupru(II) aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată.



### II.1.3 Sinteza și caracterizarea precursorului

#### $[\text{Cu}_2(\text{salaepypH})_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ **3**

Modalitatea de sinteză a compusului **3** este similară cu cea folosită pentru obținerea celorlalți precursori, modificând amina de condensare, folosind în acest caz 2-aminoetil-piperazină. Cristalele prismatice obținute sunt de culoarea verde închis.



**Schema II.4** Schema de obținere a compusului **3**

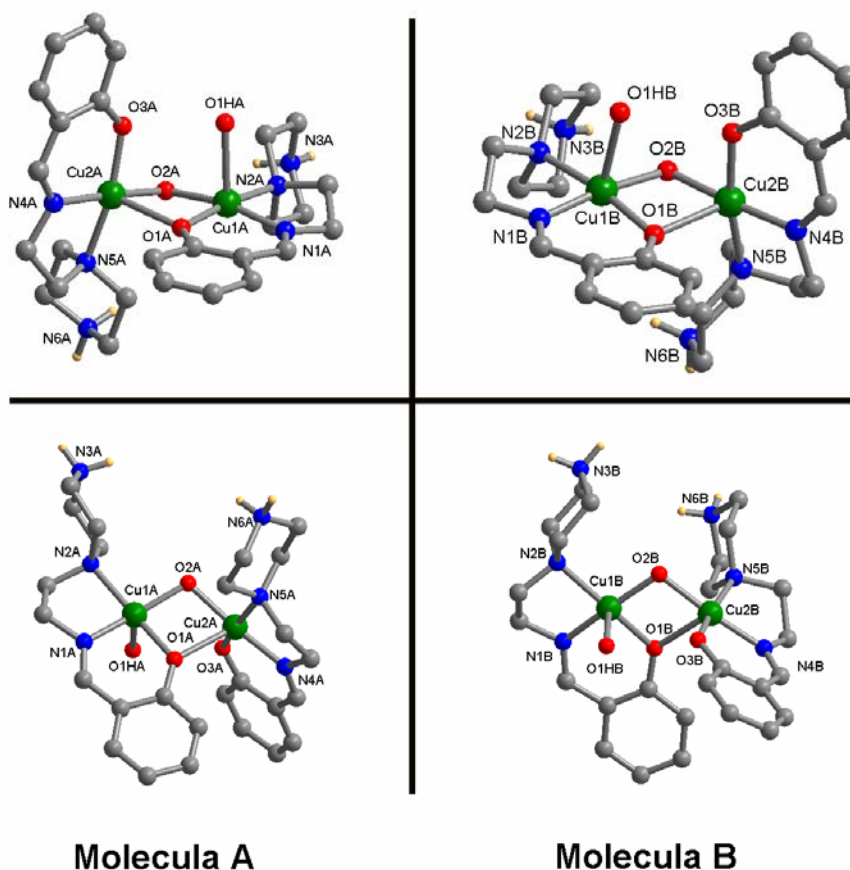
Compusul **3** cristalizează în sistemul cristalin *monoclinic*, grupul de simetrie non-centrosimetric *P21*. Unitatea asimetrică conține două unități dinucleare cu formula  $[\text{Cu}_2(\text{salaepypH})_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ , A și B, șase anioni perclorat și o moleculă de apă. Complexul prezintă chiralitate, dar nu formează amestec racemic, și nici nu cristalizează în grup chiral, datorită aranjamentului diferit al grupărilor piperazină (figura II.12).

Toate grupările piperazină prezintă forma *scaun*, dar în molecula A grupările piperazină se găsesc de-a lungul pozițiilor ecuatoriale ale ionilor de cupru(II), spre deosebire de molecula B, unde o grupare piperazină se situează pe direcția pozițiilor ecuatoriale, iar cealaltă grupare, perpendiculară pe respectivele poziții.

Unitatea dinucleară cuprinde doi liganzi organici, o moleculă de apă coordonată în poziție apicală, și o grupare hidroxu în punte între cei doi centri metalici. Ligandul tridentat este neutru, datorită transferului unui proton de la gruparea fenoxo la gruparea amino secundară, implicate în legături de hidrogen intra și inter-moleculare (figura II.13 și tabelul II.6). Stereochimia ionilor de cupru(II) este de piramidă pătrată distorsionată. Pentru a măsura gradul de distorsiune a piramidei către bipiramidă trigonală se introduce parametrul  $\tau$  ( $\tau = [(\theta - \varphi)/60] \times 100$ , unde  $\theta$  și  $\varphi$  sunt unghiurile formate între atomii și ionul de cupru(II) pe diagonală din planul bazal al piramidei).<sup>11</sup> Valorile parametrului  $\tau$  pentru ionii de cupru(II) sunt următoarele: 10.3% pentru Cu1A, 11.2% pentru Cu2A, 2.16% pentru Cu1B și 12% pentru Cu2B.



În cristal există două unități binucleare independente cristalografic. O primă înconjurare (Cu1A, Cu1B), este formată din trei atomi proveniți de la sistemul tridentat (NNO), respectiv doi atomi de azot și un atom de oxigen al unei grupări fenoxo în punte, un atom de oxigen al grupării hidroxo în punte și o moleculă de apă coordnată în poziție axială (Cu(1A)-O(1HA) = 2.317(4) Å și Cu(1B)-O(1HB) = 2.348(4)Å), (tabelul II.7).



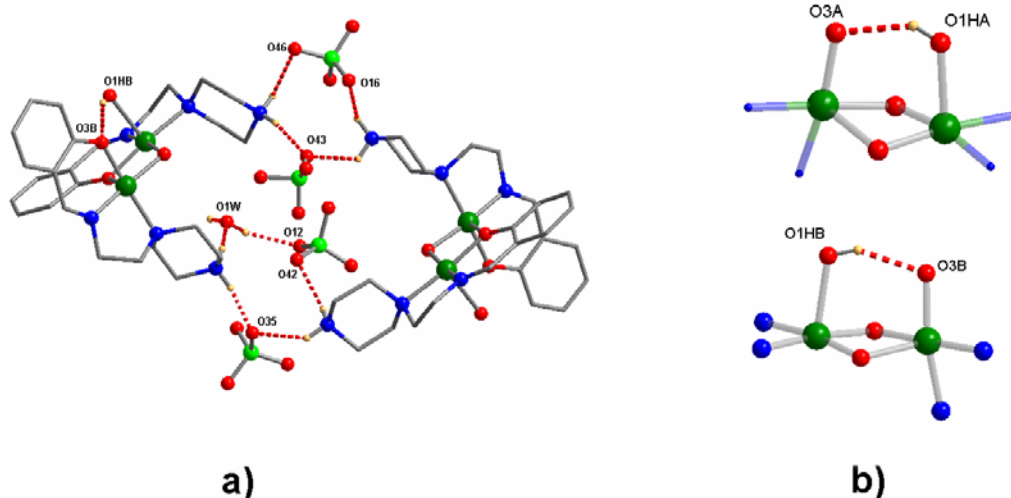
**Figura II.12.** Structura cristalină a compusului 3 observându-se prezența a două unități dinucleare distincte din punct de vedere cristalografic

**Tabelul II.6** Legături de hidrogen în compusul 3

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
N(3A)-H(3A1)-O(42)	0.92	2.20	3.011(7)	146.1
N(3A)-H(3A2)-O(34) <sup>i</sup>	0.92	1.96	2.828(6)	157.1
N(3A)-H(3A2)-O(35)	0.92	2.46	3.052(6)	121.9
N(6A)-H(6A2)-O(26)	0.92	1.86	2.764(6)	166.9
N(6A)-H(6A1)-O(43)	0.92	2.40	2.961(15)	119.1
N(6A)-H(6A1)-O(432)	0.92	2.44	2.96(2)	116.0
N(3B)-H(3B1)-O(11) <sup>ii</sup>	0.92	2.03	2.934(6)	166.3
N(3B)-H(3B2)-O(432)	0.92	1.96	2.866(17)	169.1
N(3B)-H(3B2)-O(43)	0.92	1.97	2.864(12)	164.8
N(6B)-H(6B1)-O(1W)	0.92	1.96	2.821(7)	155.7
N(6B)-H(6B2)-O(35)	0.92	1.84	2.731(6)	163.0
O(1HA)-H(1HA)-O(3A)	0.84	1.99	2.724(5)	144.9
O(1HB)-H(1HB)-O(3B)	0.84	2.02	2.779(5)	149.4
O(1W)-H(1W)-O(12)	0.86(6)	2.07(4)	2.858(6)	153(6)
O(1W)-H(2W)-O(13) <sup>iii</sup>	0.927(19)	2.021(19)	2.871(13)	152(4)

Transformări de simetrie: <sup>i</sup> = -x+1,y-1/2,-z+1, <sup>ii</sup> = -x+1,y+1/2,-z+1, <sup>iii</sup> = x-1,y,z

Lungimea legăturilor din planul bazal al piramidei variază între 1.93 și 2.13 Å. De remarcat este și faptul că acest tip de înconjurare prezintă și gradul cel mai redus de distorsiune de la stereochimia de piramidă pătrată.



**Figura II.13** a) Legături de hidrogen intermoleculare b) Legături de hidrogen intramoleculare în structura cristalină a compusului **3**

**Tabelul II.7** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **3**

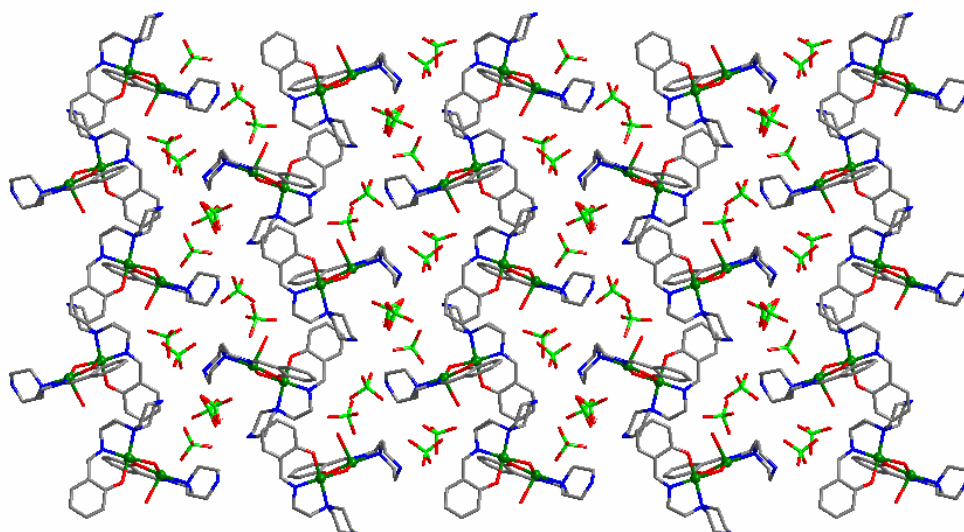
Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu(1A)-N(1A)	1.934(5)	N(1A)-Cu(1A)-O(1A)	92.63(17)
Cu(1A)-O(1A)	1.938(3)	N(1A)-Cu(1A)-O(2A)	166.98(17)
Cu(1A)-O(2A)	1.943(4)	O(1A)-Cu(1A)-O(2A)	84.01(14)
Cu(1A)-N(2A)	2.090(4)	N(1A)-Cu(1A)-N(2A)	85.15(17)
Cu(1A)-O(1HA)	2.317(4)	O(1A)-Cu(1A)-N(2A)	173.26(16)
Cu(2A)-O(3A)	1.927(4)	O(2A)-Cu(1A)-N(2A)	96.75(15)
Cu(2A)-N(4A)	1.946(4)	N(1A)-Cu(1A)-O(1HA)	100.61(17)
Cu(2A)-O(2A)	1.949(3)	O(1A)-Cu(1A)-O(1HA)	90.51(15)
Cu(2A)-N(5A)	2.074(5)	O(2A)-Cu(1A)-O(1HA)	92.02(15)
Cu(2A)-O(1A)	2.312(4)	N(2A)-Cu(1A)-O(1HA)	96.15(14)
Cu(1B)-N(1B)	1.936(5)	O(3A)-Cu(2A)-N(4A)	93.32(16)
Cu(1B)-O(1B)	1.949(3)	O(3A)-Cu(2A)-O(2A)	90.74(14)
Cu(1B)-O(2B)	1.961(4)	N(4A)-Cu(2A)-O(2A)	174.90(17)
Cu(1B)-N(2B)	2.130(4)	O(3A)-Cu(2A)-N(5A)	167.17(19)
Cu(1B)-O(1HB)	2.348(4)	N(1B)-Cu(1B)-O(1B)	91.82(16)
Cu(2B)-O(3B)	1.928(4)	N(1B)-Cu(1B)-O(2B)	172.96(18)
Cu(2B)-N(4B)	1.945(4)	O(1B)-Cu(1B)-O(2B)	83.97(14)
Cu(2B)-O(2B)	1.971(3)	N(1B)-Cu(1B)-N(2B)	84.08(17)
Cu(2B)-N(5B)	2.095(5)	O(1B)-Cu(1B)-N(2B)	171.61(16)
Cu(2B)-O(1B)	2.257(4)	O(2B)-Cu(1B)-N(2B)	99.36(15)
		N(1B)-Cu(1B)-O(1HB)	97.39(16)
		O(1B)-Cu(1B)-O(1HB)	91.11(14)
		O(2B)-Cu(1B)-O(1HB)	88.35(15)
		N(2B)-Cu(1B)-O(1HB)	96.66(14)
		O(3B)-Cu(2B)-N(4B)	92.33(17)
		O(3B)-Cu(2B)-O(2B)	88.42(15)
		N(4B)-Cu(2B)-O(2B)	174.83(17)
		O(3B)-Cu(2B)-N(5B)	167.63(18)

Un al doilea tip de înconjurare este format din trei atomi de oxigen (doi atomi de oxigen proveniți de la cele două grupări în punte hidroxu și fenoxu și un atom de oxigen fenoxu provenit de la baza Schiff) și doi atomi de azot, unul de la gruparea imino și celălalt de

la gruparea amino. În acest caz poziția apicală este ocupată de un atom de oxigen al grupării fenoxo în punte ( $\text{Cu}(2\text{A})\text{-O}(1\text{A}) = 2.312(4) \text{ \AA}$  și  $\text{Cu}(2\text{B})\text{-O}(1\text{B}) = 2.257(4) \text{ \AA}$ ). O grupare perclorat prezintă dezordine pe două poziții, având factorii de ocupare de 0,72 și 0,28.

La nivel supramolecular se observă apariția legăturilor de hidrogen intra și intermoleculare. Un prim tip de legături de hidrogen se stabilesc în interiorul unităților dinucleare, între molecula de apă coordonată în poziția axială a piramidei și un atom de oxigen de tip fenoxo provenit de la baza Schiff.

Stabilitatea structurii este conferită și de prezența unor legături de hidrogen intermoleculare, implicând anionii perclorat, grupările amino protonate și molecule de apă de cristalizare. În urma acestor legături se formează unități tetranucleare supramoleculare (figura II.13). Anionii perclorat funcționează drept punte în formarea acestor tetrameri, prin legăturile de hidrogen formate cu atomii de azot protonați ai gruparilor piperazină, pe de o parte, și prin legăturile de hidrogen formate cu o moleculă de apă de cristalizare și grupările amino ale ligandului pe de altă parte.

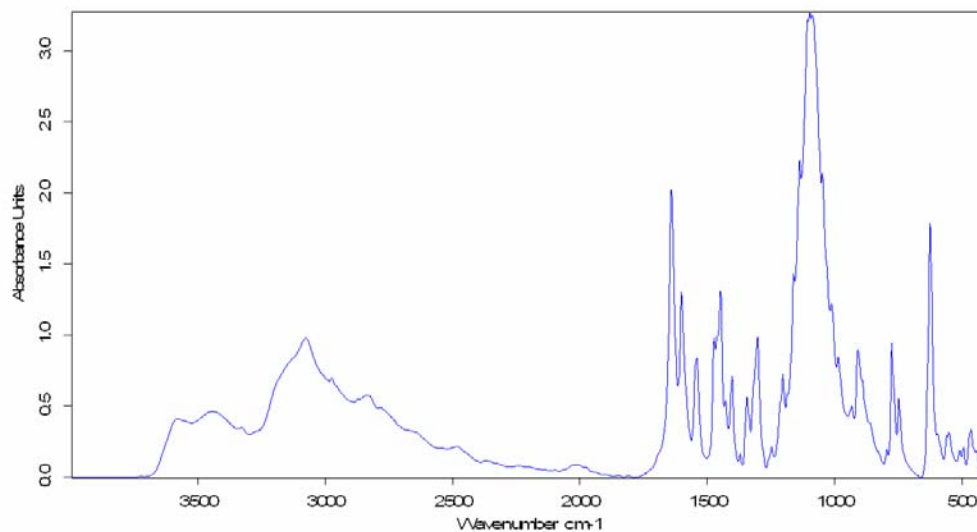


**Figura II.14** Împachetarea a compusului **3** evidențiuându-se prezența anionilor perclorat

La nivel supramolecular se observă apariția unor șiruri în zig-zag, stabilite prin intermediul legăturilor de hidrogen, între unitățile dinucleare, observându-se modul de aranjare al unităților piperazină, dar și prezența contra-anionilor perclorat (figura II.14).

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului **3** este reprezentat în figura II.15, iar atribuirile benzilor în tabelul II.8 și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Prezența ligandului tridentat bază Schiff este demonstrată de benzile caracteristice vibrației de întindere a legăturii imino ( $1638 \text{ cm}^{-1}$ ), fenoxo ( $1296 \text{ cm}^{-1}$ ), alchil ( $2931 \text{ cm}^{-1}$ ). Benzile din jurul valorii  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , sunt caracteristice moleculelor de apă coordonate sau de rețea.

În jurul valorii  $1100\text{ cm}^{-1}$ , se observă apariția unei benzi puternice și scindate, ceea ce indică implicarea anionilor perclorat în legături de hidrogen, lucru demonstrat și de analiza cristalografică.



**Figura II.15.** Spectrul de vibrație al compusului **3**

Spre deosebire de spectrul IR al celorlalți precursori se observă apariția unor benzi suplimentare în domeniul  $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice vibrației de întindere a legăturii N-H, provenită din gruparea amino protonată.

**Tabelul II.8** Atribuirile benzilor din spectrul IR al compusului **3**

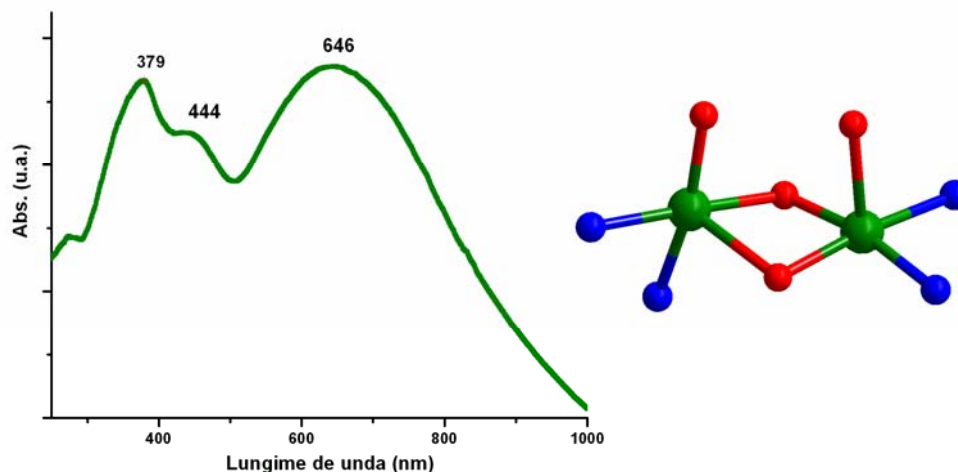
Atribuiri	$[\text{Cu}_2(\text{salaepyp})_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ <b>3</b>
$\nu_{\text{OH}}$	3487
$\nu_{\text{C-H}}(\text{alifatic})$	2931
$\nu_{\text{C=N}}$	1638
$\nu_{\text{C-O}}$	1607
$\nu_{\text{C=C}}$	1545
$\nu_{\text{N-H}}$	3300
$\delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$	1449
$\delta_{\text{H-OH}}$	1601
$\nu_{\text{fenoxo}}$	1296
$\nu_{\text{ClO}_4}$	1118 1087 626
$\delta_{\text{C-H}}(\text{aromatic})$ în afara planului	906 758

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **3** este prezentat în figura II.16. O primă vedere asupra spectrului a relevat prezența a două benzi bine definite și a unui umăr în jurul valorii  $444\text{ nm}$ .

Banda situată la energii mari, cu un maxim centrat la  $379\text{ nm}$  și umărul de la  $444\text{ nm}$  se pot datora fie unui transfer de sarcină de ligandul bază Schiff la ionul de cupru(II), fie unor

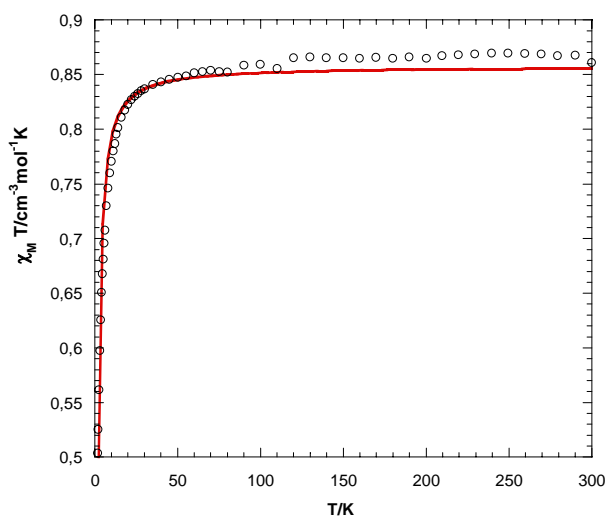
tranziții proprii ligandului,  $\pi-\pi^*$ . Umărul de la 444 nm poate fi justificat și datorită prezenței aminei protonate piperazină care poate intermedia și ea un transfer de sarcină.

Banda largă, centrată la valoarea de 646 nm este atribuită tranzițiilor  $d-d$  caracteristice ionului de cupru(II) aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată.



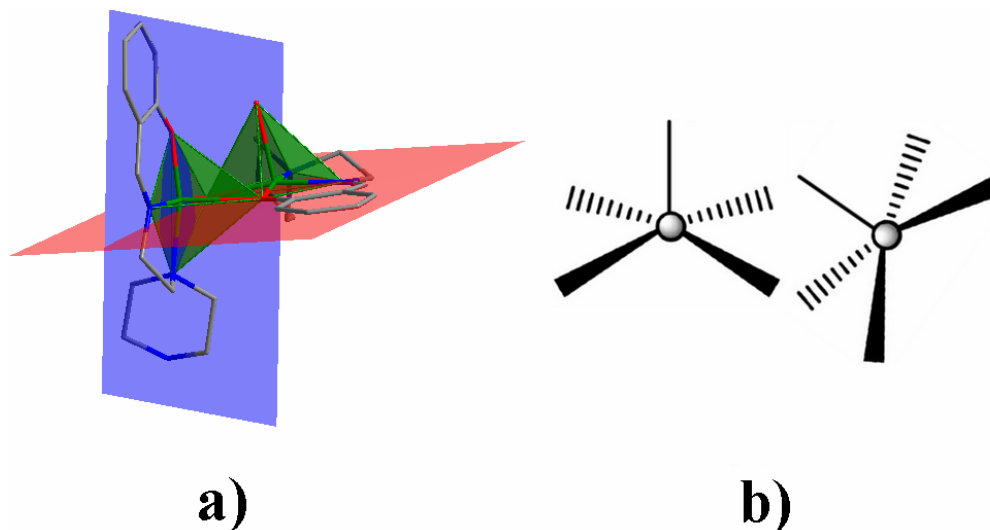
**Figura II.16.** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **3**

Susceptibilitatea magnetică a complexului **3** a fost studiată în domeniul de temperatură 300-3K. Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  este prezentată în figura II.17. La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi_M T$  ( $0.86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) corespunde valorii așteptate pentru doi ioni de cupru(II) necuplați. O dată cu scăderea temperaturii, valoarea  $\chi_M T$  rămâne constantă până la 75 K, apoi scade rapid, atingând valoarea de  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Acest comportament sugerează un schimb magnetic la nivelul unităților dinucleare, un cuplaj antiferomagnetic între ionii de cupru(II), mediat de către punțile fenoxo și hidroxo.



**Figura II.17** Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul **3**

Pentru a estima magnitudinea cuplajului antiferomagnetic, rezultatele experimentale au fost fitate după ecuația Bleaney-Bowers pentru doi ioni de cupru(II), folosind Hamiltonianul de spin  $\mathbf{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ . În urma fitării datelor magnetice au rezultat următorii parametri:  $J = -1.96 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.13$ . Pentru a înțelege cuplajul relativ slab între cei doi ioni de cupru(II), deși distanța dintre cei doi centri metalici este de  $3.09 \text{ \AA}$ , se poate face o analiză asupra orbitalilor implicați în schimbul magnetic, figura II.18.



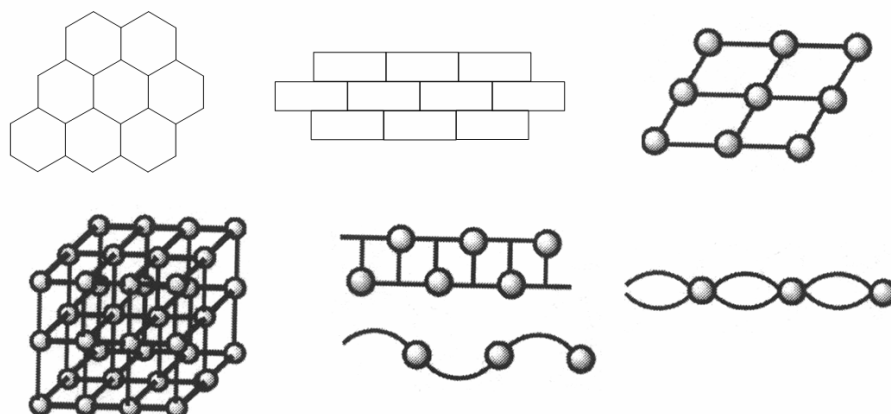
**Figura II.18** a) Unghiul diedru format între planele bazale ale celor doi ioni de cupru(II) b) Interacțiunea magnetică a centrilor metalici, prezentată schematic.

Pentru a corela semnul și magnitudinea constantei de cuplaj  $J$ , s-au comparat o serie de parametri: unghiul dintre ionii de cupru(II), și gruparea hidroxu,  $\alpha = \text{Cu-O-Cu}$ ,<sup>12,13</sup> unghiul diedru,  $\delta$ , dintre planele bazale de coordinare,<sup>14</sup> sau distanța dintre centrii magnetici Cu----Cu, existând și o serie de date teoretice.<sup>15</sup> În urma acestor date se poate spune că pentru unghiurile  $\alpha$  și  $\delta$  mici interacțiunea este preponderent feromagnetică, în timp ce pentru unghiuri mai mari de  $97^\circ$ , cuplajul este feromagnetic.

Pentru compusul nostru unghiul Cu-O-Cu este de  $104^\circ$ , fiind de așteptat un cuplaj puternic antiferomagnetic, în realitate cuplajul este scăzut de către unghiul diedru foarte mic  $84^\circ$  între planele bazale ale celor doi ioni de cupru(II). Slaba interacție magnetică poate fi explicată și prin natura orbitalilor magnetici implicați, schimbul magnetic având loc printr-un lob al orbitalului  $d_{x^2-y^2}$  (orbitalul magnetic) și orbitalul  $d_z^2$ .

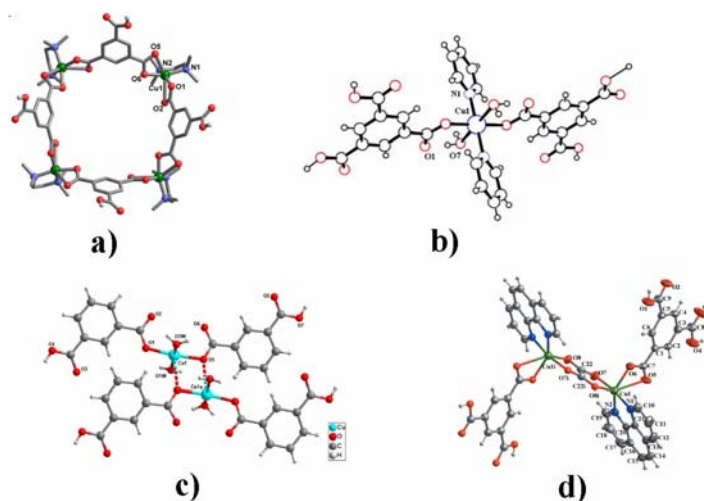
## II.2 Sisteme homometalice discrete și extinse de tipul [Cu-bază Schiff tridentată]-carboxilat

Liganzii carboxilat sunt intens utilizați în ingineria cristalină, obținându-se numeroase tipuri de arhitecturi moleculare 0D, 1D, 2D și 3D. S-au sintetizat și caracterizat structural un mare număr de structuri extinse de tipul „brick-wall”,<sup>16</sup> „honeycomb”,<sup>16</sup> lanț în zig-zag, straturi bidimensionale,<sup>17</sup> grile pătrate sau dreptunghiulare<sup>18,19</sup> figura II.19.



**Figura II.19** Principalele topologii structurale ale sistemelor multimetalice conținând liganzi carboxilat

Liganzii de tipul policarboxilat cu diferite orientări ale grupărilor carboxilat au fost utilizați pentru obținerea rețelelor de coordonare din doua motive. Pe de o parte, ei pot furniza o direcționalitate structurii prin interacțiunile coordinative ale grupărilor carboxilat versatile sau prin legăturile noncovalente (legături de hidrogen sau  $\pi$ - $\pi$  *stacking*). Pe de altă parte, acești liganzi, pot media superschimburi transmițând interacția magnetică între centrii paramagnetici datorită diversității modurilor de coordonare ale grupărilor carboxilat.



**Figura II.20** Sisteme discrete obținute folosind liganzi policarboxilat

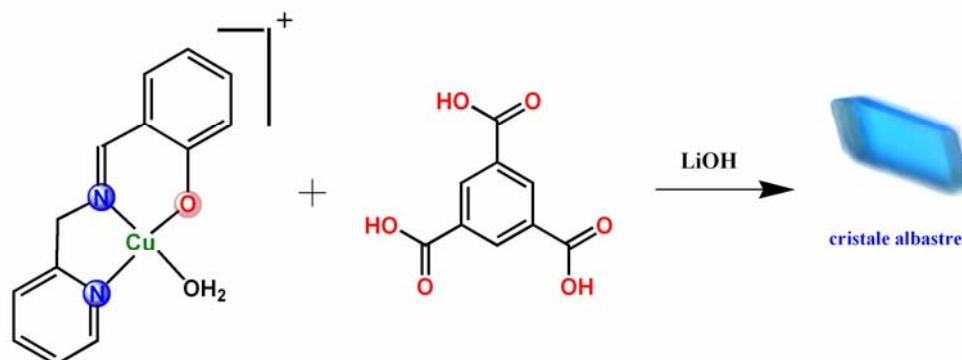
În funcție de gradul de deprotonare, sau natura celorlalți co-liganzi se pot obține și sisteme discrete, mononucleari,<sup>20</sup> dinucleari,<sup>21,22</sup> tetranucleari<sup>23</sup> cu diverse aplicații în chimia supramoleculară (figura II.20).

Deși interacțiile magnetice mediate de punțile carboxilat sunt în general slabe, magnitudinea și natura cuplajului pot fi influențate de o serie de factori cum ar fi separarea centrilor metalici, modurile de coordinare, gradul de coplanaritate dintre planul bazal al coordinării și ligand, și unghiurile diedre dintre planul ligandului carboxilat și cel al inelului aromatic.



## II.2.1 Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Cu}_2(\text{salampy})_2(\text{H}_2\text{trim})_2]$

Complexul  $[\text{Cu}_2(\text{salampy})_2(\text{H}_2\text{trim})_2]$  **4** ( $\text{H}_2\text{trim}^-$  = monoanionul acidului trimesic) se obține în urma reacției dintre compusul mononuclear **1** și acidul trimesic. O caracteristică foarte importantă a acestei reacții o reprezintă gradul de deprotonare, cât și agentul de deprotonare al acidului tricarboxilat (schema II.5). Monocristale albastre au rezultat numai folosind LiOH ca agent de deprotonare, în raport de 1:1, schimbând acest raport se obțin pulberi amorfe.



Schema II.5 Schema de obținere a compusului **4**

Complexul **4** cristalizează în sistemul cristalin *ortorombic*, grupul spațial noncentrosimetric *Pca21*. Principalele distanțe și unghiuri sunt prezentate în tabelul II.9. Ioni de cupru(II) sunt conectați prin două punți carboxilat monoatomice, provenite de la două molecule de acid trimesic monodeprotonat. Punțile carboxilat monoatomice sunt noncentrosimetrice,  $\text{Cu1} - \text{O2} = 1.977(2)$ ;  $\text{Cu2} - \text{O2} = 2.709(2)$ ;  $\text{Cu2} - \text{O9} = 1.984(2)$ ;  $\text{Cu1} - \text{O9} = 2.720(2)$  Å. Cel de-al doilea atom de oxigen al grupării carboxilat (oxigenul “*dangling*”),<sup>24</sup> este semicoordinat la unul din cei doi atomi de cupru(II) [ $\text{Cu1} - \text{O3} = 2.585(2)$ ;  $\text{Cu2} - \text{O10} = 2.540(2)$  Å], (figura II.21).

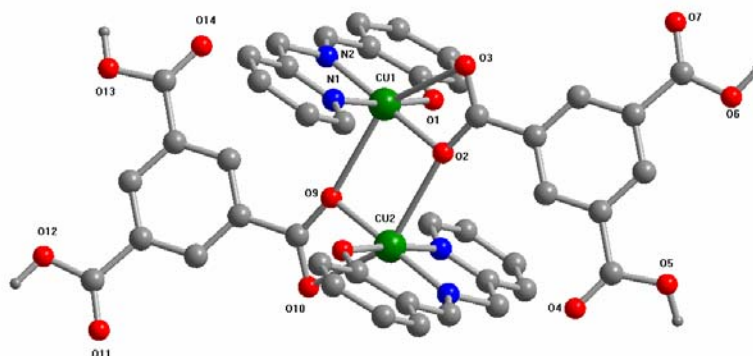


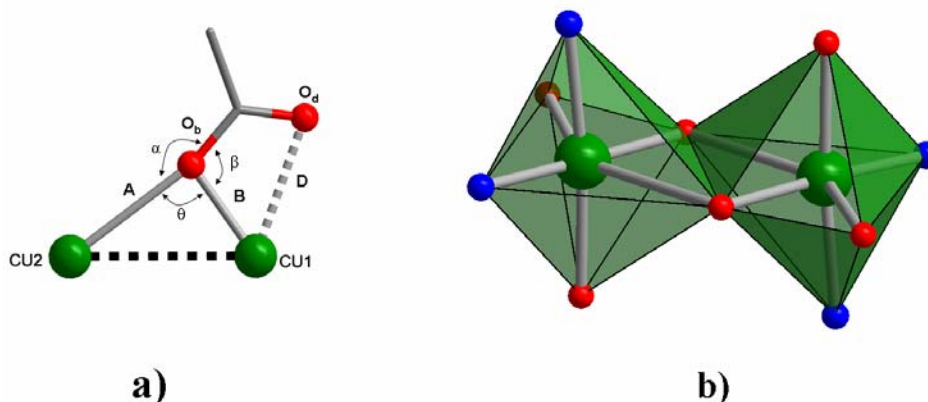
Figura II.21 Structura unității dinucleare a compusului **4**

Modul de coordinare al grupării carboxilat este monodentat în punte – chelatic. Unghiurile de chelare ale celor două grupări carboxilat sunt  $O2 - C14 - O3 = 122.8(2)$  și  $O10 - C36 - O9 = 123.7(2)^\circ$  în timp ce unghiurile de legătură sunt  $O2 - Cu1 - O3 = 56.27(8)$  și  $O9 - Cu2 - O10 = 57.22(8)^\circ$ .

**Tabelul II.9** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 4

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu(1)–N(2)	1.931(2)	N(2)–Cu(1)–O(1)	92.58(8)
Cu(1)–O(1)	1.9413(19)	N(2)–Cu(1)–O(2)	179.18(9)
Cu(1)–O(2)	1.976(2)	O(1)–Cu(1)–O(2)	88.15(8)
Cu(1)–N(1)	1.988(2)	N(2)–Cu(1)–N(1)	83.20(9)
Cu(2)–N(4)	1.926(2)	O(1)–Cu(1)–N(1)	174.05(8)
Cu(2)–O(8)	1.9396(19)	O(2)–Cu(1)–N(1)	96.04(9)
Cu(2)–O(9)	1.985(2)	N(4)–Cu(2)–O(8)	93.05(8)
Cu(2)–N(3)	1.989(2)	N(4)–Cu(2)–O(9)	177.70(9)
		O(8)–Cu(2)–O(9)	89.04(8)
		N(4)–Cu(2)–N(3)	82.93(9)
		O(8)–Cu(2)–N(3)	174.94(8)
		O(9)–Cu(2)–N(3)	94.93(9)
		N(2)–Cu(1)–O(1)	92.58(8)

Modul de coordinare în punte monodentat al grupării carboxilat poate fi considerat ca un intermediar între alte moduri de coordinare al anionului carboxilat. Această modificare a modului de coordinare de la monodentat către alte moduri a fost analizată de către Lippard.<sup>24</sup> Parametrii geometrici care descriu coordonarea monoatomică în punte a grupării carboxilat sunt prezentați în figura II.22a. În funcție de gradul de interacțiune al atomului de oxigen *dangling* cu centrul metalic din punte, complecșii polinucleari cu punți carboxilat sunt împărțiți în trei clase.<sup>24</sup>

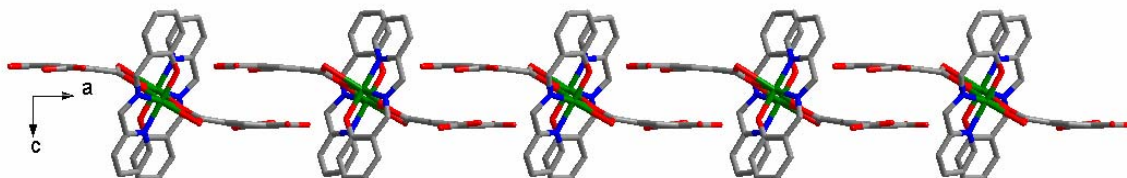


**Figura II.22** a) Parametrii geometrici care descriu modul de coordinare al grupării carboxilat în compusul 4  $Cu \cdots Cu = 3.347 \text{ \AA}$   $D = 2.582 \text{ \AA}$ ,  $A = 2.71 \text{ \AA}$ ,  $B = 1.976 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 167.08^\circ$ ;  $\beta = 102.98^\circ$ ;  $\theta = 89.74^\circ$ ;  $\tau(\alpha - \beta) = 64.1^\circ$  b) Poliedrele de coordinare ale celor doi ioni de cupru(II)

Urmărind valorile acestor parametri, compusul 4 aparține clasei III (interacție puternică): valoare mică pentru  $D$ ,  $D \leq A$ , unghi de înclinație mare ( $\tau = 64.1^\circ$ ). Fiecare ion de cupru(II) este hexacoordinat, prezentând o geometrie de octaedru puternic distorsionat (figura

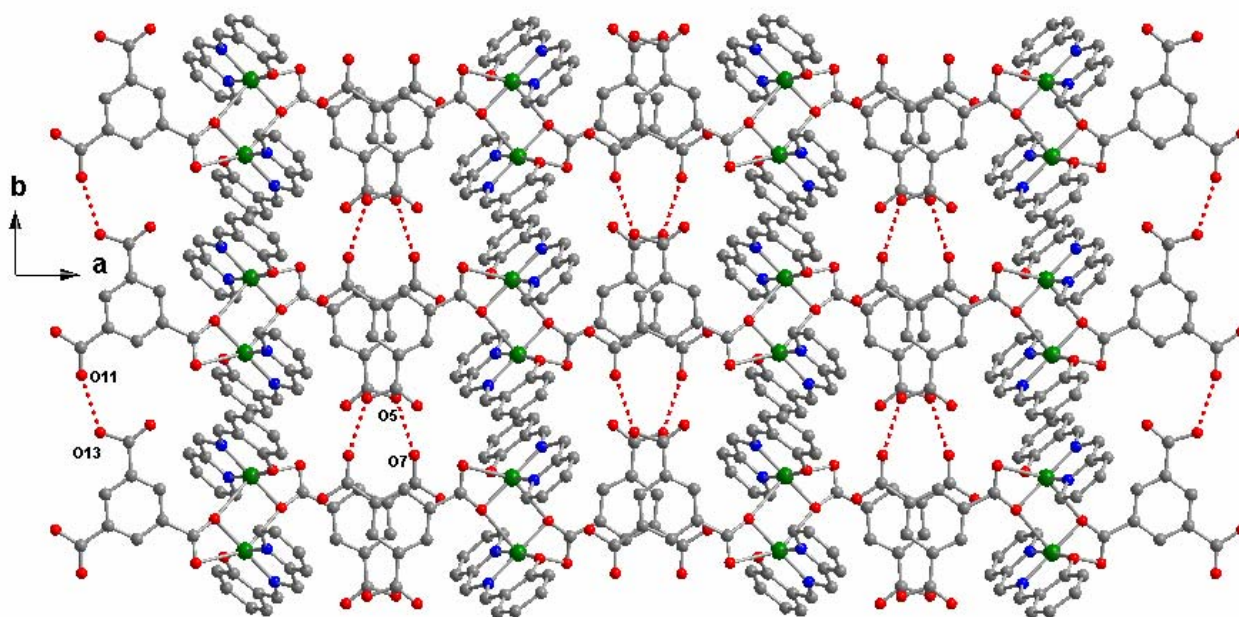
II.22b). Planul ecuatorial este format din baza Schiff tridentată și atomul de oxigen în punte (*bridging* Ob), al unei grupări carboxilat.

La nivel supramolecular unitățile dinucleare interacționează prin legături non-covalente  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, formate între nucleele aromatice ale anionilor trimesat (3.60 – 3.79 Å), rezultând lanțuri supramoleculare de-a lungul axei cristalografice a (figura II. 23.).



**Figura II.23** Interacțiuni  $\pi$ - $\pi$  *stacking* stabilite între dimerii compusului 4

Aceste lanțuri sunt mai departe conectate prin legături de hidrogen stabilite între grupările OH ai unei grupări carboxilat libere și atomul de oxigen al altei grupări carboxilat adiacente ( $O5 \cdots O7^i = 2.649 \text{ \AA}$ .  $i = x, 1+y; z$ ). Combinarea acestor două tipuri de interacții non-covalente conduce la formarea de straturi supramoleculare în planul cristalografic *ab* (figura II.24).

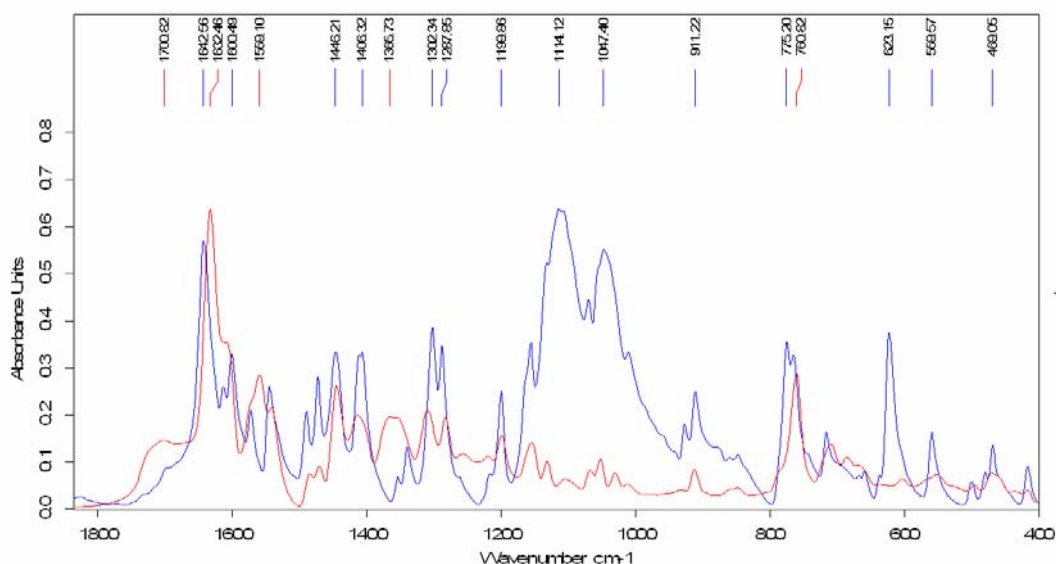


**Figura II.24** Straturi supramoleculare în compusul 4 evidențiindu-se legăturile de hidrogen

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului 4 ( $[Cu_2(\text{salampy})_2(\text{H}_2\text{trim})_2]$  ----) este reprezentat în figura II.25, prin suprapunere cu precursorul ( $[Cu(\text{salampy})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$  ----) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ .

În urma suprapunerii celor două spectre se poate observa într-o primă fază absența benzilor caracteristice anionului perclorat, din jurul  $1100\text{ cm}^{-1}$  și apariția celor caracteristice grupării carboxilat din acidul trimesic, în jurul valorii  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCOO}}$ ) și  $1366\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCOO}}$ ).

De asemenea se poate observa prezența unei grupări carboxilat nedeprotonate ( $\nu_{\text{C=O}}$ - $1702\text{ cm}^{-1}$  respectiv  $\nu_{\text{OH}}$ - $3434\text{ cm}^{-1}$ ). Prezența bazei Schiff este pusă în evidență de benzile de la  $1632\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $2950\text{ cm}^{-1}$  (C-H alifatic),  $1287\text{ cm}^{-1}$  (fenoxo) și  $1446\text{ cm}^{-1}$  (vibrației de deformare a nucleului aromatic).



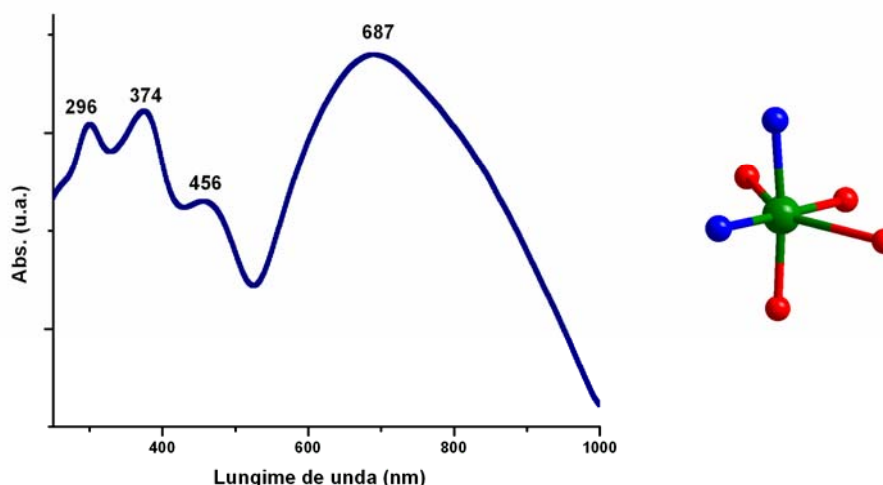
**Figura II.25.** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului **4** și al precursorului utilizat (compusul **1**)

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **4** este prezentat în figura II.26. După cum se poate observa, spectrul prezintă trei benzi în regiunea ultraviolet, prima de la valoarea de 296 nm, se poate datora unor tranziții proprii ale liganzilor, fie bazei Schiff tridentate, fie anionului trimesat.

Banda de la valoarea de 374 nm, care se regăsește și în precursorul [Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)], se datorează unui transfer de sarcină de la sistemul tridentat de tipul bază Schiff la centrul metalic.

Spre deosebire de spectrul UV-Vis al precursorului, în cazul compusului **4**, mai apare o bandă ușor pronunțată la valoarea de 456 nm, aceasta putându-se atribui unui transfer de sarcină de la ligandul tricarboxilat la ionul de cupru(II).

Tranzițiile *d-d* ale ionului de cupru(II), aflat într-o înconjurare de octaedru puternic distorsionat sunt reprezentate prin banda largă, ușor asimetrică, care prezintă un maxim în jurul valorii de 687 nm.

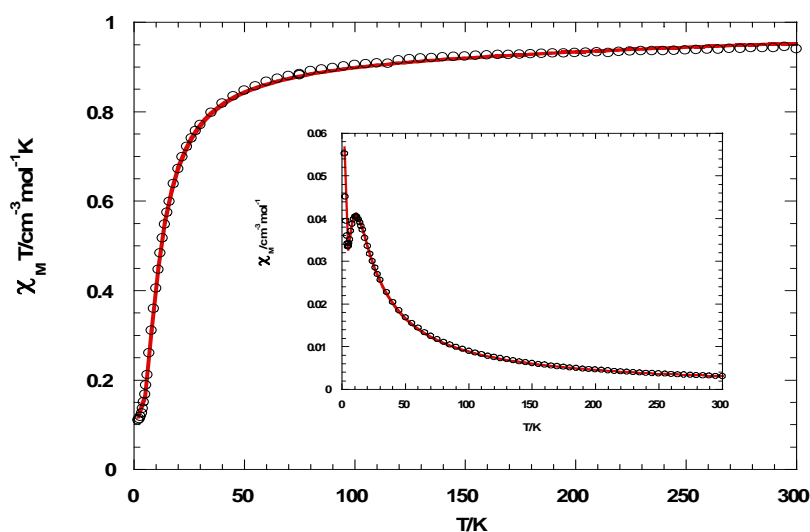


**Figura II.26.** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului 4

Susceptibilitatea magnetică a complexului 4 a fost investigată în domeniul de temperatură 300-3K. Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  este prezentată în figura II.27

La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi_M T$  este egală cu  $0.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valoarea apropiată de cea teoretică pentru doi spini(1/2) necuplați. Această valoare rămâne constantă până la 100 K, apoi scade încet la temperaturi joase, atingând valoarea de  $0.11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Pe curba susceptibilității față de temperatură se poate observa un maxim la valoare ade 9 K.

Toate aceste date sunt caracteristice unui cuplaj antiferomagnetic între cei doi ioni de cupru(II). Creșterea susceptibilității la temperaturi foarte joase este datorată prezenței unei impurități paramagnetice (posibil specii mononucleare de cupru(II)).



**Figura II.27** Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul 4 (în interior dependența față de temperatură a  $\chi_M$ )

Pentru a estima magnitudinea cuplajului antiferomagnetic, rezultatele experimentale au fost fitate după ecuația Bleaney-Bowers pentru doi ioni de cupru(II), folosind Hamiltonianul de spin  $\mathbf{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ . Ecuația susceptibilității pentru un astfel de dimer este următoarea:

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\beta^2}{k} \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)}$$

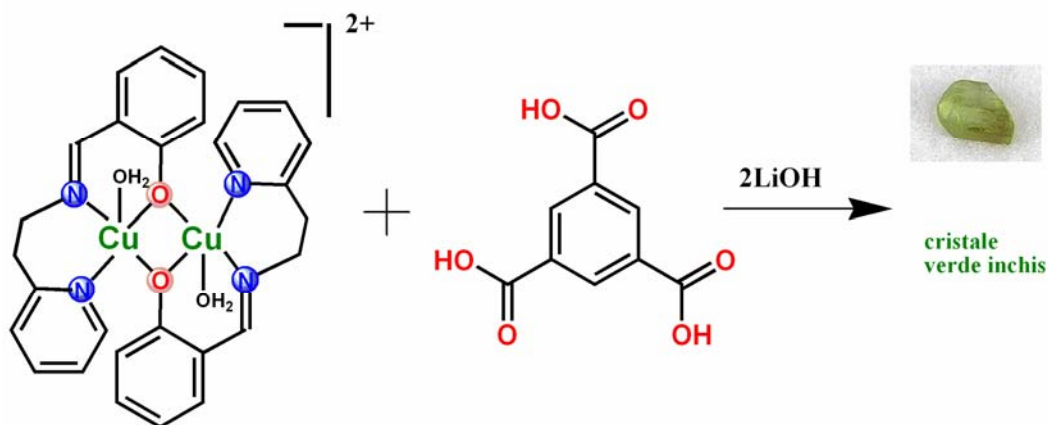
În urma fitării datelor magnetice au rezultat următorii parametri:  $J = -14.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.12$ ,  $\rho = 0.034$  (procentul de impuritate paramagnetică). Această valoare a parametrului de schimb prin puntea carboxilat bis(monoatomică) este mai mică decât cea din bine cunoscuții complecși de tipul *roată de moară*, care prezintă punți carboxilat bis(*syn-syn*).<sup>25</sup>



## II.2.2 Sinteza și caracterizarea compusului

### $^1_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{Htrim})] \mathbf{5}$

Compusul **5** a fost obținut folosind tot acidul trimesic drept co-ligand (schema II.6), dar modificând gradul de deprotonare al tricarboxilatului, folosind doi moli de hidroxid de litiu, la un mol de acid trimesic, dar și schimbând precursorul, utilizând derivatul de la amino-etilpiridină,  $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ .<sup>26</sup>



Schema II.6 Schema de obținere a compusului **5**

Complexul **5** cristalizează în sistemul cristalin *monoclinic*, grupul spațial centrosimetric  $P21/n$ , principalele distanțe și unghiuri sunt prezentate în tabelul II.10. Structura complexului este de tip polimer, un lanț monodimensional, în care unitățile dinucleare sunt conectate prin punți 1,3 - trimesat (figura II.28).

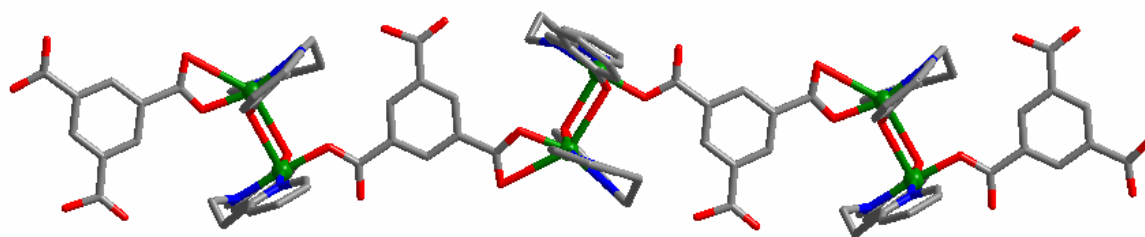


Figura II.28 Structura de tip lanț a compusului **5**

Nodurile acestui lanț sunt unități binucleare formate din ioni de cupru(II) aflate în două stereochemii diferite: octaedrică și pentacoordinată (figura II.29). Atomul de Cu1 prezintă o geometrie de piramidă pătrată, planul bazal fiind ocupat de baza Schiff (NNO) și de un atom de oxigen al unei grupări carboxilat.

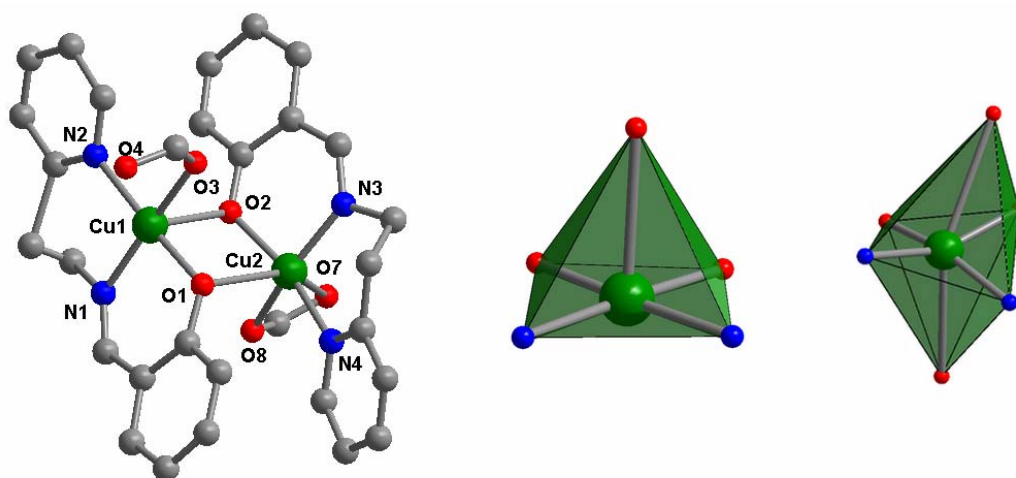
Poziția apicală este ocupată de un atom de oxigen al unei grupări fenoxo (O2) în punte, situându-se la o distanță de aproximativ 2.52 Å. În planul bazal lungimile legăturilor

variază între 1.904(5) Å și 2.071(5) Å. Distanța între ionii de cupru(II) intra-nod este de 3.3 Å, iar distanța inter-nod, de-a lungul punții trimesat este aproximativ 10.5 Å.

**Tabelul II.10** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **5**

Lungimi de legătură (Å)		Unghiuri de legătură(°)	
Cu1-N1	1.953(5)	O1-Cu1-N1	90.6(2)
Cu1-O3	1.961(4)	O1-Cu1-O3	84.54(19)
Cu1-N2	2.071(5)	N1-Cu1-O3	172.8(2)
Cu2-O2	1.916(5)	O1-Cu1-N2	176.1(2)
Cu2-O8	1.942(4)	N1-Cu1-N2	93.2(3)
Cu2-N3	1.950(5)	O3-Cu1-N2	91.6(2)
Cu2-N4	2.031(6)	O2-Cu2-O8	85.4(2)
Cu1-O1	1.904(5)	O2-Cu2-N3	92.4(2)
		O8-Cu2-N3	159.4(2)
		O2-Cu2-N4	164.4(2)
		O8-Cu2-N4	92.5(2)
		N3-Cu2-N4	94.8(3)

Atomul Cu2 prezintă o stereochemie de octaedru puternic distorsionat. Planul ecuatorial fiind format din trei atomi ai bazei Schiff tridentate (Cu2 – N3 = 1.950(5) Å, Cu2 – N4 = 2.031(6) Å, Cu2 – O2 = 1.916(5) Å) și un atom de oxigen al funcțiunii COO<sup>-</sup> (Cu2 – O8 = 1.942(4) Å). Pozițiile axiale fiind formate din atomul de oxigen fenoxo în punte, și celălalt atom de oxigen al grupării carboxilat în punte, distanțele acestor atomi față de centrul metalic fiind de semi-coordinare (2.73 Å, respectiv 2.8 Å).



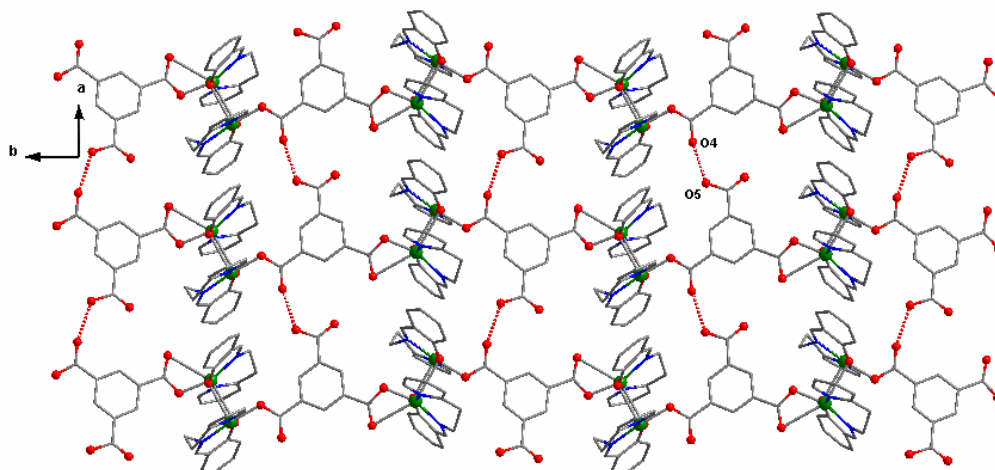
**Figura II.29** Unitatea dinucleară și poliedrele de coordonare ale ionilor de cupru(II) în compusul **5**

Interesant este și modul de coordonare al acidului trimesic, acesta prezintă o grupare carboxilat coordonată bidentat chelatic, o grupare coordonată monodentat, iar cea de-a treia grupare rămâne nedeprotonată, fiind implicată în legături de hidrogen .

Grupările fenoxo în punte(O1, O3), sunt modificate față de precursor, în cazul precursorului, aceste grupări se situează în planul bazal al ionilor de cupru(II), în planul *xy*, iar în complexul **5**, puntea fenoxo se realizează în modul apical-axial, această distorsiune a

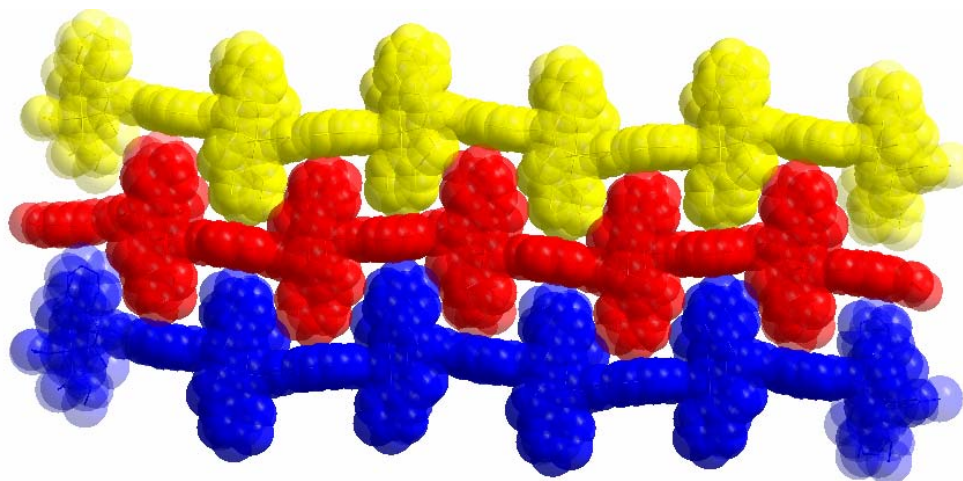


structurii dimerului inițial fiind datorată implicării în sfera de coordinare a ionului de cupru(II) a atomilor de oxigen proveniți de la co-ligandul tricarboxilat.



**Figura II.30** Rețeaua bidimensională realizată prin intermediul legăturilor de hidrogen

Lanțuri sunt mai departe conectate prin legături de hidrogen stabilite între grupările OH ai unei grupări carboxilat libere și atomul de oxigen al altei grupări carboxilat adiacente ( $O5 \cdots O4^i = 2.649 \text{ \AA}$ ,  $i = 1+x, y; z$ ), figura II.30, rezultând straturi supramoleculare în planul *ab*. Combinarea acestor legături de hidrogen cu interacții hidrofoabe slabe conduce la formarea unei topologii supramoleculare de tip *fermoar* (figura II.31).

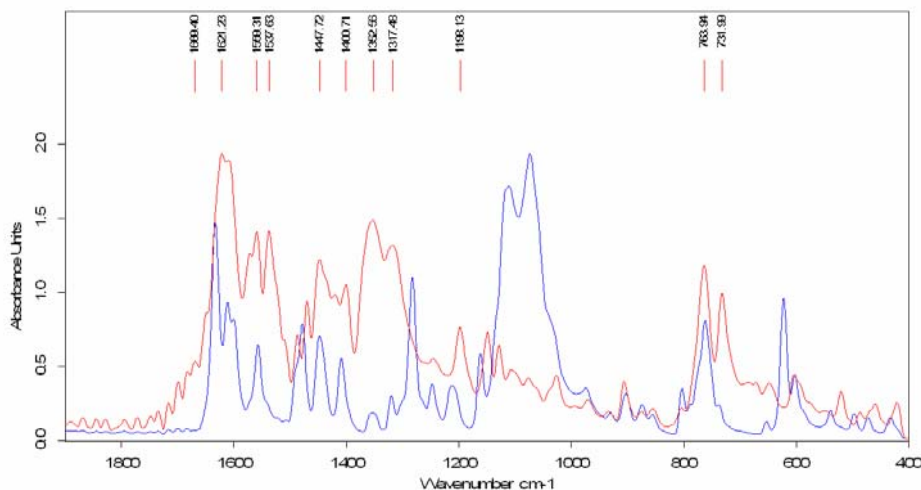


**Figura II.31** Împachetarea de tip *fermoar* a compusului 5

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului 5 ( $^1_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{Htrim})] \text{ ---}$ ) este reprezentat în figura II.32, prin suprapunere cu precursorul ( $[\text{Cu}_2(\text{salepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \text{ ----}$ ) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Analizând spectrul se observa prezența benzilor caracteristice grupării carboxilat la  $1559 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{aCOO}}$ ) și  $1352 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCOO}}$ ). De asemenea se poate observa prezența unei grupări carboxilat nedeprotonate ( $\nu_{\text{C=O}}\text{-}1699 \text{ cm}^{-1}$  respectiv  $\nu_{\text{OH}}$

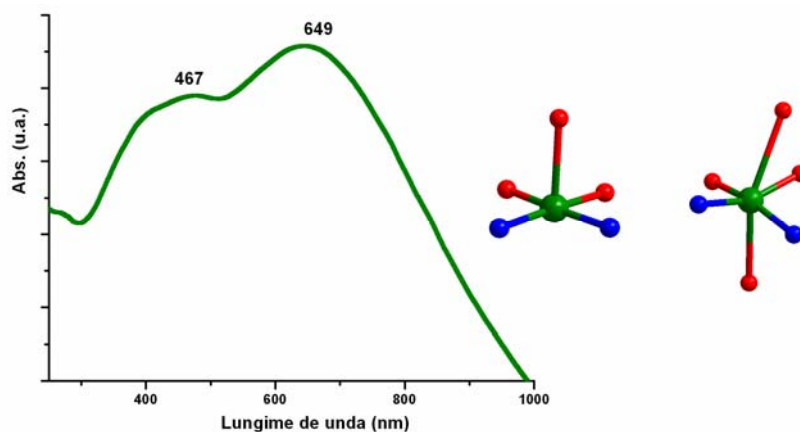
3434  $\text{cm}^{-1}$ ). Benzile de la 763 și 731  $\text{cm}^{-1}$  se pot atribui vibrațiilor de deformare în afara planului a grupării C-H (aromatic).

Prezența bazei Schiff este pusă în evidență de benzile de la 1621  $\text{cm}^{-1}$  (C=N), 2924  $\text{cm}^{-1}$  (C-H alifatic), 1239  $\text{cm}^{-1}$  (fenoxo) și 1447  $\text{cm}^{-1}$  (vibrației de deformare a nucleului aromatic).



**Figura II.32.** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului **5** și al precursorului utilizat

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **5** este prezentat în figura II.33. O primă analiză a spectrului UV-Vis poate releva prezența a două categorii de benzi. O primă bandă largă, cu un maxim situat în jurul valorii de 467 nm, poate fi datorată suprapunerii benzilor de transfer de sarcină de la cei doi liganzi la ionul metalic.

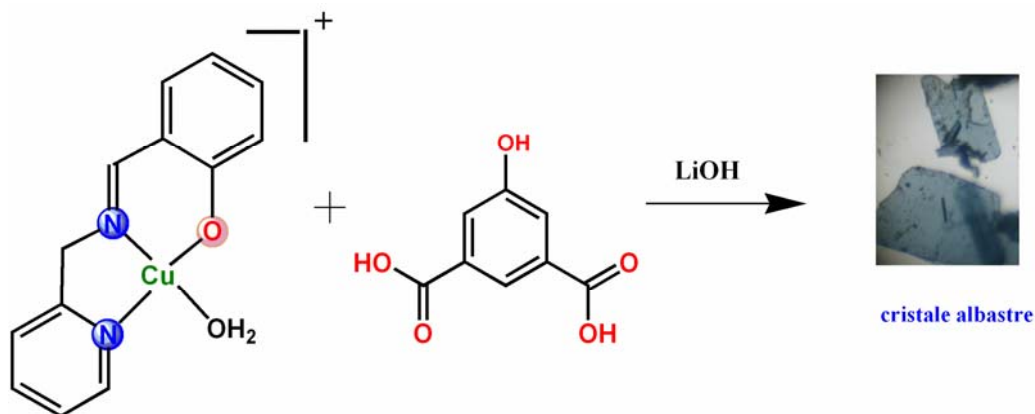


**Figura II.33.** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **5**

Cea de-a doua bandă largă ușor asimetrică, prezintă un maxim situat la 649 nm, și se poate atribui tranzițiilor *d-d* ale ionului de cupru(II), aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată și octaedru puternic distorsionat.

## II.2.3 Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Cu}_2(\text{salampy})_2(\text{Hhiza})]$ **6**

Complexul  $[\text{Cu}_2(\text{salampy})_2(\text{Hhiza})]$  **6** ( $\text{Hiza}^{2-}$  = dianionul acidului hidroxi-izoftalic) se obține în urma reacției dintre compusul mononuclear **1** și acidul hidroxi-izoftalic. O caracteristică foarte importantă a acestei reacții o reprezintă gradul de deprotonare, cât și agentul de deprotonare al acidului (schema II.7). Monocristale albastre deschis au rezultat numai folosind LiOH ca agent de deprotonare, în raport de 1:1, schimbând acest raport se obțin pulberi amorse.



Schema II.7 Schema de obținere a compusului **6**

Complexul **6** cristalizează în sistemul cristalin *monoclinic*, grupul spațial centrosimetric  $P21/c$ , principalele distanțe și unghiuri fiind prezentate în tabelul II.11. Compusul **6** este un complex dinuclear, în care doua unități mononucleare Cu-bază Schiff tridentată sunt unite printr-o grupare carboxilat bidentat în punte (figura II.34).

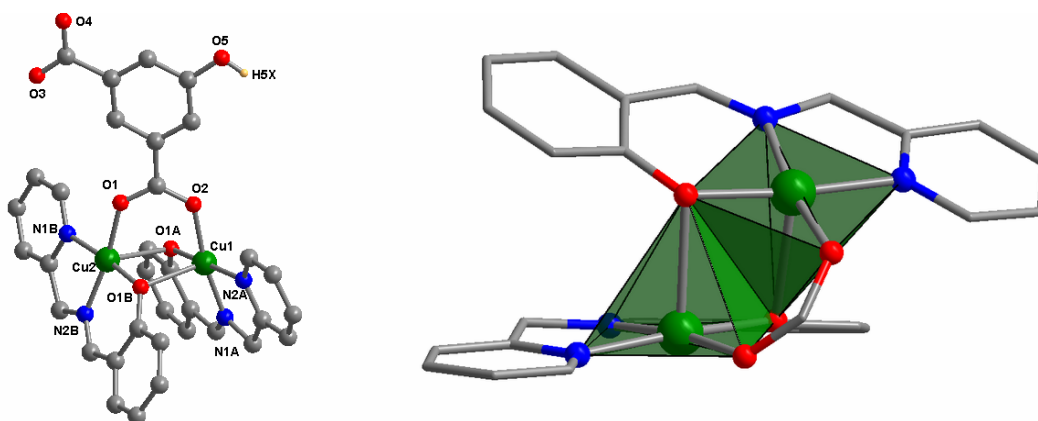


Figura II.34. Structura dinucleară și poliedrele de coordinare ale ionilor de cupru(II) în compusul **6**

Stereochimia celor doi ioni de cupru este de piramidă pătrată (gradul de distorsiune fiind foarte redus, 5% pentru Cu2 și 7% pentru Cu1),<sup>11</sup> atomii donori fiind aceeași, totuși cei doi atomi metalici sunt independenți cristalografic. Planul bazal al piramidei este ocupat de

cei trei atomi ai bazei Schiff tridentate și un atom de oxigen al grupării carboxilat în punte (Cu2 – O1 = 1.938(3) Å, Cu1 – O2 = 1.970(3) Å).

Pozițiile axiale ale poliedrelor de coordinație sunt ocupate atomii de oxigen fenoxo în punte (Cu2 – O1A = 2.407(4) Å, Cu1 – O1B = 2.408(4) Å). În planul bazal cele mai puternice legături sunt cele cu gruparea fenoxo (Cu2 – O1B = 1.905(4) Å, Cu1 – O1A = 1.906(4) Å), fiind de aceeași magnitudine cu cele din precursorul mononuclear. O diferență se poate observa în cazul legăturilor metal-azot piridinic, care ating aproximativ 2 Å, de la 1.97 Å în precursor.

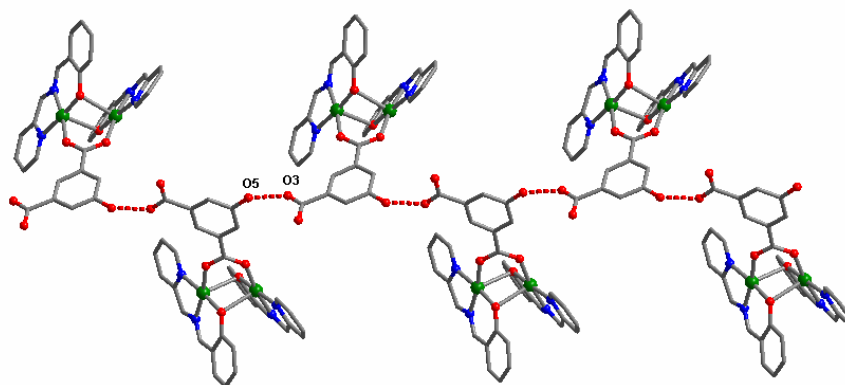
**Tabelul II.11** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 6

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu2-O1B	1.905(4)	O1B-Cu2-N2B	93.83(17)
Cu2-N2B	1.929(4)	O1B-Cu2-O1	90.24(15)
Cu2-O1	1.938(3)	N2B-Cu2-O1	171.51(18)
Cu2-N1B	2.005(5)	O1B-Cu2-N1B	174.58(18)
Cu2-O1A	2.407(4)	N2B-Cu2-N1B	83.0(2)
Cu2-Cu1	2.9910(8)	O1-Cu2-N1B	92.31(19)
Cu1-O1A	1.906(4)	O1B-Cu2-O1A	91.81(14)
Cu1-N1A	1.934(5)	N2B-Cu2-O1A	101.63(16)
Cu1-O2	1.970(3)	O1-Cu2-O1A	85.66(13)
Cu1-N2A	1.994(5)	N1B-Cu2-O1A	93.15(15)
Cu1-O1B	2.408(4)	O1A-Cu1-N1A	93.19(18)
		O1A-Cu1-O2	90.54(15)
		N1A-Cu1-O2	170.56(17)
		O1A-Cu1-N2A	174.87(18)
		N1A-Cu1-N2A	82.7(2)
		O2-Cu1-N2A	93.06(17)

Unghiul diedru format între planele bazale ale celor doi ioni de cupru este 24.5°, iar grupările carboxilat sunt decalate față de planul inelului fenilic al acidului, unghiul diedru format de planul grupării carboxilat coordonate și inelul benzenic este de 8.64°, cel format de gruparea carboxilat necoordinată de 3.4°.

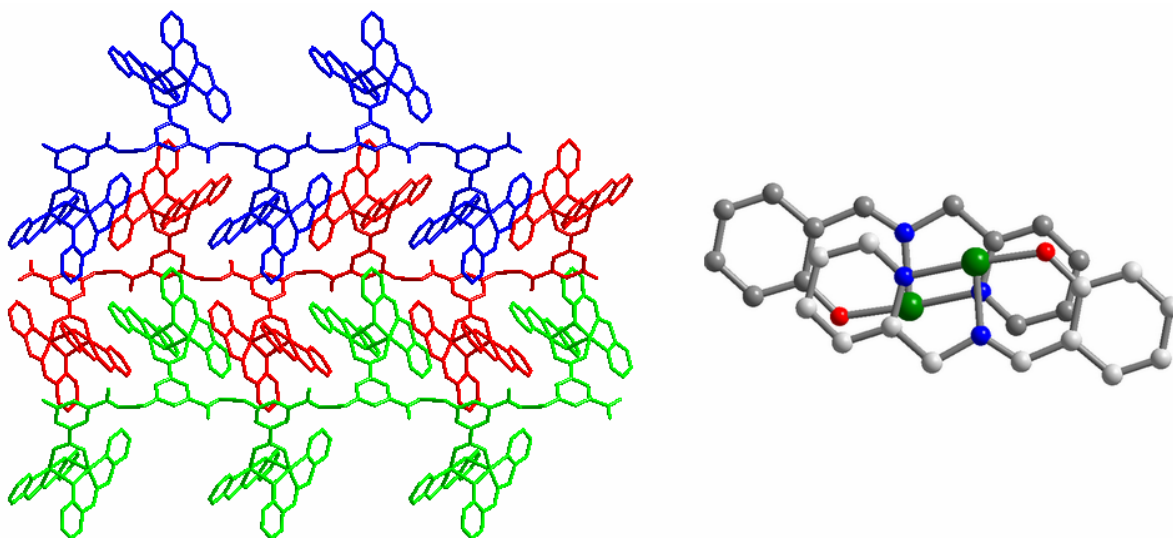
Complexul dinuclear este neutru, sarcina celor doi ioni de cupru(II), fiind compensată de prezența bazei Schiff, și de dianionul acidului hidroxi-izoftalic, în care gruparea hidroxi este protonată, iar cele doua grupări carboxilat sunt deprotonate, una coordonată, și una liberă.

Grupările carboxilat necoordinate dintr-un dimer realizează legături de hidrogen cu grupările hidroxi ai unei unități dinucleare adiacente ( $O5^i \cdots O3^{ii} = 2.71 \text{ \AA}$ .  $i = 1-x, 0.5+y; 1.5-z$ ,  $ii = 1-x, -y, 1-z$ ), formându-se structuri monodimensionale de tip lanț în zig-zag (figura II.35).



**Figura II.35.** Lanțuri supramoleculare rezultate prin legături de hidrogen stabilite între grupările hidroxo și carboxilat

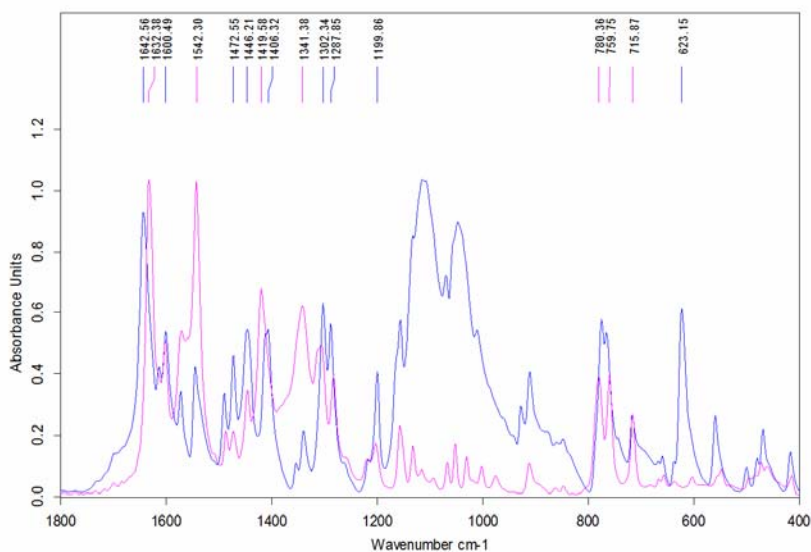
La nivel supramolecular, lanțurile interacționează prin intermediul legăturilor non-covalente aromactice, stabilite între inelul piridinic al unui dimer și inelul chelat care cuprinde atomul de azot al grupării imino și atomul de oxigen fenoxo al altui dimer, generând în final o structură bidimensională (figura II.36).



**Figura II.36.** Structura bidimensională a compusului **6** și interacțiuni  $\pi$ - $\pi$  stacking

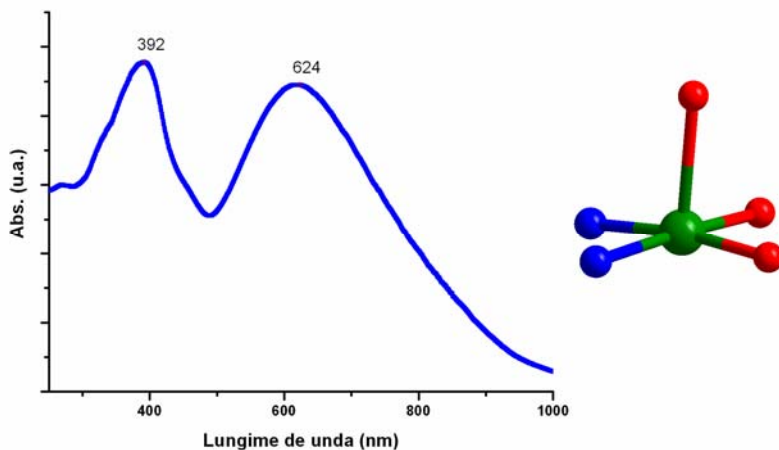
Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului **6** ( $[\text{Cu}_2(\text{salampy})_2(\text{Hhiza})]$ ----) este reprezentat în figura II.36, prin suprapunere cu precursorul ( $[\text{Cu}(\text{salampy})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$ ----) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . În urma suprapunerii celor două spectre se poate observa într-o primă fază absența benzilor caracteristice anionului perchlorat, din jurul  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $625\text{ cm}^{-1}$  precum și apariția celor caracteristice grupării carboxilat din acidul hidroxi-izoftalic, la valoarea  $1642\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCOO}}$ ) și  $1341\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCOO}}$ ), ceea ce demonstrează coordonarea unei grupări carboxilat. Prezența grupării hidroxi, a acidului hidroxi-izoftalic este pusă în evidență de benzile de la  $3432\text{ cm}^{-1}$  și  $1601\text{ cm}^{-1}$ .

Benzile caracteristice sistemului tridentat de tipul bază Schiff se situează la valorile  $1632\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $2922\text{ cm}^{-1}$  (C-H alifatic),  $1287\text{ cm}^{-1}$  (fenoxo) și  $1446\text{ cm}^{-1}$  (vibrației de deformare a nucleului aromatic).



**Figura II.36.** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului **6** și al precursorului utilizat

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **5** este prezentat în figura II.37. În cazul compusului  $[\text{Cu}_2(\text{salampy})_2(\text{Hhiza})]$ , analiza spectrului a relevat prezența a doua benzi de absorbție. Banda situată la energii mai mari, cu maxim la  $392\text{ nm}$ , se poate datora fie unei tranziții proprii ligandului, fie unui transfer de sarcină ligand-metal. De remarcat este faptul că această bandă s-a deplasat spre valori mai mari ale lungimii de undă, față de precursorul mononuclear, posibil datorită implicării în coordinare și a anionului acidului hidroxi-izoftalic. Cea de-a doua bandă este centrata la  $\sim 624\text{ nm}$ , prezintă un umăr situat la aproximativ  $592\text{ nm}$  și se poate datora unei suprapunerii a tranzițiilor  $d-d$  pentru un ion de cupru(II) aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată.

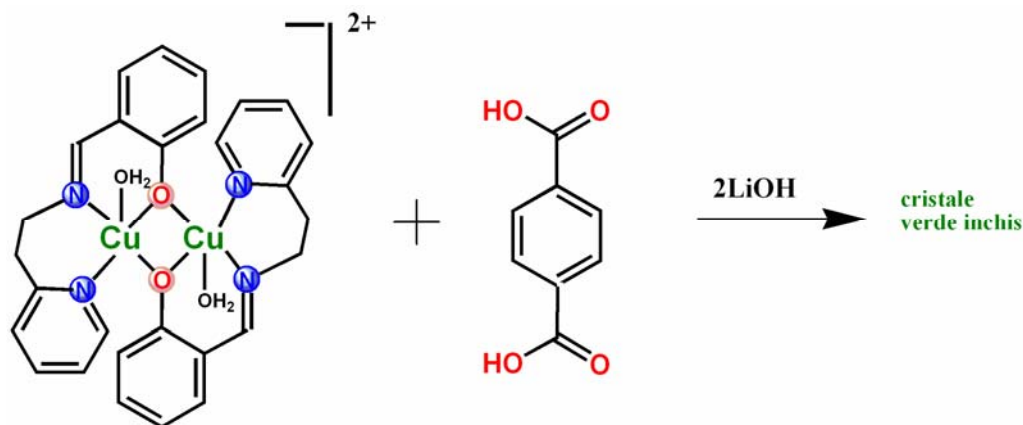


**Figura II.37.** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **6**



## II.2.4 Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{tfa})] \mathbf{7}$

Complexul  $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{tfa})] \mathbf{7}$  ( $\text{tfa}^{2-}$  = dianionul acidului tereftalic) se obține în urma reacției dintre precursorul dinuclear  $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2^{26}$  și acidul tereftalic. (schema II.8), important este și mediul de reacției, monocristale verzi rezultând numai folosind un amestec metanol:acetonitril 1:1.



Schema II.8 Schema de obținere a compusului **7**

Structura cristalină, cu numerotarea atomilor a complexului **7**, care cristalizează în grupul centrosimetric  $P21/c$ , este prezentată în figura II.38, iar principalele distanțe și unghiuri în tabelul II.12. Structura constă din unități centrosimetrice binucleare, în care doi ioni de cupru(II) sunt conectați prin punți tereftalat, prin intermediul atomilor de oxigen (O3) și (O3'). Geometria de coordinare a fiecărui ion de cupru este piramidă pătrată distorsionată ( $\tau = 19.5\%$ ),<sup>11</sup> implicând doi atomi de azot (N1, N2) și un atom de oxigen al ligandului salaepy, și doi atomi de oxigen al ligandului dicarboxilat, coordonat bidentat chelatic. Cea mai mare deviație din planul bazal este cea a atomului (O3), 0.2394 Å, în timp ce atomul de cupru, Cu1 se situează doar cu 0.0055 Å, în afara planului.

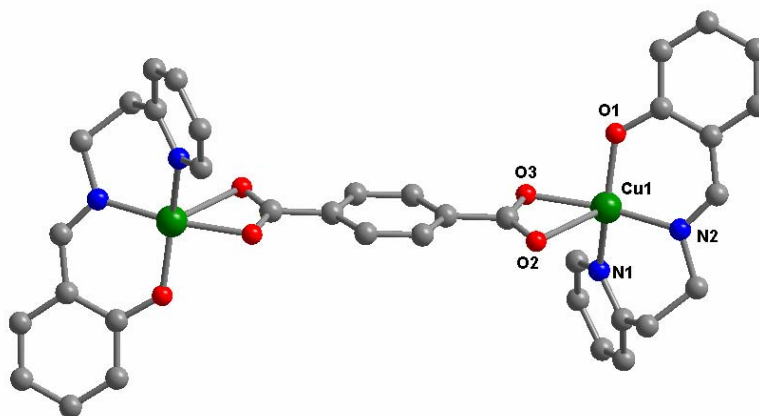


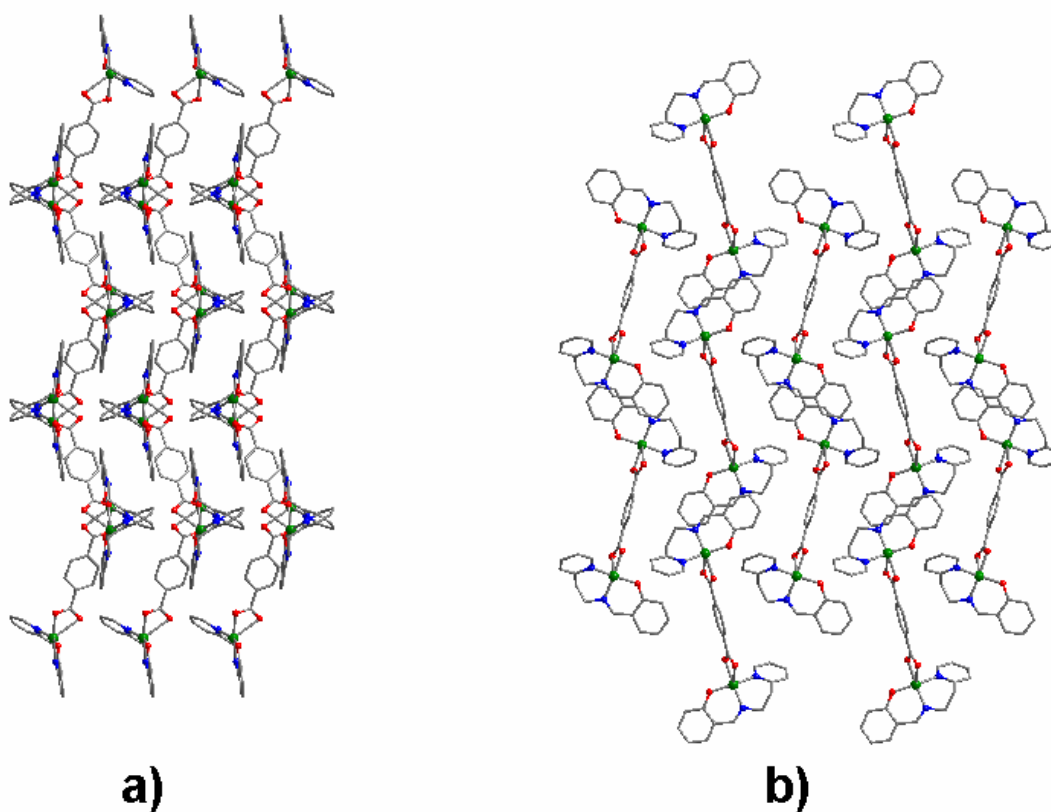
Figura II.38. Structura dinucleară a compusului **7**

Distanțele legăturilor Cu1 – O1 = 1.881(3) Å, Cu1 – O3 = 1.990(3) Å, Cu1 – N1 = 1.991(3) Å, Cu1 – N2 = 1.953(3) Å, sunt într-o bună concordanță cu cele prezentate în literatură.<sup>27</sup>

**Tabelul II.12** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 7

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu1-O1	1.881(3)	O1-Cu1-N2	94.59(13)
Cu1-N2	1.953(3)	O1-Cu1-O3	89.40(11)
Cu1-O3	1.990(3)	N2-Cu1-O3	166.82(14)
Cu1-N1	1.991(3)	O1-Cu1-N1	155.11(15)
		N2-Cu1-N1	92.64(14)
		O3-Cu1-N1	88.93(12)

Un alt lucru interesant este valoarea de 6.98° a unghiului diedru format între planul grupării carboxilat și planulu inelului benzenic al acidului tereftalic, caracteristic acestui modului bidentat chelatic. Unghiul diedru format de gruparea carboxilat coordnată și planul bazal al poliedrului de coordinare al ionului metalic este de 84.83°, iar distanța intra și intermoleculară Cu---Cu este de 10.88 Å, respectiv 7.24 Å.

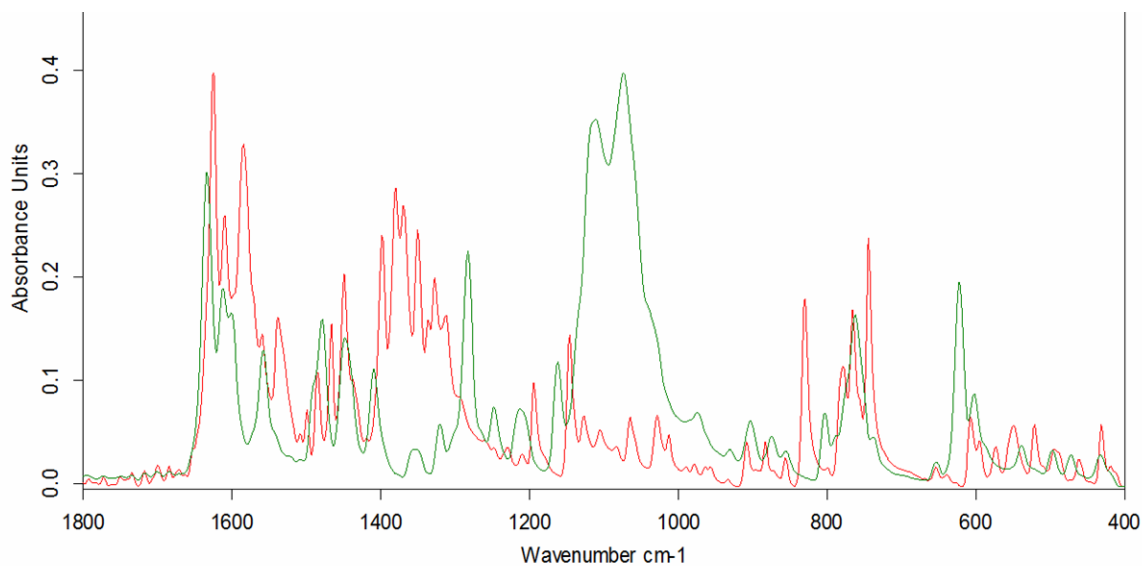


**Figura II.39.** Împachetarea a compusului 7 văzută: a) în planul cristalografic *ab* b) în planul cristalografic *bc*

Împachetarea a compusului 7 este prezentată în figura II.39. După cum se poate observa la nivel supramolecular nu există interacțiuni non-covalente foarte pronunțate între unitățile binucleare neutre, separarea acestor complecși fiind evidentă.



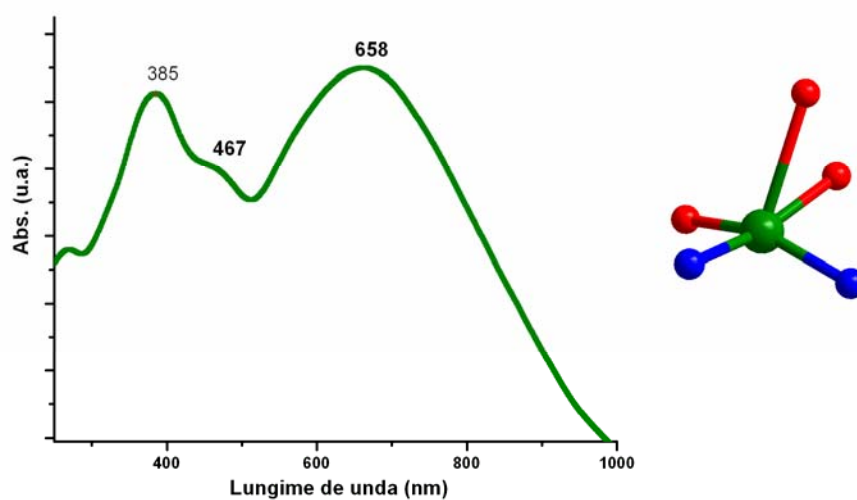
Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului **7** ( $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{tfa})]$  ----) este reprezentat în figura II.40, prin suprapunere cu precursorul ( $[\text{Cu}_2(\text{salepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  ----) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura II.40** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului **7** și al precursorului utilizat

În urma suprapunerii celor două spectre se poate observa absența benzilor caracteristice anionului perclorat, din jurul  $1100\text{ cm}^{-1}$  și apariția celor caracteristice grupării carboxilat din acidul tereftalic, la valoarea de  $1584\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCOO}}$ ) și  $1368\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCOO}}$ ).

Prezența bazei Schiff este pusă în evidență de benzile de la  $1624\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $2904\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$  alifatic),  $1326\text{ cm}^{-1}$  (fenoxo) și  $1448\text{ cm}^{-1}$  (vibrației de deformare a nucleului aromatic).



**Figura II 41.** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **7**

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **7** este prezentat în figura II.41. După cum se poate observa, spectrul prezintă benzi trei benzi în regiunea ultraviolet, prima de la valoarea de 298 nm, se poate datora unor tranziții proprii ale liganzilor, fie bazei Schiff tridentate, fie anionului tereftalat.

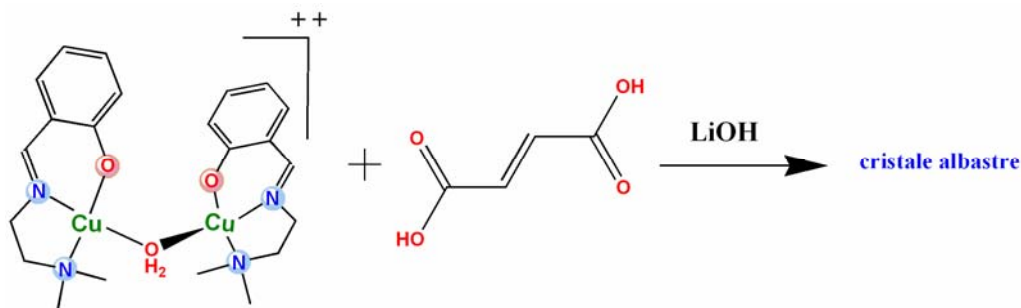
Banda de la valoarea de 385 nm, care se regăsește și în precursorul, se datorează unui transfer de sarcină de la baza Schiff la centrul metalic.

Spre deosebire de spectrul UV-Vis al precursorului,  $[\text{Cu}_2(\text{salepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  în cazul compusului **7**, mai apare o bandă ușor pronunțată la valoarea de 467 nm, aceasta putându-se atribui unui transfer de sarcină de la ligandul carboxilat la ionul de cupru(II).

Tranzițiile *d-d* ale ionului de cupru(II), aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată distorsionată sunt reprezentate prin banda largă, ușor asimetrică, care prezintă un maxim în jurul valorii de 658 nm

## II.2.5 Sinteza și caracterizarea compusului [Cu(saldmen)(Hfum)] **8**

Complexul [Cu(saldmen)(Hfum)] **8** (Hfum<sup>-</sup> = monoanionul acidului fumaric) se obține în urma reacției dintre compusul dinuclear **2** și acidul fumaric. Un factor important al sintezei este gradul de deprotonare al acidului fumaric, monocristale albastre obținându-se numai utilizând ca agent de deprotonare hidroxidul de litiu, în raport de 1 la 1 (schema II.9). Folosind alți agenți de deprotonare, chiar și în raport de 1:1, s-a obținut un compus dinuclear asemănător cu cel prezentat în literatură.<sup>28</sup>



Schema II.9 Schema de obținere a compusului **8**

Compusul [Cu(saldmen)(Hfum)] **8**, cristalizează în sistemul monoclinic grupul spațial *P21/c*, principalele distanțe și unghiuri sunt prezentate în tabelul II.13. Analiza prin difracție de raze X a relevat prezența unei unități mononucleare (figura II.42a), care conține ambii liganzi. Ionul de Cu(II) prezintă o stereochimie de piramidă pătrată de tip [4+1]. Atomii donori aflați în planul ecuatorial [NNO] sunt furnizați de către ligandul saldmen și un atom de oxigen al grupării carboxilat coordonate, în timp ce poziția axială este ocupată prin semicoordinare de celălalt atomul de oxigen al grupării carboxilat.

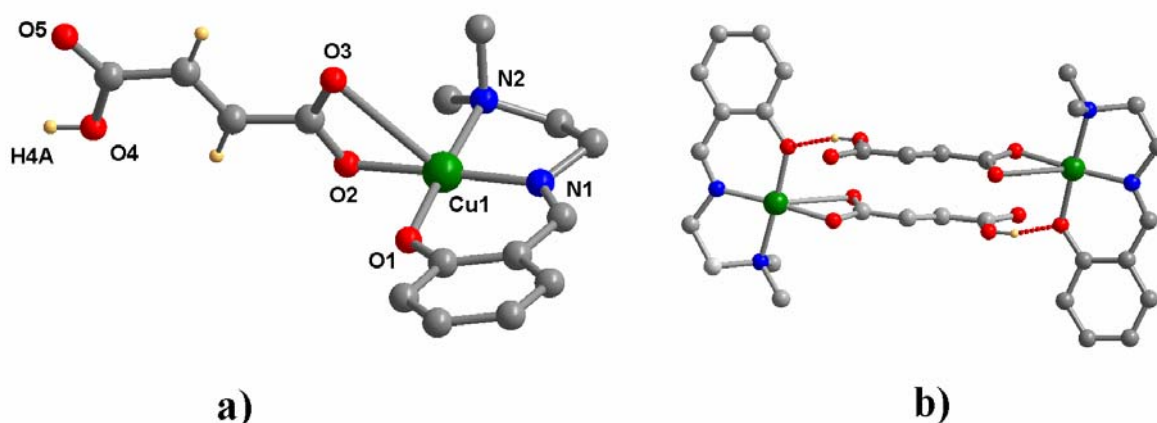


Figura II 42. a) Structura cristalină a compusului **8**, b) Unități dinucleare formate prin legături de hidrogen

Cea mai mare deviație din planul bazal este cea a atomului (O2), 0.0342 Å, în timp ce atomul de cupru, Cu1 se situează doar cu 0.0331 Å, în afara planului, aceste valori fiind mult

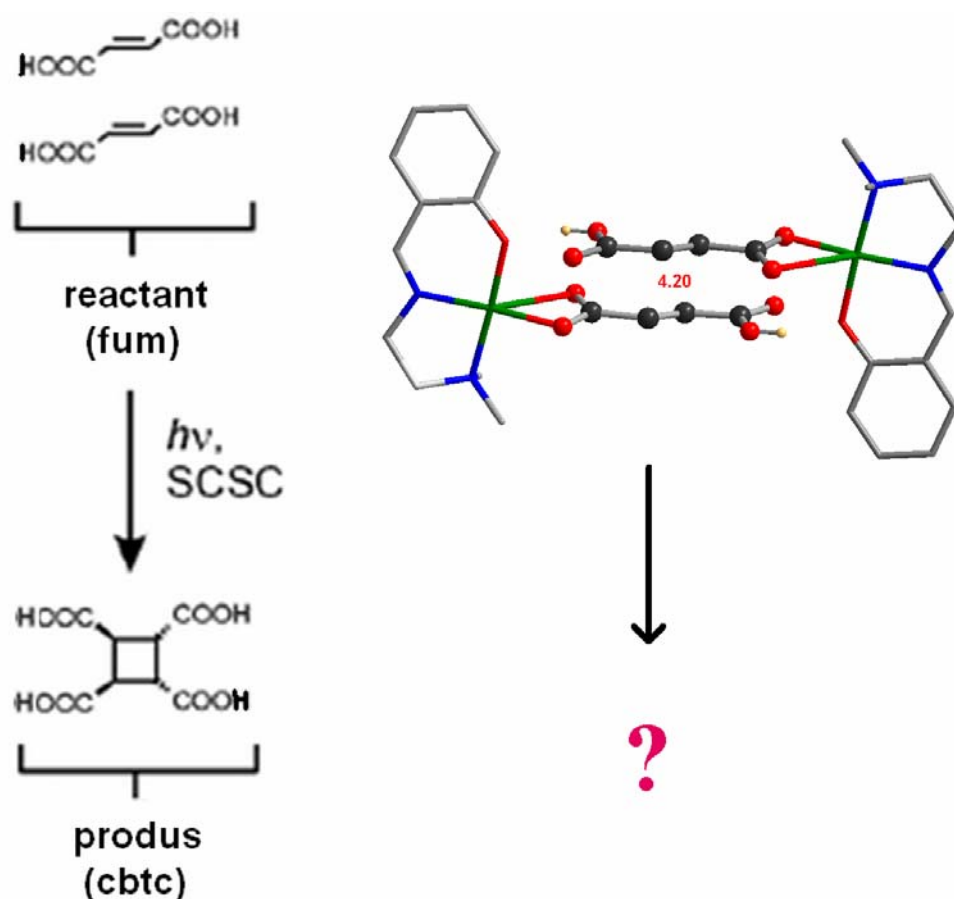
mai scăzute decât cele din compusul 7. Unghiul diedru format de gruparea carboxilat coordonată și planul bazal al poliedrului de coordinare al ionului metalic este de  $84.83^\circ$ .

**Tabloul II.13** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 8

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu1-O1	1.920(3)	O1-Cu1-N1	93.05(16)
Cu1-N2	2.036(4)	O1-Cu1-O2	88.76(14)
Cu1-O2	1.933(3)	N1-Cu1-O2	175.56(18)
Cu1-N1	1.923(4)	O1-Cu1-N2	177.21(16)
		N1-Cu1-N2	84.22(18)
		O2-Cu1-N2	94.00(16)

Modul de coordinare al anionului fumarat este asemănător cu cel din compusul cu acid tereftalic, bidentat chelatic, la fel ca și distanțele legăturilor din planul bazal al piramidei Cu1 – O2 = 1.933(3) Å, Cu1 – O1 = 1.920(3) Å, Cu1 – N1 = 1.923(4) Å, Cu1 – N2 = 2.036(4) Å

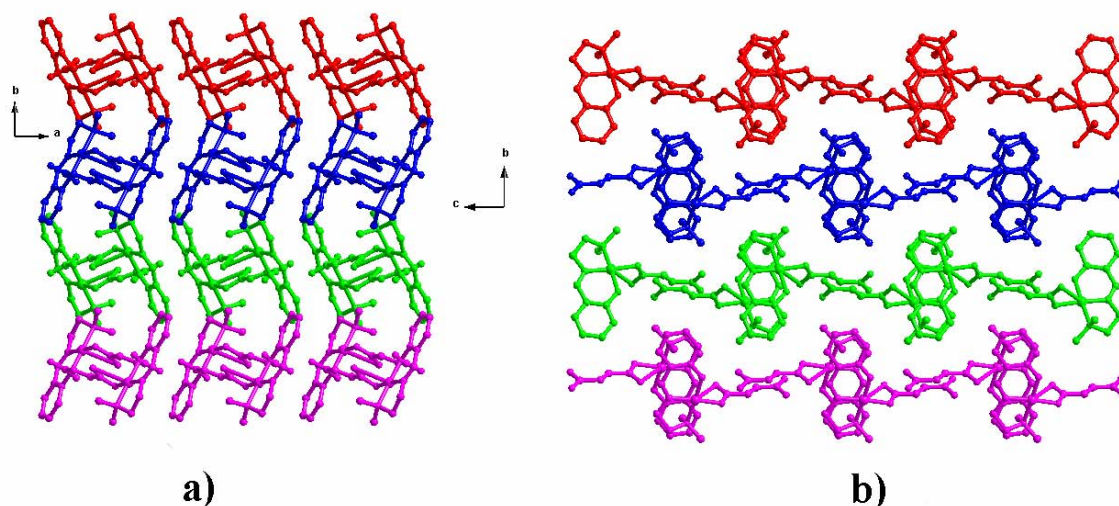
Gruparea carboxilat necoordinată a ligandului fumaric realizează legături de hidrogen cu atomul de oxigen al grupării fenoxo al unei unități adiacente rezultând agregate binucleare (figura II.42a),  $O4 \cdots O1^i = 2.649 \text{ Å}$ .  $i = -x, -y; -z$ .



**Figura II 43.** Schema de obținere a acidului ciclobutan-teracarboxilic printr-o reacție de fotodimerizare

În urma acestor interacții, legăturile C=C din acidul fumaric, ale celor două unități mononucleare adiacente, sunt paralele și se situează la o distanță de 4.2 Å, existând posibilitatea unei reacții SCSC (*single crystal to single crystal*), cu formarea acidului

ciclobutan-tetracarboxilic(cbtc),<sup>29</sup> figura II.43. Acest concept a fost introdus în 1971 de către Schmidt, și constă în fotociclizarea a două duble legături cu obținerea ciclobutanului. Recent, MacGillivray a folosit acest concept în chimia supramoleculară, obținând o serie de sisteme complexe, chiar și unor noi clase de compuși, așa numiții *laderani*.<sup>30</sup> Distanța Cu-Cu intra dimer este de 9.76 Å. La nivel supramolecular se observă apariția unor șiruri de unități dimerice, în planul cristalografic *ab* acest tip de împachetare se poate datora unor slabe interacții hidrofobe (figura II.44).



**Figura II 44.** Diagrama de împachetare a compusului **8** văzută de-a lungul axelor cristalografice a) *ab*  
b) *bc*

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului **8** ( $[\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{Hfum})]$  ----) este reprezentat în figura II.45, prin suprapunere cu precursorul ( $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ----) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

În urma suprapunerii celor două spectre se poate observa absența benzilor caracteristice anionului perclorat, din jurul  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $626\text{ cm}^{-1}$  și apariția celor caracteristice grupării carboxilat din acidul fumaric, în jurul valorii  $1638\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCOO}}$ ) și  $1370\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCOO}}$ ).

De asemenea se poate observa prezența unei grupări carboxilat nedeprotonate ( $\nu_{\text{C=O}}\text{-}1686\text{ cm}^{-1}$  respectiv  $\nu_{\text{OH}}\text{-}3431\text{ cm}^{-1}$ ). Prezența bazei Schiff este pusă în evidență de benzile de la  $1632\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $2936\text{ cm}^{-1}$  (C-H alifatic),  $1296\text{ cm}^{-1}$  (fenoxo) și  $1449\text{ cm}^{-1}$  (vibrației de deformare a nucleului aromatic).

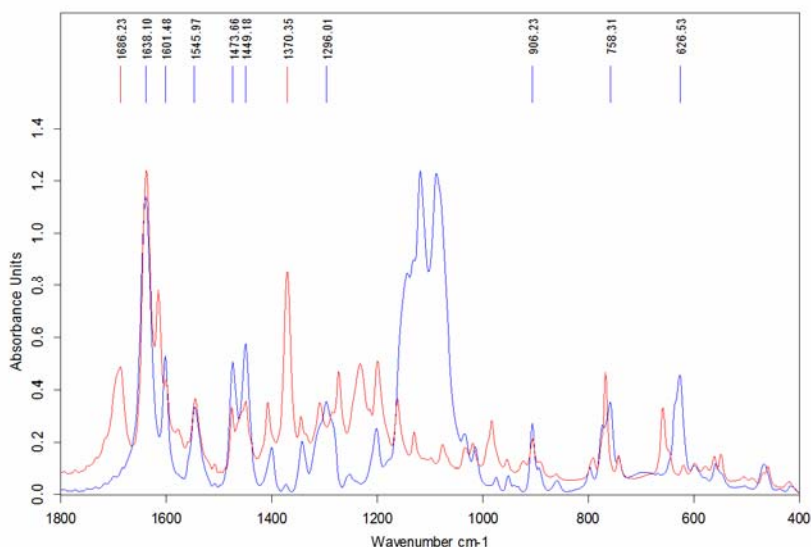


Figura II.45 Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului **8** și al precursorului utilizat

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **5** este prezentat în figura II.46. În cazul compusului [Cu(saldmen)(Hfum)] analiza spectrului a relevat prezența a doua benzi de absorbție.

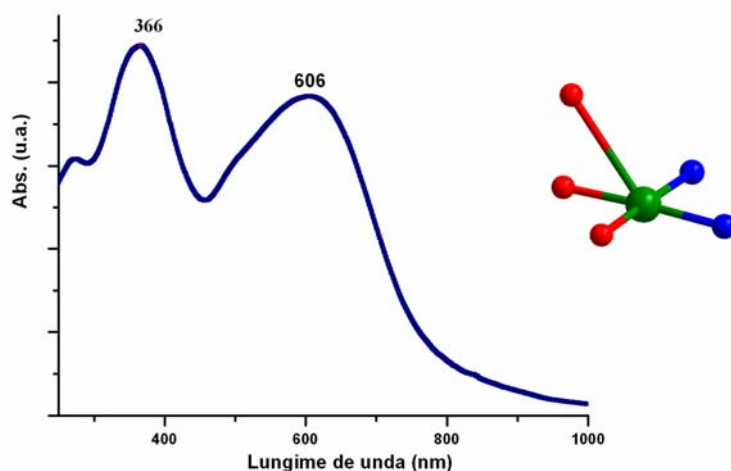


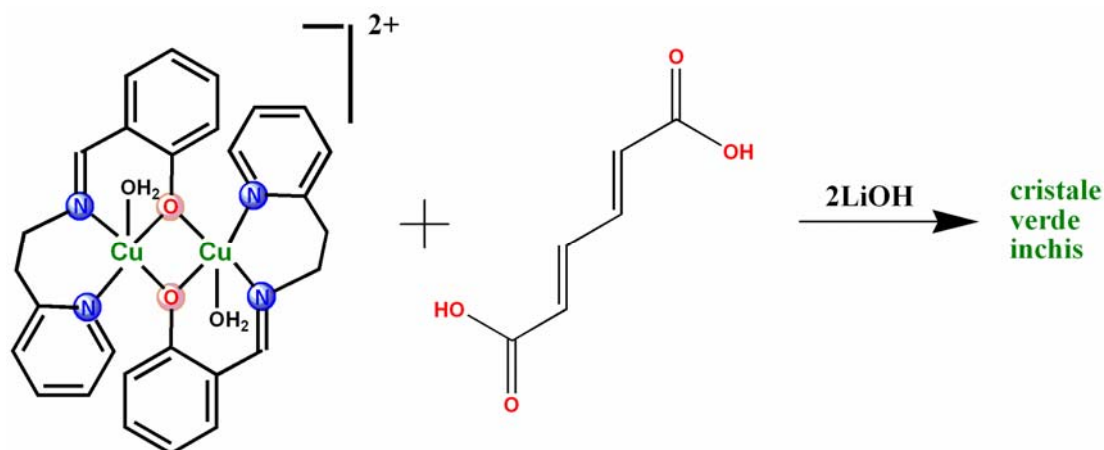
Figura II 46. Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **8**

Banda situată la energii mai mari, cu maxim la 366 nm, se poate datora fie unei tranziții proprii ligandului, fie unui transfer de sarcină ligand-metal. De remarcat este faptul că această bandă s-a deplasat spre valori mai mici ale lungimii de undă, față de precursorul binuclear, posibil datorită implicării în coordinare și a anionului acidului fumaric. Cea de-a doua bandă, ușor asimetrică este centrată la ~ 606 nm, prezintă și un umăr situat la aproximativ 570 nm și se poate datora unei suprapuneri a tranzițiilor *d-d* pentru un ion de cupru(II) aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată.

## II.2.6 Sinteza și caracterizarea compusului

### $[\text{Cu}_4(\text{salepy})_4(\text{muc})](\text{ClO}_4)_2$ **9**

Deoarece cu acidul fumaric s-a obținut un posibil complex pentru o reacție de fotociclizare, în continuare am încercat utilizarea altor acizi carboxilici asemănători. Unul dintre aceștia este acidul muconic. Folosind hidroxidul de litiu ca agent de deprotonare, în raport de 1:2 și precursorul derivat de la amino-etilpiridină, s-au obținut monocristale verzi (Schema II.10), pentru compusul  $[\text{Cu}_4(\text{salepy})_4(\text{muc})](\text{ClO}_4)_2$  **9** ( $\text{muc}^{2-}$  = dianionul acidului muconic).



Schema II.10 Schema de obținere a compusului **9**

Complexul **9** cristalizează în sistemul cristalin *triclinic*, grupul spațial centrosimetric *P-1*, principalele distanțe și unghiuri fiind prezentate în tabelul II.14. Compusul **9** este un complex tetranuclear simetric, în care două unități binucleare  $[\text{Cu}$ -bază Schiff] $_2$  sunt unite printr-o punte de acid muconic (figura II.47).

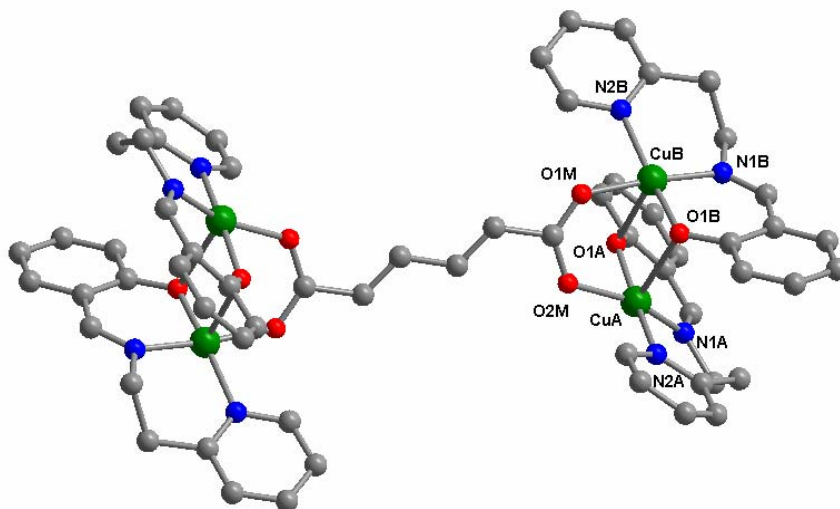


Figura II 47. Structura tetranucleară a compusului **9**

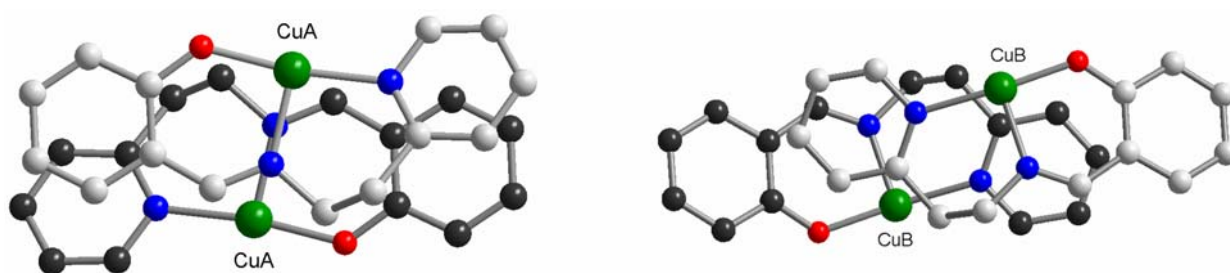


Modul de coordinare al acidului muconic este bidentat în punte, ambele grupări carboxilat fiind coordonate la ionii metalici. Stereochimia celor doi ioni *syn-syn* de cupru este de piramidă pătrată (gradul de distorsiune fiind foarte redus, 20% pentru CuA și 18% pentru CuB),<sup>11</sup> atomii donori fiind aceiași, cei doi atomi metalici fiind independenți cristalografic. Planul bazal al piramidei este ocupat de cei trei atomi ai bazei Schiff tridentate și un atom de oxigen al grupării carboxilat în punte (CuB – O1M = 1.999(2) Å, CuA – O2M = 1.974(2) Å), iar pozițiile axiale fiind ocupate de atomii de oxigen ai grupărilor fenoxo în punte (CuB – O1A = 2.335(3) Å, CuA – O1B = 2.51(2) Å).

**Tabelul II.14** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 9

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
CuB-O1B	1.913(3)	O1B-CuB-N1B	91.63(12)
CuB-N1B	1.969(3)	O1B-CuB-O1M	85.05(10)
CuB-O1M	1.999(2)	N1B-CuB-O1M	175.35(13)
CuB-N2B	2.072(3)	O1-CuB-N2B	164.43(13)
CuB-O1A	2.335(3)	N1B-CuB-N2B	94.32(13)
CuB-CuA	3.0543(7)	O1M-CuB-N2B	89.72(11)
CuA-O1A	1.926(3)	O1B-CuB-O1A	94.03(11)
CuA-N1A	1.964(3)	N1B-CuB-O1A	96.29(12)
CuA-O2M	1.974(2)	O1M-CuB-O1A	80.73(10)
CuA-N2A	2.038(3)	O1A-CuA-N1A	91.67(13)
		O1A-CuA-O2M	83.50(11)
		N1A-CuA-O2M	158.02(14)
		O1A-CuA-N2A	170.59(12)
		N1A-CuA-N2A	95.83(14)
		O2M-CuA-N2A	91.55(11)
		O1A-CuA-CuB	49.85(8)
		N1A-CuA-CuB	112.41(11)

Unghiul diedru format între planele bazale ale celor doi ioni de cupru este 25.32° - fiind foarte apropiat față de cel din compusul cu acidul hidroxi-izoftalic unde era 24.5°. Grupările carboxilat sunt decalate față de planul dublelor legături a acidului, unghiul diedru format de planul grupării carboxilat coordonate și planul dublelor legături este de 5.07°.

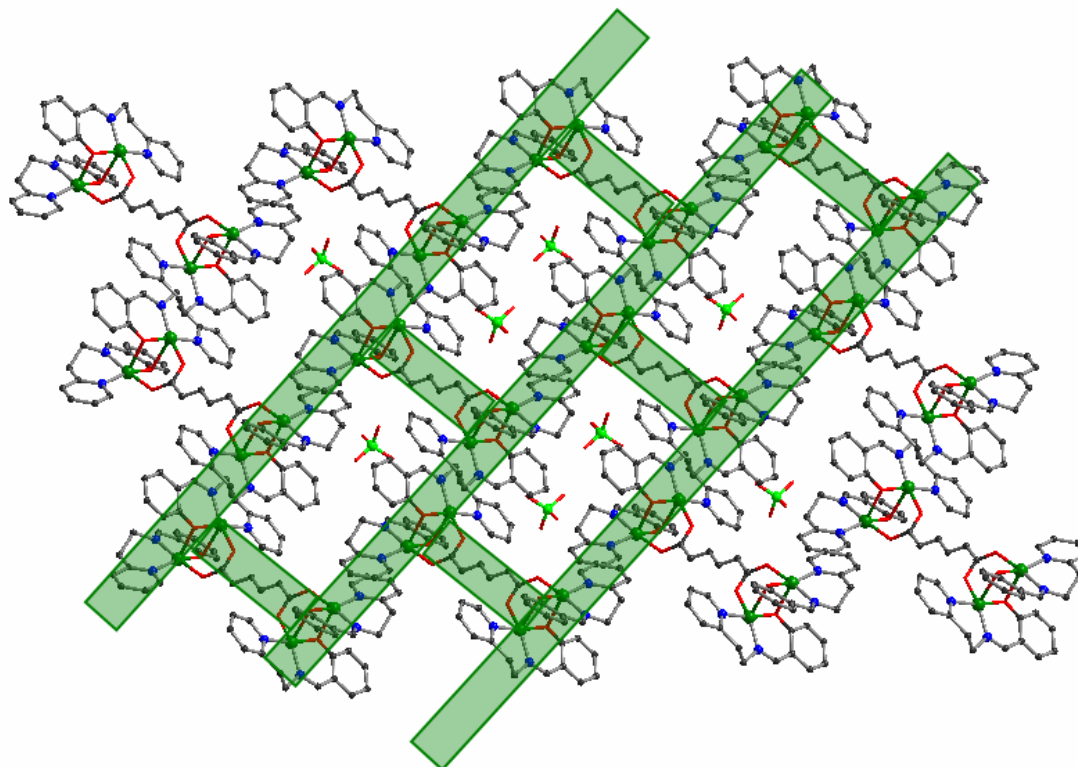


**Figura II 48.** Interacțiuni  $\pi$ - $\pi$  *stacking* stabilite între unitățile compusului 9

Unitățile tetranucleare interacționează în continuare prin intermediul interacțiunilor  $\pi$ - $\pi$  *stacking* (3.58 – 3.79 Å) formate între inelul benzenic al unui dimer și inelul chelat care cuprinde atomul de azot al grupării imino și atomul de oxigen fenoxo, al altui dimer pentru CuB, și între inelul fenilic al salicil-aldehidei și inelul piridinic pentru CuA figura II.48.



La nivel supramolecular se observă apariția unor șiruri de interacțiuni aromatice. Aceste șiruri sunt conectate între ele prin punți de acid moconic, la fel ca și treptele unei scări, rezultând în final o topologie de *zid de cărămidă*.



**Figura II 49.** Diagrama de împachetare a compusului **9**, observându-se prezența unei topologii de tipul *zid de cărămidă*

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului **9** ( $[\text{Cu}_4(\text{salepy})_4(\text{muc})](\text{ClO}_4)_2$  ----) este reprezentat în figura II.40, prin suprapunere cu precursorul ( $[\text{Cu}_2(\text{salepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  ----) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

O bandă foarte importantă în spectrul compusului **9** este aceea localizată la  $1616\text{ cm}^{-1}$ , care corespunde frecvenței de vibrație de întindere a grupării C=N azometinice,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Picul aflat la  $1473\text{ cm}^{-1}$  (cu un umăr la  $1508\text{ cm}^{-1}$ ) reprezintă o suprapunere a frecvențelor de vibrație corespunzătoare inelului aromatic al ligandului organic,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , dar și a dublelor legături conținute de ligandul carboxilat.

Amprenta contraionului perchlorat se regăsește la  $1066\text{ cm}^{-1}$ , și la  $626\text{ cm}^{-1}$ . Banda de la  $1296\text{ cm}^{-1}$  mai poate fi atribuită și frecvenței de vibrație  $\nu(\text{C}-\text{O})$  specifice grupării fenoxo. O alta bandă importantă situată la  $761\text{ cm}^{-1}$  reprezintă frecvențele vibrațiilor de deformare ale legăturilor C-H din nucleul aromatic. Partea alifatică a ligandului organic este reprezentată prin două benzi foarte slabe  $2949\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asim}}(\text{CH})$ , și  $2861\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{H})$ .

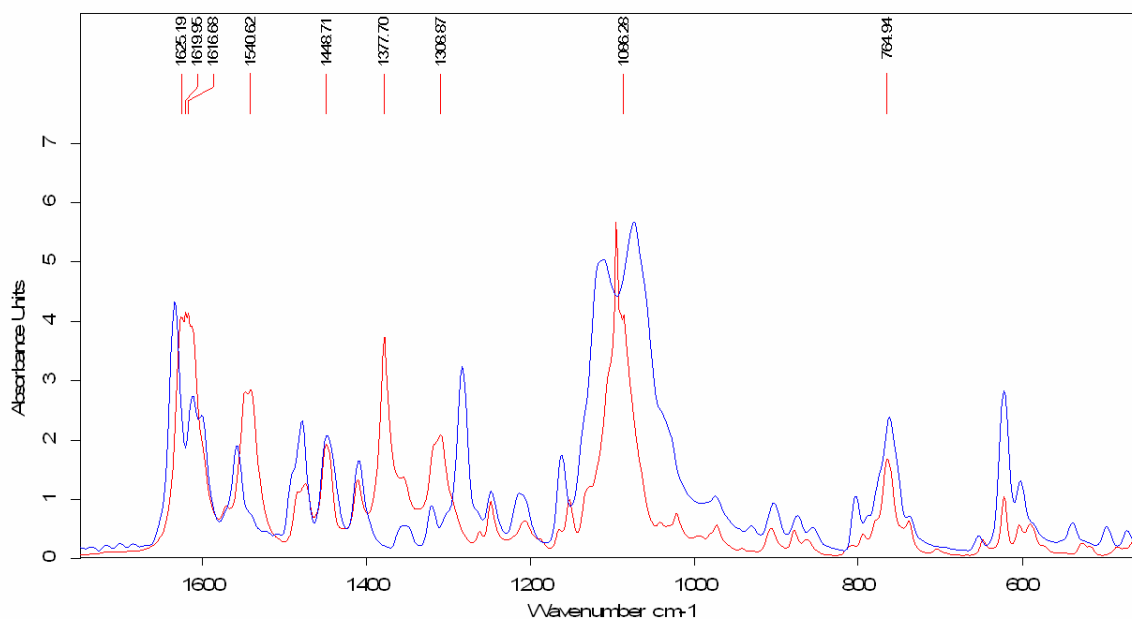


Figura II.50 Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului **9** și al precursorului utilizat

Cea mai importantă deosebire este apariția benzilor caracteristice grupării carboxilat din acidul muonic, în jurul valorii  $1625\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCOO}}$ ) și  $1377\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCOO}}$ ), acestea fiind apropiate în raport cu alți complecși de cupru(II)-acid muonic.<sup>31</sup>

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **4** este prezentat în figura II.51. După cum se poate observa, spectrul prezintă trei benzi benzi în regiunea ultraviolet, prima de la valoarea de 290 nm, se poate datora unor tranziții proprii ale liganzilor, fie bazei Schiff tridentate, fie acidului muonic. Banda de la valoarea de 378 nm, care se regăsește și în precursor, se poate datora unui transfer de sarcină de la sistemul tridentat de tipul bază Schiff la centrul metalic.

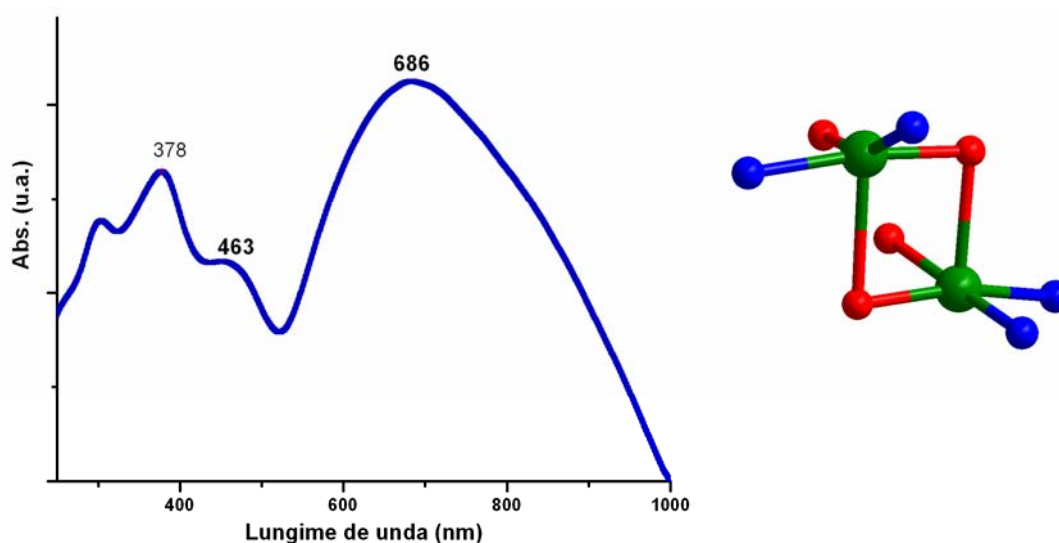


Figura II 51. Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **9**

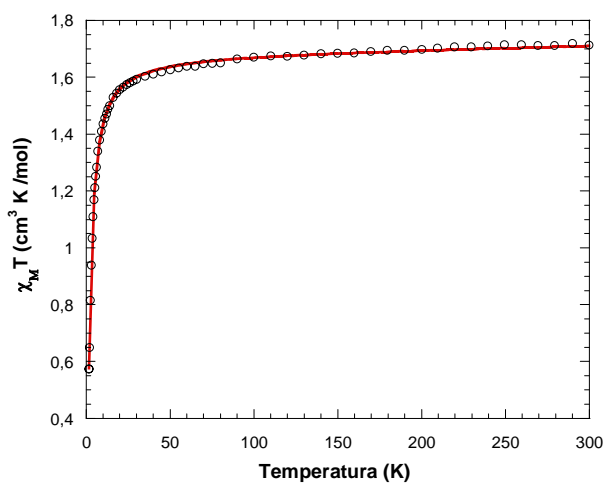
Spre deosebire de spectrul UV-Vis al precursorului, în cazul compusului **9**, mai apare o bandă ușor pronunțată la valoarea de 463 nm, aceasta putându-se atribui unui transfer de sarcină de la ligandul carboxilat la ionul de cupru(II).

Tranzițiile *d-d* ale ionului de cupru(II), aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată sunt reprezentate prin banda largă, ușor asimetrică, care prezintă un maxim în jurul valorii de 686 nm.

### Caracterizarea magnetică a compusului $[\text{Cu}_4(\text{salepy})_4(\text{muc})](\text{ClO}_4)_2$ **9**

Susceptibilitatea magnetică a complexului **9** a fost studiată în domeniul de temperatură 300-3K. Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  este prezentată în figura II.53. ( $\chi_M$  este susceptibilitatea magnetică pe unitate dinucleară  $\{2\text{Cu}_2\}$  ).

La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi_M T$  ( $1.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) corespunde valorii așteptate pentru patru ioni de cupru(II) necuplați. O dată cu scăderea temperaturii, valoarea  $\chi_M T$  rămâne constantă până la 60 K, apoi scade rapid, atingând valoarea de  $0.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Acest comportament sugerează un schimb magnetic la nivel de unitate dinucleară un cuplaj antiferomagnetic între ionii de cupru(II).



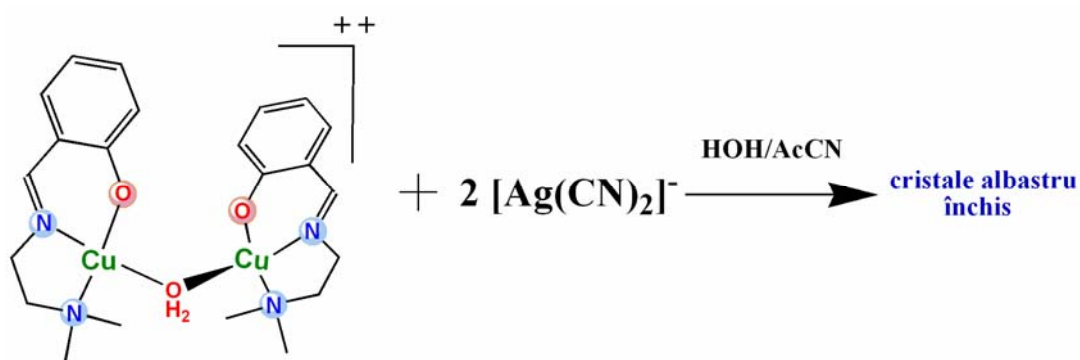
**Figura II.53** Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul **9**

Pentru a estima magnitudinea cuplajului antiferomagnetic, rezultatele experimentale au fost fitate după ecuația Bleaney-Bowers pentru doi ioni de cupru(II), folosind Hamiltonianul de spin  $\mathbf{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ . Datorită interacțiunilor de schimb stabilite între dimerii supramoleculari prin interacțiuni de tipul  $\pi$ - $\pi$  stacking, dar și posibilității propagării interacției magnetice de-a lungul sistemului extins de duble legături s-a introdus termenul Weiss,  $\theta$ . În urma fitării datelor magnetice au rezultat următorii parametri:  $J = -2.07 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -0.81 \text{ K}$ ,  $g = 2.11$

## II.3 Sisteme multimetale de tipul [Cu-bază Schiff tridentată]-[M(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

### II.3.1. Sinteza și caracterizarea complexului {Cu(saldmen)(H<sub>2</sub>O)[Ag(CN)<sub>2</sub>]}<sup>+</sup>

Complexul {Cu(saldmen)(H<sub>2</sub>O)[Ag(CN)<sub>2</sub>]}<sup>+</sup> 10 se obține în urma reacției dintre compusul dinuclear ([Cu<sub>2</sub>(saldmen)<sub>2</sub>(μ-H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 2 și complexul metalic K[Ag(CN)<sub>2</sub>]. Un factor important al sintezei este solventul utilizat, monocristale obținându-se într-un amestec apă:acetonitril =1:1 (Schema II.11).



Schema II.11 Schema de obținere a compusului 10

Compusul 10 cristalizează în sistemul cristalin *monoclinic*, grupul de simetrie *P21/c*. Structura cristalină a complexului 10 constă din dimeri supramoleculari, rezultați prin legături de hidrogen stabilite între complecșii bimetalici {Cu(saldmen)(H<sub>2</sub>O)[Ag(CN)<sub>2</sub>]}<sup>+</sup>, după cum se poate observa în figura II.54. Principalele distanțe și unghiuri de legătură sunt prezentate în tabelul II.15.

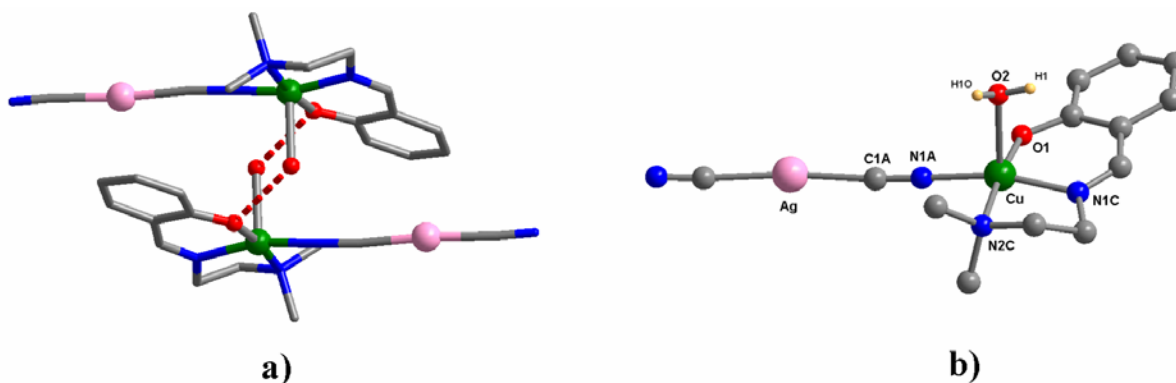


Figura II.54. a) Dimeri supramoleculari b) Unitatea bimetalică {Cu(saldmen)(H<sub>2</sub>O)[Ag(CN)<sub>2</sub>]}<sup>+</sup>

În cadrul speciilor mononucleare bimetalice ionii de cupru sunt pentacoordinați, în sfera de coordinare găsiindu-se ligandul monoanionic de tipul bază Schiff, o moleculă de apă și un anion dicianoargentat. Stereochimia ionului metalic este de piramidă pătrată, poziția apicală fiind ocupată de un atom de oxigen provenit de la o moleculă de apă [Cu – O2 = 2.323(4) Å].

Planul bazal este format din doi atomi de azot și un atom de oxigen provenind de la ligandul organic, și un atom de azot al grupării cianură, cu distanța cupru – atomi donori variind între 1.936(4) și 2.067(5) Å.

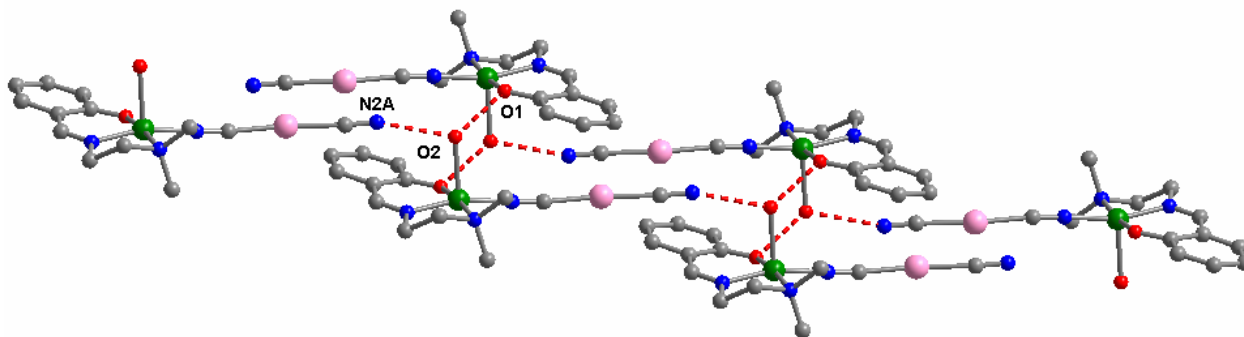
Molecula de apă conținută de o unitate mononucleară realizează legături de hidrogen cu gruparea fenoxo al unei unități adiacente ( $O2 \cdots O1^i = 2.81 \text{ \AA}$   $^i = -x, -0.5+y, 1.5-z$ ), formând astfel dimeri tetrametalici supramoleculari (figura II.54a).

Distanța între ionii de cupru în dimerul supramolecular este de 5.03 Å, fiind apropiată față de alți compuși similari.<sup>5,6</sup>

**Tabelul II.15** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 10

Lungimi de legătură (Å)		Unghiuri de legătură(°)	
Cu-O1	1.936(4)	O1-Cu-N1C	92.1(2)
Cu-N1C	1.950(5)	O1-Cu-N1A	89.78(17)
Cu-N1A	1.972(5)	N1C-Cu-N1A	164.6(2)
Cu-N2C	2.067(5)	O1-Cu-N2C	172.91(18)
Cu-O2	2.323(4)	N1C-Cu-N2C	83.9(2)
		N1A-Cu-N2C	92.53(19)
		O1-Cu-O2	94.21(16)
		N1C-Cu-O2	93.86(18)
		N1A-Cu-O2	101.28(17)
		N2C-Cu-O2	91.92(18)

Dimerii tetrametalici supramoleculari interacționează în continuare prin intermediul legăturilor de hidrogen stabilite între molecula de apă din poziția axială și un atomul de azot al grupării ciano necoordinată ( $O2 \cdots N2A^i = 2.91 \text{ \AA}$   $^i = x, 0.5-y, 0.5+z$ ), rezultând în final un lanț supramolecular dublu, figura II.55.



**Figura II.55** Lanțuri supramoleculare rezultate prin intermediul legăturilor de hidrogen

Stereochimia ionului de argint(I) este liniară, unghiul format de centrul metalic cu grupările cianură este de  $173^\circ$ , foarte apropiat de geometria liniară perfectă. La nivel supramolecular se poate observa apariția unor slabe interacții argentofile, distanța Ag---Ag fiind de aproximativ 4.09 Å.

La nivel de împachetare, lanțurile supramoleculare se așează paralel de-a lungul planului cristalografic *ac*, existând slabe interacții non-covalente hidrofobe între acestea. Distanța între ioni de cupru(II) din două lanțuri adiacente este de 4.55 Å.

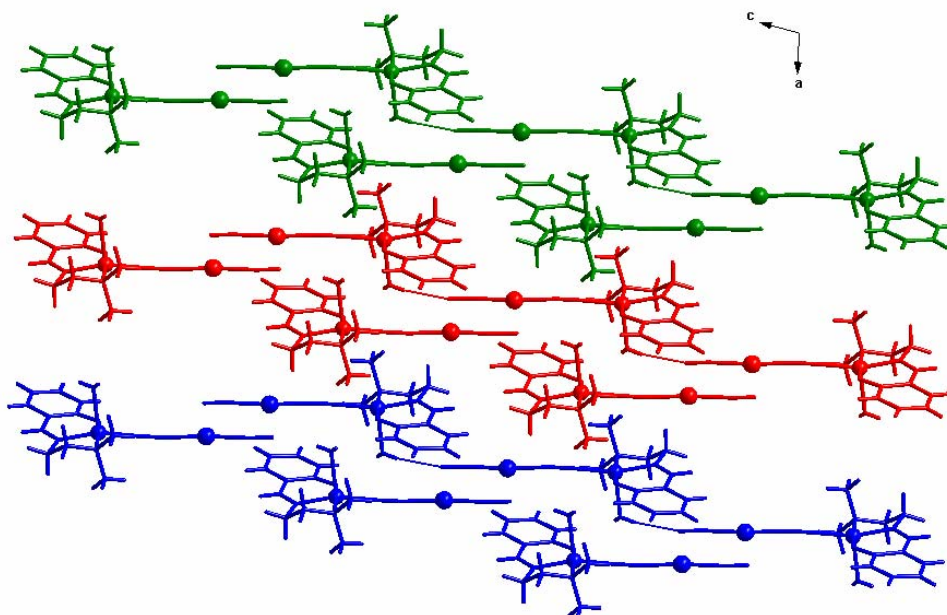


Figura II 56. Diagrama de împachetare a compusului 10

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului 10 ( $\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}$  (---) este reprezentat în figura II.57, prin suprapunere cu precursorul ( $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (----)) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

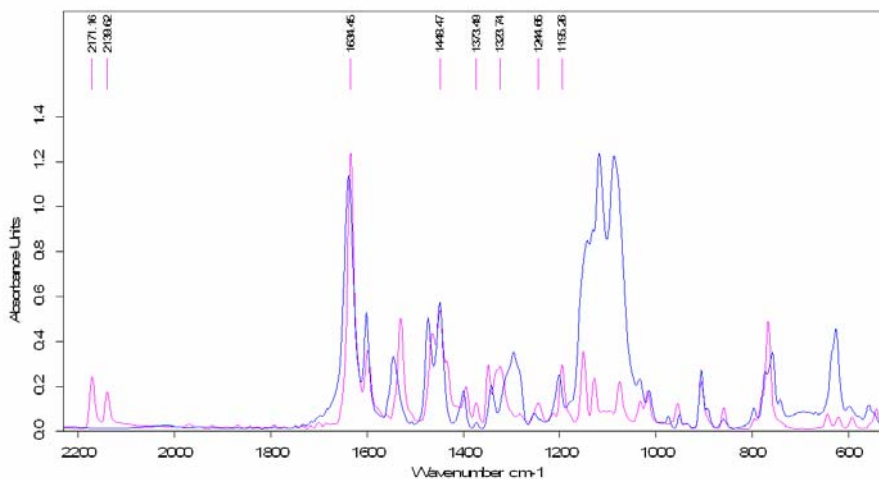
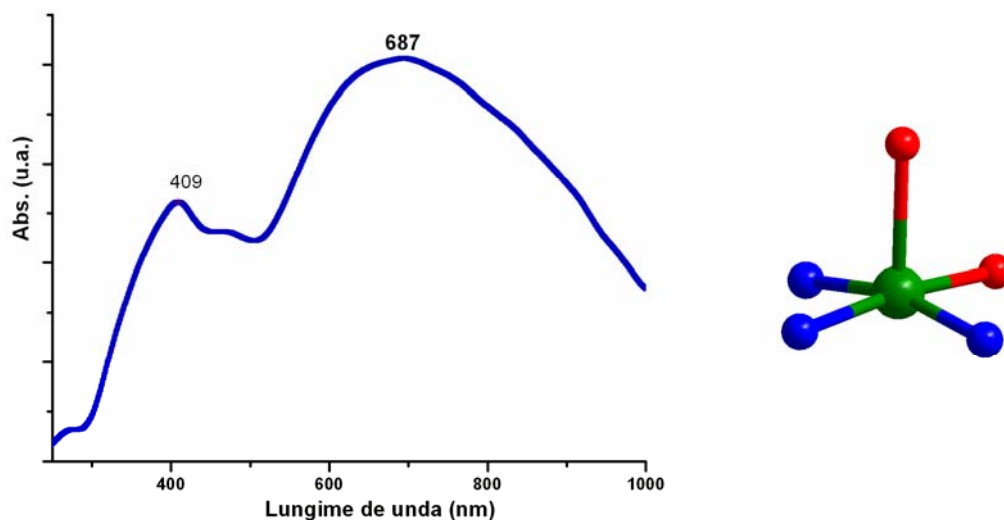


Figura II.57 Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului 10 și al precursorului utilizat

În urma suprapunerii celor două spectre se poate observa într-o primă fază absența benzilor caracteristice anionului perchlorat, din jurul  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $626\text{ cm}^{-1}$  și apariția benzilor în jurul valorii  $2171\text{ cm}^{-1}$  și  $2133\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice vibrațiilor de întindere ale grupărilor cianură coordinată, respectiv terminale, aparținând liganzilor dicianoargentat.

Prezența bazei Schiff este pusă în evidență de benzile de la  $1634\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $2936\text{ cm}^{-1}$  (C-H alifatic),  $1244\text{ cm}^{-1}$  (fenoxo) și  $1448\text{ cm}^{-1}$  (vibrației de deformare a nucleului aromatic).

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **10** este prezentat în figura II.58. În cazul compusului  $\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}$  analiza spectrului a relevat prezența a doua benzi de absorbție.



**Figura II 58.** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **10**

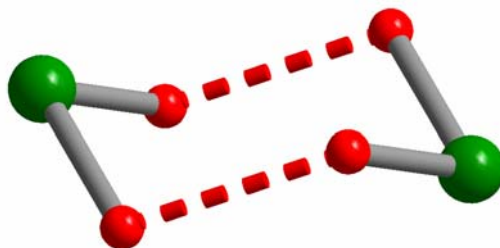
Banda situată la energii mai mari, cu maxim la  $409\text{ nm}$ , se poate datora fie unei tranziții proprii ligandului, fie unui transfer de sarcină ligand-metal. Cea de-a doua bandă este centrata la  $\sim 687\text{ nm}$ , prezintă un umăr situat la aproximativ  $590\text{ nm}$  și se poate datora unei suprapunerii a tranzițiilor  $d-d$  pentru un ion de cupru(II) aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată.

#### Caracterizarea magnetică a compusului $\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}$

Susceptibilitatea magnetică a complexului **10** a fost studiată în domeniul de temperatură  $300\text{--}3\text{ K}$ . Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  este prezentată în figura II.60. ( $\chi_M$  este susceptibilitatea magnetică pe unitate supramoleculară  $\{\text{Cu}_2\}$ ). La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi_M T$  ( $0.88\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ ) corespunde valorii așteptate pentru doi ioni de cupru(II) necuplați. O dată cu scăderea temperaturii, valoarea  $\chi_M T$  rămâne constantă

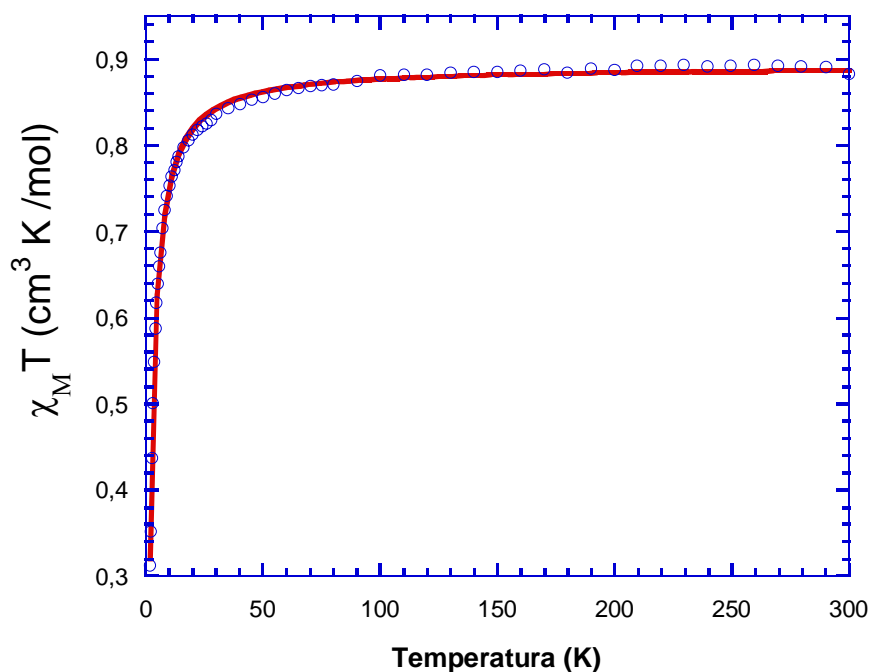


până la 90 K, apoi scade rapid, atingând valoarea de  $0.35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Acest comportament sugerează un schimb magnetic la nivel supramolecular, un cuplaj antiferomagnetic între ionii de cupru(II), mediat de către legăturile de hidrogen intra-dimer (figura II. 59). Pentru a estima magnitudinea cuplajului antiferomagnetic, rezultatele experimentale au fost fitate după ecuația Bleaney-Bowers pentru doi ioni de cupru(II), folosind Hamiltonianul de spin  $H = -2JS_1 \cdot S_2$ .



**Figura II.59** Interacțiunea magnetică a centrilor metalici, prezentată schematic

Datorită interacțiunilor de schimb stabilite între dimerii supramoleculari prin legături de hidrogen, s-a introdus termenul Weiss,  $\theta$ . În urma fitării datelor magnetice au rezultat următorii parametri:  $J = -1.78 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -1.03 \text{ K}$ ,  $g = 2.18$ . Valoarea constantei de cuplaj  $J$  caracterizează magnitudinea interacției intra-dimer prin intermediul legăturilor de hidrogen.



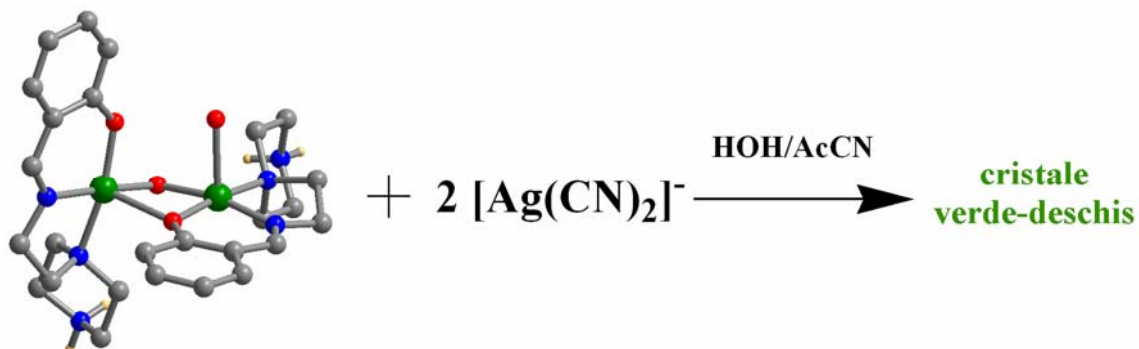
**Figura II.60** Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul 10



### II.3.2. Sinteza și caracterizarea complexului



Complexul  ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}_2(\text{salaepypH})_2(\text{CN})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  **11** se obține prin reacția directă dintre precursorul dinuclear  $[\text{Cu}_2(\text{salaepyp})_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$  **3** și complexul metalic  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Un factor important al sintezei este solventul utilizat, monocristale obținându-se într-un amestec apă:acetonitril = 1:1 (Schema II.12).



Schema II.12 Schema de obținere a compusului **11**

Compusul  ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}_2(\text{salaepypH})_2(\text{CN})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  **11** cristalizează în sistemul *trigonal*, grupul spațial centrosimetric  $R\bar{3}$ . Unitatea asimetrică, figura II.61 a complexului bimetalic conține un ligand de tipul bază Schiff tridentată, un ion de cupru(II), o jumătate de cianură de Ag(I), o jumătate de anion cianură (formată prin descompunerea dicianoargentatului), două molecule de apă și un contraion perclorat.

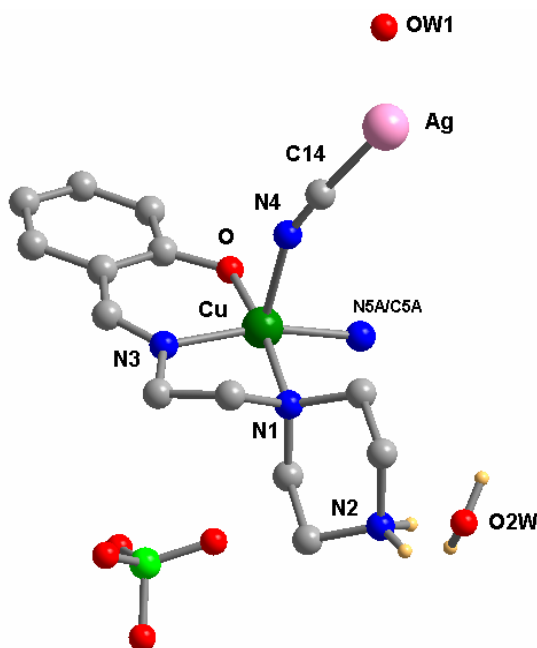
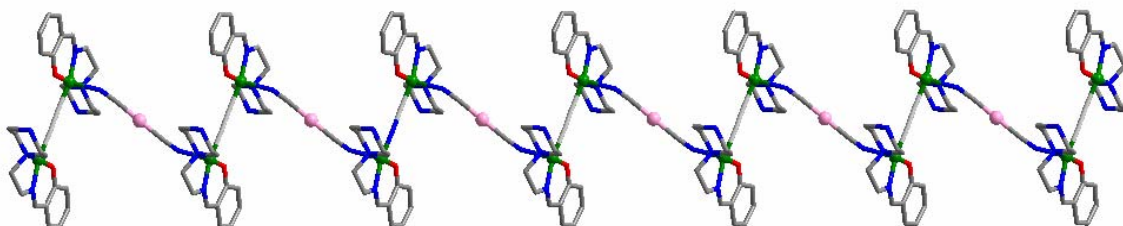


Figura II.61 Unitatea asimetrică pentru compusul **11**

Unitatea centrală a sistemului heterometalic o reprezintă dimerul de Cu(II)---Cu(II) format prin puntea cianură, sistem foarte rar întâlnit, știindu-se faptul că ionul de Cu(II) este redus la Cu(I) rezultând dicianogen.

În continuare, acești dimeri sunt conectați prin punți dicianoargentat rezultând în final o structură monodimensională de tip lanț în zig-zag (figura II.62).

Toate grupările piperazină prezintă forma scaun, găsindu-se de-a lungul pozițiilor ecuatoriale ale ionilor de cupru(II). Ligandul tridentat este neutru, datorită transferului unui proton de la gruparea fenoxo la gruparea amino secundară, implicate în legături de hidrogen intra și inter-moleculare (figura II.62).



**Figura II.62** Structura de tip lanț a compusului 11

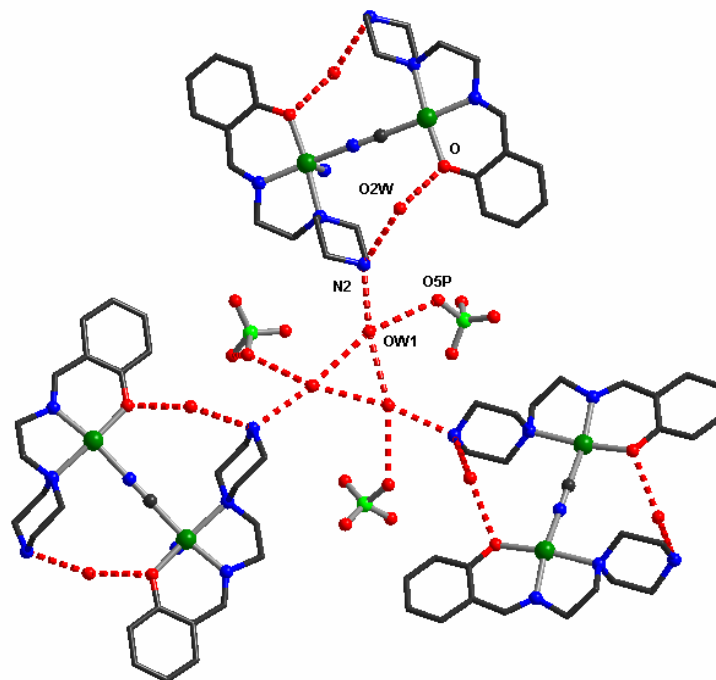
Sarcina complexului este neutralizată de către anionii perclorat în rețeaua cristalină. Atomul de cupru(II) prezintă o stereochemie de piramidă pătrată. Planul ecuatorial fiind format din trei atomi ai bazei Schiff tridentate ( $\text{Cu} - \text{N3} = 1.956(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu} - \text{N1} = 2.129(6) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu} - \text{O} = 1.934(5) \text{ \AA}$ ) și un atom de azot respectiv carbon al funcțiunii  $\text{CN}^-$  în punte ( $\text{Cu} - \text{C5A/N5A} = 1.989(6) \text{ \AA}$ ). Poziția axială fiind ocupată de un atom de azot al unității  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{Cu} - \text{N4} = 2.205(7) \text{ \AA}$ ).

**Tabelul II.16** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 11

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu-O	1.934(5)	O-Cu-N3	92.8(2)
Cu-N3	1.956(5)	O-Cu-C5A	90.7(2)
Cu-C5A	1.989(6)	N3-Cu-C5A	164.9(3)
Cu-N1	2.129(6)	O-Cu-N1	171.1(2)
Cu-N4	2.205(7)	N3-Cu-N1	82.9(2)
Ag-C14	2.036(8)	C5A-Cu-N1	91.6(2)
		O-Cu-N4	95.9(2)
		N3-Cu-N4	97.8(2)
		C5A-Cu-N4	96.5(3)
		N1-Cu-N4	92.4(2)
		C14-Ag-C14	179.996(2)

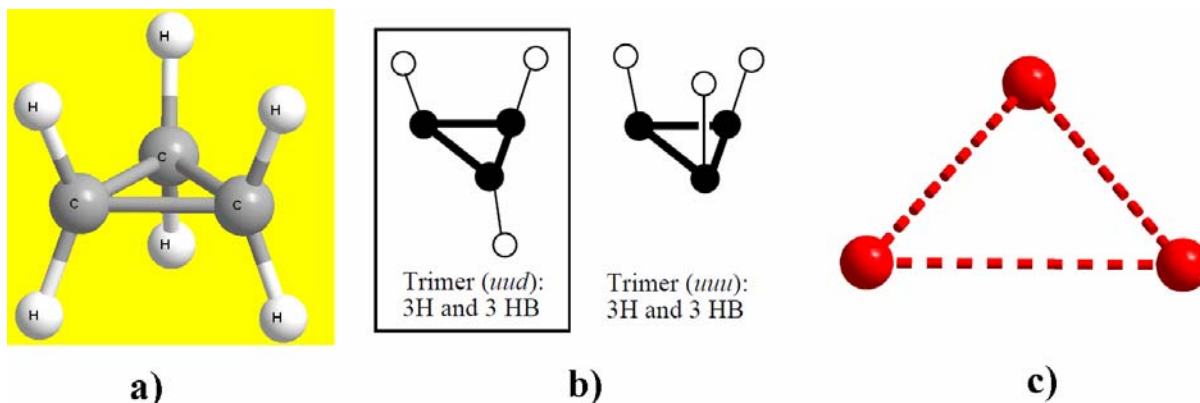
La nivel supramolecular se observă apariția legăturilor de hidrogen intra și intermoleculare. Un prim tip de legături de hidrogen se stabilesc în interiorul lanțurilor bimetalice, între o moleculă de apă de rețea, un atom de oxigen de tip fenoxidic provenit de la

baza Schiff, și un atom de azot al grupării amino secundară ( $Ow2 \cdots O^i = 2.71 \text{ \AA}$ ,  $Ow2 \cdots N2^{ii} = 2.78 \text{ \AA}$   $^i = 0.333-x, -0.333-y, 0.667-z$ ,  $^{ii} = x, -1+y, z$ ).



**Figura II.62** Legături de hidrogen în compusul 11

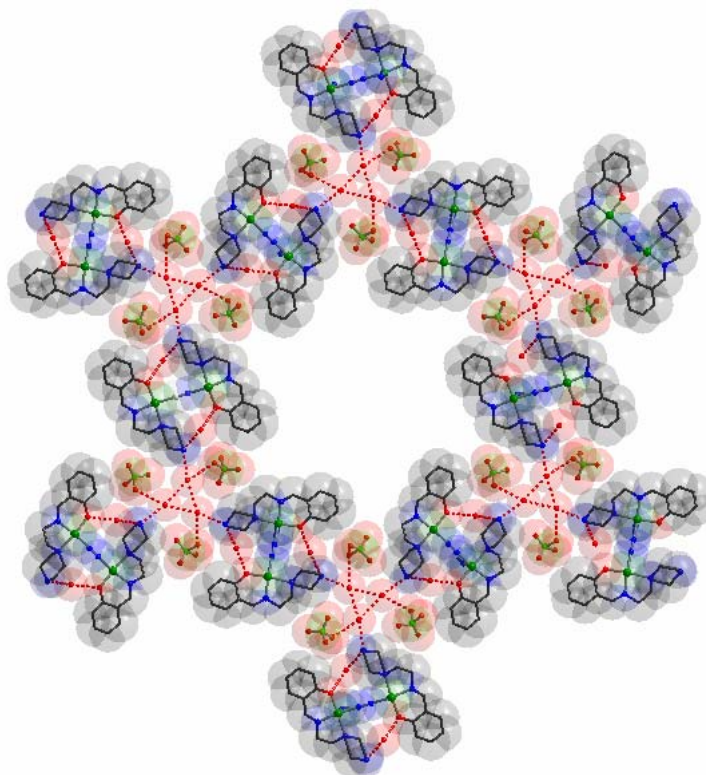
Un al doilea tip de legături de hidrogen se realizează inter-lanțuri în planul cristalografic  $ab$ . Acestea se stabilesc între o moleculă de apă de rețea, un atom de oxigen provenit de la un anion perclorat, și un atom de azot al grupării amino secundară ( $O1w \cdots O5P^i = 2.99 \text{ \AA}$ ,  $O1w \cdots N2^{ii} = 2.73 \text{ \AA}$   $^i = 0.333-x, -0.333-y, 0.667-z$ ,  $^{ii} = x, -1+y, z$ ), formându-se o rețea bidimensională de tip *figure de miere* în planul cristalografic  $ab$  (figura II.64).



**Figura II.63** a) Structura ciclopropanului b) Structura teoretică a *clusterului* de apă de tipul ciclopropanului c) *Clusterul* de apă din structura cristalină a compusului 11

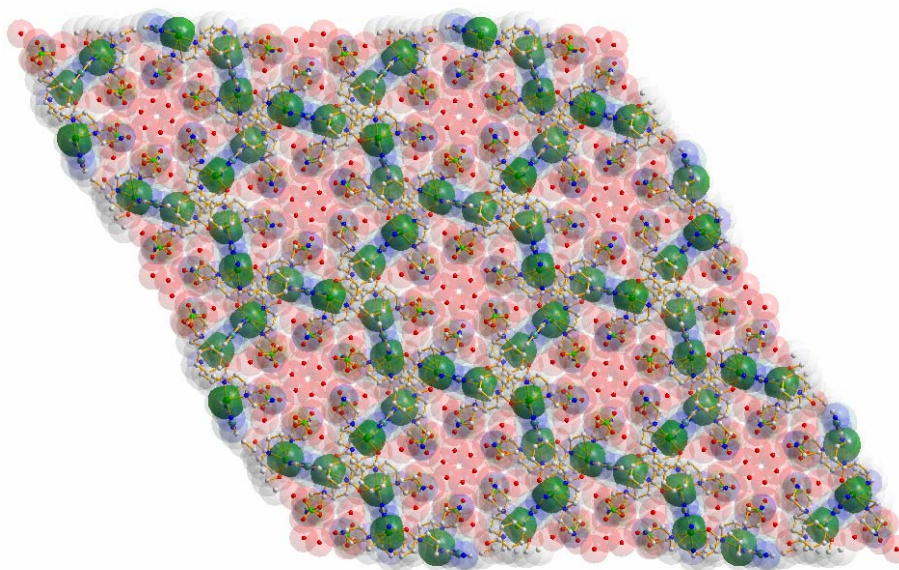
În urma acestor legături de hidrogen se formează și *clusteri* de apă de tipul ciclopropanului (figura II.63c), putând spune că aceștia sunt nucleul rețelei *figure de miere*. Acest tip de *cluster* de apă, asemănător cu structura ciclopropanului (figura II.63a), a fost doar

prevăzut teoretic (figura II.63b) până prezent<sup>32-34</sup>. Unghiul din interiorul triunghiului este de  $60^\circ$ , iar distanța oxigen-oxigen este de 2.98 Å, apropiată de calculele teoretice.



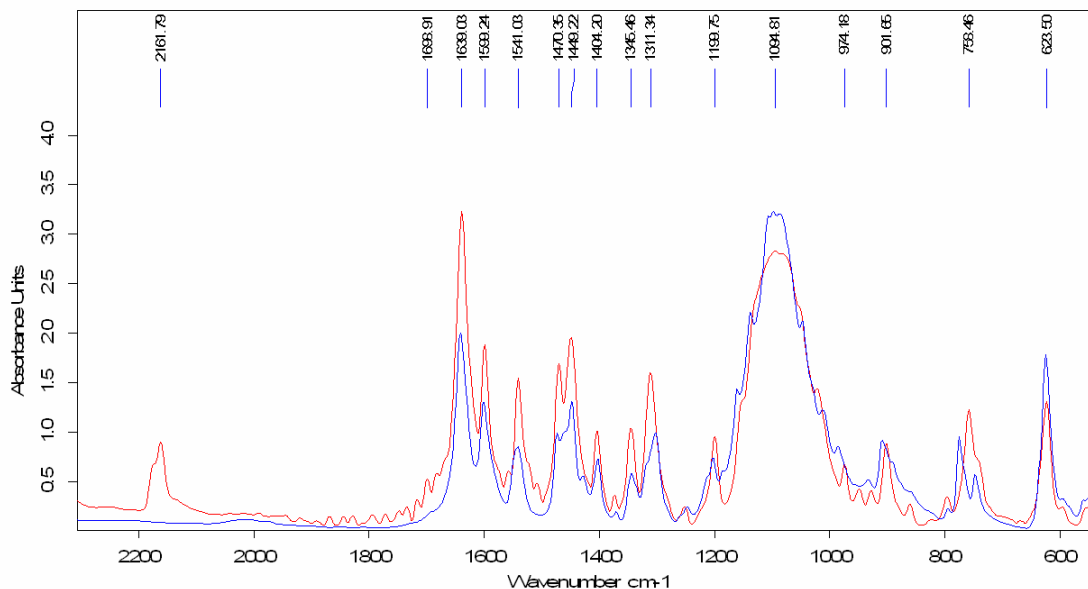
**Figura II.64** Fragment din rețeaua de tipul *figure de miere* din planul cristalografic *ab*

Dacă ținem cont de rețeaua bidimensională formată în planul cristalografic *ab* și propagarea lanțurilor heterometalice de-a lungul axei *c*, se obține în final o rețea tridimensională de tip *grafit* interpenetrantă (figura II.65).



**Figura II.65** Diagrama de împachetare a compusului **11** văzută de-a lungul planului cristalografic *ab*

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului **11** ( ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}_2(\text{salaepypH})_2(\text{CN})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  ----) este reprezentat în figura II.66, prin suprapunere cu precursorul ( $[\text{Cu}_2(\text{salaepyp})_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$  ----) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura II.66** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului **11** și al precursorului utilizat

În urma suprapunerii celor două spectre se poate observa într-o primă fază prezența benzilor caracteristice anionului perclorat, din jurul  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $625\text{ cm}^{-1}$ , dar și apariția celor caracteristice grupării cianură, în jurul valorii  $2161\text{ cm}^{-1}$ .

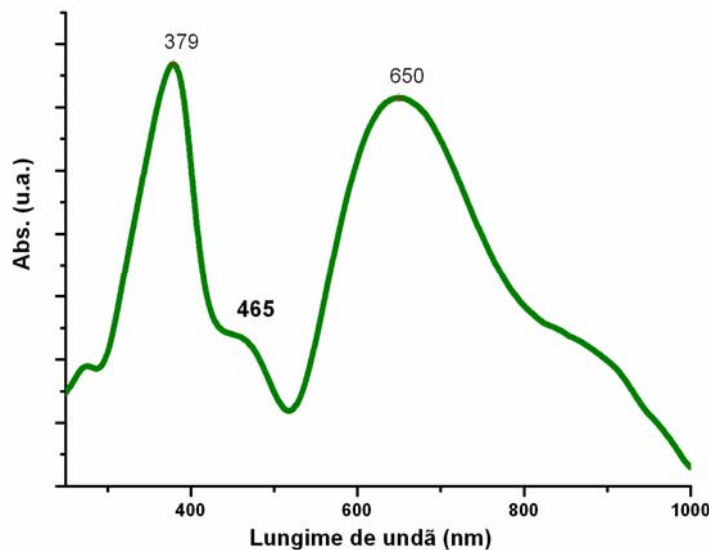
Benzile caracteristice sistemului tridentat de tipul bază Schiff se situează în jurul valorile  $1639\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $2922\text{ cm}^{-1}$  (C-H alifatic),  $1311\text{ cm}^{-1}$  (fenoxo) și  $1449\text{ cm}^{-1}$  (vibrației de deformare a nucleului aromatic).

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **11** este prezentat în figura II.67. După cum se poate observa, spectrul prezintă benzi două benzi în regiunea ultraviolet.

Banda de la valoarea de  $379\text{ nm}$ , care se regăsește și în precursorul **3**, se datorează unui transfer de sarcină de la sistemul tridentat de tipul bază Schiff la centrul metalic.

Spre deosebire de spectrul UV-Vis al precursorului, în cazul compusului **4**, mai apare o bandă ușor pronunțată la valoarea de  $465\text{ nm}$ , aceasta putându-se atribui unui transfer de sarcină de la ligandul cianură la ionul de cupru(II).

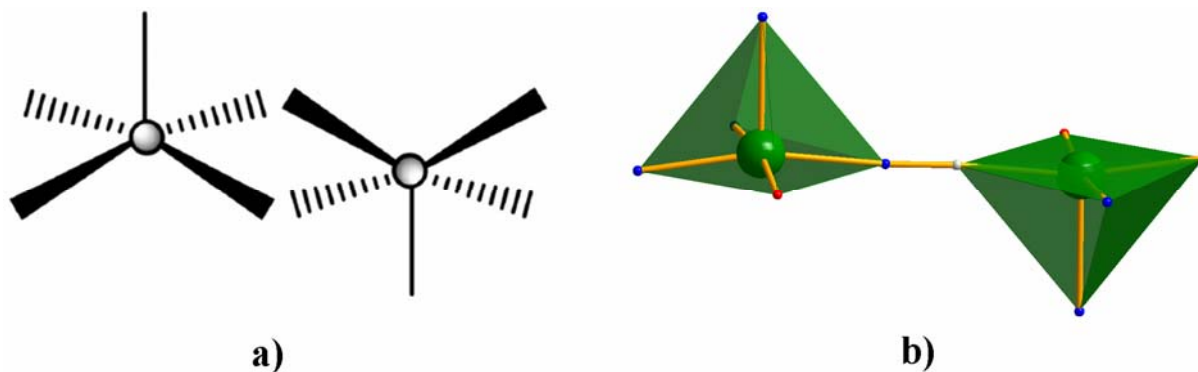
Tranzițiile  $d-d$  ale ionului de cupru(II), aflat într-o înconjurare de octaedru puternic distorsionat sunt reprezentate prin banda largă, ușor asimetrică, care prezintă un maxim în jurul valorii de 650 nm.



**Figura II 67** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **11**

### Caracterizarea magnetică a compusului **11**

Susceptibilitatea magnetică a complexului **11** a fost studiată în domeniul de temperatură 300-3K. Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  este prezentată în figura II.69. La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi_M T$  ( $0.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) corespunde valorii așteptate pentru doi ioni de cupru(II) necuplați. O dată cu scăderea temperaturii, valoarea  $\chi_M T$  rămâne constantă până la 100 K, apoi scade rapid, atingând valoarea de  $0.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Pe curba susceptibilității față de temperatură se poate observa un maxim la valoarea de 50 K. Acest comportament sugerează un puternic schimb magnetic la nivelul unităților dinucleare, un cuplaj antiferomagnetic între ionii de cupru(II), mediat de către punțile cianură.



**Figura II.68** a) Interacțiunea magnetică a centrilor metalici, prezentată schematic b) poliedrele de coordonare ale ionilor de cupru(II).



Creșterea susceptibilității la temperaturi foarte joase este datorată prezenței unei impurități paramagnetice (posibil specii mononucleare de cupru(II)). Pentru a estima magnitudinea cuplajului antiferomagnetic, rezultatele experimentale au fost fitate după ecuația Bleaney-Bowers pentru doi ioni de cupru(II), folosind Hamiltonianul de spin  $\mathbf{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ . Ecuația susceptibilității pentru un astfel de dimer este următoarea:

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\beta^2}{k} \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)}$$

Datorită interacțiunilor de schimb stabilite între lanțurile supramoleculare prin legături de hidrogen, s-a introdus termenul Weiss,  $\theta$ . În urma fitării datelor magnetice au rezultat următorii parametri:  $J = -55.23 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -2.3 \text{ K}$ ,  $g = 2.02$ ,  $\rho = 0.017$  (procentul de impuritate paramagnetică).

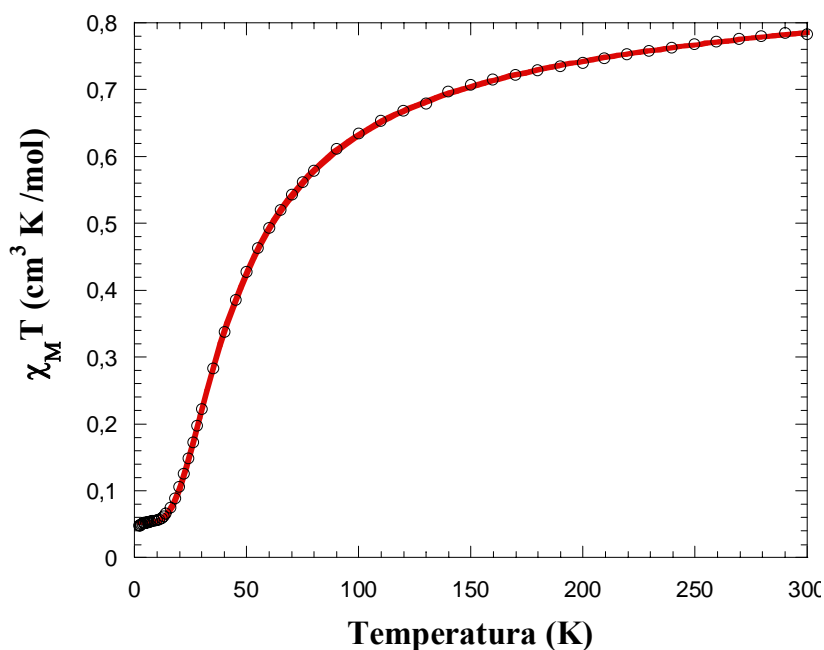


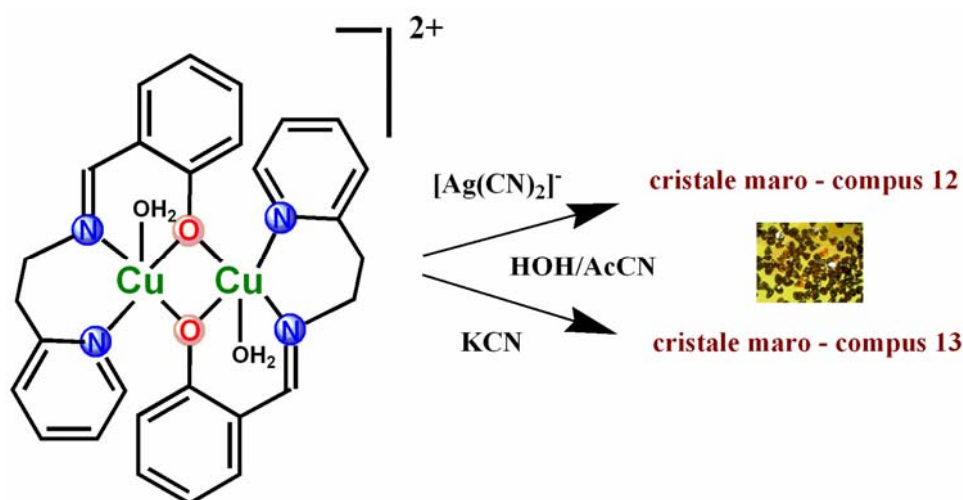
Figura II.69 Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul 11

Pentru compusul nostru era de așteptat un cuplaj puternic antiferomagnetic, această interacție fiind argumentată și la nivelul orbitalilor implicați, schimbul magnetic având loc de-a lungul orbitalului  $d_x^2 - y^2$  (orbitalul magnetic), figura II.68.

### II.3.3. Sinteza și caracterizarea complexelor



Complecșii  ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{salaepy})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]\}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$ ) se obțin plecând de la precursorul derivat de la amino-etilpiridină și dicianoargentat, respectiv cianură de potasiu. Un factor important al sintezei este solventul utilizat, monocristale obținându-se într-un amestec apă:acetonitril =1:1 (Schema II.12). În cazul compusului **12**, se observă reducerea unei părți din cupru(II) la cupru(I).



Schema II.13 Schema de obținere a compușilor **12** și **13**

Compușii **12** și **13** sunt izostructurali, cristalizând în sistemul *ortorombic*, grupul de simetrie chiral  $P212121$ , de aceea se vor discuta în paralel, accentuându-se în principal deosebirile și asemănările structurale între cei doi complecși.

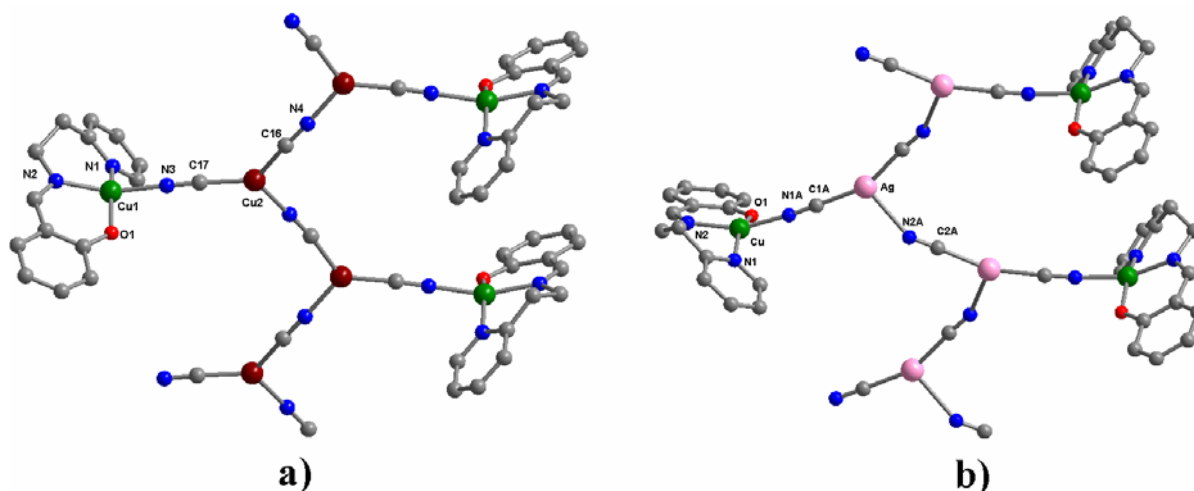


Figura II.70 a) Structura cristalină a compusului **12** b) Structura cristalină a compusului **13**



Structura complexelor este monodimensională, de tip lanț bimetalic  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , (figura II.70a) respectiv  $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , (figura II.70b) format prin punți cianură.

După cum se poate observa în ambii complecși, stereochemia ionului de cupru(II) este puternic distorsionată, fiind între plan pătrată și cea tetraedrică (figura II.71a,b). Sfera de coordinare este formată de ligandul tridentat și o grupare cianură în punte ( $\text{Cu1} - \text{N3} = 1.956(4) \text{ \AA}$ , pentru compusul **12** și  $\text{Cu} - \text{N1A} = 1.967(3) \text{ \AA}$ , pentru compusul **13**). Această înconjurare diferită din jurul ionului de cupru(II), cele patru poziții de coordinare fiind diferite, poate fi cauza de chiralității din ambii complecși bimetalici.

**Tabelul II.17.** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compușii **12** și **13**

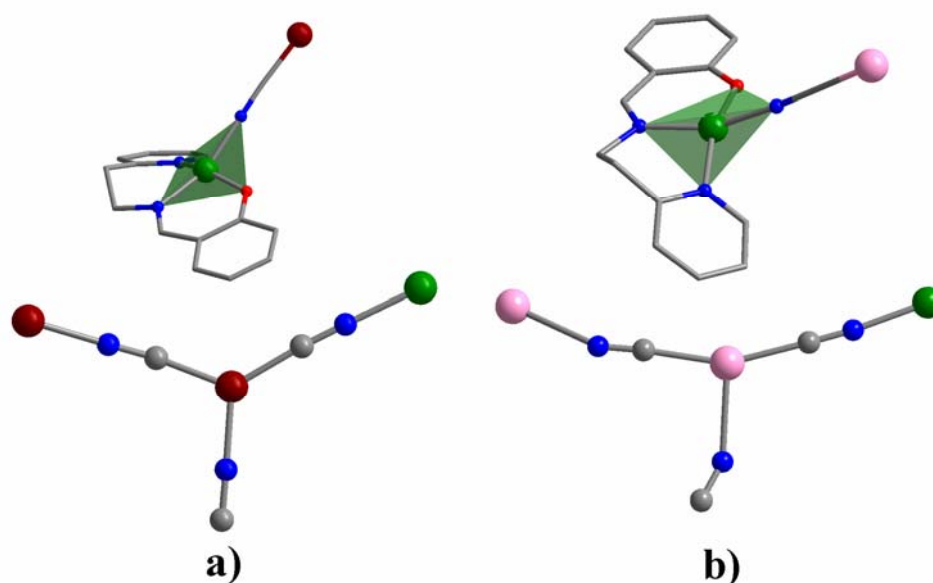
Lungimi de legătură (Å)		Unghiuri de legătură(°)	
<b>12</b>			
Cu1-O1	1.883(4)	O1-Cu1-N2	93.3(2)
Cu1-N2	1.953(4)	O1 Cu1-N3	90.4(2)
Cu1-N3	1.956(4)	N2 Cu1-N3	157.88(18)
Cu1-N1	2.002(4)	O1 Cu1-N1	155.58(19)
Cu2-C16	1.894(6)	N2 Cu1-N1	94.7(2)
Cu2-C17	1.903(6)	N3 Cu1-N1	90.7(2)
Cu2-N4	1.975(6)	C16-Cu2-C17	128.3(2)
		C16-Cu2-N4	107.60(19)
		C17-Cu2-N4	124.0(2)
<b>13</b>			
Ag-C1A	2.074(4)	C1A-Ag-C2A	156.74(15)
Ag-C2A	2.085(4)	C1A-Ag-N2A	107.10(14)
Ag-N2A	2.472(4)	C2A-Ag-N2A	96.13(14)
Cu-O1	1.886(3)	O1-Cu-N2	94.65(14)
Cu-N2	1.944(3)	O1-Cu-N1A	88.77(16)
Cu-N1A	1.967(3)	N2-Cu-N1A	157.01(14)
Cu-N1	2.002(3)	O1 Cu-N1	158.11(13)
		N2-Cu-N1	94.31(15)
		N1A-Cu-N1	90.74(16)
		C1A-N1A-Cu	175.1(4)

O diferențiere între cei doi complecși o reprezintă stereochemia celorlați ioni metalici. În compusul  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , stereochemia ionului monovalent este plan trigonală, unghiurile dintre ionul de cupru(I) și liganzii cianură fiind foarte apropiate de  $120^\circ$  (figura II.71a, tabelul II.17), distanțele Cu(I)-cianură fiind apropiate față de alți complecși cu valență mixtă  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  din literatură..<sup>35,36</sup>

Pentru ionul de argint(I) stereochemia este în forma literei **T** (figura II.71b), foarte puțin întâlnită în compușii de Ag(I). Unghiurile din jurul ionului de argint(I) sunt de  $156.74(15)^\circ$ ,  $107.10(14)^\circ$  și  $96.13(14)^\circ$ .

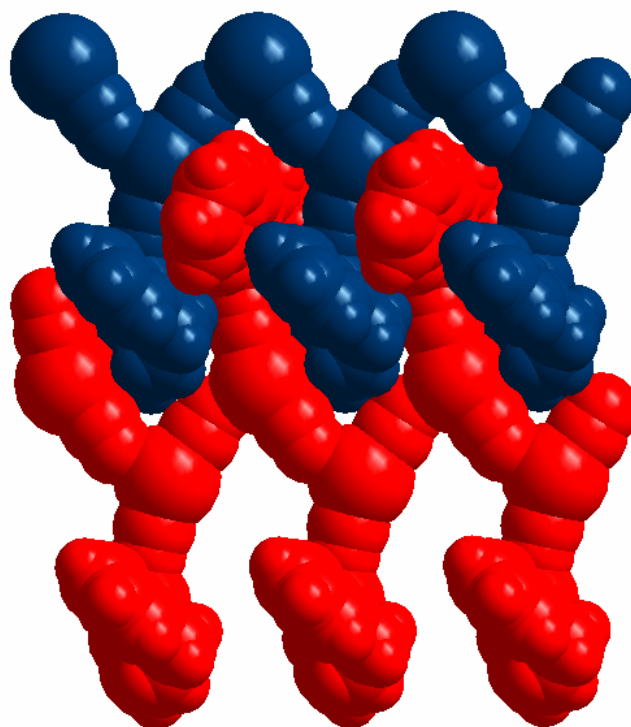
O altă diferență este la nivelul lungimilor legăturilor între ionii metalici, în polimerul de coordinare  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  fiind mai mici decât în cel cu argint(I), spre exemplu distanțele Cu(II)---Cu(II)  $13.55 \text{ \AA}$  (în **12**),  $14.51 \text{ \AA}$  (în **13**), Cu(II)---Cu(I)  $4.99 \text{ \AA}$ , Cu(II)---Ag(I)  $5.16 \text{ \AA}$ . Unghiul diedru format de planul inelului fenilic și planul inelului piridinic este de  $32.61^\circ$

pentru compusul **12** și  $33.52^\circ$  pentru compusul **13**, acestea fiind foarte diferite față de precursorul inițial, unde sunt aproape coplanare.



**Figura II.71** a) Poliedrele de coordinare ale ionilor Cu(II) și Cu(I) în compusul **12**  
 b) Poliedrele de coordinare ale ionilor Cu(II) și Ag(I) în compusul **13**

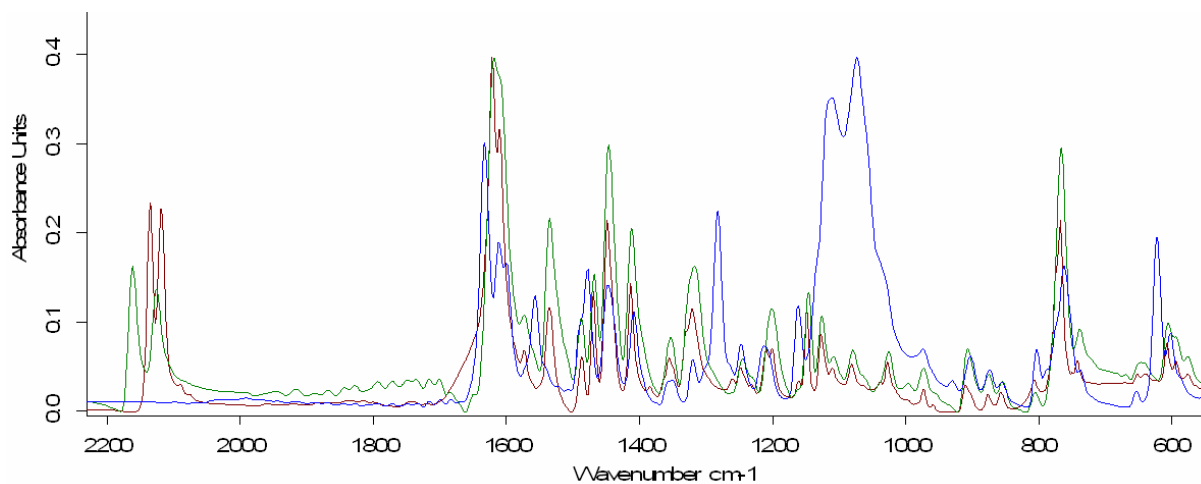
La nivel supramolecular nu se observă apariția de interacțiuni suplimentare de tipul  $\pi$ - $\pi$  *stacking* sau argentofile Ag---Ag. Lanțurile heterometalice sunt dispuse de-a lungul direcției [0 0 1] în cristal rezultând o împachetare de tipul *fermoar* (figura II.72)



**Figura II.72** Fragmente din două lanțuri adiacente

### Spectre de vibrație în domeniul IR

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexilor **12** (---) și **13** (---) este reprezentat în figura II.73, prin suprapunere cu precursorul (---) și s-a realizat în domeniul 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura II.73** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compușilor **12**, **13** și al precursorului utilizat

Comparativ cu spectrul precursorului binuclear  $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , în spectrul de absorbție în domeniul IR al compușilor **12** și **13** se observă apariția unor benzi de intensitate medie la 2135 și 2119  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv 2162 și 2126  $\text{cm}^{-1}$  care sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale grupărilor cianură în punte, respectiv terminale, aparținând liganzilor  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$ ), precum și dispariția benzilor caracteristice grupărilor perclorat.

Benzile caracteristice modurilor de vibrație ale ligandului compartimental salaepy sunt ușor deplasate față de spectrul precursorului  $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ :

Sistemul **12**:  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1621  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{Carom})$ , 1487  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}-\text{Ofenoxo})$ , 1249  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , 1200  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , 1081  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\gamma(\text{C}-\text{Harom})$ , 767  $\text{cm}^{-1}$ .

Sistemul **13**:  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{H})$  2905  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{H})$  2854  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1619  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{Carom})$  1446  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Cfen}-\text{O})$  1245  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1229  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1079;  $\gamma(\text{C}-\text{Harom})$  766  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectrele de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compușilor **12**, **13** și al precursorului utilizat sunt prezentat în figura II.74.

După cum se poate observa, alura spectrelor complexilor heterometalici este aproape identică, identificându-se prezența a patru benzi. O bandă situată la lungimi de undă mici, în

domeniul UV, respectiv 270 nm (**12**), 268 nm (**13**) care se datorează unor tranziții proprii ale ligandului ( $\pi$ - $\pi^*$ ), fiind deplasată față de ligand (259 nm), posibil datorită coordinării. Banda situată la energii mai mari, cu maxim 384 nm (**12**), 386 nm (**13**), se poate datora unui transfer de sarcină ligand-metal, sau unor tranziții ( $\pi$ - $\pi^*$ ) ale ligandului organic.

Prezența unor benzi suplimentare cu maxim la 495 nm (**12**), 398 nm (**13**) se pot datora fie ligandului auxiliar cianură, fie unui transfer de sarcină de la acest ligand la ionul de cupru(II). O diferență majoră față de precursor o reprezintă deplasarea benzilor caracteristice tranzițiilor  $d-d$  ale ionului de cupru(II), 609 nm (**12**), 608 nm (**13**), fapt datorat modificării poliedrului de coordinare, de la piramidă pătrată în precursor, la o stereochimie plan-pătrată distorsionată în complexii bimetalici.

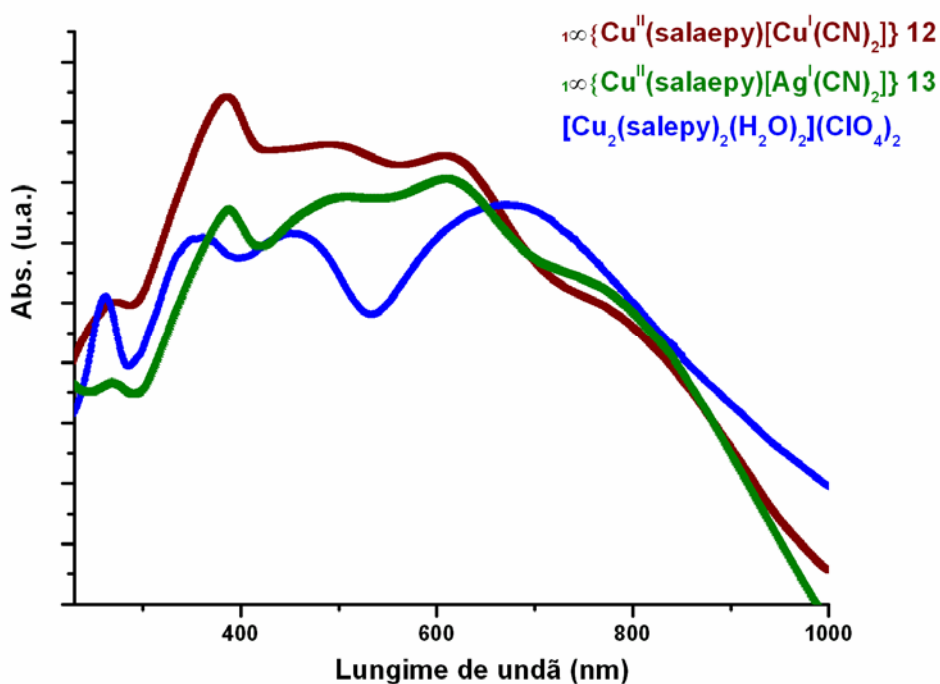
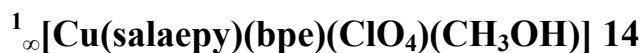


Figura II 74 Spectre electronice în domeniul UV-VIS

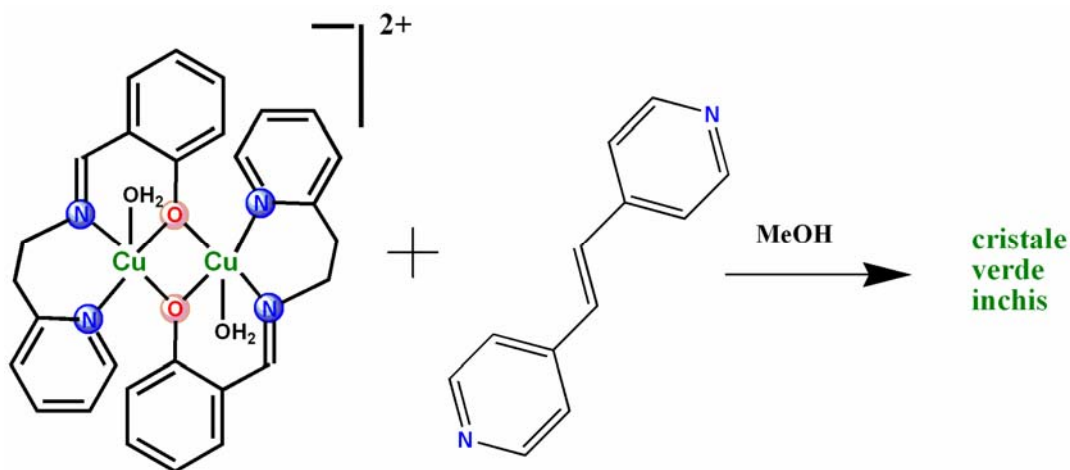
## II.4 Sisteme homometalice extinse de tipul [Cu-bază Schiff tridentată]-bispiridilenă

### II.4.1. Sinteza și caracterizarea structurală a compusului



Liganzii exo-bidentați de tipul pirazinei sau derivați de bis(4-piridil) sunt intens utilizați drept tectoni pentru obținerea de rețele complexe extinse (așa zisa strategie *nod and spacer*).<sup>37</sup> Arhitectura cristalină (dimensionalitate, topologia centrilor metalici) este determinată de o serie de factori: a) stoechiometria metal-ligand, b) preferința stereochemică a ionului metalic, c) utilizarea de liganzi auxiliari, sau în punte, d) prezența interacțiunilor non-covalente, e) prezența moleculelor organice oaspete. În urma utilizării unui raport ligand-metal de 1:1 se pot obține lanțuri liniare sau în zig-zag.<sup>38</sup> Schimbând stoechiometria, mărind raportul ligand-metal pot rezulta rețele 2D sau 3D. Formarea rețelelor monodimensionale este favorizată și de prezența liganzilor auxiliari în sfera de coordinare a ionilor metalici, în timp ce structurile 2D sau 3D sunt susținute de ionii metalici care nu sunt coordinați de liganzi auxiliari.

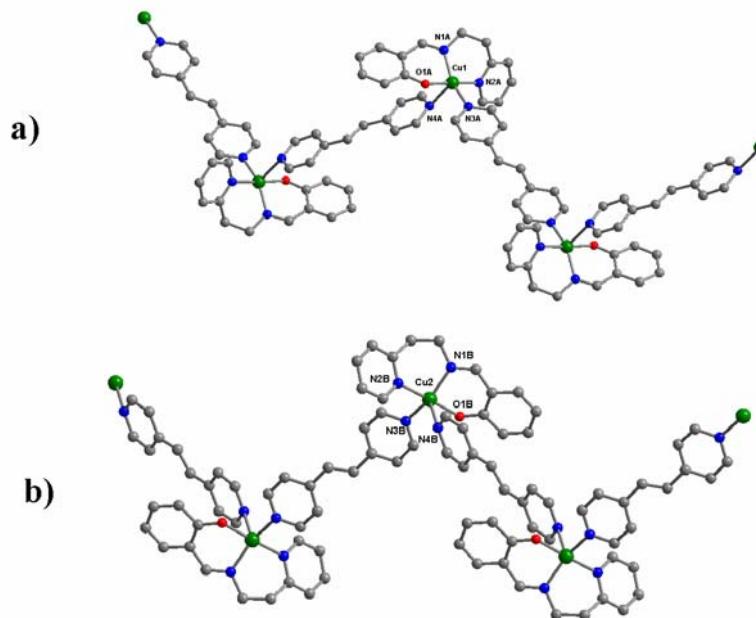
Compusul  ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{bpe})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})] \mathbf{14}$  a fost obținut urmărind strategia *nod and spacer*. Drept nod s-a folosit complexul cationic de tipul Cu-bază Schiff tridentată, iar ca *spacer* bis-piridil-etenă (bpe), în raport de 1:1 (schema II.14).



Schema II.14 Schema de obținere a compusului 14

Complexul **14** cristalizează în sistemul cristalin *triclinic*, grupul spațial centrosimetric *P-1*, principalele distanțe și unghiuri sunt prezentate în tabelul II.18. Structura complexului este de tip polimer de coordinare, un lanț monodimensional în zig-zag, în care unitați

mononucleare sunt conectate prin punți de bis-piridilenă (figura II.75). La nivel structural există două lanțuri asemănătoare dar independente din punct de vedere cristalografic, asociate cu ionii de Cu1 și Cu2. Aceste două lanțuri se propagă de-a lungul direcțiilor cristalografice [1 0 -1], respectiv [1 -1 0].



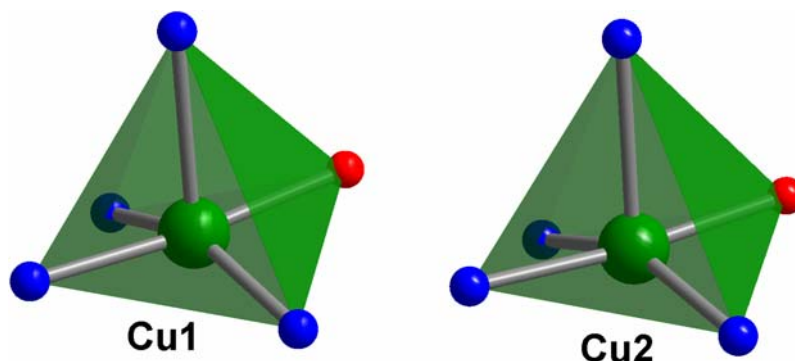
**Figura II 75** Structura de tip lanț a compusului 14

Stereochimia celor doi ioni de cupru (figura II.76) este de piramidă pătrată (gradul de distorsiune fiind foarte accentuat, 33.3 % pentru Cu1 și 33.2% pentru Cu2),<sup>11</sup> atomii donori fiind aceiași, totuși cei doi atomi metalici sunt independenți cristalografic. Planul bazal al piramidei este ocupat de cei trei atomi ai bazei tridentate și un atom de azot al ligandului bis-piridilenă în punte (Cu1 – N3A = 2.049(6) Å, Cu2 – N3B = 2.037(6) Å).

**Tabelul II.18** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 14

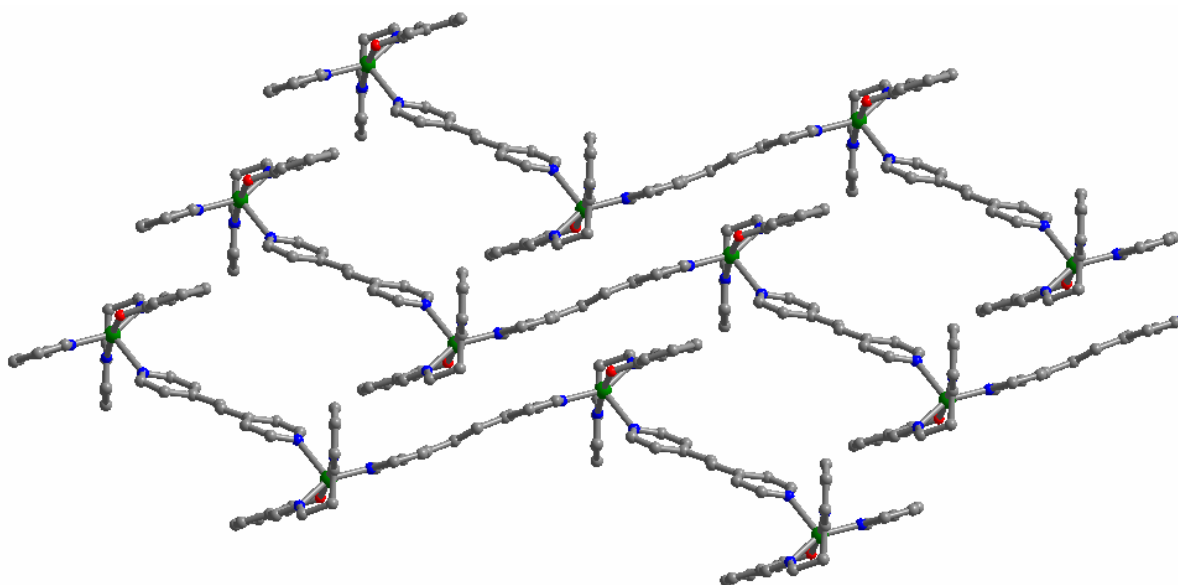
Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu1-O1A	1.914(5)	O1A-Cu1-N1A	90.0(2)
Cu1-N1A	1.983(6)	O1-Cu1-N2A	174.0(2)
Cu1-N2A	2.028(6)	N1A-Cu1-N2A	90.5(2)
Cu1-N3A	2.049(6)	O1A-Cu1-N3A	88.7(2)
Cu1-N4A	2.375(6)	N1A-Cu1-N3A	153.2(2)
Cu2-O1B	1.921(5)	N2A-Cu1-N3A	93.5(2)
Cu2-N1B	1.991(6)	O1A-Cu1-N4A	84.0(2)
Cu2-N3B	2.037(6)	N1A-Cu1-N4A	102.7(2)
Cu2-N2B	2.043(6)	N2A-Cu1-N4A	90.0(2)
Cu2-N4B	2.375(6)	N3A-Cu1-N4A	103.7(2)
		O1B-Cu2-N1B	91.4(2)
		O1B-Cu2-N3B	88.5(2)
		N1B-Cu2-N3B	153.6(2)
		O1B-Cu2-N2B	174.4(2)
		N1B-Cu2-N2B	89.6(2)
		N3B-Cu2-N2B	93.1(2)
		O1B-Cu2-N4B	84.7(2)
		N1B-Cu2-N4B	102.0(2)

Pozițiile axiale ale poliedrelor de coordinație sunt ocupate atomii de azot al ligandului în punte ( $\text{Cu1} - \text{N4A} = 1.938(6) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2} - \text{N4B} = 1.991(6) \text{ \AA}$ ). În planul bazal cele mai puternice legături sunt cele cu gruparea fenoxo ( $\text{Cu1} - \text{O1A} = 1.914(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2} - \text{O1B} = 1.921(5) \text{ \AA}$ ), fiind de aceeași magnitudine cu cele din precursorul dinuclear.

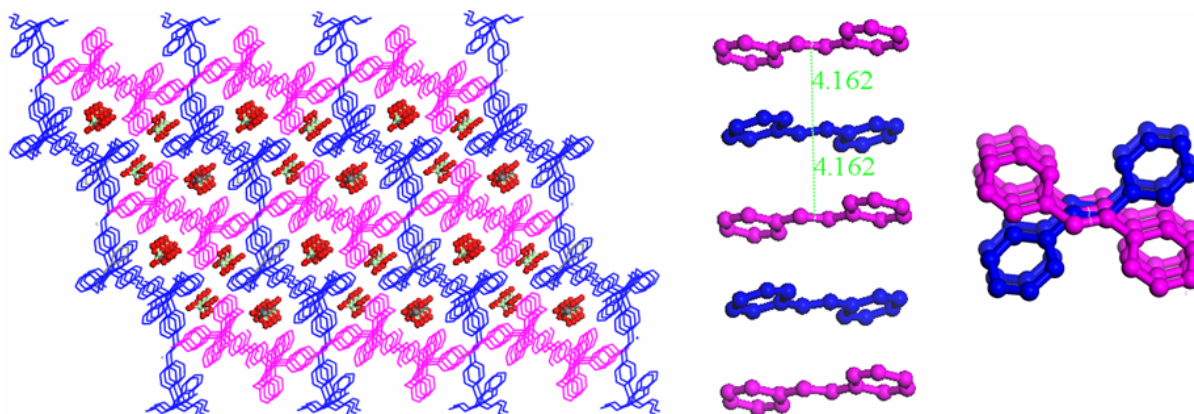


**Figura II 76** Poliedrele de coordinație ale ionilor Cu1 și Cu2

La nivel supramolecular, lanțurile interacționează prin intermediul legăturilor non-covalente aromactice, existând două tipuri de interacțiuni  $\pi-\pi$  *stacking*. Un prin tip se stabilește între nucleul de tip fenil al bazei tridentate și un nucleu piridinic al ligandului exo-bidentat (3.63--- 3.81  $\text{ \AA}$ ). Al doilea tip de interacțiune are loc între celălalt nucleu piridinic al ligandului și un nucleu piridinic al unui ligand bis-piridiletică dintr-un lanț adiacent, generând în final o structură bidimensională (figura II.77), pentru fiecare lanț independent cristalografic.



**Figura II 77** Straturi supramoleculare stabilite între lanțuri adiacente prin intermediul interacțiunilor  $\pi-\pi$  *stacking*



**Figura II 78** Diagrama de împachetare a compusului 14

Straturile sunt paralele pe direcțiile cristalografice (001) și (010) asociate Cu1 și Cu2. Aceste straturi interpenetrante sunt conectate prin intermediul legăturilor  $\pi$ - $\pi$  *stacking* stabilite între dublele legături ale ligandului exo-bidentat, formându-se două tipuri de canale umplute cu anioni perclorat și molecule de solvent (figura II.78).

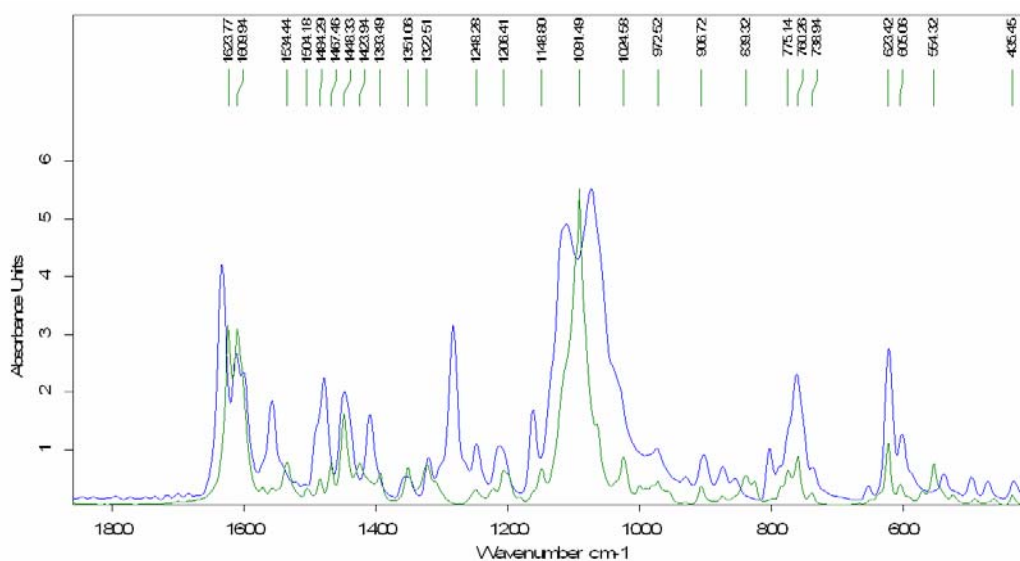


## II.4.2. Caracterizarea spectrală a compusului 14

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului ( $1_{\infty}$ [Cu(salaepy)(bpe)(ClO<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)]  
---) este reprezentat în figura II.79, prin suprapunere cu precursorul ([Cu<sub>2</sub>(salepy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ----) și s-a realizat în domeniul 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

O bandă foarte importantă în spectrul compusului **14** este aceea localizată la 1623 cm<sup>-1</sup>, care corespunde frecvenței de vibrație de întindere a grupării C=N azometinice,  $\nu$ (C=N). Picul aflat la 1467 cm<sup>-1</sup> (cu un umăr la 1494 cm<sup>-1</sup>) reprezintă o suprapunere a frecvențelor de vibrație corespunzătoare inelului aromatic al ligandului organic,  $\nu$ (C=C), dar și a dublelor legături conținute de ligandul exo-bidentat.

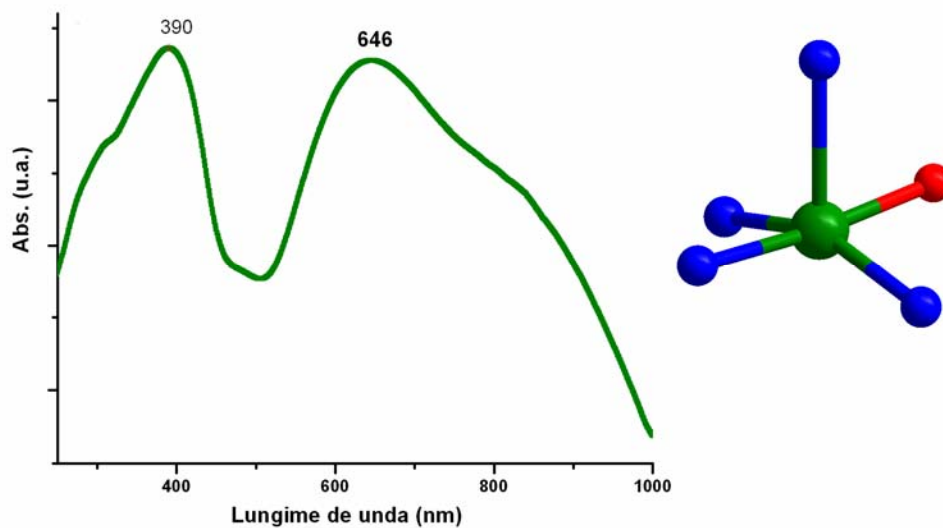
Amprenta contraionului perclorat se regăsește la 1091 cm<sup>-1</sup>, și la 623 cm<sup>-1</sup>. Banda de la 1296 cm<sup>-1</sup> mai poate fi atribuită și frecvenței de vibrație  $\nu$ (C-O) specifice grupării fenoxo. O alta bandă importantă situată la 760 cm<sup>-1</sup> reprezintă frecvențele vibrațiilor de deformare ale legăturilor C-H din nucleul aromatic.



**Figura II 79** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului **14** și al precursorului utilizat

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului **14** este prezentat în figura II.80. În cazul compusului **14**, analiza spectrului a relevat prezența a două benzi de absorbție.

Banda situată la energii mai mari, cu maxim la 390 nm, se poate datora fie unei tranziții proprii ligandului, fie unui transfer de sarcină ligand-metal. De remarcat este faptul că această bandă s-a deplasat spre valori mai mari ale lungimii de undă, față de precursorul dinuclear, posibil datorită implicării în coordinare a ligandului bis-piridilenă.



**Figura II. 80** Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **14**

Cea de-a doua bandă este centrata la  $\sim 646$  nm, prezintă un umăr, și se poate datora unei suprapunerii a tranșiilor  $d-d$  pentru un ion de cupru(II) aflat într-o înconjurare de piramidă pătrată.

## II.5 Sisteme heterometalice discrete [Cu-bază Schiff tridentată]-sarea Reinecke

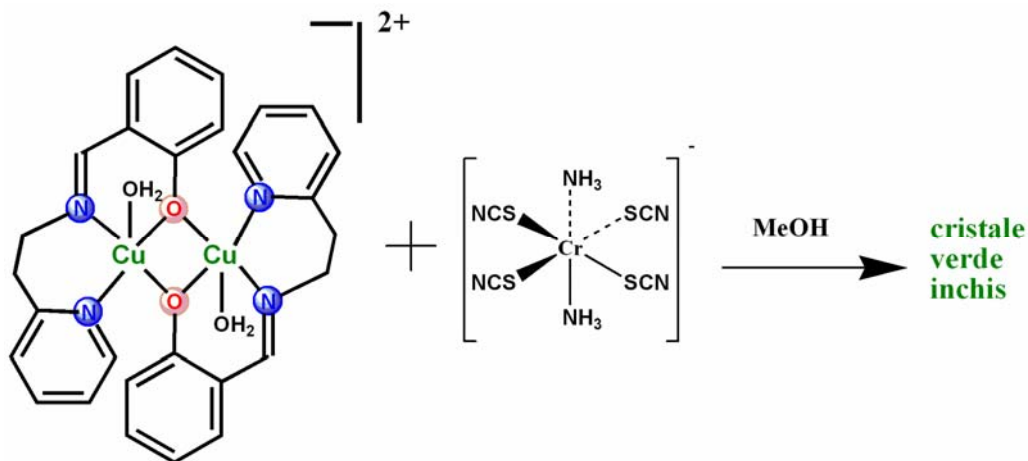
### II.5.1. Sinteza și caracterizarea structurală a complexului

#### {Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>[Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} 15

Căutarea de noi unități *building-block* reprezintă un lucru de interes general în magnetismul molecular și ingineria cristalină. Pe lângă bine cunoscutele sisteme heterometalice conținând anioni ciano, oxalato, o unitate *building-block* puțin utilizată este anionul sării Reinecke [Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, sau derivați.<sup>39</sup>

Primul complex heterobinuclear Cu(II)-Cr(III) a fost obținut în 2001, prin reacția sării Reinecke și a unei unități cationice de cupru(II).<sup>40</sup> O altă modalitate de sinteză, pusă în evidență foarte recent,<sup>41,42</sup> constă în reacția directă dintre cupru metalic, sarea Reinecke și liganzi auxiliari.

Compusul {Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>[Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} a fost obținut urmărind strategia *building-block*, folosind drept unitate cationică precursorul de cupru(II) derivat de la amino-etilpiridină și metalo-ligandul sării Reinecke (schema II.15).



Schema II.15 Schema de obținere a compusului 15

Complexul 15 cristalizează în sistemul cristalin *triclinic*, grupul spațial centrosimetric *P-1*, principalele distanțe și unghiuri sunt prezentate în tabelul II.19. Compusul {Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>[Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} este un tetranuclear simetric Cr(III)-Cu(II)-Cu(II)-Cr(III). Ionii de crom(III) și cupru(II) sunt conectați prin punți sulfocianură (figura II.81).

Cele două unități  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  sunt dispuse în *trans* față de planul unității dinucleare cupru(II)-cupru(II). Stereochimia ionului de cupru(II) este de bipiramidă trigonală (figura II.82), gradul de distorsiune de la piramida pătrată fiind de 60%.<sup>11</sup>

Două poziții din planul ecuatorial al bipiramidei fiind ocupate de un atom de azot și un atom de oxigen fenoxidic în punte proveniți de la ligandul tridentat, cea de-a treia poziție fiind ocupată de un atom de sulf a ligandului sulficianură în punte.

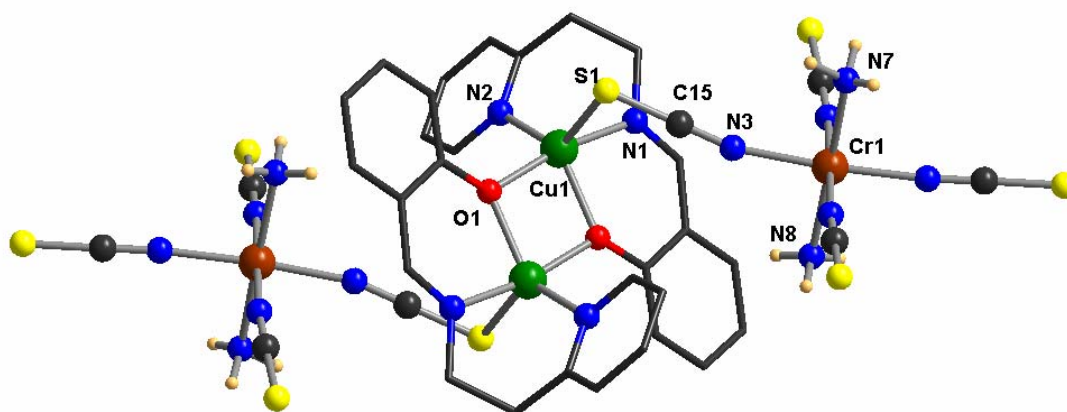


Figura II. 81 Structura tetranucleară a compusului 15

Distanțele din planul ecuatorial ( $\text{Cu1}\cdots\text{O1}^i = 1.980(5)$  Å,  $\text{Cu1}\cdots\text{N2} = 1.982(7)$  Å,  $\text{Cu1}\cdots\text{S1} = 2.621(2)$  Å  $^i = 2-x, 2-y, 2-z$ ) sunt mai lungi decât distanțele axiale  $\text{Cu1}\cdots\text{N1} = 1.922(6)$  Å,  $\text{Cu1}\cdots\text{O1} = 1.926(5)$ , fiind vorba de o comprimare axială.

Tabelul II.19 Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 15

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu1-N1	1.922(6)	N1-Cu1-O1	92.9(3)
Cu1-O1	1.926(5)	O1-Cu1-O1	77.9(2)
Cu1-O1	1.980(5)	N1-Cu1-N2	89.2(3)
Cu1-N2	1.982(7)	O1-Cu1-N2	95.2(2)
Cu1-S1	2.621(2)	O1-Cu1-N2	134.1(3)
Cu1-Cu1	3.037(19)	N1-Cu1-S1	91.3(2)
Cr1-N5	1.978(7)	O1-Cu1-S1	92.32(16)
Cr1-N4	1.986(7)	O1-Cu1-S1	96.45(16)
Cr1-N6	1.990(7)	N2-Cu1-S1	129.4(2)
Cr1-N3	2.002(7)	N1-Cu1-Cu1	131.2(2)
		O1-Cu1-Cu1	39.60(16)
		S1-Cu1-Cu1	95.67(6)
		N5-Cr1-N4	91.7(3)
		N5-Cr1-N6	178.9(3)
		N4-Cr1-N6	89.2(3)
		N5-Cr1-N3	91.8(3)
		N4-Cr1-N3	175.6(3)
		N6-Cr1-N3	87.2(3)
		N5-Cr1-N8	87.6(3)
		N4-Cr1-N8	91.4(3)
		N6-Cr1-N8	92.9(3)
		N3-Cr1-N8	91.3(3)
		N5-Cr1-N7	88.4(3)

Poliedrul de coordinare al ionului de crom(III) este de octaedru (figura II.82), distanțele Cr---N variind între 1.978(7) și 2.053(8) Å. Distanțele între centrii metalici sunt de 3.03 Å (Cu---Cu) și 5.76 Å (Cu---Cr).

Unghiul diedru format între planele ecuatoriale ale ionilor de cupru(II) și crom(III) este de 82.3°, iar unghiul dintre cei doi centri metalici și ligandul cianură este de 98.4°, estimându-se un cuplaj slab între cei doi centri metalici. Liganzii sulfocianură SCN<sup>-</sup> sunt aproape liniari, unghiurile variind între 178.2° și 179.3°.

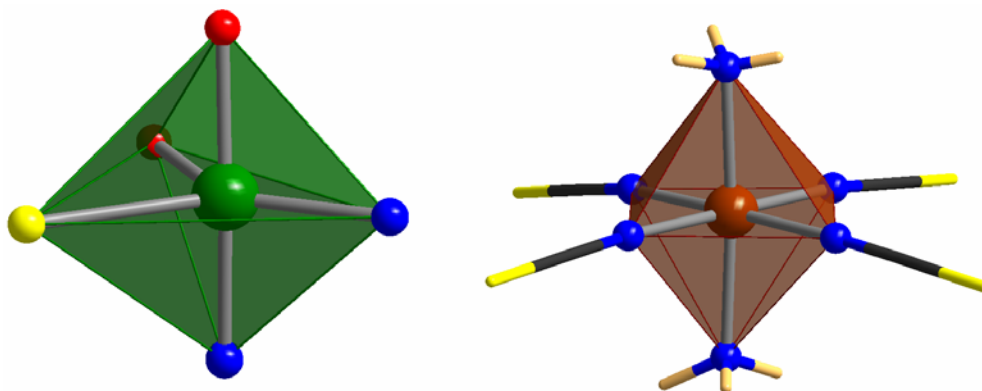


Figura II. 82 Poliedrele de coordinare ale ionilor Cu(II) și Cr(III)

La nivel supramolecular se observă apariția unei rețele bidimensionale stabilizate de legături de hidrogen formate între grupările N-H și grupările sulfocianură necoordinate ale metalo-ligandului  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  ( $\text{S4}\cdots\text{N8}^i = 3.45$  Å,  $\text{S2}\cdots\text{N7}^{ii} = 3.46$  Å,  $i = 2-x, 2-y, 2-z$ ,  $ii = 1-x, 2-y, 3-z$ ), după cum se poate observa în figura II.83.

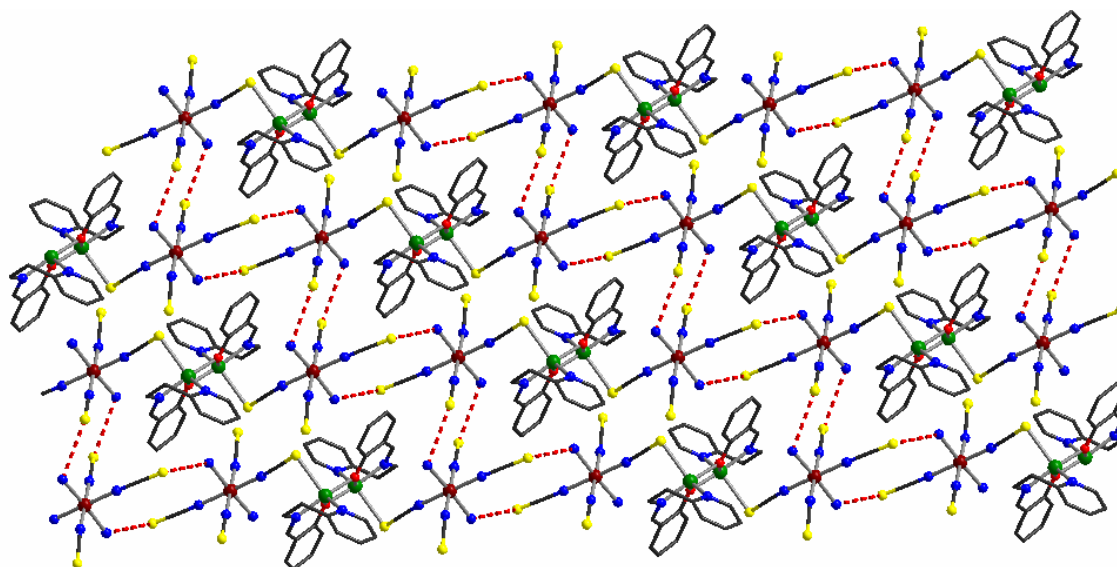


Figura II. 83 Rețeaua 2D formată prin intermediul legăturilor de hidrogen

## II.5.2. Caracterizarea spectrală și magnetică a complexului

### {Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>[Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} 15

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului ({Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>[Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} -- --) este reprezentat în figura II.84, prin suprapunere cu precursorul ([Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ----) și s-a realizat în domeniul 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

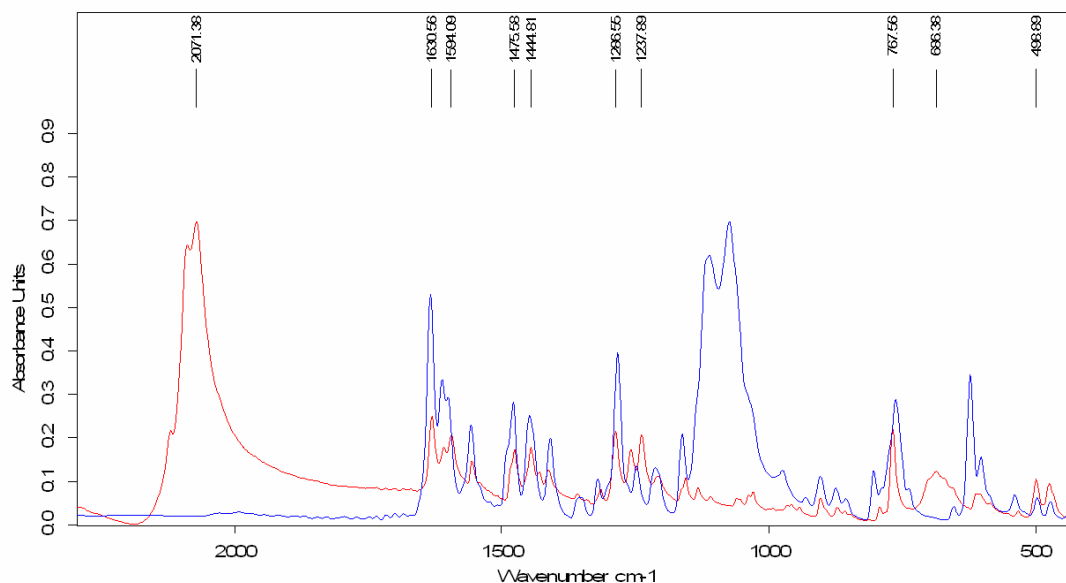


Figura II.84 Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compusului 15 și al precursorului utilizat

Spectrul de vibrație al compusului 15 nu înregistrează modificări deosebite ale benzilor corespunzătoare modurilor de vibrație ale legăturilor chimice din moleculă, comparativ cu cele ale precursorului binuclear. Astfel, vibrația de întindere a grupării azometinice,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , rămâne practic la aceeași valoare, 1630 cm<sup>-1</sup>.

Benzile caracteristice inelului aromatic sunt localizate la 1475 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , și 767 cm<sup>-1</sup>, frecvențele vibrațiilor de deformare ale legăturilor C-H. Se observă dispariția benzilor caracteristice anionului perclorat de la 1100 cm<sup>-1</sup> și 627 cm<sup>-1</sup>.

Prezența moleculei [Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, coordnată la ionii de Cu(II), este pusă în evidență, prin benzile de la 2071 cm<sup>-1</sup> și 2089 cm<sup>-1</sup> caracteristice grupării sulfocianură terminală și în punte, dar și prin prezența benzilor din jurul valorii de 3200 cm<sup>-1</sup>, caracteristice vibrațiilor de întindere a legăturii N-H.

Spectrul de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compusului 15 este prezentat în figura II.85. În cazul compusului 15, analiza spectrului a relevat prezența a patru benzi de absorbție.

După cum se poate observa nici o bandă nu este foarte pronunțată, fiecare fiind o suprapunere de mai multe benzi, fapt datorat prezenței a doi ioni metalici 3d diferiți, fiecare cu tranzițiile caracteristice, dar și prezenței în sferele de coordinare a două tipuri diferite de liganzi.

Prima bandă din jurul valorii de 271 nm se poate atribui unor tranziții proprii ale liganzilor. A doua bandă din regiunea ultraviolet 356 nm, prezentă și în spectrul precursorului binuclear se poate atribui unui transfer de sarcină de la ligandul tridentat la ionul de Cu(II).

A treia bandă situată la 450 nm este caracteristică tranziției  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  pentru ionul de Cr(III) aflat într-o înconjurare de octaedru distorsionat axial.

În spectrul compusului **15** se mai observă o bandă largă pe domeniul 620-800 nm posibil datorată unor suprapuneri pe o parte a tranzițiilor *d-d* caracteristice ionului de Cu(II), dar și apariției de benzi suplimentare apărute în urma scindării termenului  ${}^4T_{2g}$  al sistemului  $trans-[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$ .

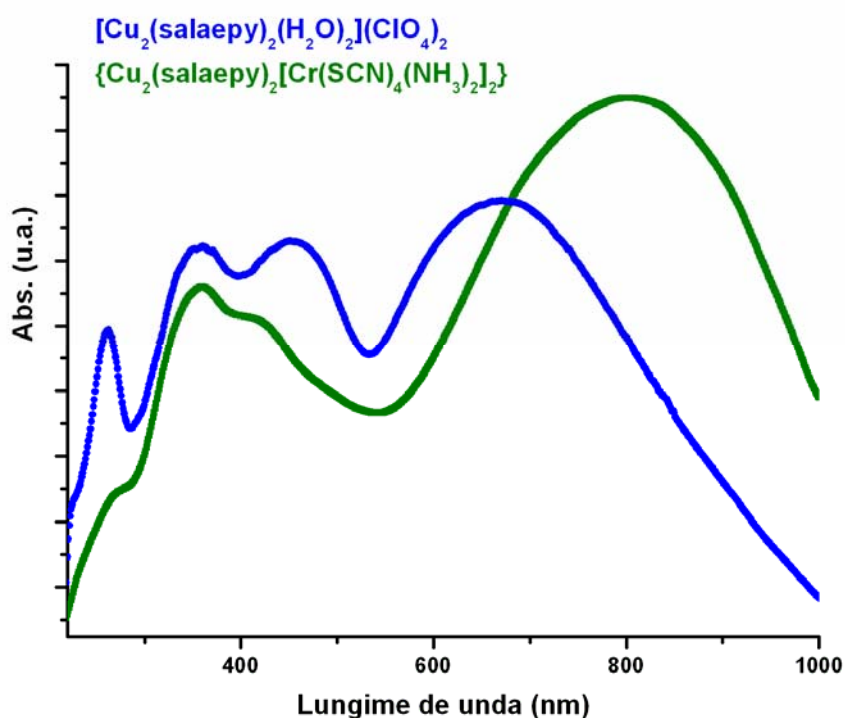
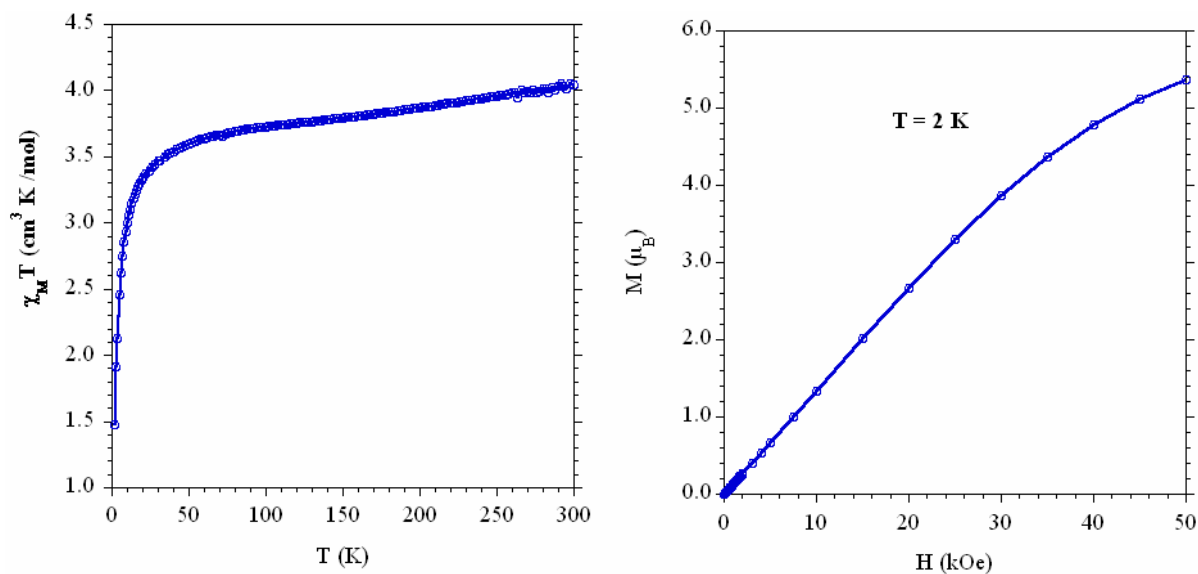


Figura II. 85 Spectrul electronic în domeniul UV-VIS al compusului **15**

Susceptibilitatea magnetică a complexului **15** a fost studiată în domeniul de temperatură 300-3K. Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  și dependența de câmp a magnetizării este prezentată în figura II.86.

La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi_M T$  ( $4.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) este puțin mai mică decât valoarea teoretică ( $4.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) pentru doi ioni de cupru(II) și doi ioni de

crom(III) necuplați. O dată cu scăderea temperaturii, valoarea  $\chi_M T$  rămâne constantă până la 100 K, apoi scade rapid, atingând valoarea de  $1.47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K.



**Figura II. 86** Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  și dependența de câmp a magnetizării pentru compusul **15**

Acest comportament sugerează un puternic schimb magnetic la nivelul unităților dinucleare, un cuplaj antiferomagnetic între ionii de cupru(II), mediat de către punțile fenoxo. Interacția Cu(II)-Cr(III) este foarte greu de evidențiat datorită acestui puternic cuplaj antiferomagnetic, lucru demonstrat și de dependența magnetizării față de câmpul magnetic aplicat, unde se observă o saturare magnetică la  $5 \mu_B$ .



## II.6 FeCu<sub>6</sub> o moleculă lipsă din familia M<sub>6</sub>Cu<sub>6</sub>

Una dintre ramuri a chimiei complexilor heterometalici implică utilizarea tectonilor policianometalați și unor diferite unități cationice asamblatoare. Astfel, un număr foarte mare de complecși heterometalici a fost sintetizat în ultimii 15 ani.<sup>43</sup>

Interesul special pentru obținerea de astfel de compuși îl reprezintă proprietățile magnetice ale acestora. În acest scop cele mai utilizate unități *building-blocks* sunt paramagnetice: [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (M = Fe<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>); [M(CN)<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> (M = Mo<sup>V</sup>, W<sup>V</sup>); [Mo(CN)<sub>7</sub>]<sup>4-</sup>. Recent, o nouă familie de complecși heterometalici conținând punți cianură a fost obținută folosind speciile anionice [M(AA)(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (M = Fe<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>, AA = 2,2'-bispiridil, 1,10-fenantrolină, 2-aminometil-piridină).<sup>44</sup>

Complecșii cationici asamblatori pot fi ioni metalici hidratați, sau specii complexe în care ionul metalic prezintă liganzi de blocare a unor poziții de coordinare. În primul caz, se obțin structuri de tipul Albastrului de Prusia. În al doilea caz, în funcție de denticitatea liganzilor auxiliari se pot obține o gamă variată de complecși bimetalici, cu diverse topologii ale rețelei cristaline, variind de la *clusteri* oligonucleari la polimeri de coordinare. Numărul de molecule organice care pot bloca *situsurile* de coordinare ale unităților cationice pot nelimitate. Ele pot prezenta denticități variate de la monodentat la polidentat, și pot fi liniare, tripodale sau macrociclice.<sup>45</sup>

Complecșii bimetalici oligonucleari prezintă un interes ridicat deoarece pot fi modele pentru studiul semnului și magnitudinea interacției de schimb magnetic mediate de punțile cianură. Mai mult, aceste molecule cu spin mare și o anizotropie crescută prezintă proprietăți magnetice particulare ca de exemplu relaxarea lentă a magnetizării și efectul de tunelare.<sup>46</sup>

Luând cazul tectonilor [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, cea mai mare nuclearitate care poate fi atinsă, implicând cele șase cianuri este șapte: [M{CN}M'L]<sub>6</sub>. Ionul metalic secundar, M', prezintă liganzi polidentati de blocare, L. Marvaud, Verdaguer și colaboratorii au arătat, în două lucrări foarte interesante, că schimbând stoechiometria dintre hexacianometalați și complecșii cationici, natura liganzilor auxiliari, sau natura contraionilor este posibil obținerea de complecși cu nuclearități variind între doi și șapte.<sup>45a,b</sup>

În ciuda chimiei bogate a complecșilor heterobimetalici cu punți cianură, numărul de *clusteri* heptanucleari de tipul [M{CN}M'L]<sub>6</sub> este limitat la câteva exemple. Doi dintre primii *clusteri* heptanucleari, Cr<sup>III</sup>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub> și [Cr<sup>III</sup>Ni<sup>II</sup>]<sub>6</sub>, au fost obținuți de Mallah și Verdaguer folosind anionul [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> drept template.<sup>47</sup>

Alți câțiva complecși heptanucleari au fost obținuți plecând de la hexacianocromat(III) .<sup>45a,48</sup> În mod surprinzător, până acum nu s-au sintetizat complecși heptanucleari derivați de la  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Toate încercările de obținere a clusterilor  $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}]$  au eșuat datorită reducerii fierului(III) la fier(II) .<sup>49</sup>

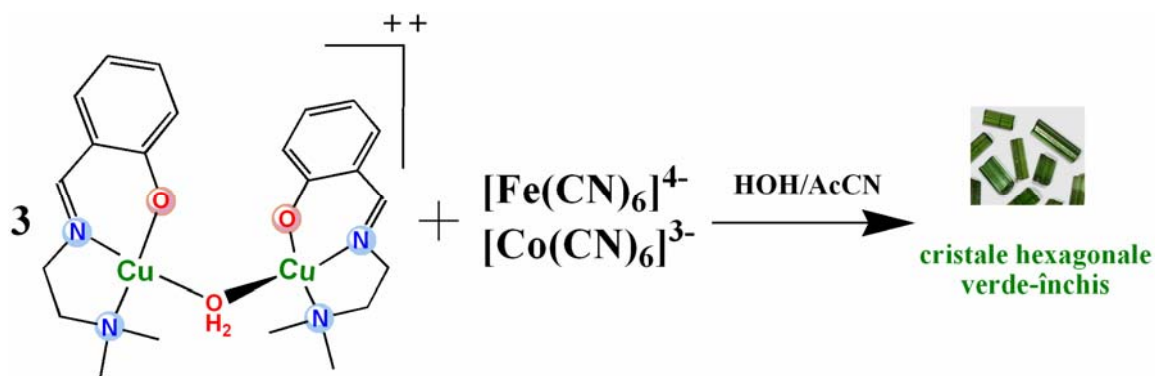
În acest subcapitol se va trata caracterizarea structurală și magnetică a primului cluster heptanuclear cu punți cianură  $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}]$ , cât și complecșii izostructurali de cobalt(III) și de crom(III).

### II.6.1. Sinteza și caracterizarea structurală a complexelor



Perechea  $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$  (*low spin*) prezintă un interes special datorită ortogonalității orbitalilor ceea ce poate conduce la un cuplaj feromagnetic. În mod curent, ionul de cupru(II) prezintă o stereochemie de piramidă pătrată, orbitalul magnetic,  $d_{x^2-y^2}$  fiind localizat în planul bazal. În consecință, pentru o interacție magnetică eficientă cu un alt ion metalic, schimbul magnetic trebuie să se propage de-a lungul planului bazal al poliedrului de coordinare al cuprului(II).

În acest sens am ales precursorul **2**, derivat de la N,N-dimetiletilediamină, care prezintă o punte slabă de apă. În urma reacției dintre precursorul **2** și  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  se obține complexul heptanuclear  $[\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  **17**. În timpul reacției o parte din Fe(II) se oxidează la Fe(III). Complecșii izostructurali  $[\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{Co}(\text{CN})_6\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  **16** și **18** s-au obținut în mod similar înlocuind  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  cu  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , respectiv  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  schema II.16.

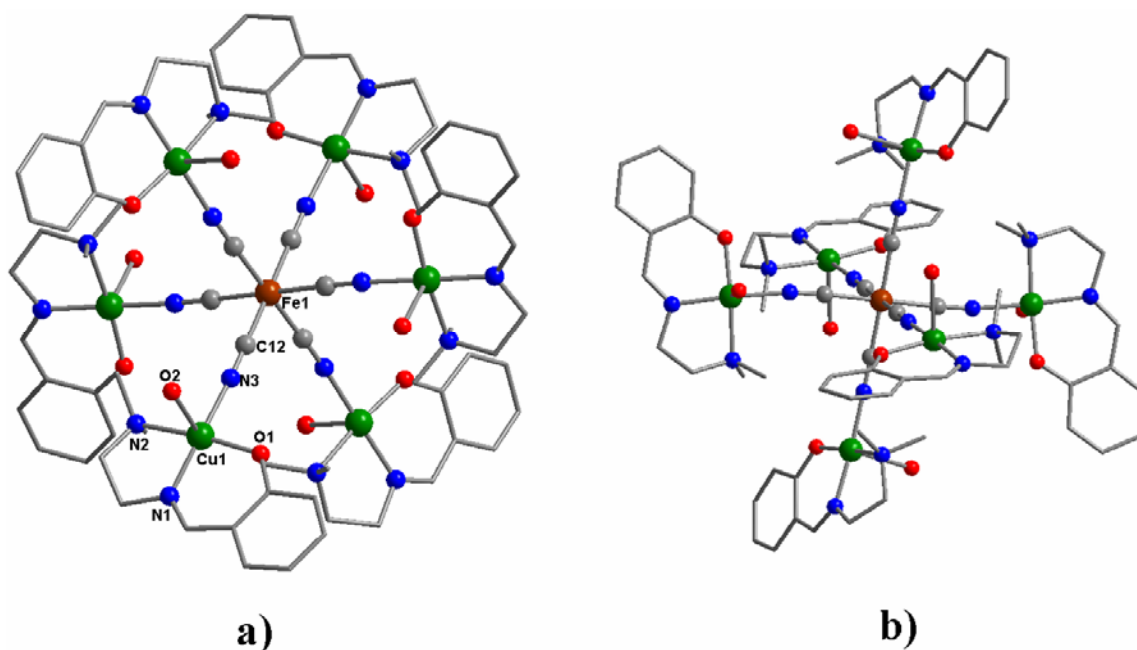


Schema II.16 Schema de obținere a compușilor **16** și **17**

Compușii **16**, **17** și **18** sunt izostructurali, cristalizând în sistemul *trigonal*, grupul de simetrie centrosimetric  $R-3c$ , principalele distanțe și unghiuri sunt prezentate în tabelul II.20.

Structura cristalină a compusului **17** constă din unități cationice heptanucleare  $[\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]^{3+}$ , molecule de perclorat necoordinate și apă de cristalizare. Structura unității heptanucleare este prezentată în figura II.87, cuprinde o unitate centrală  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  înconjurată de șase ioni de cupru(II) conectați prin punți cianură [distanțe Cu – N identice, 1.932(5) Å, și unghiuri Cu – N – C de 171.7(5)°].

Stereochimia ionului de cupru(II) este de piramidă pătrată, pozițiile axiale fiind ocupate de molecule de apă coordonate [2.395(6) Å]. Planul bazal fiind format de anionul bazei Schiff și un atom de azot provenit de la puntea cianură.

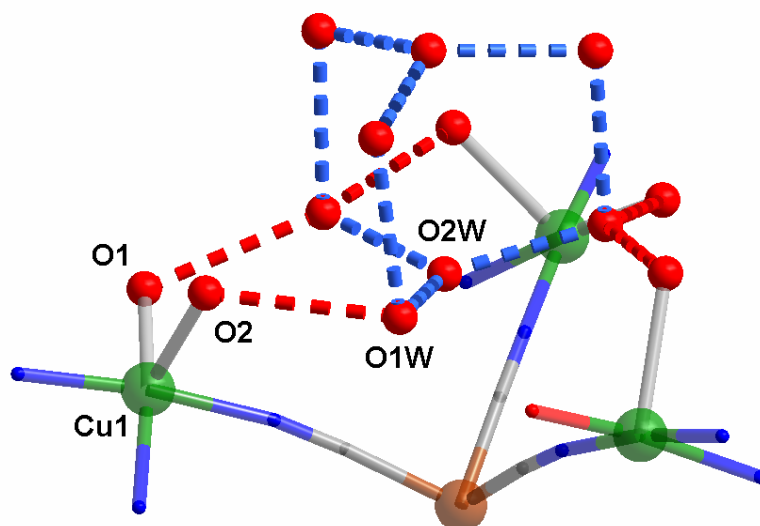


**Figura II. 87** Structura clusterului heptanuclear: a) vedere de pe axa cristalografică *c* b) vedere laterală

**Tabelul II.20.** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compușii **16** și **17**

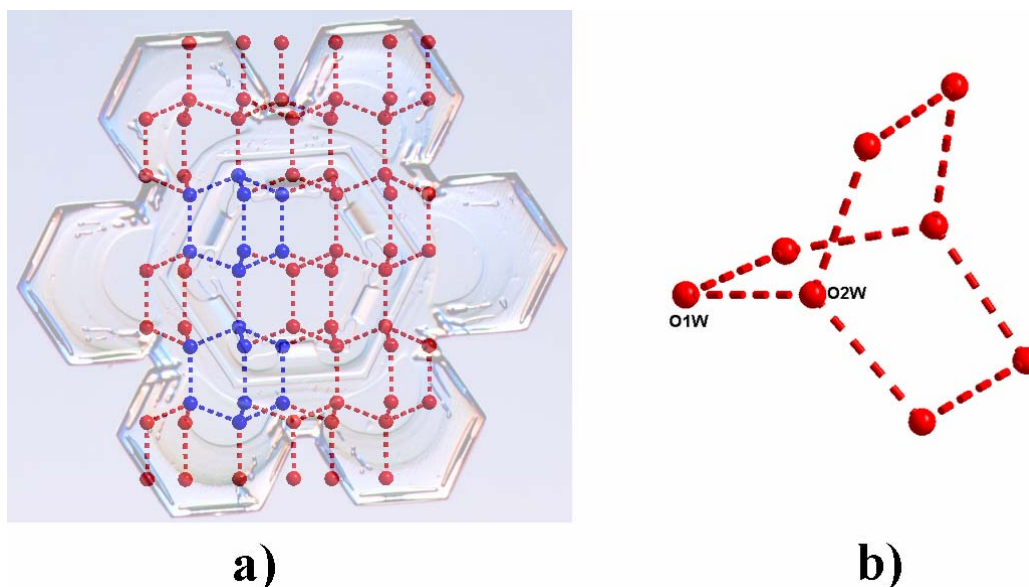
Lungimi de legătură (Å)		Unghiuri de legătură(°)	
<b>16</b>			
C12-N3	1.149(8)	O1-Cu1-N1	92.4(2)
C12-Co1	1.888(7)	O1-Cu1-N3	90.6(2)
Cu1-O1	1.927(5)	N1-Cu1-N3	171.0(3)
Cu1-N1	1.940(6)	O1-Cu1-N2	169.8(2)
Cu1-N3	1.973(6)	N1-Cu1-N2	83.9(2)
Cu1-N2	2.085(6)	N3-Cu1-N2	91.7(2)
Cu1-O2	2.358(6)	O1-Cu1-O2	97.7(2)
		N1-Cu1-O2	95.5(2)
		N3-Cu1-O2	92.4(2)
<b>17</b>			
C12-N3	1.154(7)	O1-Cu1-N1	92.58(19)
C12-Fe1	1.900(6)	O1-Cu1-N3	90.40(18)
Cu1-O1	1.913(4)	N1-Cu1-N3	172.7(2)
Cu1-N1	1.923(5)	O1-Cu1-N2	172.7(2)
Cu1-N3	1.932(5)	N1-Cu1-N2	83.9(2)
Cu1-N2	2.091(5)	N3-Cu1-N2	92.4(2)
Cu1-O2	2.395(6)	O1-Cu1-O2	93.9(3)
		N1-Cu1-O2	95.1(2)
		N3-Cu1-O2	91.3(2)
		N2-Cu1-O2	92.8(3)

Analiza diagramei de împachetare a compusului **17** a relevat prezența unor *clusteri* de opt molecule de apă într-o organizare supramoleculară unică. Investigația sistematică a *clusterilor* de apă de diferite mărimi este crucială pentru demonstrarea structurii și proprietățile apei ordinare,<sup>50</sup> pentru înțelegerea rolului jucat de apa organizată în stabilizarea și funcționarea biomoleculelor din țesuturile vii,<sup>51</sup> sau de rolul jucat de *clusterii* de apă în *designul* de noi materiale metalo-organice.<sup>52</sup>



**Figura II. 88** Legături de hidrogen stabilite în structura compusului **17** ( $O2 \cdots O1w = 2.83 \text{ \AA}$ ,  $O1 \cdots O1w^i = 2.78 \text{ \AA}$ ,  $O1w \cdots O2w = 2.43 \text{ \AA}$ ,  $O1w \cdots O1w^i = 2.77 \text{ \AA}$ ,  $i = -x, -x+y, 0.5-y$ )

Până în prezent s-au studiat o gamă variată de clusteri de apă,  $(H_2O)_n$  cu diferite nuclearități.<sup>53</sup> Müller și colaboratorii au sintetizat și caracterizat *clusteri* de apă foarte mari, spectaculari, cu structură sferică, așa numitele *nano-picături* de apă.<sup>54</sup> Deoarece moleculele de apă pot acționa ca *sintoni* tetraedrici supramoleculari, arhitecturile supramoleculare rezultate prin legături de hidrogen, pot avea corespondență în chimia organică a hidrocarburilor. Spre exemplu se cunosc *clusteri* de apă cu conformația ciclobutanului,<sup>53g</sup> ciclopentanului,<sup>53r</sup> sau ciclohexanului.<sup>53i,t</sup>

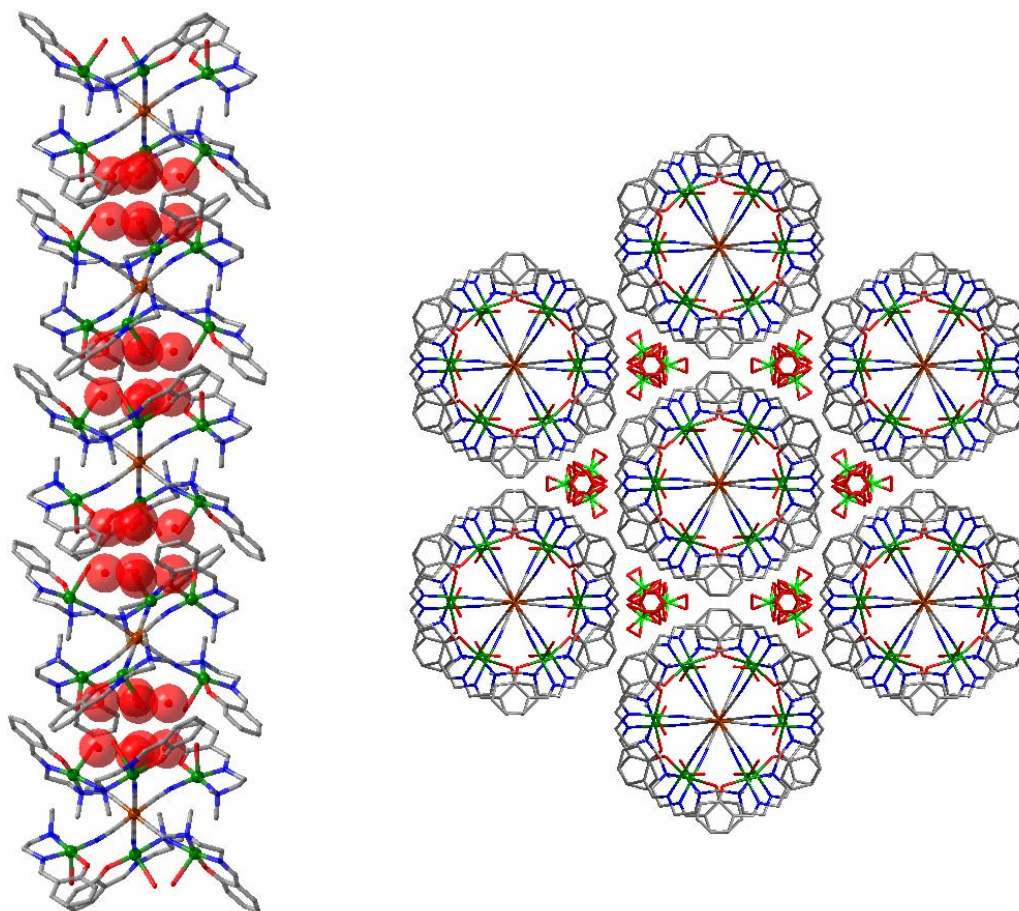


**Figura II. 89** a) Structura gheții  $I_h$  b) Structura clusterului de apă în compusul **17**

În cazul nostru, opt molecule de apă formează un cluster cu structura asemănătoare biciclo[2,2,2]octanului, figura II.89b. De altfel este interesant faptul că acest cluster reprezintă

un fragment din structura gheții  $I_h$ , prezisă prin calcule teoretice acum câțiva ani (figura II.89a).<sup>50c</sup>

Topologiile clusterilor de apă pot urmări conformațiile ciclooctanului (coroană, baie, baie-scaun), care sunt de altfel construite din sintoni tetraedrici. O altă topologie posibilă este aceea de cub. Un prim cluster de apă octameric a prezentat această ultimă topologie.<sup>55</sup> Un alt cluster  $(\text{H}_2\text{O})_8$  a fost observat de Atwood și colab., și prezintă o conformație de tip baie a ciclooctanului.<sup>56</sup> Foarte recent, Andruh și colab. au descris un cluster octameric de simetrie  $D_{4d}$ .<sup>23</sup>



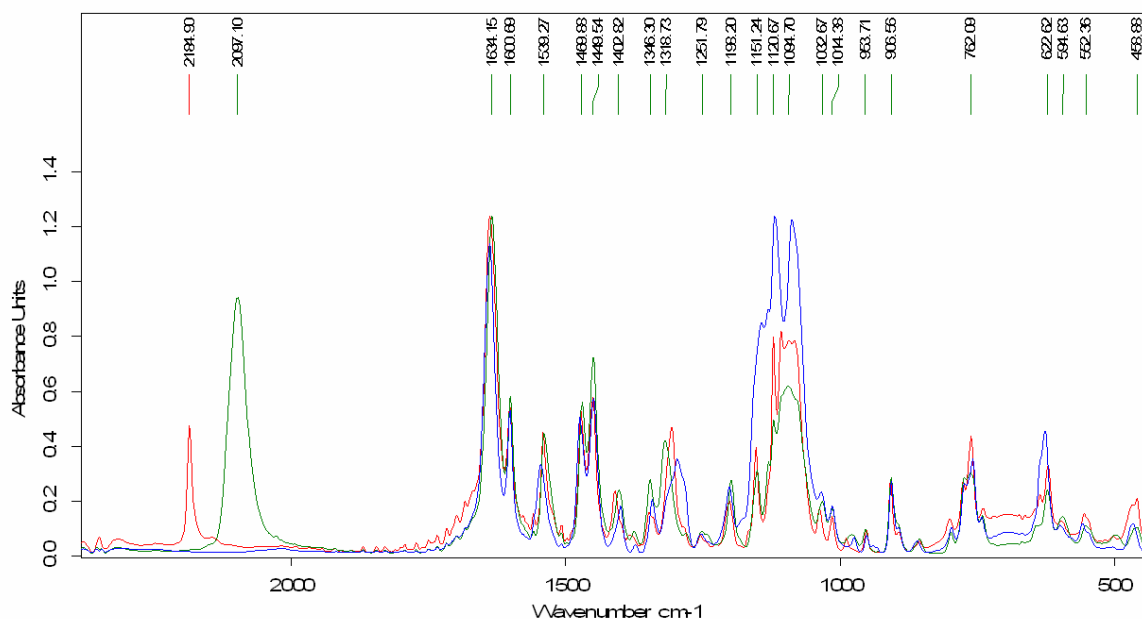
**Figura II. 90** Împachetarea compusului 17

În structura compusului 17, unitățile heptanucleare sunt unite prin clusterii octamerică prin intermediul legăturilor de hidrogen figura II.88. Acestea se stabilesc între moleculele de apă coordonate, atomii de oxigen fenoxo și moleculele de apă ale *clusterului*, rezultând în final o structură monodimensională de tip *sandwich*, după cum se poate observa în figura II.90.

## II.6.2 Caracterizarea spectrală a complexilor

### $\{\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexilor **16** (---) și **17** (---) este reprezentat în figura II.73, prin suprapunere cu precursorul (---) și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura II. 91** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compușilor **16**, **17** și al precursorului utilizat

Comparativ cu spectrul precursorului binuclear,  $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în spectrul de absorbție în domeniul IR al compușilor **16** și **17** se observă apariția unor benzi de intensitate medie la  $2184$  și  $2097\text{ cm}^{-1}$ , care sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale grupărilor cianură în punte. Prezența anionilor perclorat sunt argumentate prin benzile apătute la  $1084$  și  $622\text{ cm}^{-1}$ .

Banda largă și intensă localizată la  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ , cu un umăr la  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  este o suprapunere a modurilor de vibrație de întindere simetrică și asimetrică, H-O-H, ale moleculelor de apă de coordinare și de cristalizare.

Benzile caracteristice modurilor de vibrație ale ligandului compartimental saldmen sunt foarte puțin deplasate față de spectrul precursorului :

Compus **16**:  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $1634\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{Carom})$ ,  $1469\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}-\text{Ofenoxo})$ ,  $1251\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ,  $1198\text{ cm}^{-1}$ ;  $\gamma(\text{C}-\text{Harom})$ ,  $762\text{ cm}^{-1}$ .

Compus **17**:  $\nu(\text{C}=\text{N})$   $1634\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{Carom})$   $1449\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Cfen}-\text{O})$   $1250\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$   $1200\text{ cm}^{-1}$ ;  $\gamma(\text{C}-\text{Harom})$   $763\text{ cm}^{-1}$ .



Spectrele electronice înregistrate prin tehnica reflexiei difuze, utilizând ca martor MgO, ale compușilor **16**, **17**, și precursorilor sunt reprezentate în figura II.92.

În spectrele electronice ale celor doi compuși se observă o bandă largă, care are un maxim la aproximativ 620 nm. Aceasta este atribuită cromoforului cuprului(II) (stereochemie de piramidă pătrată),  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_2\text{N}^{\ominus}]$ .

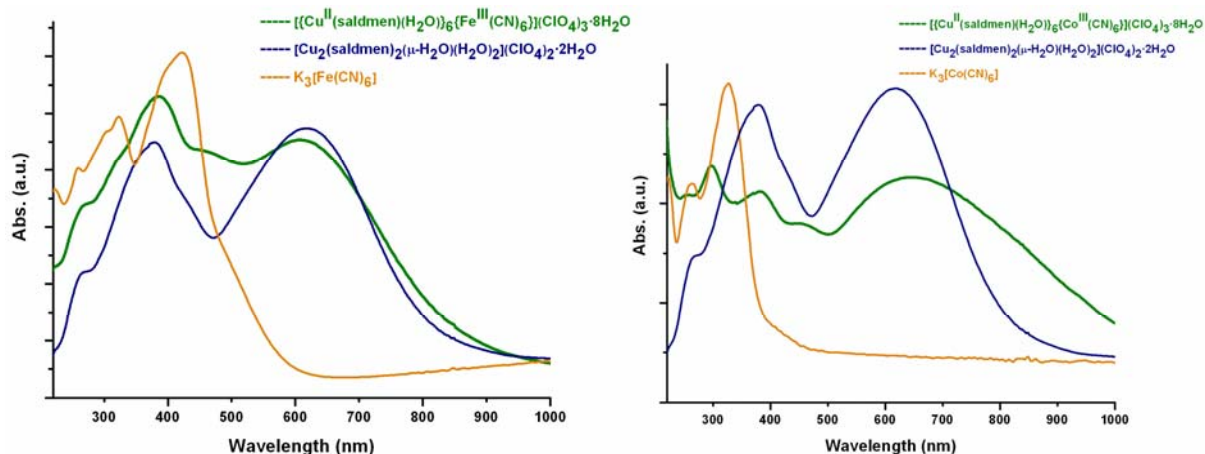


Figura II. 92 Spectre electronice în domeniul UV-Vis

De asemenea, spectrele conțin o bandă și un umăr localizate la aproximativ 390 și 450 nm, care se pot atribui unui transfer de sarcină care implică pe de o parte cei doi ioni metalici, dar și cei doi liganzi organici saldmen și cianură.

Datorită câmpului foarte puternic creat de liganzii cianură, diferența energetică dintre orbitalii  $t_{2g}$  și  $e_g$  este foarte mare, iar grupările hexacianometalat, prezente în structura compușilor **16** și **17**, conțin ionii metalici de fier(III) ( $d_5$ ), respectiv de cobalt(III) ( $d_6$ ), în configurație *low - spin*.

În cazul compusului **17**, umărul din regiunea 340 - 450 nm se poate datora suprapunerii mai multor tranziții electronice: transfer de sarcină ligand cianură - ion metalic  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{l.s.})$ , tranziției electronice d-d datorată ionului de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{l.s.})$   ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  ( $\sim 420$  nm). Spectrul electronic al sistemului **16** prezintă de asemenea o bandă intensă, centrată la  $\sim 440$  nm, prezența sa fiind consecința unui transfer de sarcină ion metalic  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{l.s.})$  - ligand cianură.

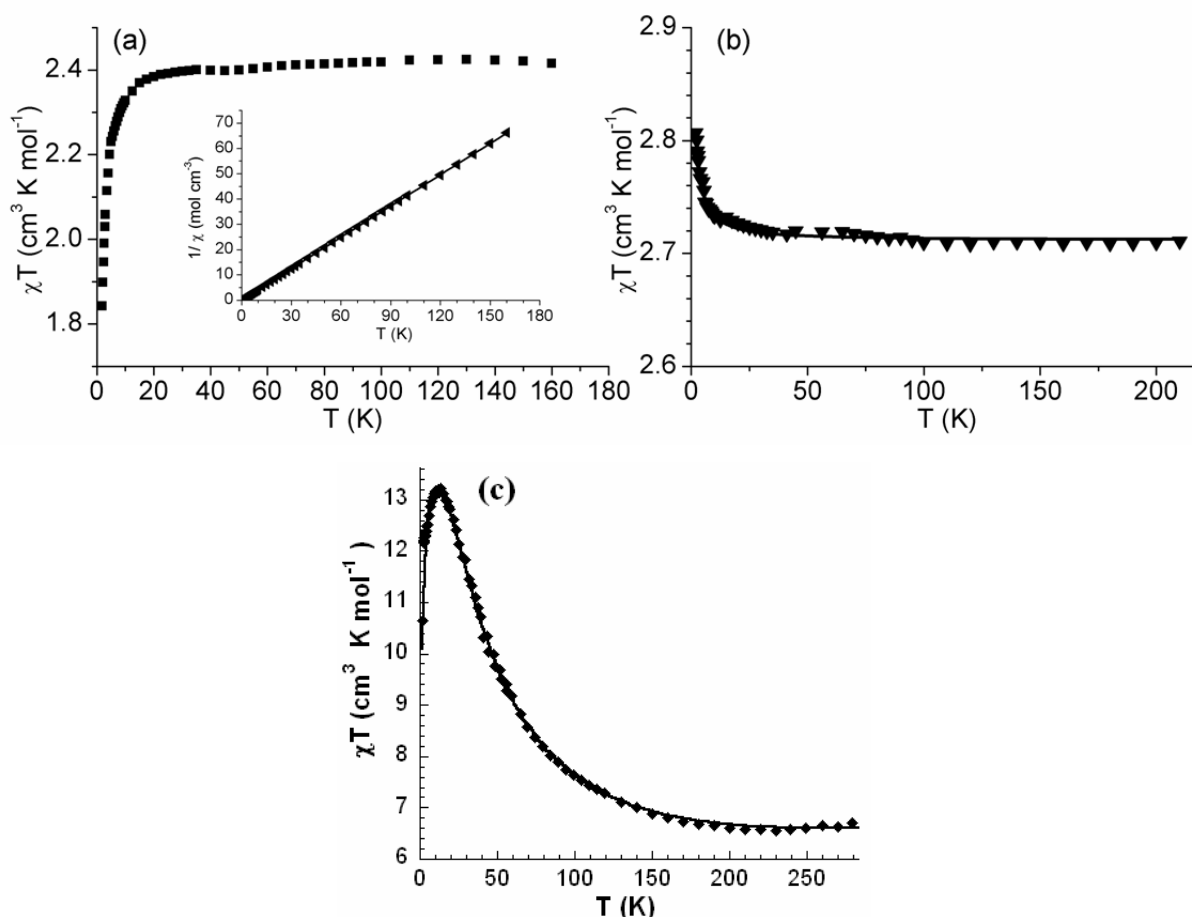


### II.6.3 Caracterizarea magnetică a complexelor

#### $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

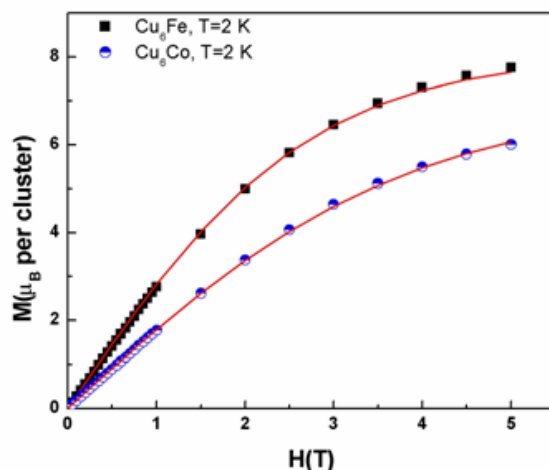
Pentru început vom analiza comportamentul magnetic al complexului polinuclear **16** în care ionul metalic, Co(III) este diamagnetic. Valoarea produsului  $\chi_M T$  la temperatura camerei figura II.93a,  $2.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  este cea așteptată pentru șase ioni de cupru(II) necuplați. Valoarea produsului  $\chi_M T$  rămâne constantă până la 25 K, apoi începe să scadă brusc, indicând prezența unor interacțiuni antiferomagnetice.

Fitând datele experimentale cu legea Curie-Weiss (figura II.93a-interior), s-au obținut următorii parametri  $C = 2.44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  și  $\theta = -0.56 \text{ K}$ . Valoarea scăzută a termenului Weiss  $\theta$ , este în acord cu interacția slabă între ionii de cupru(II). Aceste interacții pot intramoleculare (de-a lungul ionului Co(III) diamagnetic) sau intermoleculare (mediate de legăturile de hidrogen implicând moleculele de apă).



**Figura II. 93** a) Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul **16**  
 b) Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul **17** c) Dependența de temperatură a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul **18**

Aceste ultime interacții ar trebui să fie mai slabe decât cele intramoleculare, deoarece orbitalul magnetic al ionului de cupru(II) nu este orientat spre molecula de apă coordinată. În consecință se va ține seama numai de cuplajul intramolecular între ionii de cupru de-a lungul căii Cu-Co-Cu. Media parametrului de schimb  $J_{\text{CuCu}}$ , a fost obținută folosind relația  $\theta = z s(s + 1) J_{\text{CuCu}} / 3 k_B$ , rezultând  $J_{\text{CuCu}} = -0.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $z = 5$ ,  $s = 1/2$ ,  $k_B =$  constanta Boltzmann). Această valoare este apropiată față de alți complecși Cu(II) – Co(III).<sup>57</sup> Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  pentru compusul **17** este reprezentată în figura II.93b. La 250 K valoarea produsului  $\chi_M T$  este  $2.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , apropiată de cea teoretică caracteristică pentru șapte ioni metalici care nu interacționează, cu spinul  $S = 1/2$  și  $g > 2$ . O dată cu scăderea temperaturii, valoarea produsului  $\chi_M T$  rămâne constantă până la 20 K, apoi crește ușor până atinge valoarea de  $2.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Acest comportament feromagnetic este cel așteptat, datorită ortogonalității orbitalilor celor doi ioni metalici cupru(II) și fier(III).



**Figura II. 94** Variația cu câmpul a magnetizării pentru compușii **16** ( $\text{Cu}_6\text{Co}$ ) și **17** ( $\text{Cu}_6\text{Fe}$ )

Pentru fitarea datelor pentru compusul **17** s-a ținut cont de interacția dintre Cu(II) și Fe(III), dar și de interacțiile antiferomagnetice dintre ionii de cupru(II), care au fost fixate la valoarea obținută pentru derivatul de cobalt(III), și neglijând contribuția orbitală a fierului(III) *low spin*. În urma fitării au rezultat următoarele valori:  $J_{\text{CuFe}} = +0.87 \text{ cm}^{-1}$ ;  $g_{\text{av}} = 2.04$  ( $J_{\text{CuCu}}$  fixat la  $-0.3 \text{ cm}^{-1}$ ). După cum s-a prezentat mai sus caracterul feromagnetic al sistemului Fe(III)-Cu(II) este cel așteptat, și asemănător cu alți complecși  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Cu}^{\text{II}}$  cu structură discretă sau extinsă, (tabelul II.21).<sup>58</sup> Cuplajul slab din cei doi complecși este confirmat și de curba dependenței magnetizării față de câmp, (figura II.94) care poate fi fitată cu ajutorul funcției Brillouin pentru șapte și șase ioni cu  $S = 1/2$  ( pentru **17**, și respectiv **16**). Pentru complexul de Cr(III), **18** în urma fitării datelor magnetice, a rezultat o constantă de cuplaj  $J_{\text{CuCr}} = +30.1 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelul II.21.** Parametri de schimb în complecși Fe(III)-Cu(II) cu punți cianură

Complex	Structură	Unghi Cu-N-C	Proprietăți magnetice	Ref.
[{Cu( <i>rac</i> -CTH)} <sub>3</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	pentanuclear	139.5(9)	$J_1 = 13.8(2)\text{cm}^{-1}$ $J_2 = 3.9(4)\text{cm}^{-1}$	59a
[{Cu(cyclam)} <sub>3</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }] <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	scară	141.2(2) 134.5(2)	$J_1 = 9.0(3)\text{cm}^{-1}$ $J_2 = 3.8(4)\text{cm}^{-1}$	59b
[(Cu(2,2'-bipy) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }] <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	pentanuclear		Weak ferromagnetic	59c
[CuL <sup>1</sup> ][Fe(bpb)(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	trinuclear	146.9(6)	$J = -0.59(1)\text{cm}^{-1}$	59d
[{Fe <sup>III</sup> (phen)(CN) <sub>4</sub> }] <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1D	152.7(2) 164.6(6)	$J = 5.0\text{cm}^{-1}$	59e
[{Fe <sup>III</sup> (phen)(CN) <sub>4</sub> }] <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> ·H <sub>2</sub> O	scară	161.0(4) 171.4(5)	metamagnetic- behavior	
[{Fe <sup>III</sup> (bipy)(CN) <sub>4</sub> }] <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> ·2H <sub>2</sub> O	scară	168.2(2) 179.5(2)	metamagnetic- behavior metamagnetic- behavior	
[{Fe <sup>III</sup> (bipy)(CN) <sub>4</sub> }] <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O				
[CuL <sup>2</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][CuL <sup>2</sup> ][Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Lanț zigzag	134.3 128.9	No magnetic interaction	59f
[Cu( <i>cis</i> -chxn) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Lanț zigzag	120.8- 09.4	weak intermol. magnetic interactions.	59g
[Cu( <i>cis</i> -chxn)] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	rețea 2D	163.9- 77.3	ferromagnetic	
[Cu( <i>trans</i> -(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-chxn) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Lanț zigzag	132.0- 122.2	paramagnetic behavior	59h
[Cu( <i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-chxn) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O			paramagnetic behavior	
{[Fe <sup>III</sup> (bpym)(CN) <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Lanț zigzag		ferromagnetic chain	59i
[(bpca) <sub>2</sub> Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	Lanț	174.8(2) 171.4(3)	ferromagnetic	59j
[(bpca)Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>3</sub> Cu(bpca)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Lanț helicoidal	169.5(2)	ferromagnetic	
[CuL <sup>3</sup> ] <sub>2</sub> La(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Structură 1D	123.95(50)	$J = 1.7(1)\text{cm}^{-1}$	59k
[(323) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (Cl)Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> ·2(H <sub>2</sub> O)	Lanț zigzag	131.96	weak ferromagnetic	59l
[(Tp <sup>4Bo</sup> ) <sub>2</sub> (Me <sub>3</sub> tacn) <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (CN) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	pentanuclear	168.0(3)	$J = 3.45\text{cm}^{-1}$	59m
[(pzTp) <sub>2</sub> (Me <sub>3</sub> tacn) <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (CN) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	pentanuclear	167.6(4) 170.6(2) 168.5(9)	$J = 7.92\text{cm}^{-1}$	
[Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> <sub>2</sub> (μ-CN) <sub>4</sub> (dmbpy) <sub>4</sub> (imp) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·4CH <sub>3</sub> OH·4H <sub>2</sub> O	tetranuclear	172.3(10)	$J = 4.9\text{cm}^{-1}$	59n
[Tp <sub>2</sub> (Me <sub>3</sub> tacn) <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (CN) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	pentanuclear	172(3)	$J = 8.5(1)\text{cm}^{-1}$	59o
[{[Cu <sub>3</sub> (L)(OH) <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>6</sub> ]} <sub>2</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }] <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·30H <sub>2</sub> O	decanuclear	173.2-179.0	weakly ferromagnetic	59p
[Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> <sub>2</sub> (μ-CN) <sub>4</sub> (bipy) <sub>6</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>6</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN·2CHCl <sub>3</sub>	tetranuclear	176.3(3)	$J = 6.3\text{cm}^{-1}$	59r
[(Tp)Fe(CN) <sub>5</sub> Cu(Tp)] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	tetranuclear	176.8(3), 171.9(3)	$J = 11.91\text{cm}^{-1}$	59s
[(Tp)Fe(CN) <sub>5</sub> Cu(bpca)] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	tetranuclear	167.0(3) 178.7(3)	$J = 1.38\text{cm}^{-1}$	
[(PhTp)Fe(CN) <sub>3</sub> Cu(bipy)(H <sub>2</sub> O)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	tetranuclear	174.8(4)	$J = 8.9\text{cm}^{-1}$	59t
[(Tp <sup>4Bo</sup> ) <sub>6</sub> Fe <sub>6</sub> (CN) <sub>18</sub> Cu <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> ] <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	decanuclear	159.8(3)	$J = 2.72\text{cm}^{-1}$	59u
[(Tp <sup>4Bo</sup> ) <sub>6</sub> Fe <sub>6</sub> (CN) <sub>18</sub> Cu <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> (DMF) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	decanuclear	162.6(2)	$J = 5.39\text{cm}^{-1}$	
[{Cu <sup>II</sup> (saldmen)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> }] <sub>6</sub> {Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> }] <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	heptanuclear	171.7(5)	$J = 0.87\text{cm}^{-1}$	acest capitol

CTH = d,1-5,5,7,12,12,14-Hexametil-1,4,8,11-tetraazacicotetradecan

L<sup>1</sup> = 1,5,8,12-tetrametil-1,3,6,8,10,13-hexaazacicotetradecanbpb<sup>2-</sup> = 1,2- bis(piridin-2-carboxamido)benzenat

phen = 1,10-fenantrolină

bipy = 2,2'-bipiridină

L<sup>2</sup> = 3,10-bis(2-hidroxietyl)-1,3,5,8,10,12-hexaazacicotetradecan*Cis*-chxn = *cis*-ciclohexan-1,2-diamină

bpym = 2,2'-bipirimidină

bpca = bis(2-piridilcarbonil)amidate anion

L<sup>3</sup> = dianionul 1,4,8,11-tetraazacicotetradecan-2,3-dionă

323 = N,N'-bis(3-aminopropil)- etilenediamină

Me<sub>3</sub>tacn = N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazacilononanTp<sup>4Bo</sup> = tris(indazolil)hidroborat

pzTp = tetrakis(pirazolil)borat

dmbpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridină

imp = 2-(2-piridil)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1*H*-imidazolil-1-oxi

Tp = hidrottris(pirazolil)-borat

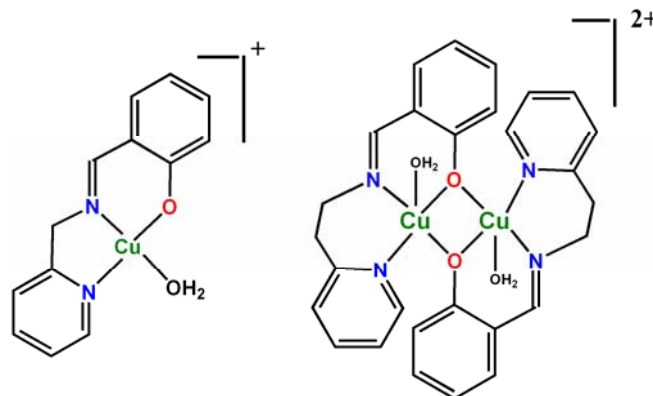
L = 1,3,5-triazină-2,4,6-triiltris[3-(1,3,5,8,12-pentaazacicotetradecan)]

PhTp = tris(pirazolil)fenilborat

## II.7 Către noi complecși cu proprietăți fotomagnetice utilizând unități cationice Cu-bază Schiff tridentată

În ultimii ani, există un interes crescut pentru utilizarea anionilor  $[M(CN)_8]^{n-}$  ( $M = Mo, W; n = 3, 4$ ) drept *building-block* pentru obținerea de complecși heterometalici cu punți cianură.<sup>59</sup> În primul rând, ionii metalici 4d și 5d în speciile paramagnetice  $[M(CN)_8]^{3-}$  produc o ocupare difuză a orbitalilor, spre deosebire de ionii metalici 3d, deci o interacție de schimb mai puternică.<sup>60</sup> Pe de altă parte proprietățile foto-oxidoreducătoare ale speciilor diamagnetice  $[M(CN)_8]^{4-}$  fac din acestea buni precursori pentru obținerea de materiale fotomagnetice, sisteme cu proprietăți magnetice diferite rezultate după iradiere.<sup>61</sup> Mecanismul pentru comportamentul fotomagnetic al sistemelor heterobimetalice  $[MM'_n]^q$  ( $n \geq 2$ ) costă în transferul intramolecular foto-indus a unui electron de la specia diamagnetică ( $Mo^{IV}, W^{IV}, d^2$ ) la celălalt ion metallic ( $M'$ ). Ionul central de molibden devine paramagnetic ( $Mo^V, d^1$ ) și interacționează astfel cu ceilalți ioni paramagnetici ( $M'$ ) de-a lungul punții cianură. Utilizând drept tectoni speciile  $[M(CN)_8]^{4-}$ , s-au obținut sisteme discrete,<sup>62</sup> sau polimeri de coordinare cu interesante proprietăți fotomagnetice.<sup>63</sup>

În acest subcapitol se vor prezenta doi clusteri obținuți prin reacția dintre speciile  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  și complecși cationici cupru(II)-bază Schiff tridentată. Precursorii utilizați sunt derivați de la salicilaldehidă și 2-aminometilpiridină, respectiv 2-aminoetilpiridină (schema II.17). După cum se poate observa, deși bazele tridentate diferă doar printr-o grupare  $CH_2$  precursorii prezintă structuri diferite, primul mononuclear iar al doilea este un dimer cu punte fenoxo. În urma procesului de autosamblare a acestor precursori cu speciile  $[M(CN)_8]^{4-}$  se obțin compușii pentanuclear  $[Mo(CN)_8\{Cu(salampy)\}_2\{Cu(salampy)(H_2O)\}_2] \cdot 6H_2O$  **19**, decanucleari  $[Mo(CN)_8\{Cu(salaepy)\}_3\{Cu(salaepy)(H_2O)\}_2] \cdot 10H_2O$  **20** și  $[W(CN)_8\{Cu(salaepy)\}_3\{Cu(salaepy)(H_2O)\}_2] \cdot 10H_2O$  **21**, care este izostructural cu compusul **20**.

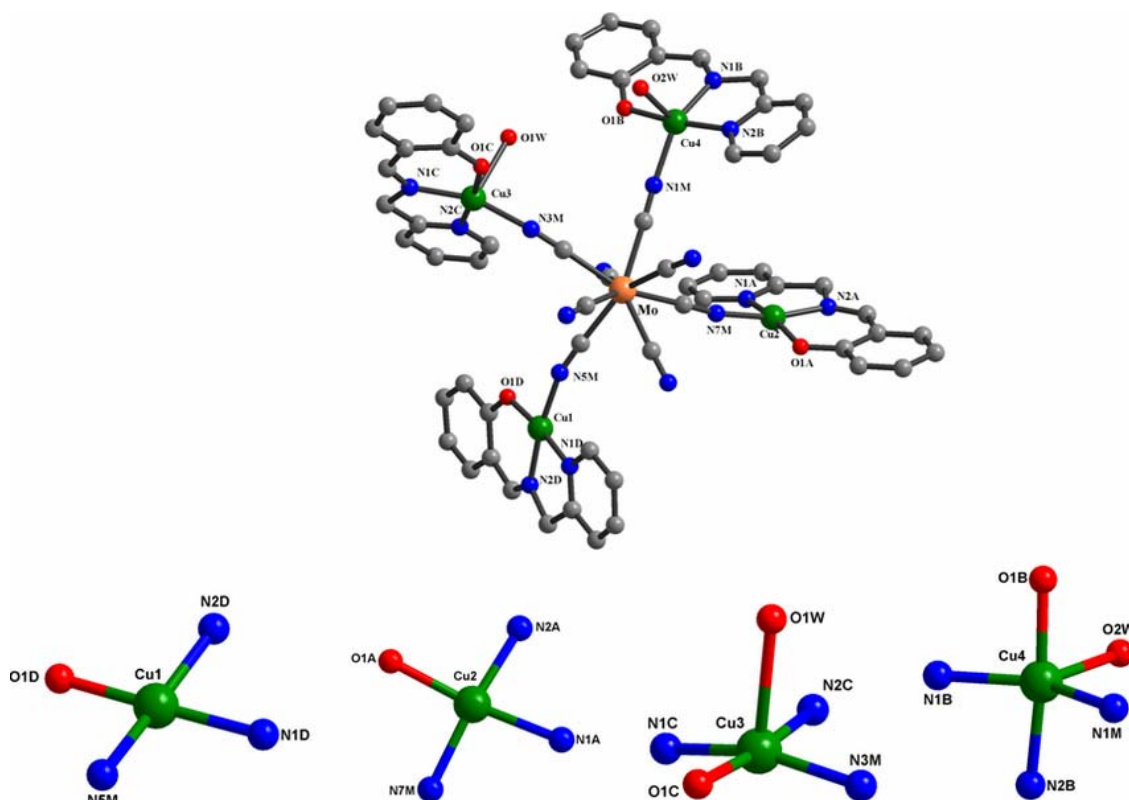


Schema II.17 Precursorii utilizați pentru obținerea complecșilor cu proprietăți fotomagnetice

## II.7.1 Caracterizarea structurală a compusului pentanuclear

### $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salampy})\}_2\{\text{Cu}(\text{salampy})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 19

Structura compusul **19** (sistem cristalin *triclinic*, grup spațial *P-1*) constă din unități pentanucleare, cu ionii de cupru(II) atașați la patru grupări cianură (figura II.95, sus). Interesant, stereochemia ionilor de cupru(II) nu este aceeași (figura II.95, jos): doi ioni de cupru(II), Cu1, Cu2, sunt tetracoordinați de către ligandul tridentat organic și un atom de azot provenit de gruparea cianură în punte, în timp ce ceilalți doi, Cu3 și Cu4, sunt pentacoordinați, a cincea poziție fiind ocupată de o moleculă de apă (tabelul II.21).



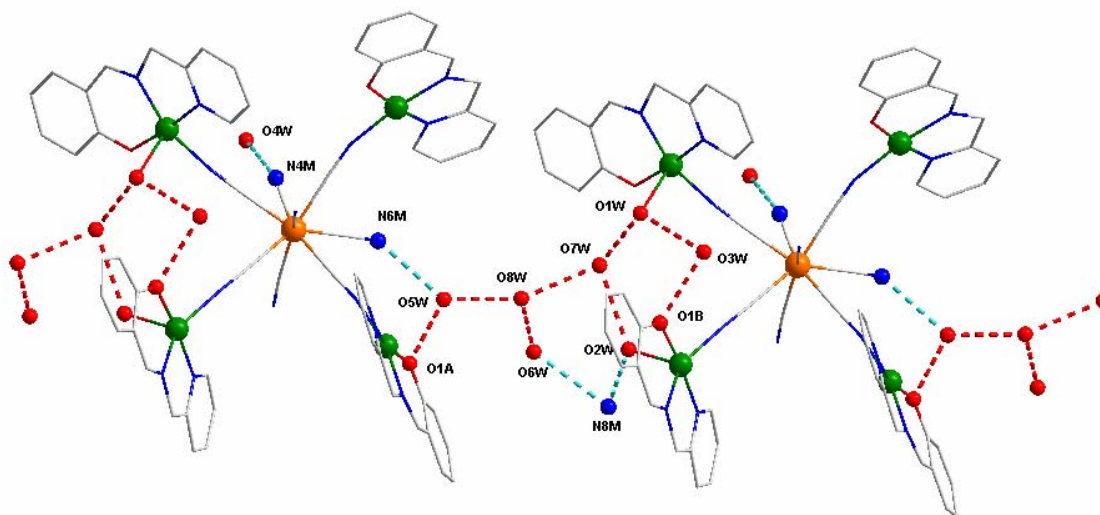
**Figura II. 95** Structura pentanucleară a compusului **19** (*sus*), stereochemiile ionilor de cupru(II) (*jos*)

Pentru ionii de cupru(II) tetracoordinați geometria este plan-pătrată distorsionată. Pentru Cu3 și Cu4 poliedrul de coordinare este de piramidă pătrată distorsionată (planul bazal este descris de baza Schiff tridentată și un atom de azot al grupării cianură în punte, în timp ce molecula de apă coordonată se găsește în poziția apicală).

Valoarea parametrului  $\tau$  pentru Cu3 și Cu4 este de 22% și 42%, respectiv. Distanțele dintre ionii de molibden(IV) și ionii de cupru(II) conectați prin punțile cianură sunt:  $\text{Mo}\cdots\text{Cu1} = 5.18$ ,  $\text{Mo}\cdots\text{Cu2} = 5.24$ ,  $\text{Mo}\cdots\text{Cu3} = 5.26$ ,  $\text{Mo}\cdots\text{Cu4} = 5.34$  Å.

**Tabelul II.21.** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **19**

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu2-O1A	1.903(5)	O1A-Cu2-N2A	93.7(3)
Cu2-N2A	1.918(6)	O1A-Cu2-N7M	92.1(2)
Cu2-N7M	1.958(7)	N2A-Cu2-N7M	167.0(3)
Cu2-N1A	1.999(6)	N2A-Cu2-N1A	83.1(3)
Cu3-O1C	1.914(6)	N7M-Cu2-N1A	93.5(3)
Cu3-N1C	1.947(6)	O1C-Cu3-N1C	93.5(3)
Cu3-N3M	1.974(6)	O1C-Cu3-N3M	91.7(2)
Cu3-N2C	2.004(7)	N1C-Cu3-N3M	160.9(3)
Cu3-O1W	2.405(7)	N1C-Cu3-N2C	81.8(3)
Cu4-O1B	1.909(5)	O1C-Cu3-O1W	89.5(3)
Cu4-N1B	1.960(7)	N2C-Cu3-O1W	89.0(3)
Cu4-N2B	1.978(6)	O1B-Cu4-N1B	92.4(3)
Cu4-N1M	2.028(6)	O1B-Cu4-N2B	173.6(3)
Cu4-O2W	2.189(6)	N1B-Cu4-N2B	81.9(3)
Cu1-O1D	1.866(6)	N1B-Cu4-N1M	148.7(3)
Cu1-N2D	1.927(9)	O1B-Cu4-O2W	87.0(2)
Cu1-N5M	1.944(6)	N2B-Cu4-O2W	92.5(2)
		O1D-Cu1-N2D	93.0(4)
		O1D-Cu1-N5M	90.6(2)
		N2D-Cu1-N5M	172.2(3)

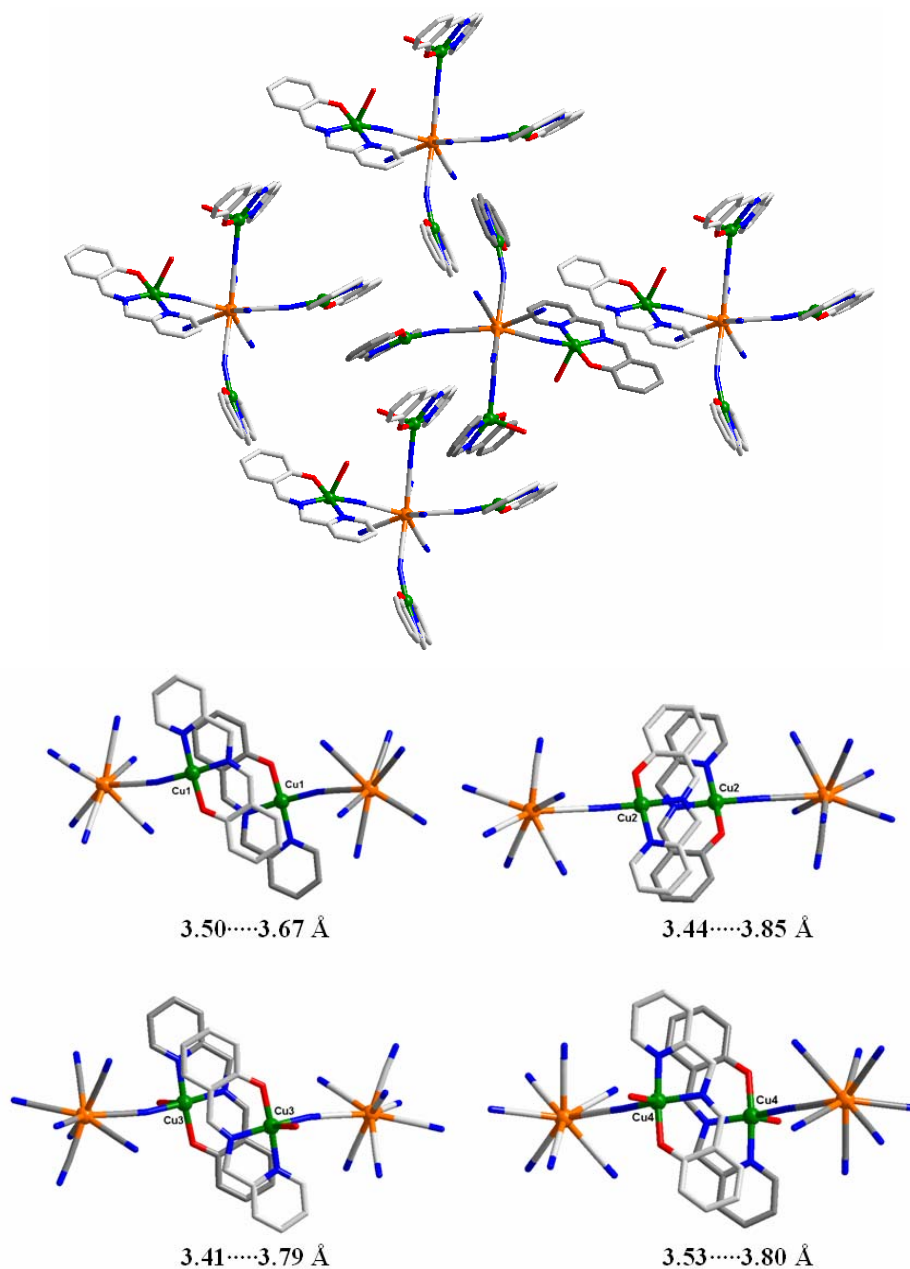
**Figura II. 96** Legături de hidrogen stabilite în compusul **19**

În structura cristalină se observă apariția unei vaste rețele de legături de hidrogen:

- legături de hidrogen stabilite între moleculele de apă de cristalizare ( $O7w^i \cdots O8w^i = 2.73 \text{ \AA}$ ,  $O8w^i \cdots O6w^{ii} = 2.79 \text{ \AA}$ )
- legături de hidrogen stabilite între moleculele de apă de cristalizare și moleculele de apă coordonate ( $O1w^i \cdots O3w^i = 2.73 \text{ \AA}$ ,  $O1w^i \cdots O7w^i = 2.76 \text{ \AA}$ )
- legături de hidrogen stabilite între moleculele de apă de cristalizare și atomii de azot ai grupărilor cianură necoordinate ( $N6M \cdots O5w = 2.88 \text{ \AA}$ ,  $N4 \cdots O7w^{iii} = 2.91 \text{ \AA}$ ), sau grupările fenoxo ( $O1B \cdots O3w^i = 2.72 \text{ \AA}$ ,  $O1A \cdots O5w = 2.95 \text{ \AA}$ )

(i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $-1+x, y, z$

Un alt tip de legături non-covalente care contribuie la stabilitatea rețelei supramoleculare sunt legăturile aromatice de tipul  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, formate între inelul benzenic al unui monomer și inelul chelat care cuprinde atomul de azot al grupării imino și atomul de oxigen fenoxo, al altui pentamer, figura II.97, pe de o parte dar și între inelele piridinice și inelul benzenic pe de altă parte.



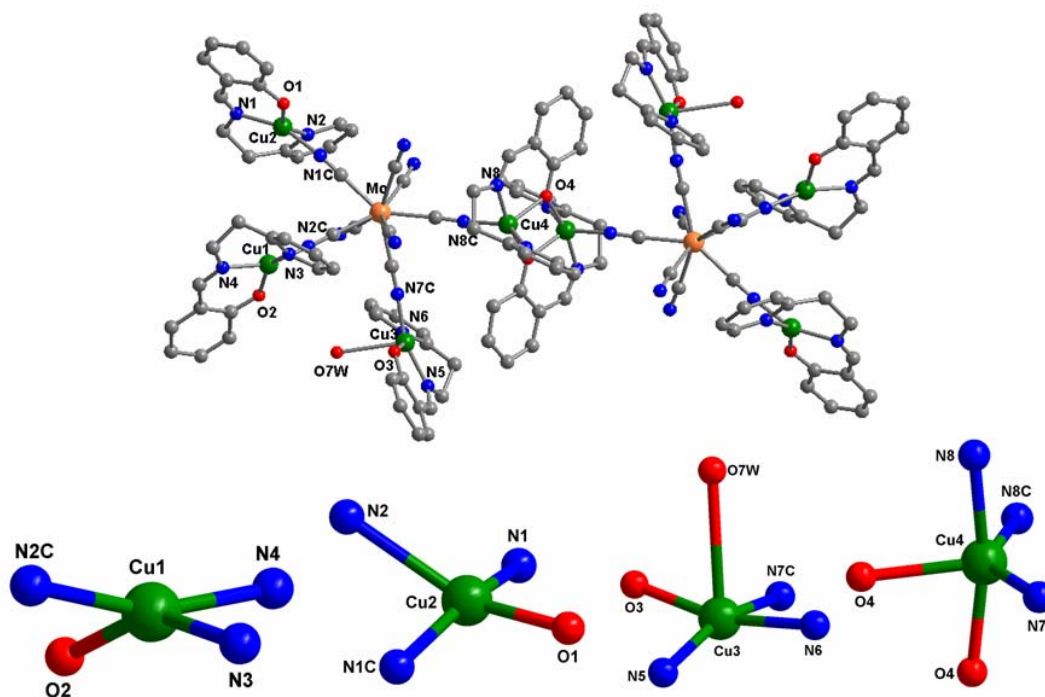
**Figura II. 97** Legături  $\pi$ - $\pi$  *stacking* în compusul 19



## II.7.2 Caracterizarea structurală a compusului decanuclear

### $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salaepy})\}_3\{\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{H}_2\text{O})\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **20**

Investigația cristalografică prin difracție de raze X pe monocristal a compusului **20** (sistem cristalin *triclinic*, grup spațial *P-1*) a relevat prezența unor specii decanucleare neutre și molecule de apă de cristalizare (figura II.98, sus). Structura complexului bimetalic poate fi văzută ca două jumătăți  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salaepy})\}_3\{\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{H}_2\text{O})\}]$  unite prin punți fenoxo stabilite între  $\text{Cu}4$  și  $\text{Cu}4^i$  ( $i = 2 - x, 1 - y, 1 - z$ ).



**Figura II. 98** Structura decanucleară a compusului **20** (*sus*), stereochimiile ionilor de cupru(II) (*jos*)

Din punct de vedere al poliedrelor de coordinare există trei tipuri de ioni de cupru (figura II.98, jos):  $\text{Cu}1$  și  $\text{Cu}2$  sunt tetracoordinați cu o geometrie plan-pătrată,  $\text{Cu}3$  este pentacoordinat, cu o geometrie de piramidă pătrată (poziția apicală fiind ocupată de o moleculă de apă,  $\tau = 4.7\%$ ), și  $\text{Cu}4$ , care este și el tot pentacoordinat (doi atomi de azot proveniți de la ligandul organic și unul de la gruparea cianură în punte, și doi atomi de oxigen fenoxidic în punte)

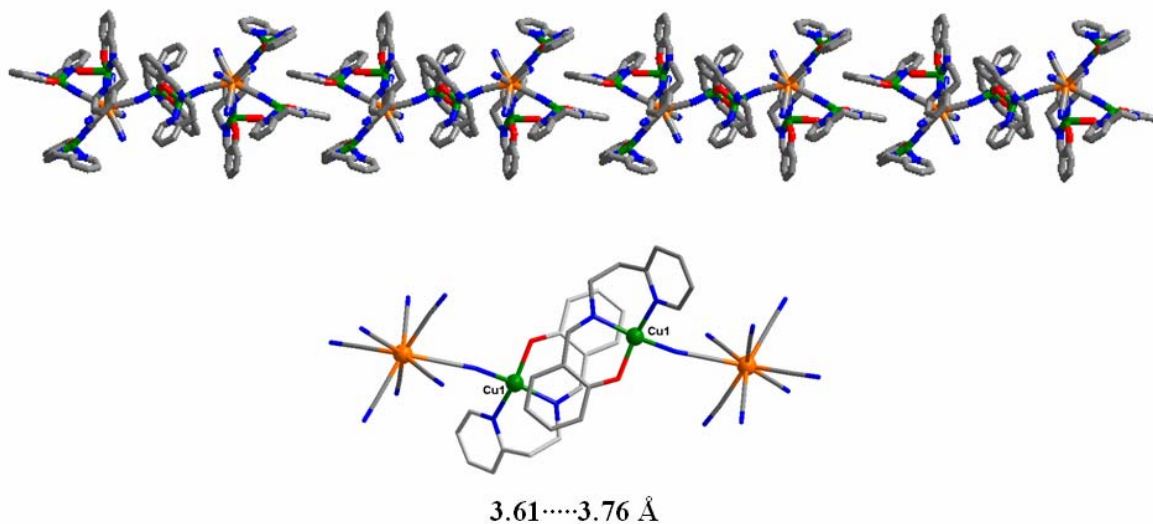
Stereochimia ionului  $\text{Cu}4$  este de bipiramidă trigonală. Distanțele intermetalice sunt următoarele:  $\text{Mo} \cdots \text{Cu}1 = 5.23$ ,  $\text{Mo} \cdots \text{Cu}2 = 5.20$ ,  $\text{Mo} \cdots \text{Cu}3 = 5.27$ ,  $\text{Mo} \cdots \text{Cu}4 = 5.20$ ,  $\text{Cu}4 \cdots \text{Cu}4^i = 3.10$  Å. Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **19** sunt prezentate în tabelul II.22.



**Tabelul II.22.** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **19**

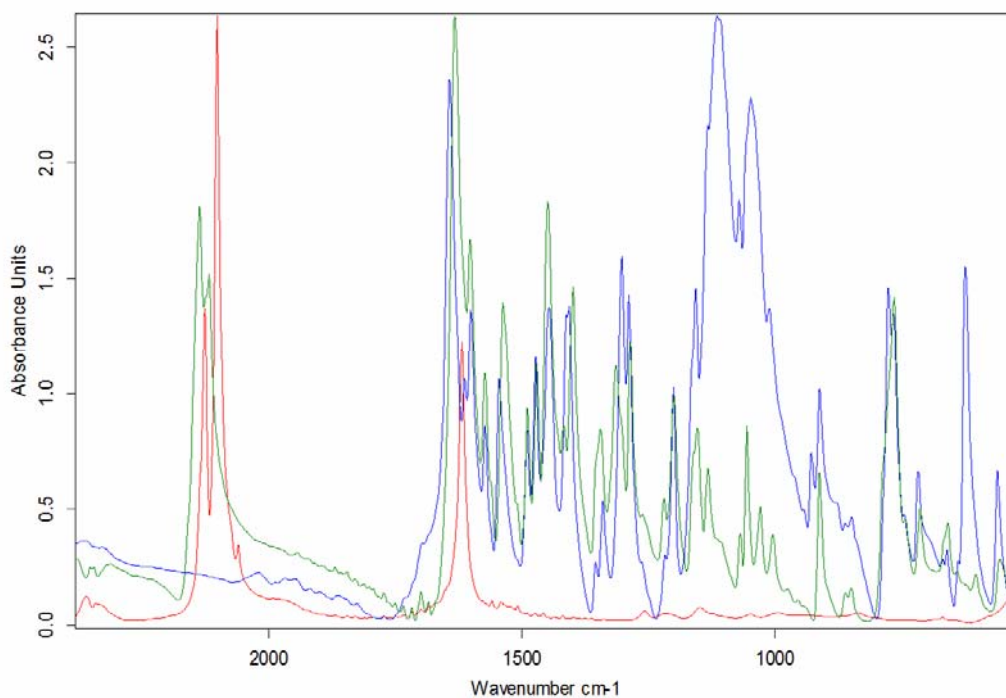
Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Cu1-O2	1.905(9)	O2-Cu1-N2C	91.5(5)
Cu1-N2C	1.957(12)	O2-Cu1-N4	94.9(4)
Cu1-N4	1.961(10)	N2C-Cu1-N4	160.5(5)
Cu1-N3	1.982(13)	O2-Cu1-N3	151.0(5)
Cu2-O1	1.849(11)	N2C-Cu1-N3	92.0(5)
Cu2-N1C	1.956(15)	N4-Cu1-N3	91.2(5)
Cu2-N1	1.974(18)	O1-Cu2-N1C	88.6(5)
Cu2-N2	2.049(12)	O1-Cu2-N1	94.7(6)
Cu3-O3	1.879(10)	N1C-Cu2-N1	160.6(7)
Cu3-N5	1.957(11)	O1-Cu2-N2	148.3(7)
Cu3-N7C	1.952(11)	O3-Cu3-N5	94.4(5)
Cu3-N6	2.021(12)	O3-Cu3-N7C	89.0(4)
Cu4-N8	1.968(12)	N5-Cu3-N7C	161.7(5)
Cu4-O4	1.958(9)	O3-Cu3-N6	164.7(5)
Cu4-N8C	2.000(12)	N5-Cu3-N6	91.4(5)
Cu4-N7	2.052(14)	N8-Cu4-O4	168.4(5)
		N8-Cu4-N8C	92.9(5)
		O4-Cu4-N8C	94.3(4)
		N8-Cu4-N7	87.8(5)
		O4-Cu4-N7	93.0(5)

La fel ca și în compusul anterior la nivel supramolecular există legături aromatice de tipul  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, formate între inelul benzenic al unui monomer și inelul chelat care cuprinde atomul de azot al grupării imino și atomul de oxigen fenoxo, al altei unități adiacente rezultând în final o structură monodimensională (figura II.99).

**Figura II. 99** Legături  $\pi$ - $\pi$  *stacking* în compusul **20**

### II.7.3 Caracterizarea spectrală a compușilor cu proprietăți fotomagnetice

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexelor **19** (---) și **20** (---) este reprezentat în figurile II.100 și II.101, prin suprapunere cu precursorii și s-a realizat în domeniul 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura II. 100** Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compușilor **19**,  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$  și al precursorului utilizat

Comparativ cu spectrul precursorilor în spectrul de absorbție în domeniul IR al compușilor **20** și **19** se observă apariția unor benzi de intensitate ridicată la 2136 și 2117  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv 2135 și 2117  $\text{cm}^{-1}$  care sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale grupărilor cianură în punte, respectiv terminale, aparținând liganzilor  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ , precum și dispariția benzilor caracteristice grupărilor perclorat.

Benzile caracteristice modurilor de vibrație ale liganzilor compartimental salaepy și salampy sunt ușor deplasate față de spectrul inițial:

Sistemul **19**:  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1632  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{Carom})$ , 1488  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}-\text{Ofenoxo})$ , 1285  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , 1199  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , 1055  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\gamma(\text{C}-\text{Harom})$ , 764  $\text{cm}^{-1}$ .

Sistemul **20**:  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{H})$  3045  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{H})$  2854  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1621  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{Carom})$  1448  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}-\text{fen}-\text{O})$  1245  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1200  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1079;  $\gamma(\text{C}-\text{Harom})$  766  $\text{cm}^{-1}$ .

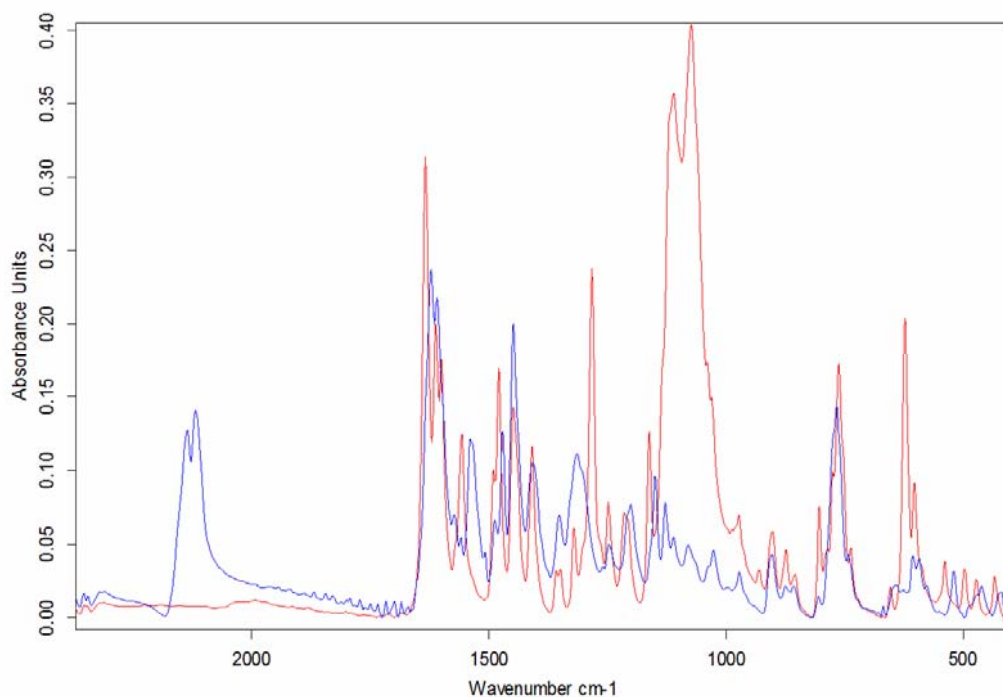


Figura II. 101 Suprapunerea spectrelor de vibrație ale compușilor **20**, și al precursorului utilizat

Spectrele de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil al compușilor **20**, **19** și al precursorului utilizat sunt prezentat în figura II.102. Spectrele pe solid corespunzătoare complexilor **20** și **19** prezintă benzi de absorbție la 390 nm și 603 nm pentru **19** ( 389nm și 637 nm pentru **20**), datorate tranzițiilor d-d ale precursorilor  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  și  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Benzi noi apar la 470 nm pentru complexul pentanuclear și 504 nm pentru complexul decanuclear atribuite un transfer de sarcină metal-metal între  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  și  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

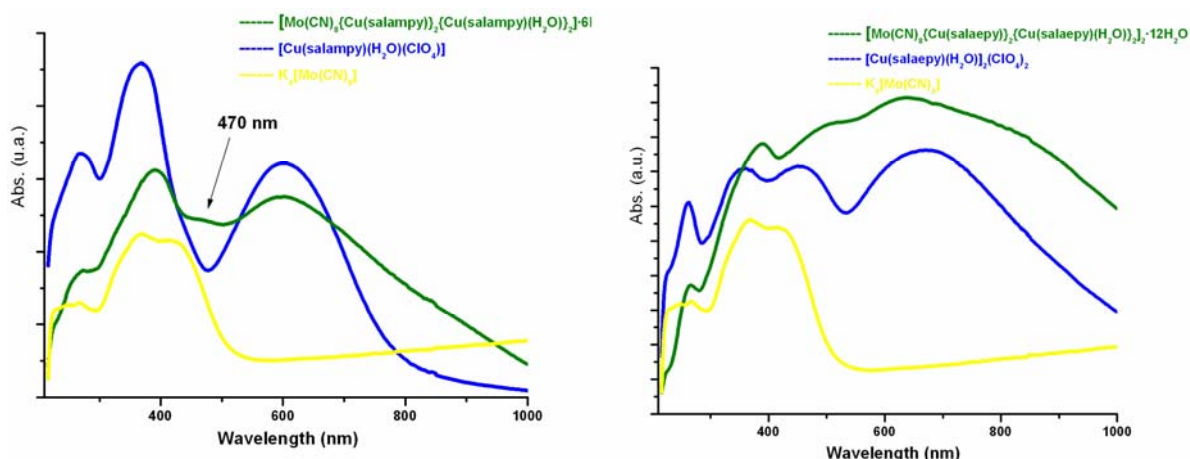
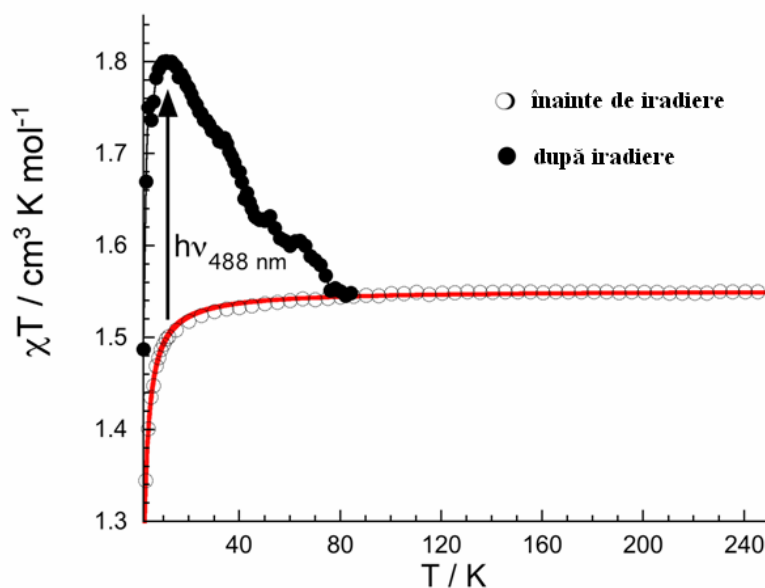


Figura II. 102 Spectrele de reflexie difuză în domeniul ultraviolet-vizibil

## II.7.4 Caracterizarea fotomagnetică a compușilor 19 și 20

Variația cu temperatura a produsului  $\chi T$  pentru compusul **19** este prezentată în figura II.103. Valoarea produsului  $\chi T$  scade treptat de la  $1.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  până atinge un minim de  $1.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Valoarea produsului  $\chi T$  la temperatură camerei este în bună concordanță cu valoarea așteptată pentru patru ioni de cupru(II) izolați ( $C = 1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  și  $g$  apropiat de 2).



**Figura II. 103** Variația cu temperatura a produsului  $\chi T$  în compusul **19** : (O) înainte de iradiere; (●) după iradiere. Linia continuă corespunde fitării datelor înainte de iradiere folosind modelul pentru doi dimeri.

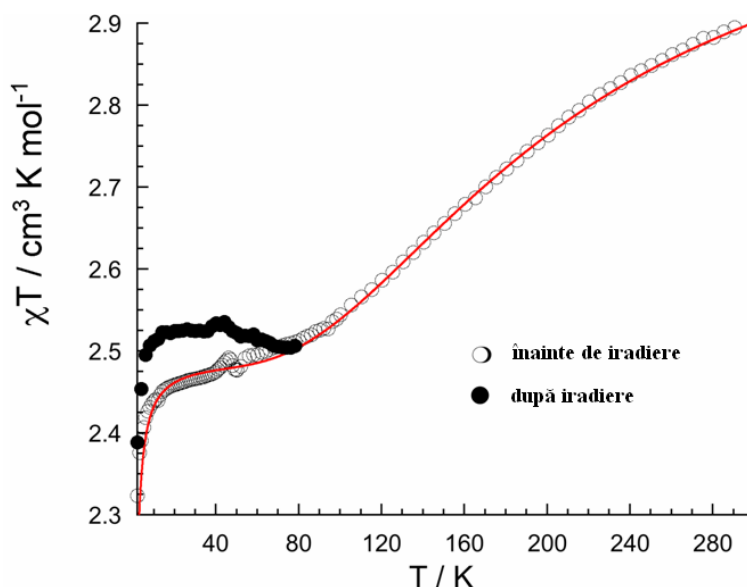
Acest comportament magneto-termic este caracteristic unui complex paramagnetic care posedă o interacție antiferomagnetică între purtătorii de spin, în cazul nostru unitățile Cu(salampy). Aceste interacții antiferomagnetice sunt mediate de punțile diamagnetice [NC-(Mo(CN)<sub>6</sub>-CN]. Pentru a estima magnitudinea acestor interacții valorile experimentale au fost fitate cu ajutorul ecuației Bleaney-Bowers pentru doi dimeri Cu1...Cu4 și Cu2...Cu3:<sup>64</sup>

$$\chi T = 2 \times 2 \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B} \frac{1}{3 + \exp(-\frac{2J}{k_B T})}$$

Hamiltonianul utilizat pentru modelarea proprietăților magnetice este următorul:

$$H = -2J\{S_{Cu1} \bullet S_{Cu4}\} - 2J\{S_{Cu2} \bullet S_{Cu3}\}$$

În urma fitării au rezultat următorii parametri:  $J = -0.32(1) \text{ K}$  și  $g = 2.03(1)$  ( $R = 3 \times 10^{-4}$ ).



**Figura II. 104** Dependența de temperatură a produsului  $\chi T$  în compusul **20** : (○) înainte de iradiere; (●) după iradiere. Linia continuă corespunde fitării datelor înainte de iradiere folosind modelul pentru doi dimeri.

Variația cu temperatura a produsului  $\chi T$  pentru compusul **20** este prezentată în figura II.104. Valoarea produsului  $\chi T$  scade treptat de la  $2.89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  până atinge un minim de  $2.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la 2 K. Valoarea produsului  $\chi T$  la temperatura camerei este mai mic decât cel așteptat pentru opt ioni de cupru(II) cu  $S = 1/2$  ( $C = 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), sugerând faptul că o parte din ionii de cupru(II) sunt cuplați antiferomagnetic chiar la temperatura camerei.

O dată cu scăderea temperaturii apar două comportamente diferite de temperatură: unul până la 50K, iar al doilea după 50K. Observând structura compusului **20**, este de așteptat o interacție puternic antiferomagnetică de-a lungul punții fenoxo din dimerul central, asemănător cu complexul dinuclear  $\{\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})\}_2$ <sup>65</sup> și alte interacții antiferomagnetice între ionii de cupru(II) periferici. Proprietățile magnetice ale compusului **20** au fost fitate utilizând ecuația Bleaney-Bowers pentru dimerul central și șase ioni de cupru(II) izolați.<sup>64</sup>

$$\chi T = 2 \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B} \frac{1}{3 + \exp(-\frac{2J}{k_B T})} + 6 \frac{Ng^2\mu_B^2}{2k_B}$$

Pentru o mai bună corelare a datelor experimentale s-a introdus în termenul susceptibilității și un termen caracteristic interacției inter-moleculare ( $J'$ ) rezultând următoarea definiție a susceptibilității:

$$\chi = \frac{\chi_{\text{Mo}_2\text{Cu}_4}}{1 - \frac{2ZJ'}{Ng^2\mu_B^2} \chi_{\text{Mo}_2\text{Cu}_4}}$$

În urma fitării au rezultat următorii parametri:  $J = -138 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 1.98(1)$  și  $J' = -0.15 \text{ cm}^{-1}$  ( $R = 3 \times 10^{-4}$ ).

Acest model nu este perfect deoarece nu ține cont de interacțiile antiferomagnetice dintre ionii de cupru(II) periferici, în timp ce structura cristalină sugerează că aceste interacții sunt de aceeași magnitudine ca și în compusul **19**. Totuși valoarea obținută pentru  $J'$  combină ambele interacții intra și intermoleculare mediate de legăturile de hidrogen și interacțiile  $\pi$ - $\pi$  *stacking*.

Iradieră la 488 nm în interiorul aparatului SQUID la 10 K pentru cei doi compuși conduce la o creștere a momentelor magnetice. După 17 ore de iradiere se observă pentru compusul **19** o creștere de 22 % a valorii  $\chi T$  la 10 K de la valoarea inițială de  $1.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la valoarea de  $1.89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . În condiții de iradiere similare compusul **20**, prezintă o creștere de 3% a valorii  $\chi T$  la 10 K (de la  $2.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  la  $2.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Apoi, fotoprodușii au fost caracterizați cu ajutorul susceptibilității funcție de temperatură. Variația produsului  $\chi T$  vs.  $T$  este prezentată punctat cu negru în figurile II.103 și II.104. Pentru ambii compuși se observă o creștere a valorii  $\chi T$  în domeniul 2 - 80 K corespunzătoare fotoprodușilor, la 80 K revenind la starea inițială.

Acest lucru este confirmat și de curba magnetizării funcție de câmp la 2 K pentru compusul **18** înainte de iradiere, după iradiere și după aducerea la temperatura camerei (figura II.105).

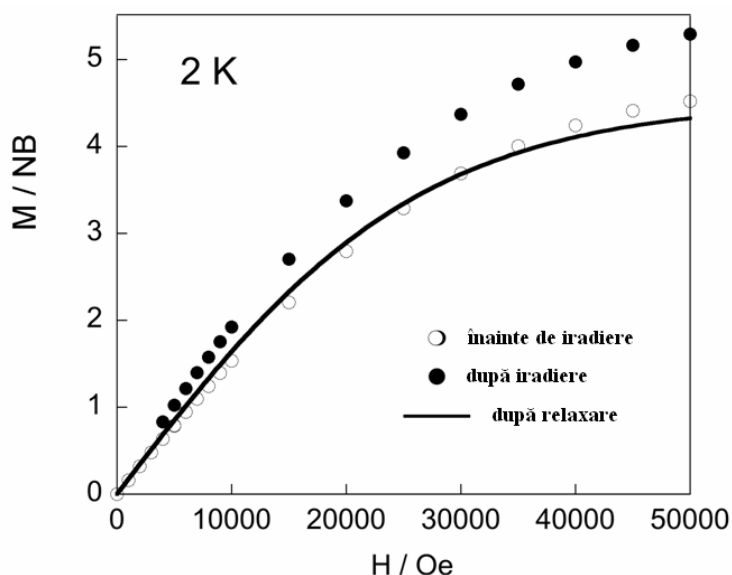


Figura II. 105 Dependența de câmp a magnetizării pentru compusul **19**

Prin analogie cu alte sisteme fotomagnetice Cu-Mo,<sup>62,63</sup> acest foto-magnetism reversibil poate fi interpretat ca un transfer de sarcină metal-metal între specia donoare  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  și unitatea  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})]^+$  ca acceptor, rezultând ionul paramagnetic Mo(V)-(d<sup>1</sup>, S

= 1/2) și specia diamagnetică cupru(I)-(d<sup>10</sup>, S = 0). Creșterea momentului magnetic din starea foto-indusă este rezultatul unui cuplaj feromagnetic între ionul paramagnetic Mo(V) și ionii de cupru(II). Pentru compusul **19**, starea metastabilă poate fi descrisă ca [Cu<sup>II</sup><sub>3</sub>Mo<sup>V</sup>Cu<sup>I</sup>] cu un spin rezultat S = 2 ( $\chi T = 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Valoarea experimentală mică poate fi datorată în acest caz ca un transfer electronic incomplet, adesea întâlnit în starea solidă, sau unor deficiențe experimentale. Eficiența scăzută a transferului de sarcină metal-metal în cazul compusului **20** se datorează rigidității ionilor de cupru(II), confirmată și de structura cristalină.

## II. 8 Bibliografie

1. R. Hernández-Molina, A. Mederos, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Eds.) *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam, **2004**, *I*, 411.
2. M. Andruh, F. Tuna, in M. A. Cato (Editor) "Focus on Organometallic Chemistry Research", Nova Publishers, Hauppauge, **2005**, 144.
3. (a) A. J. Atkins, D. Black, A. J. Blake, A. Marin-Bocerra, S. Parsons, L. Ruiz-Ramirez, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1996**, 457; (b) P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1717; (c) P. A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1311; (d) M. Sakamoto, K. Maneski, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *219-221*, 379.
4. (a) L. Sacconi, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 1520; (b) Y. Muto, T. Tokii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, *51*, 139; (c) T. Tokii, M. Kaneko, K. Yamanaka, Y. Muto, M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, *52*, 3651; (d) H.-D. Bian, J.-Y. Xu, W. Gu, S.-P. Yan, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 2927; (e) Y.-B. Jiang, H.-Z. Kou, R.-J. Wang, A. L. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4608; (f) C. Adhikary, D. Mal, K.-I. Okamoto, S. Chaudhuri, S. Koner, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 2197; (g) A. M. Greenway, C. J. O'Connor, J. W. Overman, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 1508.
5. J. Tang, J. S. Costa, A. Golobi, B. Kozlevar, A. Robertazzi, A. V. Vargiu, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5473.
6. C. Adhikary, R. Bera, B. Dutta, S. Jana, G. Bocelli, A. Cantoni, S. Chaudhuri, S. Koner, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 1556.
7. Lever A. B., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, **1999**.
8. (a) C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5197; (b) P. Talukder, S. Mitra, L. Dahlenberg, C. Desplanches, J.-P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 329; (c) J. M. Moreno, J. Ruiz, J. M. Dominguez-Vera, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *208*, 111; (d) V. Tudor, G. Marin, V. Kravtsov, Yu. A. Simonov, M. Julve, F. Lloret, M. Andruh, *Rev. Roum. Chim.*, **2006**, *51*, 367.
9. P. Talukder, S. Sen, S. Mitra, L. Dahlenberg, C. Desplanches, J.-P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 329.
10. H.-D. Bian, J.-Y. Xu, W. Gua, S.-P. Yan, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 2927.
11. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.



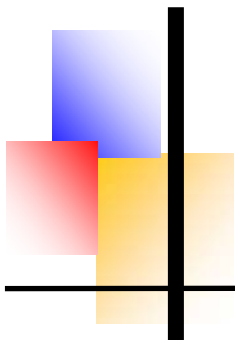
12. C. Lopez, R. Costa, F. Illas, C. de Graaf, M. M. Turnbull, C. P. Landee, E. Espinosa, I. Matae, E. Molins, *Dalton Trans* , **2005** , 2322.
13. K.-S. Burger, P. Chaudhuri, K. Wiegardt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 247.
14. X. Li, D. Cheng, J. Lin, Z. Li, Y. Zhen, *Cryst. Growth Des*, **2008**, 8, 2853.
15. L.-L. Wang, Y.-M. Sun, Z.-N. Qi, C.-B. Liu, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 8418.
16. Wen Y-H., Cheng J-K., Zhang J., Li Z., Kang Y., Yao Y-G., *Inorg. Chem. Comm.*, **2004**, 7, 1120.
17. Zhang W., Bruda S., Landee C. P., Parent L. J., Turnbull M. M., *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 342, 193.
18. Abourahma H., Bodwell G. J., Lu J., Moulton B., Pottie I. R., Walsh R. B., Zaworotko M. J., *Cryst. Growth Des*, **2003**, 3, 513.
19. Shen W-Z., Chen X-Y., Cheng P., Yan S-P., Zhai B., Liao D., Jiang Z-H., *Eur. J. Chem.*, **2005**.
20. K. Bania, N. Barooah, R. Sarma, J. B. Baruah, *J. Chem. Crystallogr.*, **2008**, 38, 57.
21. L. Zhang, Z.-J. Li, Y.-Y. Qin, J. Zhang, J.-K. Cheng, P.-X. Yin, Y.-G. Yao, *J. Mol. Struc.*, **2008**, 891, 138.
22. C. Qin, *Acta Cryst.*, **2007**, E63, m1006.
23. C. D. Ene, A. M. Madalan, C. Maxim, B. Jurca, N. Avarvari, M. Andruh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4586
24. R. L. Rardin, W. B. Tolman, S. J. Lippard, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 417.
25. (a) B. Chiari, J. H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazi, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2408; (b) D. K. Towle, S. K. Hoffmann, W. E. Hatfield, P. Singh, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 394.
26. Y. Ye-Gao, C. Chung-Kai, W. Wing-Tak, *Chem. J. of Chinese Universities*, **1998**, 19, 1546.
27. C. E. Xanthopoulos, M. P. Sigalas, G. A. Katsoulos, C. A. Tsipis, A. Terzis, M. Mentzafos, A. Hountas, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5433.
28. C.E. Xanthopoulos, M.P. Sigalas, G.A. Katsoulos, C.A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 214, 153.
29. T. Friscic, L. R. MacGillivray, *Chem. Commun.*, **2005**, 5748.
30. (a) L. R. MacGillivray, *CrystEngComm* **2002**, 4, 37 – 42; (b) D. B. Varshney, G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Chem. Commun.* **2002**, 1964.; (c) L. R. MacGillivray, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, G. S. Papaefstathiou, *Chem. Res.*, **2002**, 41, 4494.; (d) G. S. Papaefstathiou, A. J. Kipp, L. R. MacGillivray, *Chem. Commun.* **2001**, 2432.; (e) L. R. MacGillivray, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7817.

31. C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 259.
32. J. M. Ugalde, I. Alkorta, J. Elguero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 717.
33. J. K. Gregory, D. C. Clary, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 18014.
34. R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1808.
35. S. F. Huang, H. H. WeP, Y. Wang, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1747.
36. S. Benmansour, F. Setifi, S. Triki, F. Thétiot, J. Sala-Pala, C. J. Gómez-García, E. Colacio, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1308.
37. (a) O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **31** **1998** 474 (b) R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000** 3735 (c) H.W. Roesky, M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.* **236** **2003** 91.
38. (a) J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A.J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **37**, **1998**, 4637.
39. A. Cucos, N. Avarvari, M. Andruh, Y. Journaux, A. Müller, M. Schmidtman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 903.
40. K.-L. Zhang, W. Chen, Y. Xu, Z. Wang, Z. J. Zhong, X.-Z. You, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2033.
41. V. M. Nikitina, O. V. Nesterova, V. N. Kokozay, R. I. Zubatyuk, V. V. Dyakonenko, O. V. Shishkin, E. A. Goreschnik, C. J. Gómez-García, J. M. Clemente-Juan, J. Jezierska, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 2237.
42. V. M. Nikitina, O. V. Nesterova, V. N. Kokozay, E. A. Goreschnik, J. Jezierska, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 2426.
43. (a) K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Progr. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283; (b) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1023; (c) M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313; (d) J. Černák, M. Orendáč, I. Potočňák, J. Chomič, A. Orendáčová, J. Skoršepa, A. Feher, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 51; (e) O. Kahn, J. Larionova, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **1999**, 945; (f) P. Przychodzeń, T. Korzeniak, R. Podgajny, B. Sieklucka, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2234.
44. R. Lescouëzec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2691.
45. (a) V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1677; (b) V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, F. Tuyères, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, J. Marrot, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1692; (c) R. J. Parker, L. Spiccia, S. R. Batten, J. D.

- Cashion, G. D. Fallon, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4696; (d) R. J. Parker, L. Spiccia, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. C. R. Hockless, A. D. Rae, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2489; (e) C. Paraschiv, M. Andruh, Y. Journaux, Z. Žak, N. Kyritsakas, L. Ricard, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2660.
46. (a) H. Miyasaka, H. Takahashi, T. Madanbashi, K. Sugiura, R. Clérac, H. Nojiri, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5969; (b) H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2622.
47. (a) T. Mallah, C. Auberger, M. Verdaguer, P. Veillet, *Chem. Commun.* **1995**, *61*; (b) A. Scuiller, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nikorozkhin, J. L. Tholence, P. Veillet, *New J. Chem.*, **1996**, *20*, 1.
48. X. Shen, B. Li, J. Zou, Z. Xu, *Transition Met. Chem.* **2002**, *27*, 372; (b) H.-Z. Kou, B. C. Zhou, S.-F. Si, R.-J. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 410.
49. (a) S. Triki, J. Sala-Pala, F. Thétiot, C. J. Gómez-García, J.-C. Daran, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 185; (b) R. J. Parker, L. Spiccia, K. J. Berry, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.*, **2001**, 333; (c) R. J. Parker, L. Spiccia, S. R. Batten, J. D. Cashion, G. D. Fallon, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4696; (d) R. J. Parker, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Chem. Commun.*, **1996**, 2789.
50. (a) R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *40*, 1808; (b) M. Matsumoto, S. Saito, I. Ohmine, *Nature*, **2002**, *416*, 409; (c) P. L. Moore Plummer, *J. Phys. Chem. B*, **1977**, *101*, 6247.
51. P. R. ten Wolde, D. Frankel, *Science*, **1997**, *277*, 1975.
52. J. D. Joannopoulos, *Nature*, **2001**, *414*, 257.
53. (a) S. Neogi, G. Savitha, P.K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3771; (b) S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5180; (c) S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6887; (d) S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3577; (e) M. Henry, F. Taulelle, T. Loiseau, L. Beitone, G. Férey, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1366; (f) J. Tao, Z.-J. Ma, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6133; (g) L.-S. Long, Y.-R. Wu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3798; (h) S. K. Ghosh, P.K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8250; (i) A. Michaelides, S. Skoulika, E.G. Bakalbassis, J. Mrozinski, *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*, 487; (j) T. Köddermann, F. Schulte, M. Huelsekopf, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4904; (k) R.J. Doedens, E. Yohannes, M.I. Khan, *Chem. Comm.* **2002**, 62; (l) J. N. Moorthy, R. Natarajan, P. Venugopalan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3417; (m) S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A.D. Kulkarni, S.R. Gadre, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 10525; (n) R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1808; (o) L. J.

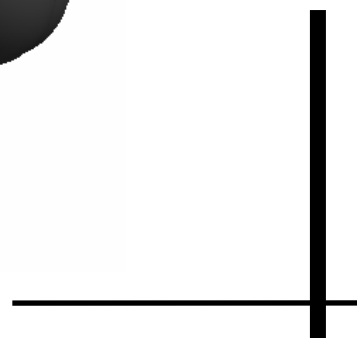
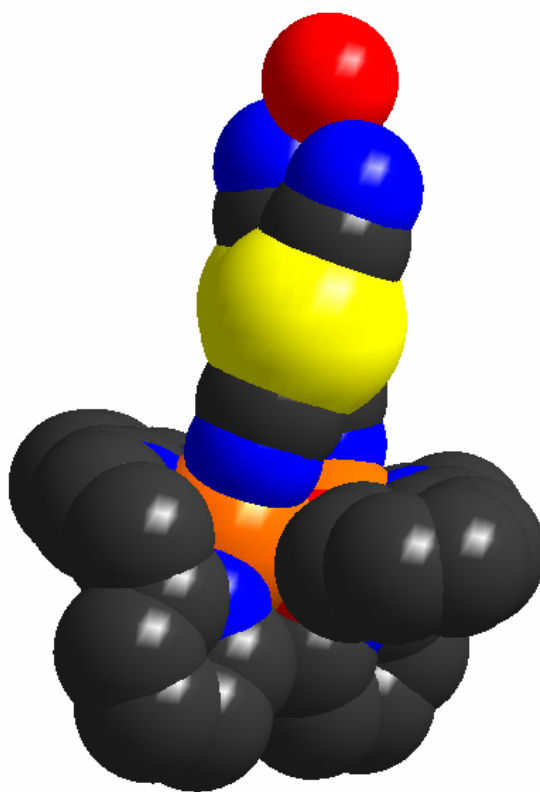
- Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Chem. Comm.*, **2000**, 859; (p) J.M. Ugalde, I. Alkorta, J. Elguero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 717; (r) N. S. Octoby, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, *Chem. - Eur. J.*, **2005**, *11*, 4643; (s) R. Gheorghe, P. Cucos, M. Andruh, J.-P. Costes, B. Donnadieu, S. Shova, *Chem. – Eur. J.*, **2006**, *12*, 187; (t) S. O. Kang, D. Powell, V. W Day, K. Bowman-James, *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*, 606.
- 54.** (a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Botar, M.O. Talismanova, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2085; (b) A. Müller, S. Roy, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *245*, 153; (c) A. Müller, H. Bögge, E. Diemann, *Inorg. Chem. Comm.*, **2003**, *6*, 52; (d) A. Müller, S.K. Das, S. Talismanov, S. Roy, E. Beckman, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, A. Berkle, L. Allouche, Y. Zhou, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5039; (e) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Roy, A. Berkle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3604.
- 55.** W. B. Blanton, S. W. Gordon-Wylie, G. R. Clark, K. D. Jordan, J. T. Wood, U. Geiser, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3551.
- 56.** J. L. Atwood, L. J. Barbour, T. J. Ness, C. L. Raston, P. L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7192.
- 57.** M. Atanasov, C. Busche, P. Comba, F. Hallak, B. Martin, G. Rajaraman, J. van Slageren, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8112.
- 58.** (a) A. Rodriguez-Dieguez, R. Kivekas, R. Sillanpaa, J. Cano, F. Lloret, V. McKee, H. Stoeckli-Evans, E. Colacio, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10537; (b) A. Rodriguez-Dieguez, E. Colacio, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2859; (c) K. Van Langenberg, D. C.R. Hockless, B. Moubarak, K. S. Murray, *Synthetic Metals*, **2001**, *122*, 573; (d) B. Zhang, Z.-H. Ni, A.-L. Cui, H.-Z. Kou, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1327; (e) L. M. Toma, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, R. Carrasco, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2004**, 2836; (f) T. Lu, H. Xiang, S. Chen, C. Su, K. Yu, Z. Mao, P. Cheng, L. Ji, *J. Inorg. Organometall. Polym.*, **1999**, *9*, 165; (g) E. Coronado, C. Gimenez-Saiz, A. Nuez, V. Sanchez, F. M. Romero, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 4289; (h) E. Coronado, C. Gimenez-Saiz, J.M. Martinez-Agudo, A. Nuez, F.M. Romero, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 2435; (i) L. M. Toma, R. Lescouëzec, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, J. Vaissermann, J. Cano, R. Carrasco, W. Wernsdorfer, F. Lloret, M. Julve, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4842; (j) H.-R. Wen, C.-F. Wang, J.-L. Zuo, Y. Song, X.-R. Zeng, X.-Z. You, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 582; (k) H.-Z. Kou, B. C. Zhou, R.-J. Wang, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 7658; (l) M. K. Saha, F. Lloret, I. Bernal, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1969; (m) Z.-G. Gu, W. Liu, Q.-F. Yang, X.-H. Zhou, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3236; (n) H. Oshio, M. Yamamoto, T. Ito, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5817; (o) C-F. Wang, J-L. Zuo, B. M. Bartlett, Y. Song, J. R.

- Long, X-Z. You, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7162; (p) M. Atanasov, P. Comba, Y. D. Lampeka, G. Linti, T. Malcherek, R. Miletich, A. Prikhod'ko, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 737; (r) H. Oshio, O. Tamada, H. Onodera, T. Ito, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5686; (s) W. Liu, C.-F. Wang, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10058; (t) C.-F. Wang, W. Liu, Y. Song, X.-H. Zhou, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 717; (u) Z.-G. Gu, Y.-F. Xu, L.-C. Kang, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5073.
59. (a) P. Przychodzeń, T. Korzeniak, R. Podgajny, B. Sieklucka, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2234; (b) B. Sieklucka, R. Podgajny, P. Przychodzeń, T. Korzeniak, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2203; (c) H. Zhao, M. Shatruk, A.V. Prosvirin, K.R. Dunbar, *Chem. - Eur. J.*, **2007**, *13*, 6573; (d) D. Li, L. Zheng, Y. Zhang, J. Huang, S. Gao, W. Tang, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6123; (e) J.M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 7052; (f) F.-T. Chen, D.-F. Li, S. Gao, X.-Y. Wang, Y.-Z. Li, L.-M. Z. W.-X. Tang, *Dalton Trans.*, **2003**, 3283; (g) H.H. Ko, J.H. Lim, H.S. Yoo, J.S. Kang, H.C. Kim, E.K. Koh, C.S. Hong, *Dalton Trans.*, **2007**, 2070.
60. (a) D. Visinescu, C. Desplanches, I. Imaz, V. Bahers, R. Pradhan, F. A. Villamena, P. Guionneau, J.-P. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10202; (b) L. F. Chibotaru, V. S. Mironov, A. Ceulemans, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4429; (c) S. Clima, M.F.A. Hendrickx, L.F. Chibotaru, A. Soncini, V. Mironov, A. Ceulemans, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2682.
61. A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Mathonière, B. Sieklucka, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3453.
62. (a) J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5468; (b) C. Mathonière, R. Podgajny, P. Guionneau, C. Labrugere, B. Sieklucka, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 442; (c) C. Mathonière, H. Kobayashi, R. Lebris, A. Kaiba, I. Bord, *C. R. Chimie*, **2008**, *11*, 665.
63. (a) G. Rombaut, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3609; (b) G. Rombaut, C. Mathonière, P. Guionneau, S. Golhen, L. Ouahab, M. Verelst, P. Lecante, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *326*, 27; (c) G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1151; (d) T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Okhoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3864;
64. C.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, *29*, 203.
65. F. Tuna, L. Patron, Y. Journaux, M. Andruh, W. Plass, J.-C. Trombe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 539.



# Capitolul III

## *Sisteme Zn-bază Schiff tridentată*





### III.1.1 Sinteza și caracterizarea precursorului

#### $[\text{Zn}_3(\text{saldmen})_3(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$

Complecșii de zinc și baze Schiff sunt foarte cunoscuți datorită proprietăților biologice,<sup>1</sup> dată fiind participarea ionului de zinc la numeroase procese biologice și enzimatice.

Recent, sisteme Zn-bază Schiff tridentată au fost utilizate în cataliză, în special pentru reacțiile de polimerizare.<sup>2</sup> O altă proprietate interesantă a acestor complecși este luminescența, prezentând benzi de emisie localizate între 390 și 590 nm.<sup>3</sup> Coordinarea liganzilor la ionul de zinc(II) mărește rigiditatea edificiului molecular, reducându-se astfel pierderile de energie prin vibrații termice.

Această proprietate ne-a determinat să extindem chimia coordinativă a bazelor Schiff tridentate, pe lângă ionul de cupru(II) și la cel de zinc(II).

Compusul  $[\text{Zn}_3(\text{saldmen})_3(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$  **22** s-a obținut în modul următor: peste o soluție metanolică de salicilaldehidă s-a adăugat o soluție apoasă de perclorat de zinc(II) rezultând o soluție galben deschis, iar apoi s-a adăugat și N,N-dimetiletildiamină. În urma evaporării lente a acestei soluții rezultă cristale prismatice galbene.

Complexul **22** prezintă o structură de heterocuban, în care trei unități  $[\text{Zn}(\text{saldmen})]^+$  sunt unite printr-o punte hidroxo. Compusul cristalizează în sistemul *monoclinic*, grupul de simetrie *P21/c*, după cum se poate observa în figura III.1.

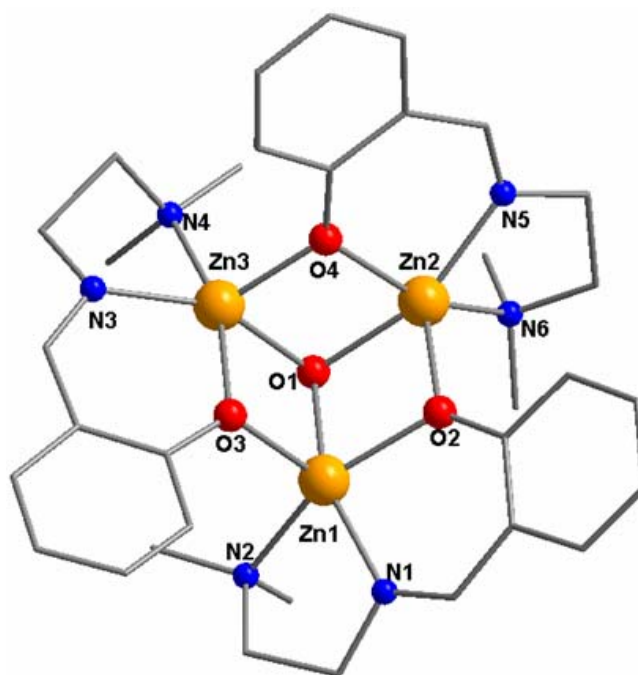


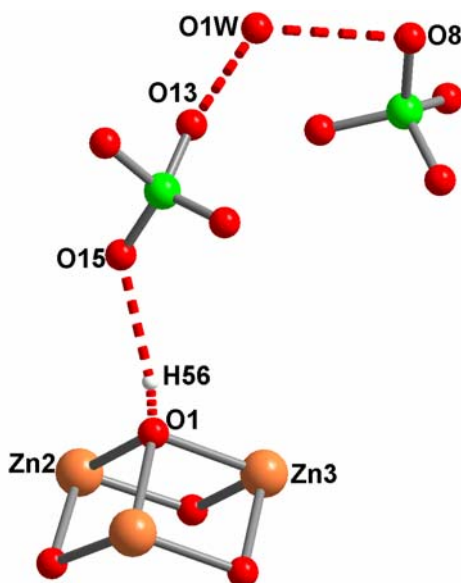
Figura III.1 Structura cristalină a compusului **22**



**Tabelul III.1** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **22**

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
O(1) – Zn(1)	2.046(3)	Zn(1) – O(1) – Zn(3)	96.98(14)
O(1) – Zn(3)	2.049(3)	Zn(1) – O(1) – Zn(2)	97.86(14)
O(1) – Zn(2)	2.089(3)	Zn(3) – O(1) – Zn(2)	96.61(14)
O(2) – Zn(2)	1.992(3)	Zn(2) – O(2) – Zn(1)	99.85(14)
O(2) – Zn(1)	2.082(3)	Zn(1) – O(3) – Zn(3)	97.63(15)
O(3) – Zn(1)	2.021(3)	Zn(3) – O(4) – Zn(2)	100.45(15)
O(3) – Zn(3)	2.054(3)	N(3) – Zn(3) – Zn(2)	164.72(15)
O(4) – Zn(3)	1.990(3)	O(1) – Zn(3) – Zn(2)	42.20(9)
O(4) – Zn(2)	2.030(3)	O(3) – Zn(3) – Zn(2)	90.55(9)
Zn(1) – Zn(3)	3.0663(8)	N(4) – Zn(3) – Zn(2)	103.96(13)
Zn(1) – Zn(2)	3.1179(8)	Zn(1) – Zn(3) – Zn(2)	96.98(14)
Zn(2) – Zn(3)	3.0897(8)		

Fiecare atom de oxigen fenoxidic este punte între doi ioni de zinc, în timp ce gruparea hidroxo acționează ca o punte  $\mu_3$  [Zn1 – O1 = 2.046(3); Zn2 – O1 = 2.090(3); Zn3 – O1 = 2.048(3) Å. Ionii de zinc sunt pentacoordinați, poliedrul de coordinare fiind format din doi atomi de azot proveniți de la ligandul organic, doi atomi de oxygen fenoxidic și gruparea  $\mu_3$ -OH. Distanțele dintre ionii de zinc sunt următoarele: Zn1...Zn2 = 3.1179(7); Zn2...Zn3 = 3.0895(7); Zn3...Zn1 = 3.0661(8) Å. Celelalte distanțe și unghiuri sunt prezentate în tabelul III.1.

**Figura III.2** Legături de hidrogen în structura compusului **22**

La nivel supramolecular se observă apariția unei rețele de legături de hidrogen (figura III.2) care implică moleculele de apă de rețea, contraionii perclorat și grupările hidroxi din puntea triplă. Figura III.3 prezintă împachetarea complexului, care este puternic influențată de legăturile de hidrogen, dar și de interacțiunile hidrofobe.

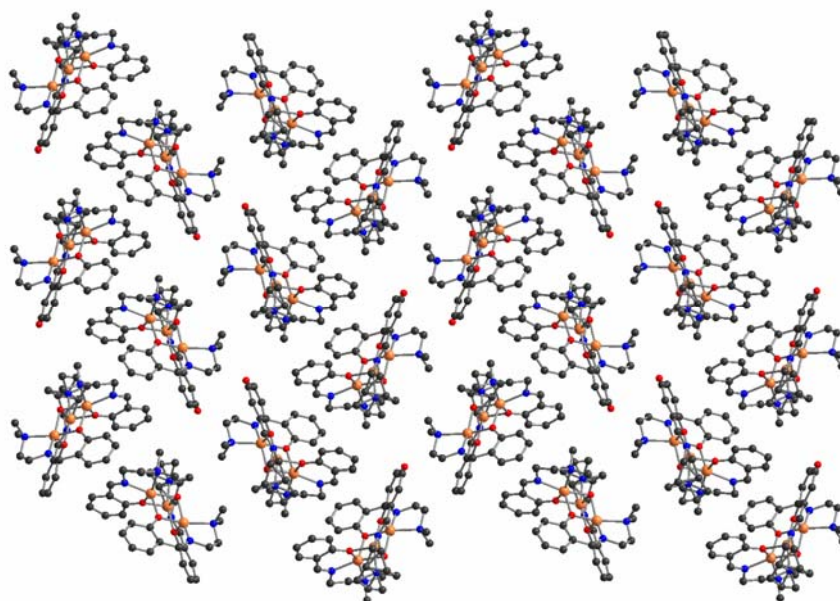


Figura III.3 Împachetarea compusului 22

Spectrul UV-VIS al compusului 22 este prezentat în figura III.4. În cazul compusului 22, analiza spectrului a relevat prezența unei benzi de absorbție intense situată la 388 nm și a unui umăr la 348 nm. Banda situată la energii mai mari, cu maxim la 388 nm, se poate datora unor tranziții proprii ligandului,  $\pi-\pi^*$ .<sup>4</sup>

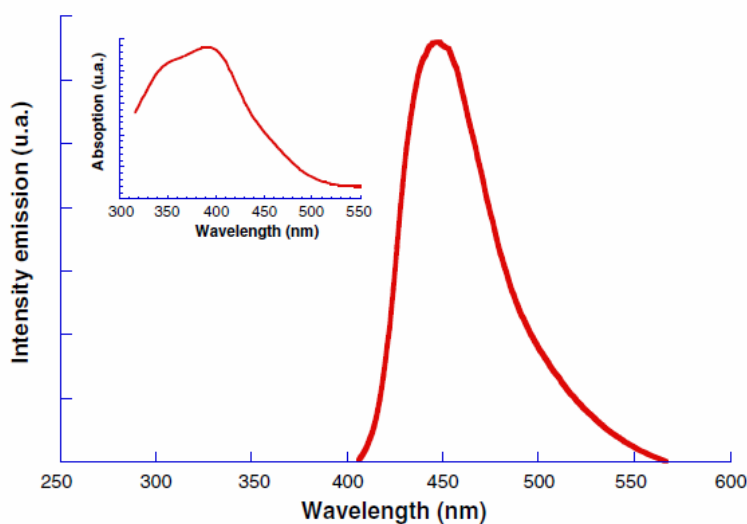


Figura III.4 Proprietățile fluorescențe ale sistemului 22, inserat spectrul Uv-Vis al complexului 22

Pentru acest complex trinuclear s-a înregistrat și spectrul de emisie (figura III.4). Compusul prezintă o luminescență puternică la 448 nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm), pe când ligandul simplu nu prezintă luminescență.

### III.1.2 Sinteza și caracterizarea precursorului

#### $[\text{Zn}_2(\text{salaepy})_2](\text{NO}_3)_2$

Structura cristalină a complexului  $[\text{Zn}_2(\text{salaepy})_2](\text{NO}_3)_2$  **23**, determinată prin difracție de raze X, este reprezentată în figura III.5, distanțele și unghiurile de legătură pentru acest compus sunt incluse în tabelul III.2.

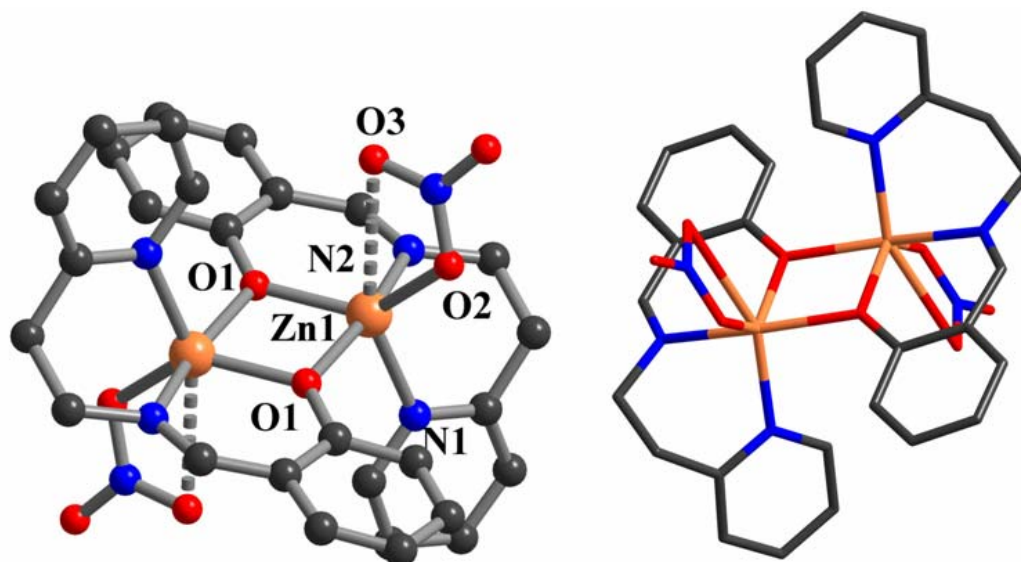
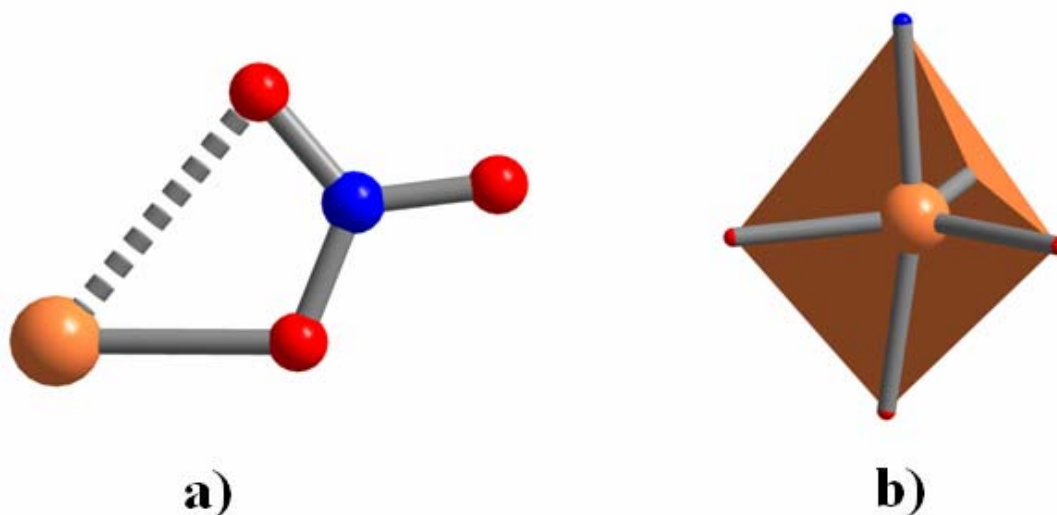


Figura III.5 Structura cristalină a compusului **23**

Compusul **23** este un complex dinuclear, ionii de zinc(II) fiind uniți printr-o punte fenoxo, drept contraioni fiind doi anioni azotat (figura III.5). Ionul de Zn(II) este pentacoordinat cu o stereochemie de bipiramidă trigonală distorsionată, construită prin coordinarea a doi atomi de azot proveniți de la gruparea imino, respectiv de la piridină, și a doi atomi de oxigen, proveniți de la grupările fenoxo în punte și un atom de oxigen provenit de la anionul azotat.

Tabelul III.2 Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **23**

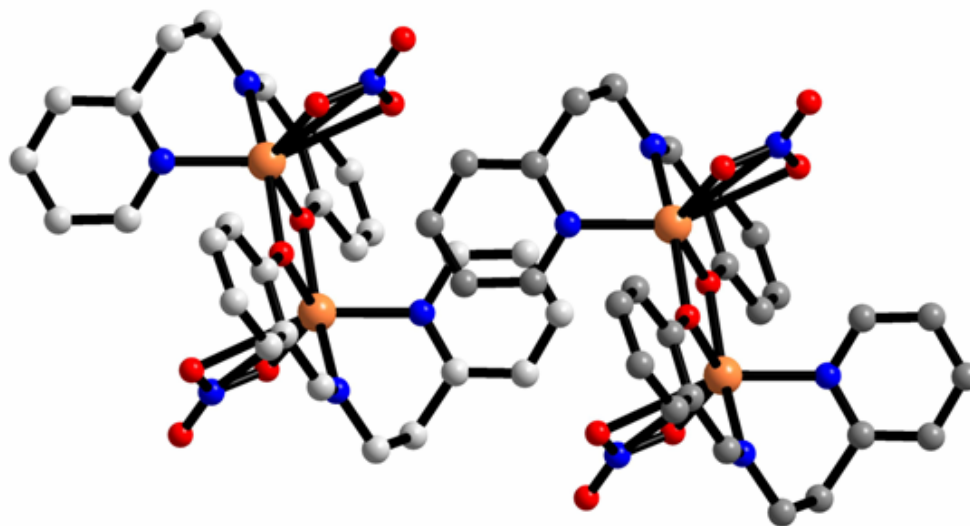
Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Zn1 O1	1.981(3)	O1 Zn1 O2	129.87(12)
Zn1 O2	2.047(3)	O1 Zn1 N2	91.68(11)
Zn1 N2	2.087(3)	O2 Zn1 N2	97.08(12)
Zn1 N1	2.099(3)	O1 Zn1 N1	116.39(11)
		O2 Zn1 N1	113.59(13)
		N2 Zn1 N1	83.96(11)
		O1 Zn1 O1	77.64(9)



**Figura III.6** a) Modul de coordinare al anionului azotat b) Poliedrul de coordinare al ionului de Zn(II)

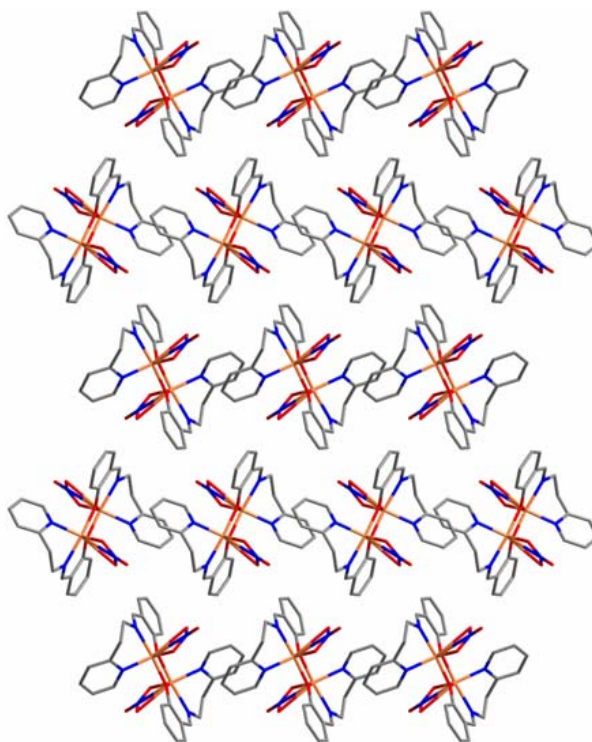
Interesant este și modul de coordinare al anionului azotat care prezintă un atom de oxigen necoordinat, un atom de oxigen coordinat la o distanță de 2.013(3) Å, și un atom de oxigen semi-coordinat ( $Zn1-O3 = 2.45$  Å), după cum se poate observa în figura III.6.

La nivel supramolecular există slabe interacțiuni noncovalente de tipul  $\pi$ - $\pi$  *stacking* între fragmentele aromatice ale unităților dinucleare (figura III.7). Interacțiunile noncovalente se stabilesc între nucleele de tip piridinic provenite de la liganzul bază Schiff, distanțele variind între 3.2 și 3.7 Å.



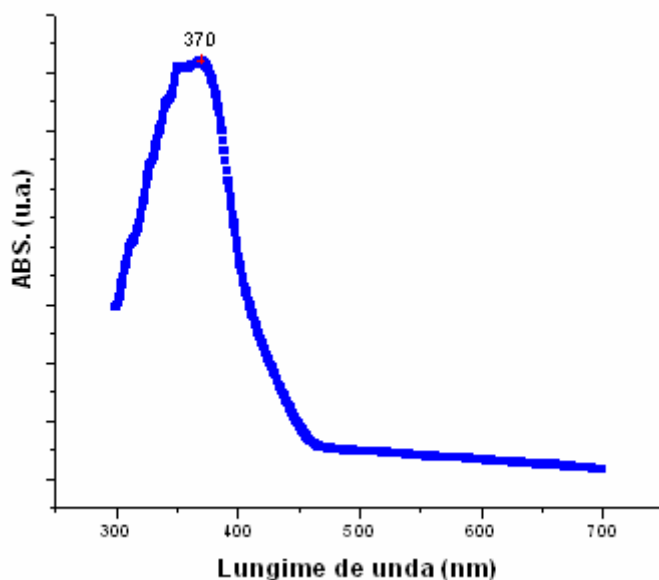
**Figura III.7** Interacțiuni noncovalente de tipul  $\pi$ - $\pi$  *stacking*

În urma acestor interacțiunilor non covalente se formează lanțuri supramoleculare, de-a lungul axei cristalografice *a*, rezultând în final o structură monodimensională, figura III.8.

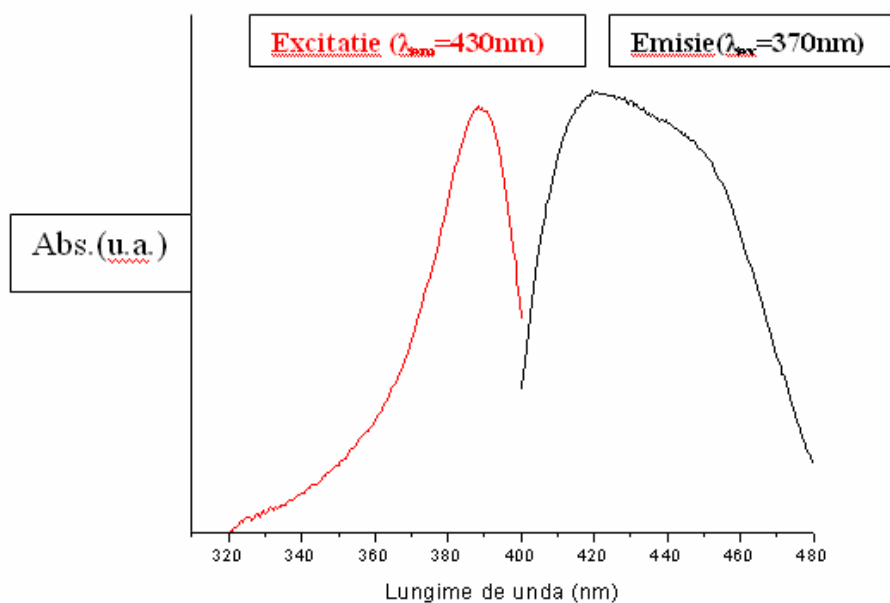


**Figura III.8** Împachetarea compusului **23**

Spectrul UV-VIS al compusului **23** este prezentat în figura III.9. Analiza spectrului a relevat prezența unei benzi de absorbție intense situată la 370 nm. Această bandă situată la energii mai mari, cu maxim la 370 nm, se poate datora unor tranziții proprii ale ligandului,  $\pi-\pi^*$ .



**Figura III.9** Spectrul UV-VIS al compusului **23**



**Figura III.10** Proprietățile fluorescente ale sistemului **23**

La fel ca și în compusul anterior, ligandul de tipul bază Schiff, nu este fluorescent. Spectrele de emisie și excitație ale complexului **23** sunt prezentate în figura III.10. După cum se poate observa complexul dinuclear prezintă o fluorescență puternică la 430 nm ( $\lambda_{\text{ex}}=370$  nm).

## III.2 Sinteza și caracterizarea compusului tetranuclear

### $\{Zn(salaepy)[Au(CN)_2]\}_2 H_2O$

Utilizând ca *spacer* anionul  $[Au(CN)_2]^-$ , s-a sintetizat combinația complexă  $[Zn(salaepy)\{Au(CN)_2\}]_2 H_2O$  **24**, un tetranuclear cu structură helicoidală (figura III.11). Acesta cristalizează în grupul chiral  $P43212$ , sistemul *tetragonal*. Principalele distanțe și unghiuri sunt prezentate în tabelul III.3.

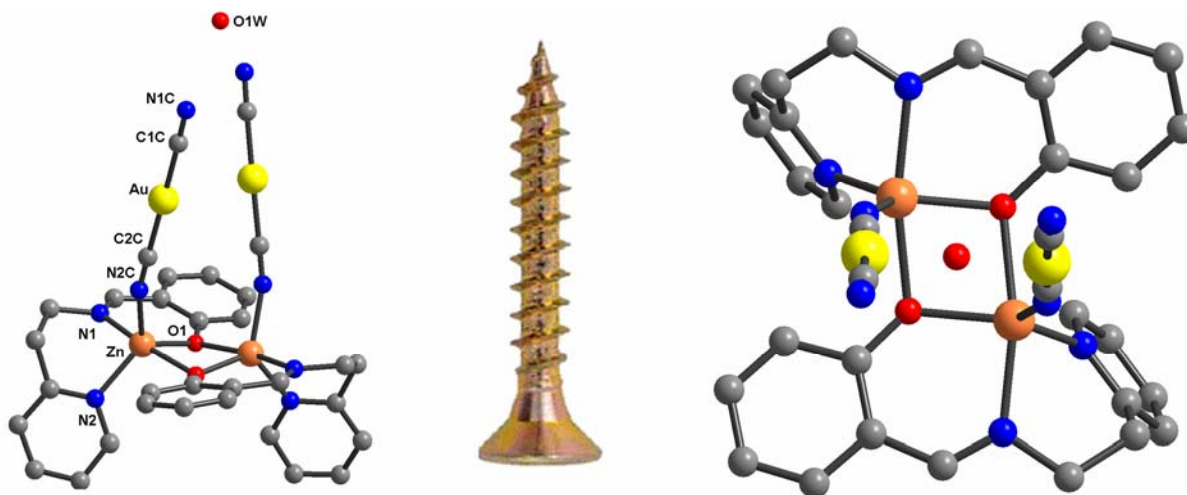


Figura III.11 Structura cristalină a complexului tetranuclear **24**

Ionul de zinc prezintă o stereochemie de bipiramidă trigonală, sfera de coordinare fiind formată din sistemul donor NNO al bazei Schiff, un atom de oxigen fenoxidic și un atom de azot provenit de la gruparea cianură coordinată. Distanța dintre cei doi ioni de zinc este de 3.13 Å, mai mică decât cea din complexul dinuclear Zn(II)-Zn(II) de plecare, unde era de 3.18 Å. Unghiul format dintre planele inelului de tip fenil și planul inelului piridinic este de 72°, foarte apropiat de cel din precursor.

Tabelul III.3 Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **24**

Lungimi de legătură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Au Au <sup>i</sup>	3.3655(6)	C1C Au C2C	178.7(3)
N1 C8A	1.265(7)	C1C Au Au <sup>i</sup>	90.39(19)
N1 Zn	2.090(4)	O1 Zn N1	90.31(18)
N2 Zn	2.071(6)	N2C Zn N1	94.9(2)
N2C Zn	2.031(6)	N2 Zn N1	85.9(2)
O1 Zn	1.987(4)	O1 Zn O1	78.05(17)
O1 <sup>i</sup> Zn	2.133(4)	N2C Zn O1	90.45(18)
Zn Zn <sup>i</sup>	3.1375(14)	N2 Zn O1	99.6(2)
		N1 Zn O1	168.36(19)
		O1 Zn Zn <sup>i</sup>	42.15(11)

<sup>i</sup> = y, x, -z



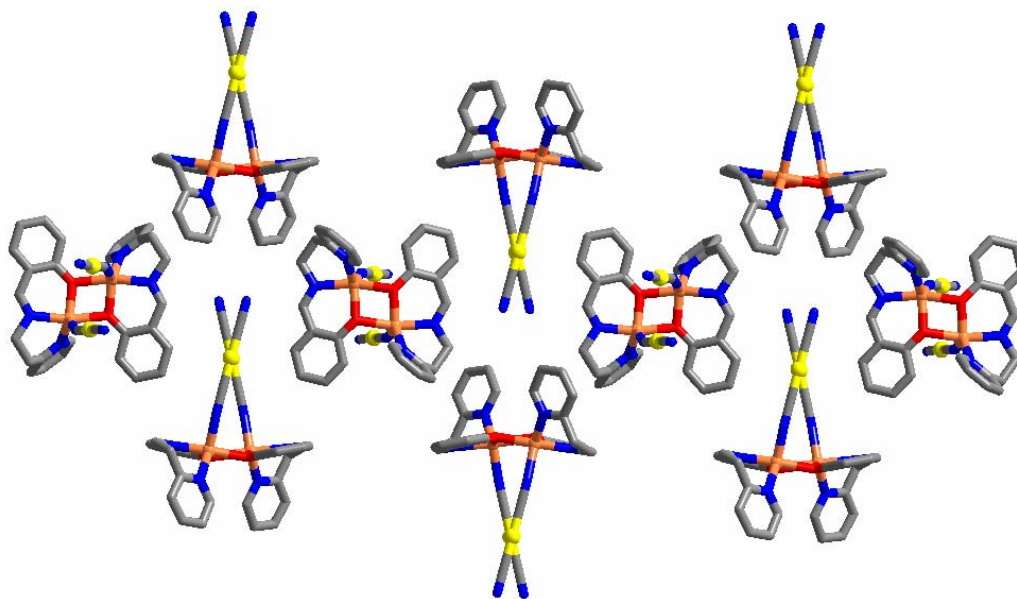


Figura III.12 Împachetarea compusului 24

Ionul de aur(I) prezintă o stereochemie liniară și formează interacțiuni aurofile, distanța Au-Au fiind de numai 3.3655(6) Å. În principiu, interacțiunile aurofile<sup>5</sup> se formează la un unghi de 180° sau de 90°, în cazul nostru acest unghi este de 26.87°, o cauză putând fi coordinarea liganzilor cianură la ionul de zinc(II). Grupările cianură necoordinate realizează legături de hidrogen cu o moleculă de apă situată în vârful așa zisului *șurub*, rezultând împachetarea din figura III.12.

Spectrul UV-VIS al compusului 24 este prezentat în figura III.13. În cazul compusului 24, analiza spectrului a relevat prezența două benzi de absorbție, prima situată la 355 nm și a doua la 230 nm. Aceste benzi situate la energii mai mari, se pot datora unor tranziții proprii ale ligandului,  $\pi-\pi^*$ .

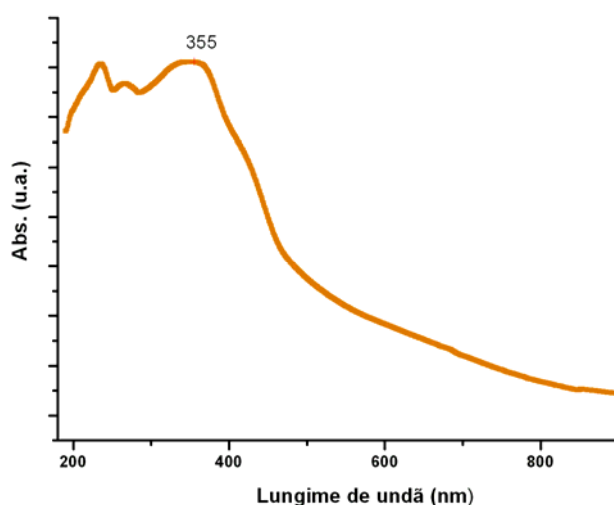


Figura III.13 Spectrul UV-VIS al complexului 24



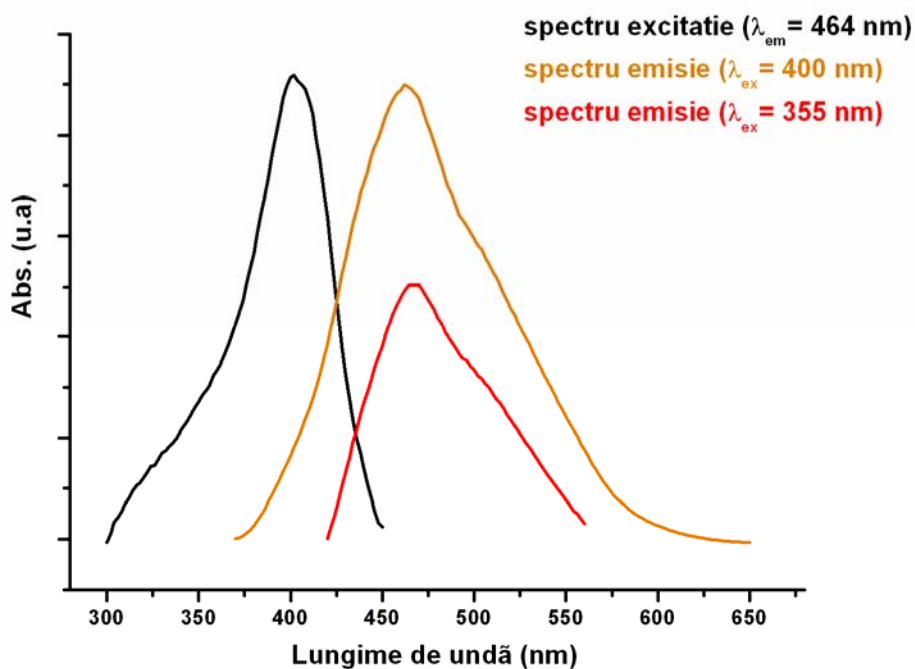
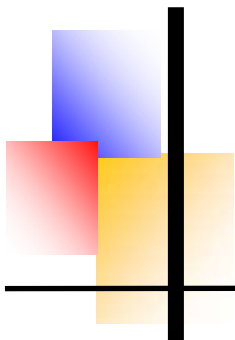


Figura III.14 Proprietățile fluorescente ale sistemului Zn(II)-Au(I)

Spectrele de emisie și de excitație ale complexului tetranuclear **24** sunt prezentate în figura III.14. Compusul prezintă o puternică luminescență albastră la 464 nm ( $\lambda_{ex}=400$  nm). Un randament scăzut al luminescenței s-a observat la o lungime de undă de excitație de 355 nm. Această fluorescență puternică poate fi datorată interacțiunilor aurofile, prezentă și în alți compuși din literatură.<sup>6</sup>

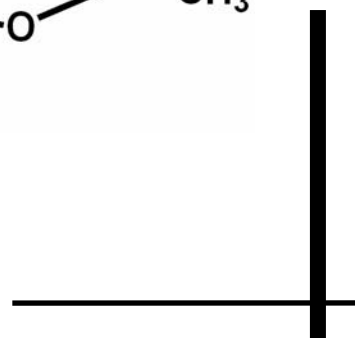
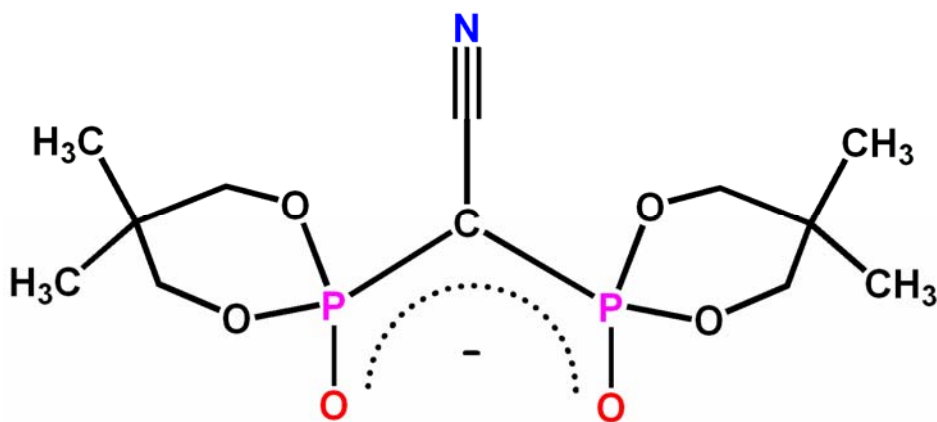
### III.6 Bibliografie

1. (a) J. Tercero, C. Diaz, J. Ribas, E. Ruiz, J. Mahia, M. Maestro, , *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6780; (b) R. Sang, L. Xu, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3731; (c) J. A. McCleverty, N. Morrison; N. Tabbiner, C. C. Ashworth, N. A. Bailey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1945.
2. (a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147; (b) B. J. O'Keefe, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4384.
3. (a) S. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *215*, 79; (b) X. Wang, C. Qin, E. Wang, Y. Li, N. Hao, C. Hu, L. Xu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1850; (c) R. Ghosh, S. H. Rahaman, C.-N. Lin, T.-H. Lu, B. K. Ghosh, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3104 (d) T, Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, M. Li, B. Chu, B. Li, Z. Zhang, Z. Z. Hu, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 2246; (e) A. Majumder, G. Rosair, A. Mallick, N. Chattopdhyay, S. Mitra, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 1753; (f) S. Basak, S. Sen, S. Banerjee, S. Mitra, G. Rosair, M. T. Garland-Rodriguez, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 5104.
4. Lever A. B., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, 1999
5. (a) A. Laguna, E. J. Fernandez, J. M. Lopezde-Luzuriaga, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Dekker, New York, **2004**, 82; (b) H.Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 391; B.-C. Tzeng, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3978; (c) M. J. Irvin, L.Monojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, D. S. Yufit, *Chem Commun.*, **1997**, 219.
6. C. Paraschiv, S. Ferlay, M.Wais Hosseini, V. Bulach, J.-M. Planeix, *Chem. Commun.*, **2004**, 2270.



# Capitolul IV

*Sisteme discrete și extinse obținute  
utilizând ligandul ciano-bisfosfonat*





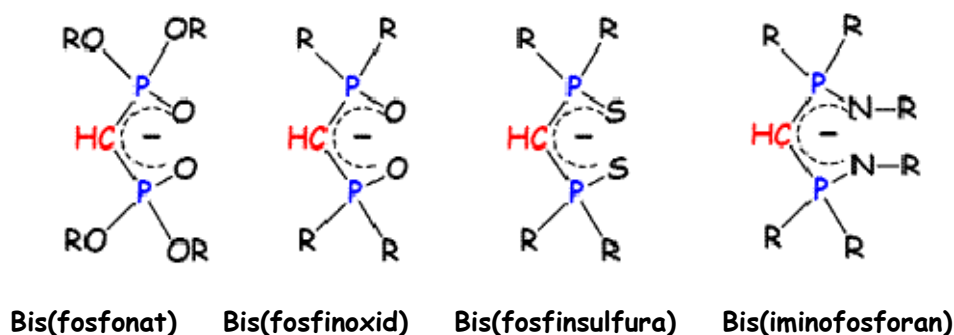
Sinteza rațională a combinațiilor complexe cu structuri extinse, utilizând principiile ingineriei cristaline și având drept obiectiv prepararea unor noi materiale, a cunoscut o dezvoltare spectaculoasă în ultimii zece ani. Această dezvoltare este justificată prin domeniul de activitate al ingineriei cristaline, care consistă în raționalizarea și controlul forțelor determinante în organizarea entităților moleculare din rețeaua cristalină, pentru a obține arhitecturi moleculare sau supramoleculare originale.<sup>1</sup>

Modalitățile de a dirija sinteza spre obținerea unui anumit tip de arhitectură moleculară se bazează atât pe ionul metalic și preferința sa pentru o anumită stereochemie, cât și pe morfologia ligandului cu rol de *spacer*.<sup>2</sup> Utilizarea unor liganzi auxiliari pentru a bloca o parte a pozițiilor de coordinare ale ionului metalic poate permite sinteza unui anumit polimer de coordinare, cu o anumită dimensionalitate.

Liganzii bifuncționali derivați de la acetilacetonă sunt foarte atractivi în obținerea de rețele heterometalice. Natura bidentat chelată O-O asigură o stabilitate crescută, și sarcina negativă a ligandului poate conduce la complecși neutri. Acetilacetonă poate fi funcționalizată în pozițiile 3 sau 1 și 5 rezultând o gamă variată de structuri.<sup>3</sup> 3-(4-Piridil)acetilacetonatul a fost utilizat pentru obținerea de rețele de coordinare,<sup>4,5</sup> dar utilizarea acestui ligand este limitată datorită tendinței accentuate de descompunere.

3-cianoacetilacetonatul (HacacCN) se găsește exclusiv în forma enolică stabilizată de legăturile de hidrogen O-H...O intramoleculare.<sup>6</sup> Pentru început au fost sintetizate structuri discrete de cupru(II),<sup>7</sup> cobalt(II)<sup>8</sup> sau zinc(II)<sup>9</sup> conținând ligandul HacacCN. Foarte recent s-au obținut rețele extinse heterometalice Fe(III),Cu(II)-Ag(I)<sup>10</sup> și Cr(III)-Ag(I).<sup>11</sup>

O familie largă de liganzi chelatici monoanionici bifuncționali care conțin atomi de fosfor sunt liganzii de tip bis-fosfonat.<sup>12</sup> Aceștia, precum și speciile asemănătoare bis(fosfinoxid), bis(fosfinsulfuri) și bis(iminofosforani) (schema IV.1) pot fi în principiu funcționalizate cu grupări coordinative de tipul -CN, -COOH sau -PR<sub>2</sub>, pentru a construi rețele de coordinare 2D și 3D.



Schema IV.1 Liganzi de tipul bis-fosfonat

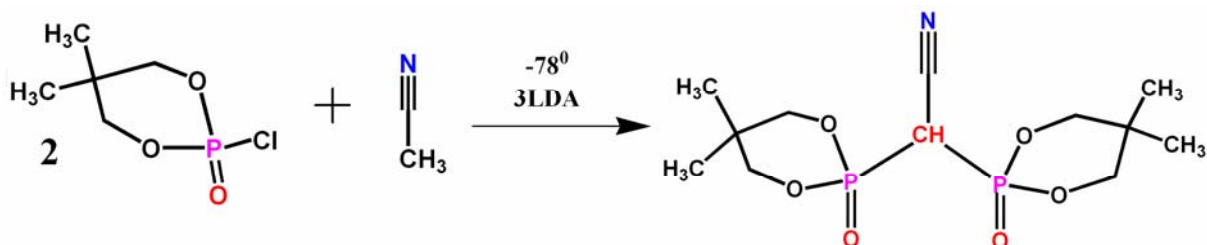
Aceste rețele de tip MOF (“metal-organic framework”) ar putea prezenta proprietăți magnetice influențate de adsorbția sau includerea unor molecule cu dimensiuni mici în interiorul porilor.<sup>13</sup> Un avantaj important în chimia coordinativă legat de utilizarea liganzilor cu atomi de fosfor este posibilitatea de a studia formarea complexilor prin spectroscopie <sup>31</sup>P-RMN.

În familia de fosfo-liganzi fosfonați esterii mono sau politopici  $(RO)_2P(=O)R$ <sup>14</sup> și fosfin-oxizi,<sup>15</sup> gruparea fosforil coordinează centrul metalic prin intermediul atomului de oxigen, și după cum era de așteptat marea majoritate a combinațiilor complexe sintetizate conțin ioni de lantanide datorită caracterului oxofil al acestora.<sup>14,15</sup>

În acest capitol se va prezenta un studiu sistematic asupra liganzilor ciano-bisfosfonat, neutilizați până în prezent, începând cu caracterizarea prin difracție de raze X pe monocristal a complexilor homometalici care conțin ioni metalici Fe(III) și lantanide. Pentru a demonstra caracterul bifuncțional a ligandului s-a obținut o structură extinsă bidimensională heterometalică Fe(III)-Ag(I).

## IV.1 Sinteza și caracterizarea liganzilor ciano-bisfosfonat (bifCN)

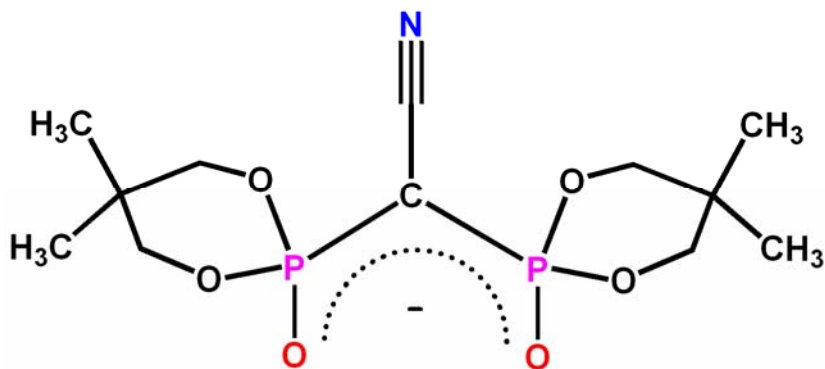
Ligandul **HbifCN** (1-cianometilen-bis(5,5-dimetil-2-oxo-1,3,2-dioxafosforinan)) s-a obținut după strategia Savignac și colaboratorii,<sup>12a</sup> printr-o reacție carba-anionică între clorofosfonat, acetonitril și în prezența a trei moli de LDA (diizopropil amidură de litiu), după cum se poate observa în schema IV.2.



Schema IV.2 Schema de obținere a ligandului **HbifCN**

Un factor important al acestei reacții îl reprezintă solventul care trebuie să fie anhidru, dar și agentul de metalare, în cazul nostru LDA. Ligandul anionic **bifCN<sup>-</sup>** (schema IV.3) se obține printr-o reacție de deprotonare utilizând un agent puternic, respectiv BuLi. Folosind alți agenți nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare.

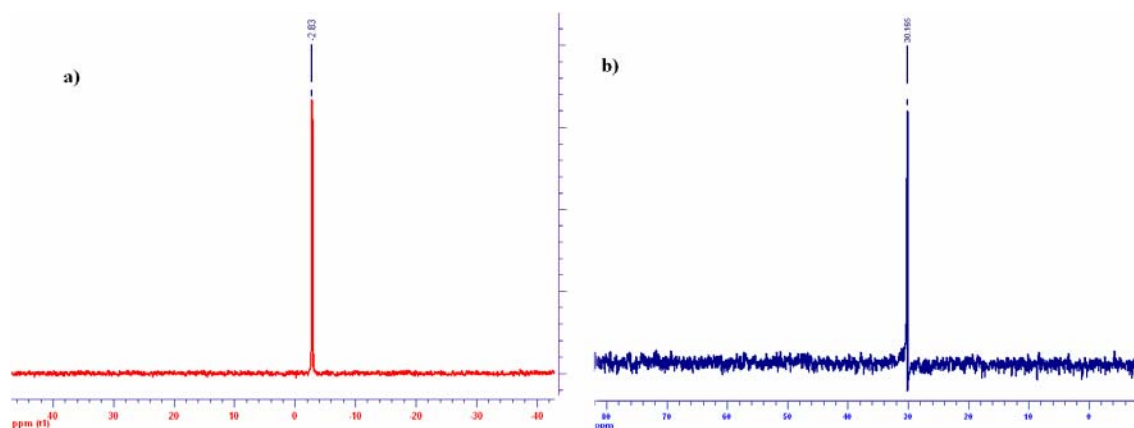
Prezența celor doi liganzi, neutru și anionic este demonstrată și de spectrele <sup>31</sup>P NMR, după cum se poate observa în figura IV.1. După cum era de așteptat, există o diferență majoră în spectrele respective, pentru ligandul neutru se observă o deplasare ( $\delta$ , ppm) de -2.8, iar pentru ligandul anionic o deplasare ( $\delta$ , ppm) de 30.1.



Schema IV.3 Ligandul anionic **bifCN<sup>-</sup>**

Spectrul de absorbție în domeniul IR al liganzilor (figura IV.2) este dominat de prezența benzilor caracteristice legăturilor fosfonat. O bandă foarte importantă în spectrul ligandului este aceea localizată în jurul valorii de  $2200\text{ cm}^{-1}$ , care corespunde frecvenței de vibrație de întindere a grupării nitril, aceasta se deplasează de la valoarea de  $2246\text{ cm}^{-1}$  (**HbifCN**), la  $2178\text{ cm}^{-1}$  (ligandul anionic).<sup>16,17</sup> O altă bandă aproape neschimbată apare la

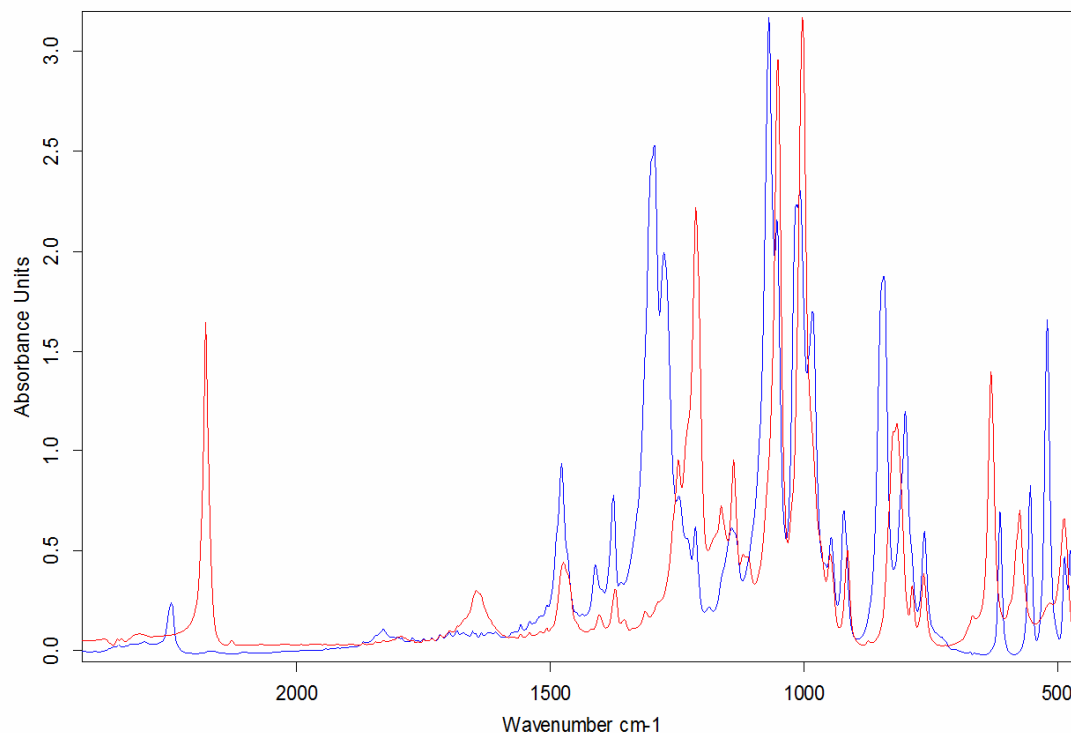
valoarea de  $1055\text{ cm}^{-1}$  și se datorează frecvenței de vibrație de întindere a grupării P=O, $\nu$ (P-O).



**Figura IV.1** a) Spectrul  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) al **HbifCN** b) Spectrul  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) al **bifCN $^-$**

Amprenta legăturii P=O se regăsește la  $1295\text{ cm}^{-1}$  în ligandul neutru. Această bandă, datorită coordinării a ionului de litiu se deplasează cu aproximativ  $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$  apărând la  $1247\text{ cm}^{-1}$  slab intensă, sugerând o delocalizare a ciclului chelat. Tot o caracteristică a ligandului anionic este prezența moleculelor de apă în cristal, demonstrată de prezența benzilor de la  $3420\text{ cm}^{-1}$  și  $1645\text{ cm}^{-1}$ .

Partea alifatică a ligandului organic este reprezentată prin două benzi foarte slabe  $2974\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asim}}(\text{C-H})$ , și  $2873\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ .

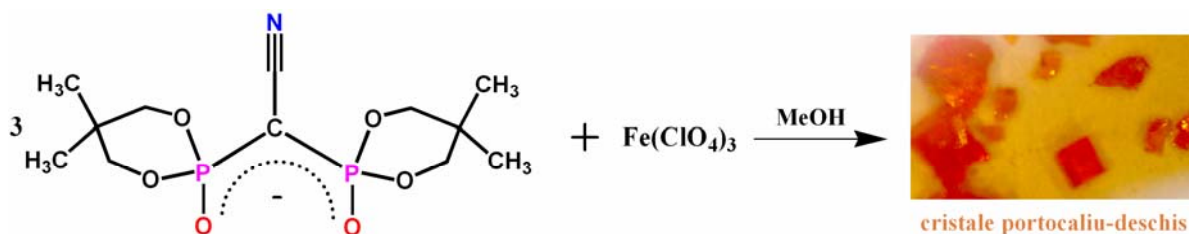


**Figura IV 2** Suprapunerea spectrelor IR ale **HbifCN** (---) și **bifCN $^-$**  (---)



## IV.2 Sinteza și caracterizarea complexului [Fe(bifCN)<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O **25**

Complexul [Fe(bifCN)<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O **25** s-a obținut prin reacția a trei moli de ciano-bisfosfonat și o sare de fier(III), în metanol. În urma evaporării lente rezultă monocristale cubice portocalii.



Schema IV.4 Schema de obținere a complexului **25**

Complexul **25** cristalizează în sistemul cristalin *cubic*, grupul spațial centrosimetric *Pa-3*, principalele distanțe și unghiuri fiind prezentate în tabelul IV.1. Complexul este centrosimetric, unitatea asimetrică conținând o moleculă de ligand și un ion de fier(III) cu un factor de ocupare de 0.333. Stereochimia ionului metalic este de octaedru distorsionat. Distanțele Fe-O sunt 1.972(4) Å și 1.987(4) Å. Unghiul de mușcătură al ligandului ciano-bisfosfonat este de aproximativ 90°.

Inelul chelat FeO<sub>2</sub>CP<sub>2</sub> este în general necoplanar, cu atomul de fier (III) situat deasupra planului definit de atomii ligandului. Această distorsiune poate fi estimată prin unghiul dintre planul FeO<sub>2</sub> și O<sub>2</sub>CP<sub>2</sub> definit de atomii ligandului inelului chelatic. În cazul compusului **25** unghiul respectiv este de 21.38°. Unghiul dintre grupările cianură este de exact 60°, la fel ca în cazul tri-cianobenzenului.

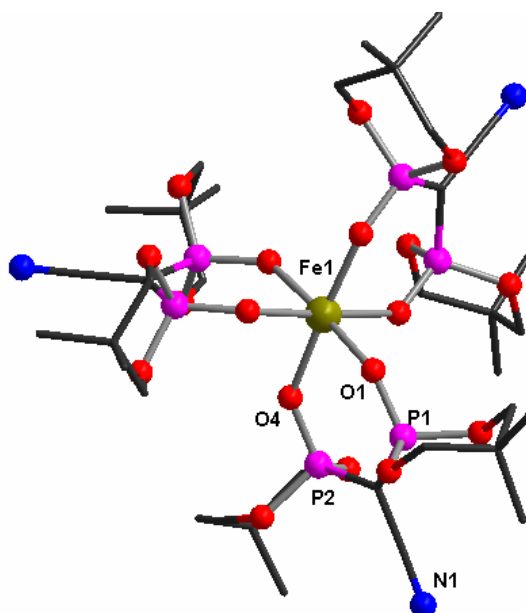
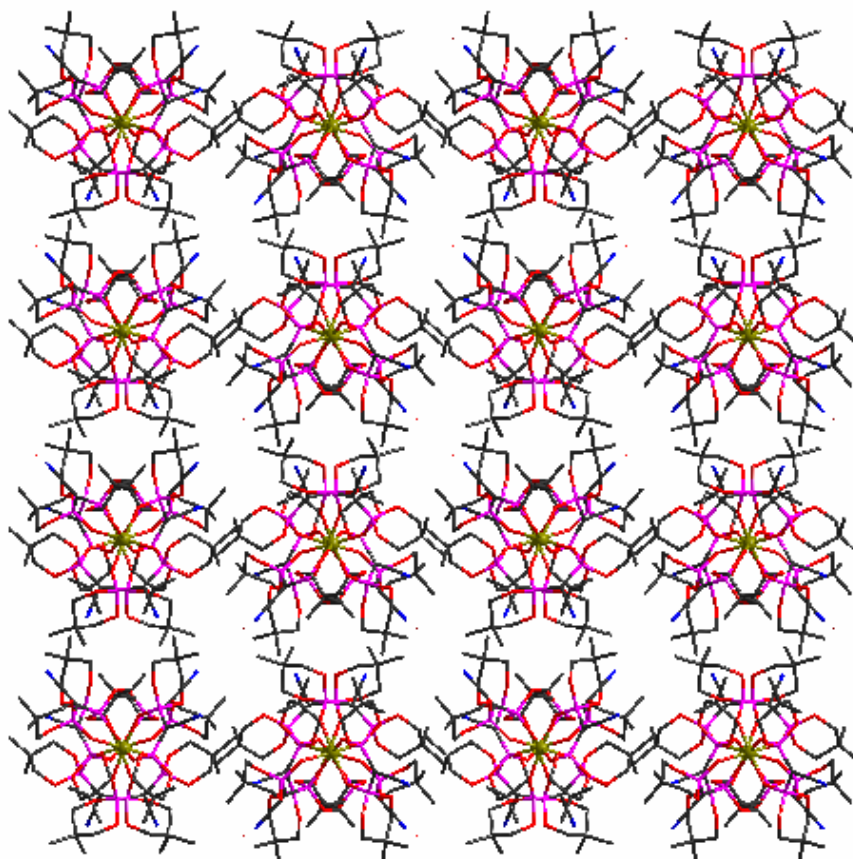


Figura IV.2 Structura cristalină a complexului **25**

Aceste unghiuri sunt foarte încurajatoare pentru obținerea de rețele fagure de miere în eventuala coordinare a unui al doilea ion metalic la grupările ciano. Separarea între ionii de fier(III) este destul de mare, distanța între două molecule adiacente fiind de 11.46 Å, după cum se poate observa în figura III.3.

**Tabelul IV.1** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **25**

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Fe1-O1	1.972(4)	O1-Fe1-O1	90.54(17)
Fe1-O4	1.987(4)	O1-Fe1-O4	87.66(15)
P1-O1	1.478(4)	O1-Fe1-O4	176.96(16)
P1-O3	1.561(4)	O1-P1-O3	110.1(3)
P1-O2	1.563(4)	O1-P1-O2	111.0(2)
P2-O4	1.490(4)	O3-P1-O2	103.6(2)
P2-O6	1.557(4)	O4-P2-O6	110.1(2)
P2-O5	1.571(4)	O4-P2-O5	111.0(2)
C2-N1	1.142(9)	O6-P2-O5	104.9(2)
		N1-C2-C1	178.5(9)



**Figura IV.3** Diagrama de împachetare a compusului **25**

Spectrul în domeniul infra-roșu al complexului  $[\text{Fe}(\text{bifCN})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  este reprezentat în figura IV.4, prin suprapunere cu precursorul și s-a realizat în domeniul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . După cum se poate observa spectrul este aproape identic, acest lucru fiind de așteptat, deoarece modul de coordinare al ligandului ciano-bisfosfonat nu este schimbat față de precursorul de litiu.

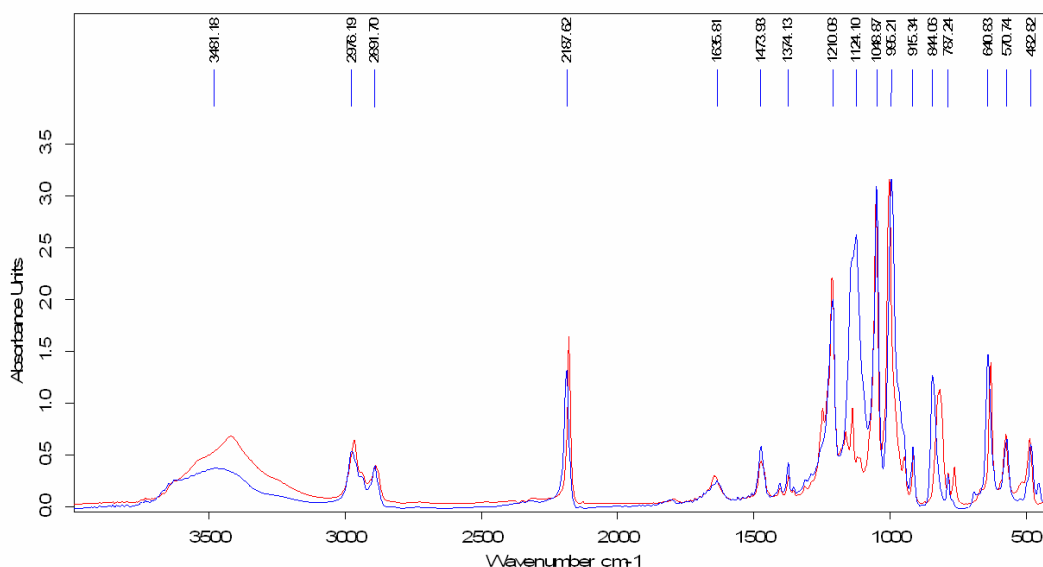


Figura IV.4 Suprapunerea spectrelor IR ale  $\text{bifCN}^-$  (---) și complexului **21** (---)

Spectrul electronic de reflexie difuză al combinației complexe **25** a fost înregistrat pe intervalul de lungimi de undă 200 – 1000 nm (Figura IV.5).

Benzile de absorbție cu maximul situat la 259 nm se datorează, probabil, unor tranziții proprii ale ligandului ciano-bisfosfonat din sfera de coordinare a ionului metalic. Banda de absorbție localizată la 400 nm, își are originea în tranzițiile electronice d-d ale ionului metalic și în transferul de sarcină de la ligandul ciano-bisfosfonat la ionul de fier(III).<sup>18</sup>

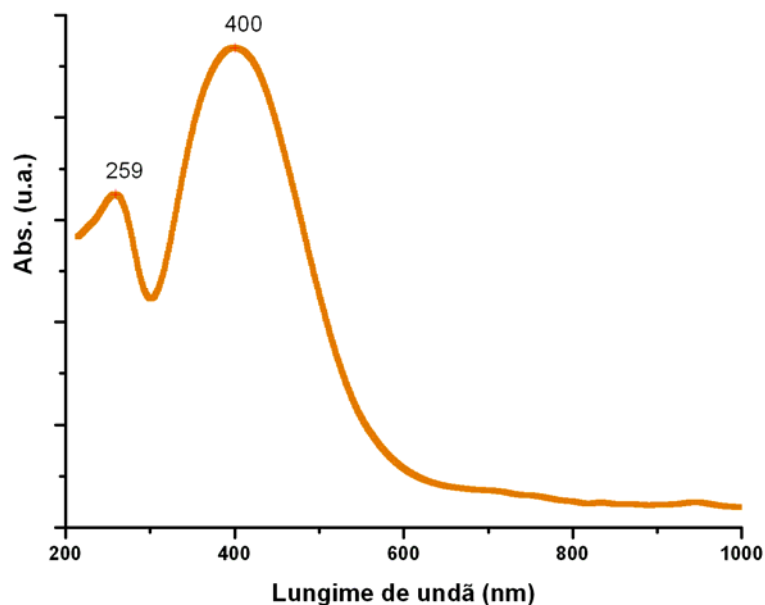
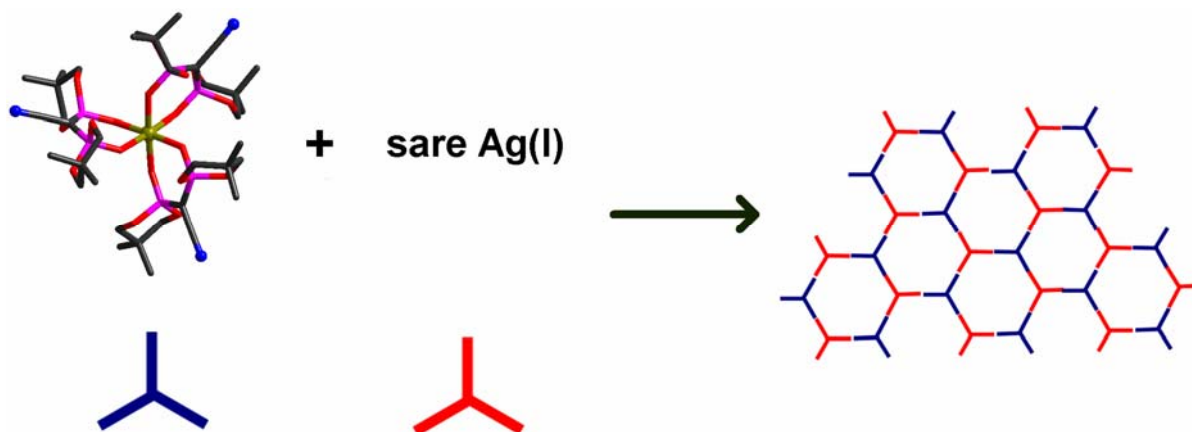


Figura IV.5 Spectrul Uv-Vis pe solid a complexului **25**

### IV.3 Sinteza și caracterizarea compusului



Folosind complexul **25**  $[\text{Fe}(\text{bifCN})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , drept *building-block* s-a încercat obținerea unei rețele *figure de miere*, utilizând drept *spacer* ionul de argint(I), știindu-se preferința acestui ion metalic pentru stereochimia trigonală. Astfel, prin reacția dintre metalo-ligandul  $[\text{Fe}(\text{bifCN})_3]$  și  $\text{AgClO}_4$  în raport 1:1 s-a obținut complexul heterometalic Fe(III)-Ag(I), punându-se în evidență și caracterul de ligand multifuncțional al cianobisfosfonatului, schema IV.5.

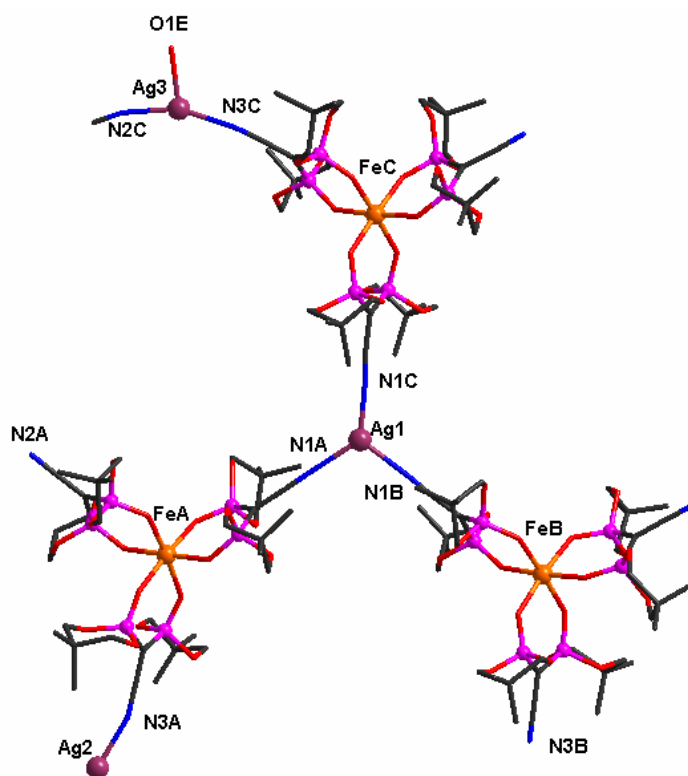


Schema IV.5 Schema de obținere a complexului **26**

Complexul **26** cristalizează în sistemul cristalin *monoclinic*, grupul de simetrie  $P2_1/a$ , principalele distanțe și unghiuri fiind prezentate în tabelul IV.2. Unitatea asimetrică a compusului **26** este destul de voluminoasă, conținând trei unități neutre  $[\text{Fe}(\text{bifCN})_3]$ , trei ioni de argint(I) și trei anioni perclorat, figura IV.6.

Stereochimiile ionilor de fier(III) sunt octaedrice, la fel ca și în precursorul mononuclear, distanțele Fe-O variind între 1.958 Å și 2.028 Å. Unghiurile de mușcătură ale liganzilor ciano-bisfosfonat sunt puțin sub 90°, o posibilă cauză fiind coordinarea ionilor de argint(I) la grupările ciano ale precursorilor. Unghiurile formate între grupările ciano ale unităților  $[\text{Fe}(\text{bifCN})_3]$ , sunt diferite, acest lucru fiind edificator pentru formarea rețelei supramoleculare (pentru FeC, unghiurile sunt foarte puțin sub 60°, pentru FeA sunt de 66°, 56°, 57°, iar pentru FeB de 60°).

Aceste unghiuri sunt foarte importante, deoarece de grupările ciano se leagă în continuare ionii de argint(I), formându-se astfel arhitectura supramoleculară prevăzută inițial.



**Figura IV.6** Structura cristalină a compusului 26

Ionul de argint(I) prezintă două stereochemii diferite (figura IV.7). Prima stereochemie este plan trigonală, corespunzătoare ionului Ag1. Acest ion de argint conectează trei unități fier(III)-cianobisfosfonat diferite, conținând următorii ioni de fier(III): FeA, FeB, FeC. Se formează un triunghi echilateral, distanțele dintre argint și atomii de azot ai grupărilor ciano fiind următoarele [ $\text{Ag1} - \text{N1A} = 2.32(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ag1} - \text{N1B} = 2.21(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ag1} - \text{N1C} = 2.24(2) \text{ \AA}$ ]. Separarea între ionii de fier(III) și Ag1 este destul de mare, distanța între cei doi centri metalici fiind de aproximativ  $8.4 \text{ \AA}$ .

Cea de-a doua stereochemie a ionilor de argint este în formă de T, și corespunde ionilor Ag2 și Ag3. Sfera de coordonare este formată din doi atomi de azot proveniți de la două grupări ciano, care formează baza poliedrului, cea de-a treia poziție fiind ocupată de o moleculă de apă coordonată [ $\text{Ag2} - \text{O2E} = 2.37(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ag3} - \text{O1E} = 2.339(18) \text{ \AA}$ ].

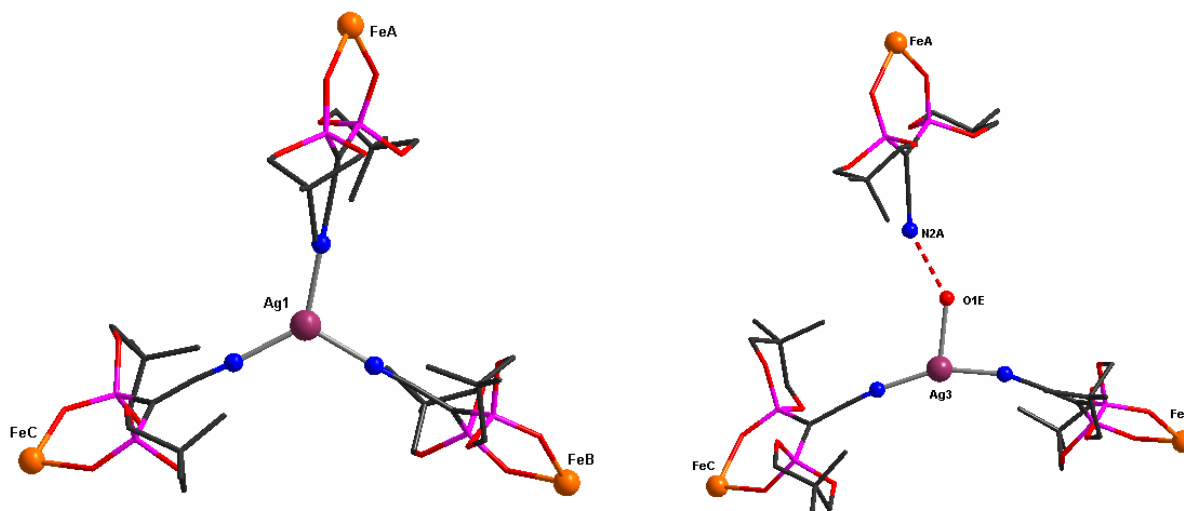
Diferența dintre cei doi ioni de argint, provine de la modul diferit de coordonare a unităților neutre Fe(III)-cianobisfosfonat, astfel ionul Ag2 unește unitățile conținând FeA, FeB, FeB, în timp ce Ag3 unește unitățile conținând FeC, FeC, FeA.

Datorită stereochemiei diferite, distanțele dintre ionii de fier(III) și cei de argint(I) sunt diferite, prezentând două distanțe egale de aproximativ  $8.3 \text{ \AA}$ , și una mai lungă în jurul valorii de  $11 \text{ \AA}$ .

**Tabelul IV.2** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 26

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
O2E Ag2	2.37(2)	N1B Ag1 N1C	121.7(8)
O1E Ag3	2.339(18)	N1B Ag1 N1A	110.0(8)
N3C Ag3	2.16(2)	N1C Ag1 N1A	128.2(7)
N3A Ag2	2.20(2)	N2B Ag2 N3A	156.0(8)
Ag1 N1B	2.21(3)	N2B Ag2 O2E	105.0(15)
Ag1 N1C	2.24(2)	N3A Ag2 O2E	98.9(15)
Ag1 N1A	2.32(2)	N2C Ag3 N3C	156.9(8)
Ag2 N2B	2.16(2)	N2C Ag3 O1E	88.5(12)
Ag2 N3A	2.20(2)	N3C Ag3 O1E	114.6(12)
Ag3 N2C	2.15(2)	O4C FeC O2C	177.8(5)
Ag3 N3C	2.16(2)	O4C FeC O3C	88.2(5)
FeC O4C	1.980(12)	O2C FeC O3C	90.0(5)
FeC O2C	1.982(15)	O4C FeC O5C	91.0(6)
FeC O3C	1.981(12)	O2C FeC O5C	90.2(5)
FeC O5C	1.985(13)	O3C FeC O5C	89.5(5)
FeC O1C	1.985(13)	O3B FeB O2B	88.8(6)
FeC O6C	2.003(12)	O3B FeB O5B	92.8(6)
FeB O3B	1.958(14)	O2B FeB O5B	177.3(6)
FeB O2B	1.989(17)	O3B FeB O1B	90.9(6)
FeB O5B	1.990(12)	O2B FeB O1B	88.0(6)
FeB O1B	2.005(12)	O5B FeB O1B	89.8(5)
FeB O4B	2.028(13)	O3B FeB O4B	86.4(5)
FeB O6B	2.025(14)	O3A FeA O5A	179.3(6)
FeA O3A	1.980(15)	O3A FeA O6A	90.8(6)
FeA O5A	1.982(14)	O5A FeA O6A	88.8(6)
FeA O6A	1.991(14)	O3A FeA O4A	90.2(6)
FeA O4A	2.003(14)	O5A FeA O4A	89.2(5)
FeA O1A	2.013(13)	O6A FeA O4A	94.8(6)

La nivel supramolecular se observă apariția unei rețele bidimensionale, de tipul *faure de miere* ( figura IV.8). Hexagoanele se închid prin intermediul unor legături de hidrogen stabilite între moleculele de apă și atomii de azot ai grupărilor ciano necoordinate ( $N2A \cdots O1E^i = 2.77 \text{ \AA}$  și  $N3B \cdots O2E^{ii} = 2.66 \text{ \AA}$ ;  $i = -x, -1+y, z$ ,  $ii = 0.5-x, -0.5+y, -z$ ).

**Figura IV.7** Stereochimiile ionilor de argint(I)

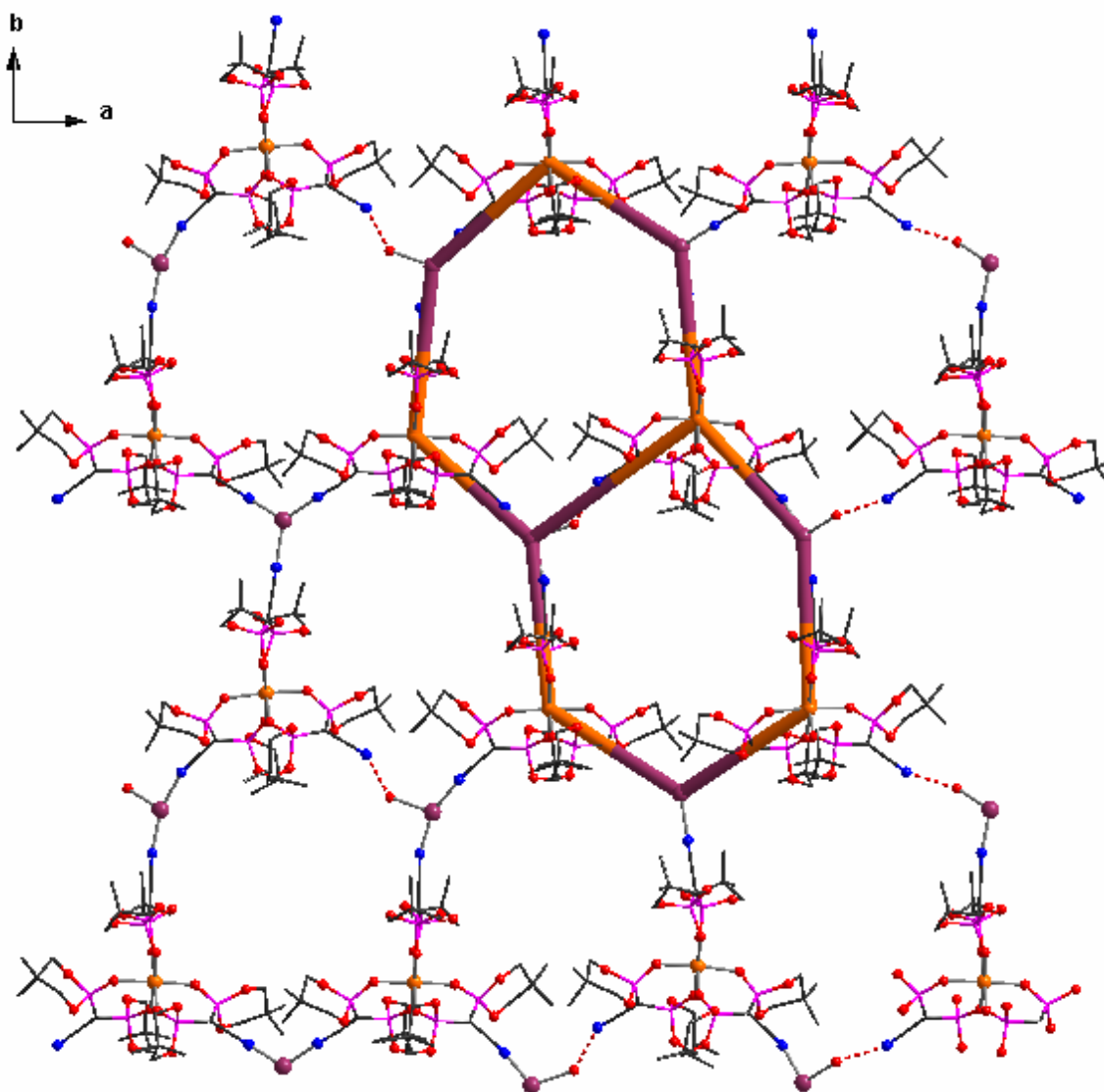


Figura IV.8 Diagrama de împachetare a compusului 26

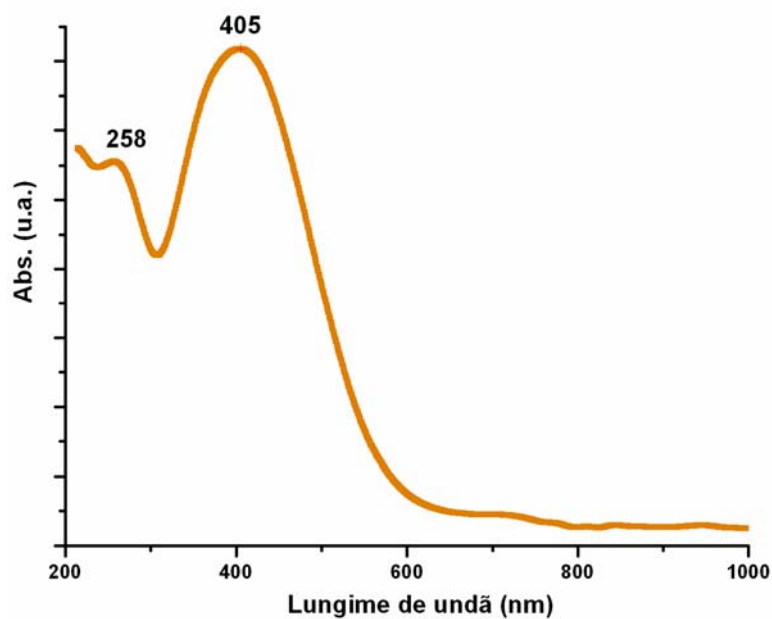


Figura IV.9 Spectrul Uv-Vis pe solid al compusului 26

Spectrul electronic de reflexie difuză pe solid al combinației complexe **26** a fost înregistrat pe intervalul de lungimi de undă 200 – 1000 nm (Figura IV.9).

Alura spectrului este foarte asemănătoare cu cea a precursorului, stereochemia ionului de fier(III) rămânând neschimbată, în timp ce ionul metalic de argint(I) nu prezintă benzi caracteristice tranzițiilor electronice d-d.

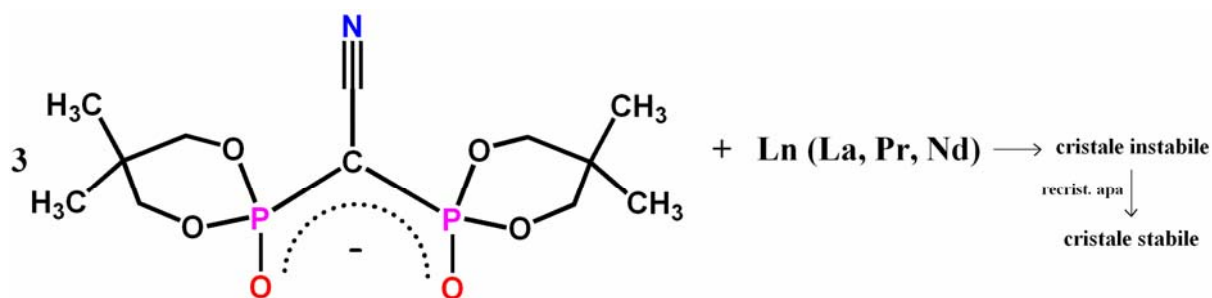
Benzile de absorbție cu maximul situat la 258 nm se datorează, probabil, unor tranziții proprii ale ligandului ciano-bisfosfonat din sfera de coordinare a ionului metalic. Banda de absorbție localizată la 405 nm, își are originea în tranzițiile electronice d-d ale ionului metalic și în transferul de sarcină de la ligandul ciano-bisfosfonat la ionul de fier(III).<sup>18</sup>



## IV.4 Sinteza și caracterizarea complexelor

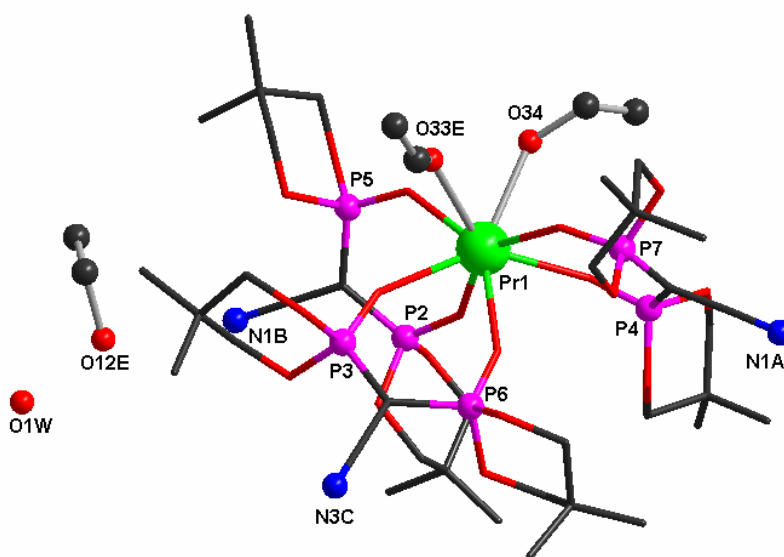
### $[(\text{Ln}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd)

O primă serie de complecși ai lantanidelor utilizând ligandul ciano-bisfosfonat a fost obținută plecând de la următoarele lantanide: La (**28**), Pr (**29**), Nd (**30**). Strategia de sinteză este prezentată în schema IV.6. Raportul ligand:lantanid este de 3:1, iar solventul utilizat este etanol. Într-o primă etapă se obțin cristale instabile, apoi prin recristalizare din apă rezultă cristale stabile.



**Schema IV.6** Schema de obținere a complexelor  $[(\text{Ln}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Pr, Nd)

Structura cristalină a cristalelor instabile a fost determinată numai pentru ionul de praseodim(III), compusul **27**. Acest complex cristalizează în sistemul cristalin *monoclinic*, grupul spațial  $P2_1/a$ , principalele distanțe și unghiuri fiind prezentate în tabelul IV.3. După cum se poate observa în figura IV.10, complexul este mononuclear, sfera de coordinare fiind formată din trei molecule de ligand coordonate bidentat chelatic și două molecule de etanol, acest lucru fiind și cauza instabilității acestui compus.

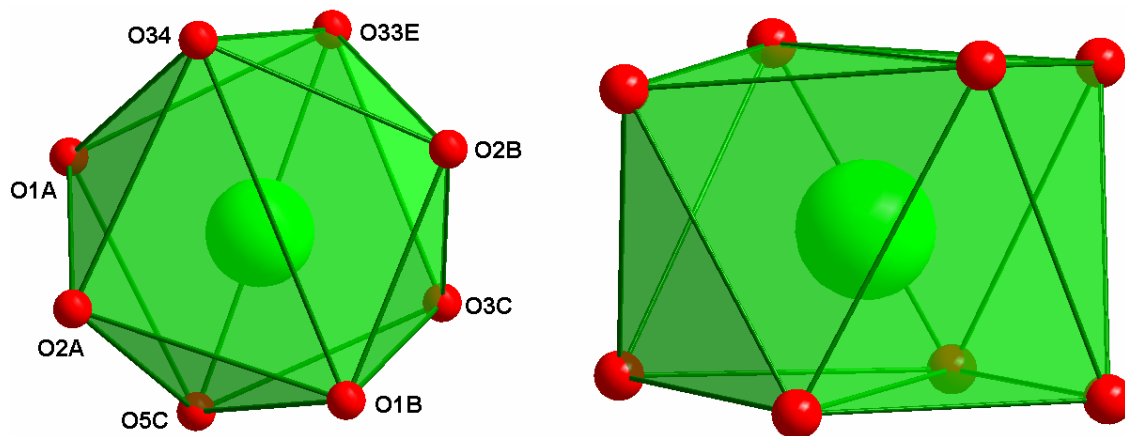


**Figura IV.10** Structura cristalină a complexului **27**

**Tabelul IV.3** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul 27

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
O1A Pr1	2.436(7)	P7 O1A Pr1	142.5(5)
O1B Pr1	2.410(8)	P2 O1B Pr1	139.3(5)
O2A P4	1.461(7)	C1C O1C P3	118.1(7)
O2B P5	1.469(7)	P4 O2A Pr1	139.9(4)
O2C P3	1.582(9)	P5 O2B Pr1	135.6(4)
O3C P3	1.460(8)	C2C O2C P3	116.3(8)
O1A Pr1	2.436(7)	C4B O3B P5	116.8(8)
O1B Pr1	2.410(8)	P3 O3C Pr1	147.3(4)
O2A P4	1.461(7)	C8A O4A P4	118.6(7)
O2B P5	1.469(7)	C3B O4B P5	115.6(7)
O2C P3	1.582(9)	C3A O5A P7	118.0(8)
O3C P3	1.460(8)	C10B O5B P2	116.8(8)
O3C Pr1	2.456(7)	P6 O5C Pr1	149.7(5)
O4B P5	1.594(8)	C5A O6A P7	118.5(8)
O5B P2	1.558(8)	O5C Pr1 O1B	82.6(3)
O5C Pr1	2.405(7)	O5C Pr1 O1A	75.6(3)
O6B P2	1.586(8)	O1B Pr1 O1A	144.7(3)
O7A P4	1.593(9)	O5C Pr1 O2A	79.3(2)
C23E C33	1.45(3)	O1B Pr1 O2A	76.6(3)
O3C Pr1	2.456(7)	O1A Pr1 O2A	72.3(3)
O4B P5	1.594(8)	O5C Pr1 O3C	70.3(2)
O5B P2	1.558(8)	O1B Pr1 O3C	79.9(3)
O5C Pr1	2.405(7)	O1A Pr1 O3C	117.0(3)
O6B P2	1.586(8)	O2A Pr1 O3C	143.5(2)
O7A P4	1.593(9)	O5C Pr1 O2B	140.9(3)
C23E C33	1.45(3)	O1B Pr1 O2B	70.6(2)
		O1A Pr1 O2B	140.6(2)
		O2A Pr1 O2B	119.5(2)

Poliedrul de coordinare al lantanoidului este de antiprismă pătrată, numărul de coordinare fiind egal cu opt (figura IV.11). Cei trei liganzi ciano-bisfosfonat nu sunt coplanari cu ionul metalic, existând o distorsiune a planului chelat PrO2P2.

**Figura IV.11** Stereochimia ionului de praseodim(III)

La nivel supramolecular se observă apariția unei rețele bidimensionale, (figura IV.12). Această rețea se formează în urma legăturilor de hidrogen stabilite între moleculele de etanol (coordonate și de rețea) și atomii de azot ai grupărilor ciano necoordinate ( $O34^i \cdots N3C^{ii} = 2.88$

Å,  $O1W^{iii} \cdots N3C^{ii} = 2.92$  Å,  $O1W^{iii} \cdots O12E^{iii} = 2.73$  Å și  $N1B^{iii} \cdots O12E^{iii} = 2.79$  Å;  $i = 0.5 - x, -0.5 + y, -z$ ,  $ii = 1 - x, -y, -z$ ,  $iii = 0.5 - x, 0.5 + y, -z$ ).

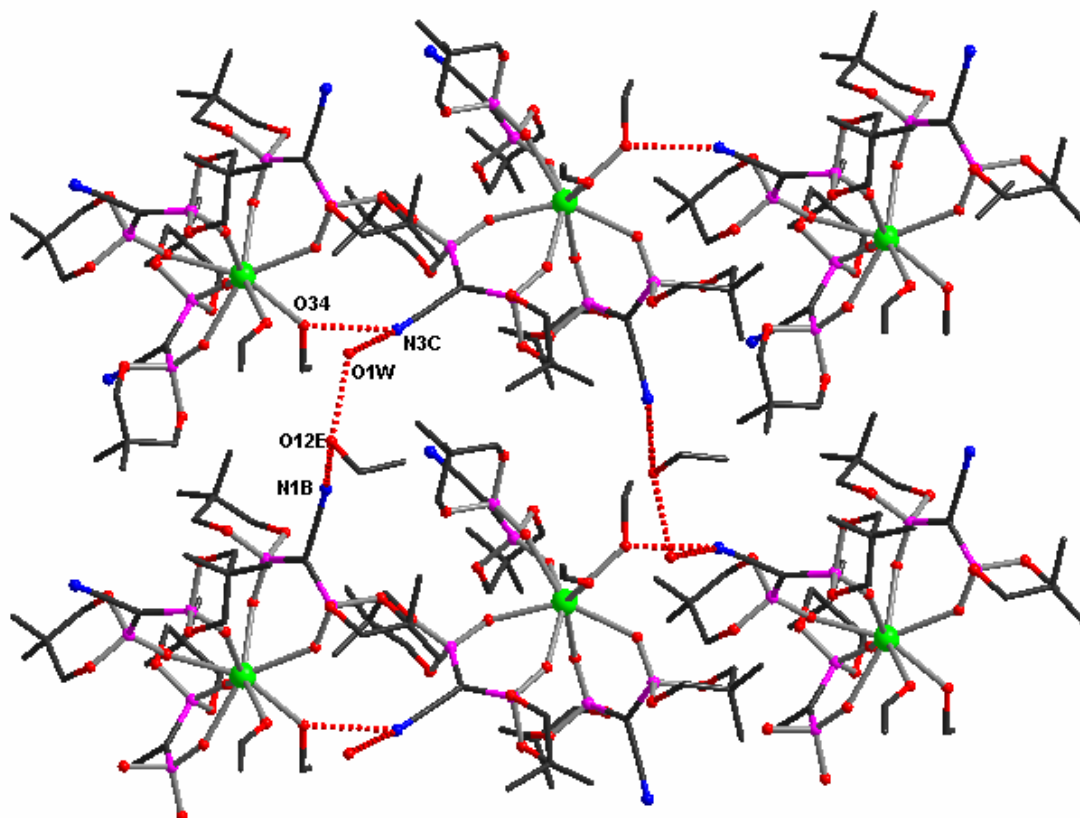


Figura IV.12 Rețeaua bidimensională a compusului 27

În urma recristalizării din apă a acestor cristale instabile se obține o serie izostructurală plecând de la următoarele lantanide: La (28), Pr (29), Nd (30). Acestea cristalizează în sistemul ortorombic, grupul chiral  $P2_12_12_1$ . În continuare vom discuta compusul de praseodim(III), complexul 29, principalele distanțe și unghiuri fiind prezentate în tabelul IV.4.

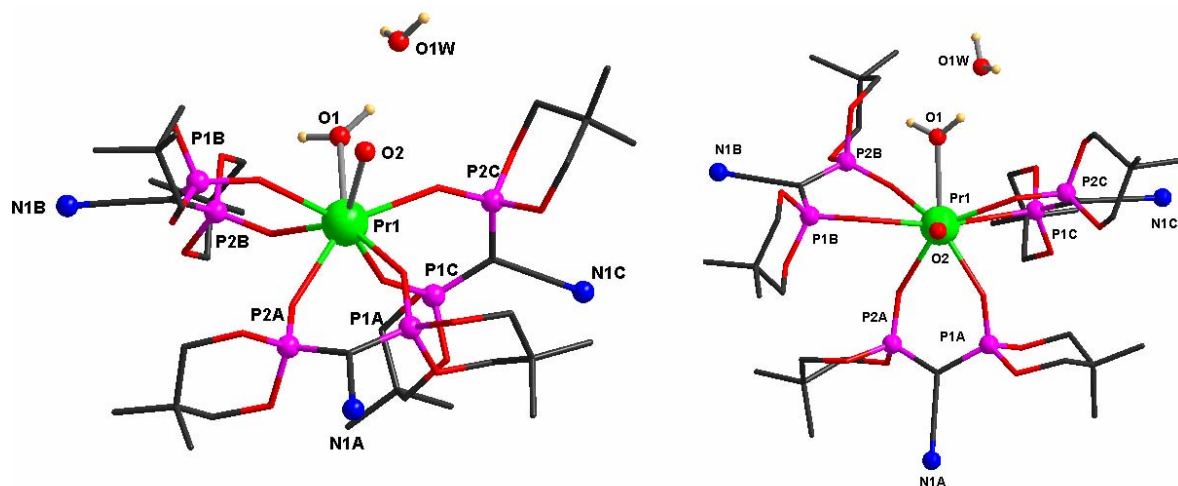


Figura IV.13 Structura cristalină a compusului 29

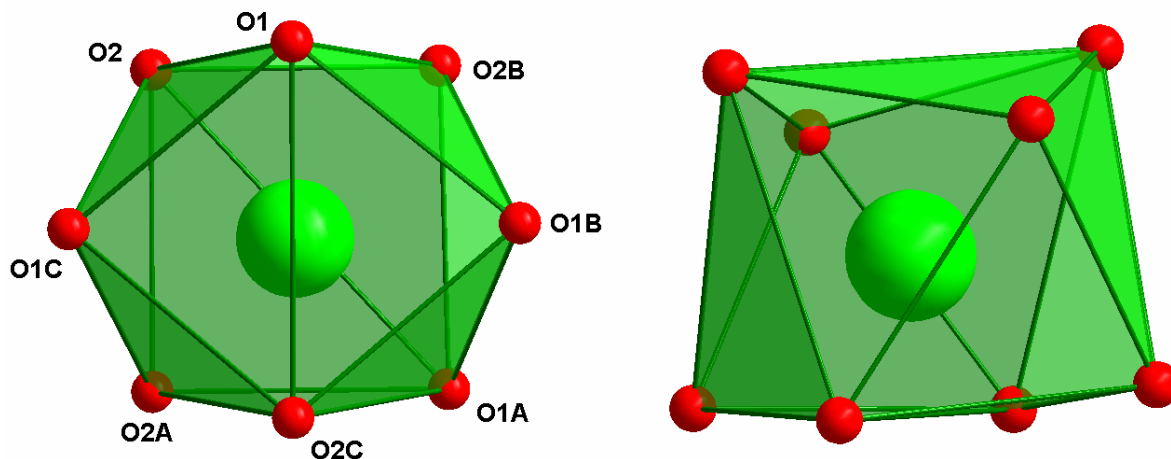
Structura este asemănătoare cu cea prezentată anterior, cu deosebirea că în sfera de coordinare a centrului metalic moleculele de etanol sunt înlocuite de molecule de apă (figura IV.13), acest lucru contribuind decisiv și la modul de împachetare a compusului, cât și la stabilitatea edificiului cristalin.

Complexul este noncentrosimetric, unitatea asimetrică conținând trei molecule de ligand, două molecule de apă coordonate și o moleculă de apă de rețea. Stereochimia ionului metalic este de antiprismă pătrată (figura IV.14). Gradul de distorsiune al poliedrului este foarte redus în comparație cu complexul **27**, un posibil factor fiind și distanțele mai scăzute din jurul ionului de praseodim(III), acestea variind între 2.356(2) Å și 2.568(2) Å.

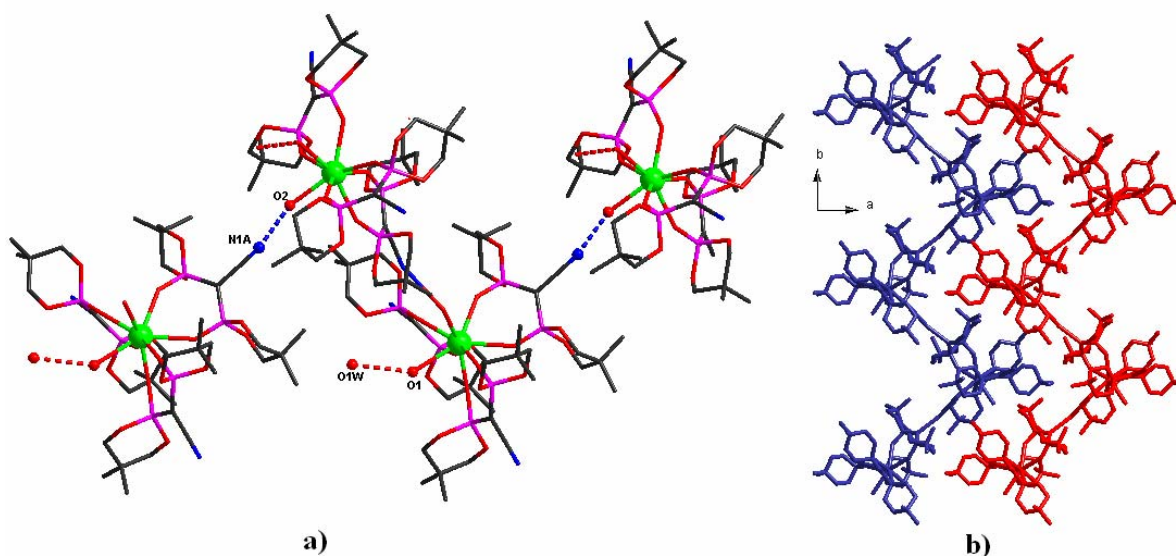
**Tabelul IV.4** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **29**

Lungimi de legătură (Å)		Unghiuri de legătură(°)	
Pr1 O2C	2.356(2)	O2C Pr1	84.76(12)
Pr1 O2A	2.368(3)	O2C Pr1 O1C	73.16(8)
Pr1 O1C	2.435(2)	O2A Pr1 O1C	75.36(9)
Pr1 O1B	2.438(2)	O2C Pr1 O1B	74.47(9)
Pr1 O2B	2.453(2)	O2A Pr1 O1B	142.63(9)
Pr1 O1A	2.498(2)	O1C Pr1 O1B	125.15(9)
Pr1 O2	2.503(3)	O2C Pr1 O2B	145.28(9)
Pr1 O1	2.568(2)	O2A Pr1 O2B	119.28(10)
		O1C Pr1 O2B	133.99(8)
		O1B Pr1 O2B	71.50(8)
		O2C Pr1 O1A	88.47(10)
		O2A Pr1 O1A	71.51(8)
		O1C Pr1 O1A	143.34(8)
		O1A Pr1 O1	144.54(9)

La nivel de împachetare se observă apariția unui lanț în zig-zag, (figura IV.15). Aceste lanțuri se formează în urma legăturilor de hidrogen stabilite între moleculele de apă coordonate și atomii de azot ai grupărilor ciano necoordonate, cealaltă moleculă de apă coordonată fiind implicată într-o legătură de hidrogen cu o apă de cristalizare ( $N1A^i \cdots O2^{ii} = 2.74$  Å,  $O1W^{iii} \cdots O1^i = 2.78$  Å  $^i = -1+x, -1+y, -1+z$ ,  $^{ii} = -x, -0.5+y, 0.5-z$ ,  $^{iii} = 0.5-x, -y, -0.5+z$ ).

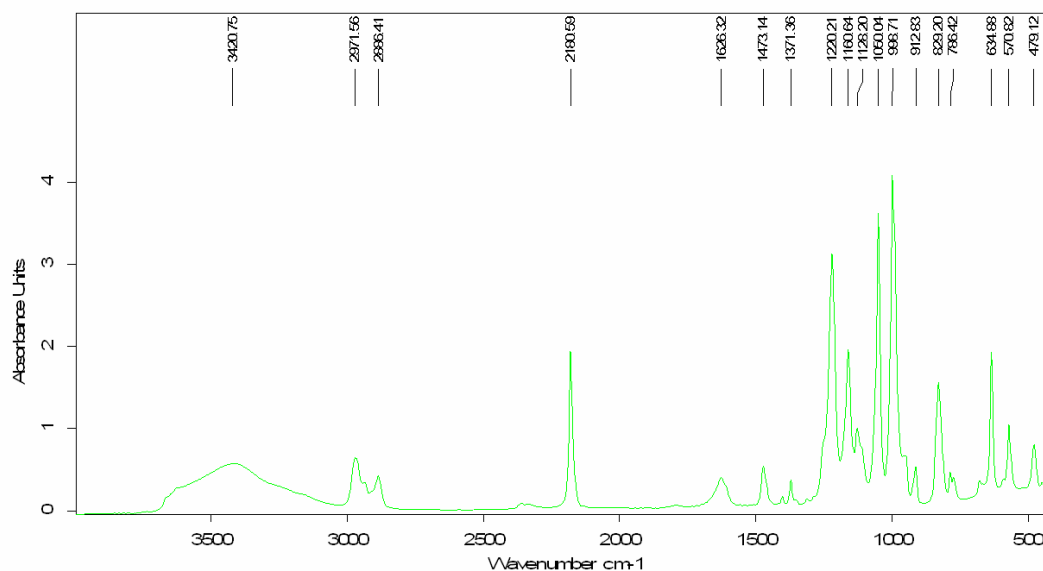


**Figura IV.14** Stereochimia ionului de praseodim(III)



**Figura IV.15** a) Structura monodimensională a compusului **29** b) două lanțuri adiacente

Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului **29** (figura IV.16) este dominat de prezența benzilor caracteristice liganzilor fosfonat. O bandă foarte importantă în spectrul ligandului este aceea localizată în jurul valorii de  $2180\text{ cm}^{-1}$ , care corespunde frecvenței de vibrație de întindere a grupării nitril. O altă bandă apare la valoarea de  $1050\text{ cm}^{-1}$  și se datorează frecvenței de vibrație de întindere a grupării P-O,  $\nu(\text{P-O})$ .



**Figura IV.16** Spectrul IR pe solid al complexului **29**

O altă caracteristică este prezența moleculelor de apă în cristal, demonstrată de prezența benzilor de la  $3420\text{ cm}^{-1}$  și  $1626\text{ cm}^{-1}$ .

Partea alifatică a ligandului organic este reprezentată prin două benzi foarte slabe  $2971\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asim}}(\text{C-H})$ , și  $2886\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ .

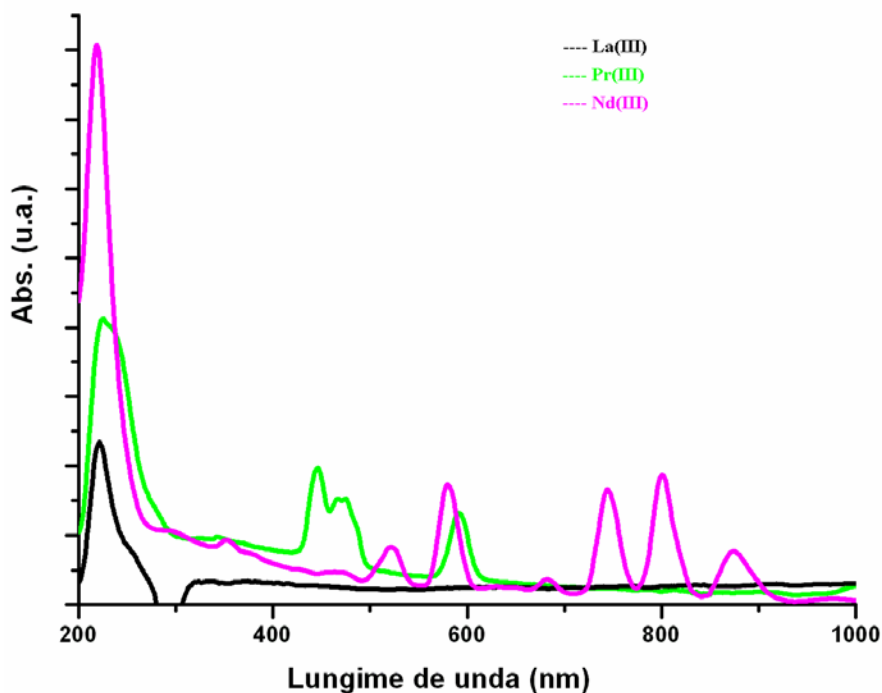


Figura IV.17 Spectrul electronic de reflexie difuză pe solid al compusului 29

Spectrul electronic de reflexie difuză pe solid al combinației complexe 29 a fost înregistrat pe intervalul de lungimi de undă 200 – 1000 nm (Figura IV.17). Benzile de absorbție cu maximul situat la 258 nm se datorează, probabil, unor tranziții proprii ale ligandului ciano-bisfosfonat din sfera de coordinare a ionului metalic.

Alura spectrelor electronice în cazul lantanidelor diferă de cea caracteristică ionilor metalici tranziționali. Astfel, benzile de absorbție largi ale acestora din urmă sunt înlocuite de benzi ascuțite și înguste, datorită efectului de contracție specific lantanidelor.<sup>19</sup> Maximile benzilor de absorbție sunt localizate la 444, 473, și 591 nm pentru complexul de praseodim(III) și, respectiv, 522, 578, 749, 797, și 877 nm pentru complexul de neodim(III).

## IV.5 Sinteza și caracterizarea complexelor

### $[(Ln(bifCN)_3(H_2O)] \cdot 8H_2O$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

O altă serie izostructurală urmărind aceeași strategie de sinteză a fost obținută plecând de la următoarele lantanide: Sm (31), Gd (32), Tb (33), Dy (34), Ho (35), Er (36). Acestea cristalizează în sistemul *monoclinic*, grupul noncentrosimetric *Pn*. În continuare vom discuta compusul de terbiu(III), complexul 33, principalele distanțe și unghiuri fiind prezentate în tabelul IV.5.

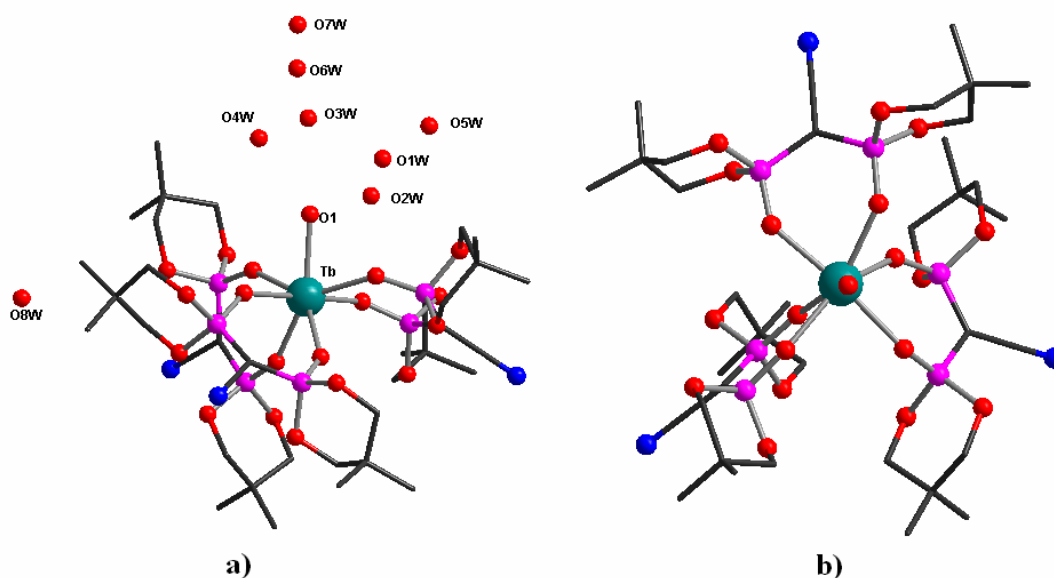


Figura IV.18 Structura cristalină a compusului 33

Unitatea structurală cuprinde ionul de terbiu(III), trei liganzi anionici ciano-fosfonat, și nouă molecule de apă dintre care una coordnată (figura IV.18). După cum se poate observa, numărul de coordinare al metalului este relativ mic, șapte, știindu-se faptul că lantanidele preferă un număr de coordinare de până la doisprezece.

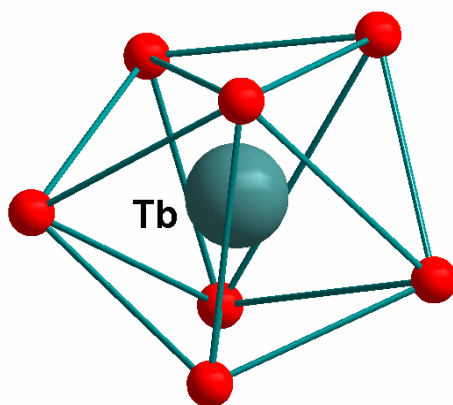


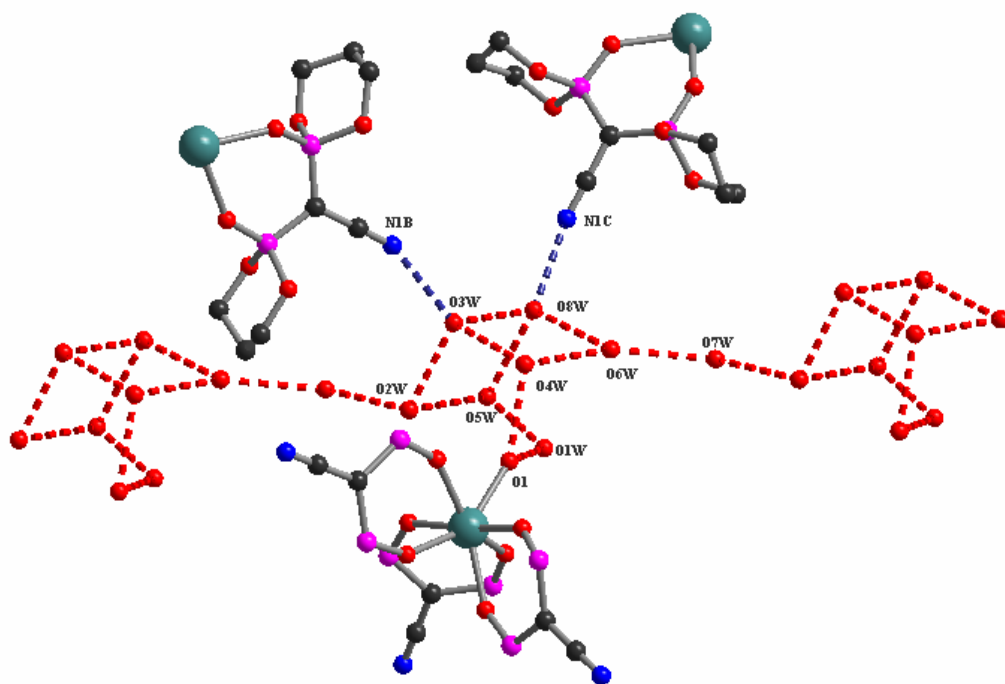
Figura IV.19 Poliedrul de coordinare al ionului de terbiu(III)



**Tabelul IV.5** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **33**

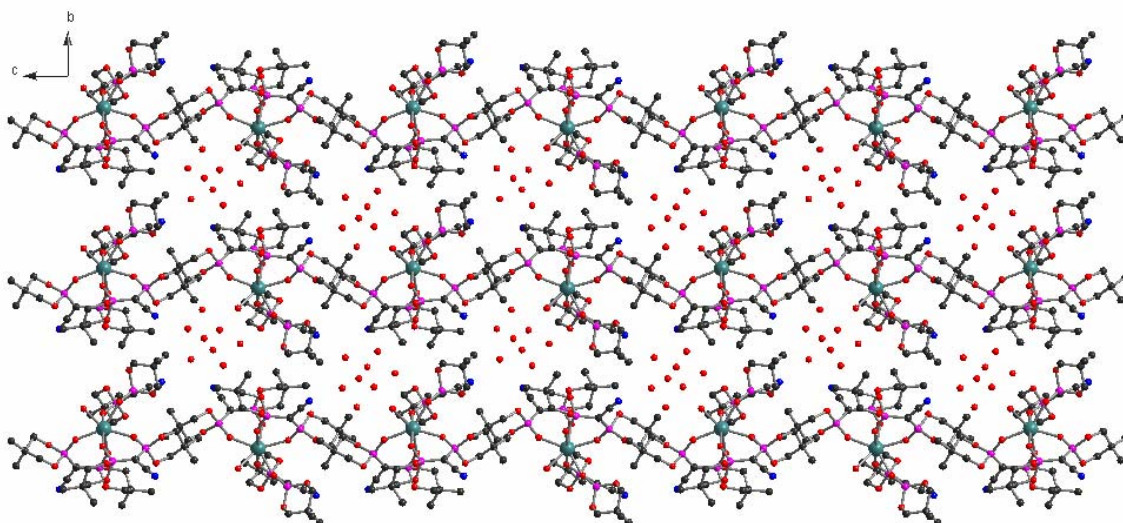
Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
Tb O1A	2.278(4)	O1A Tb O1B	92.41(18)
Tb O1B	2.296(4)	O1A Tb O1C	83.68(18)
Tb O1C	2.304(4)	O1B Tb O1C	174.24(16)
Tb O2A	2.306(5)	O1A Tb O2A	73.77(17)
Tb O1E	2.332(3)	O1B Tb O2A	85.40(19)
Tb O3B	2.345(5)	O1C Tb O2A	89.43(19)
Tb O1	2.356(4)	O1A Tb O1E	136.39(15)
		O1B Tb O1E	110.73(14)
		O1C Tb O1E	74.96(14)
		O2A Tb O1E	141.72(17)
		O1A Tb O3B	76.36(18)
		O1B Tb O3B	75.59(17)
		O1C Tb O3B	107.43(17)
		O2A Tb O3B	143.65(11)

Sfera de coordinare este formată din șapte atomi de oxigen, șase proveniți de la ligandul anionic, cea de-a șaptea poziție fiind ocupată de o moleculă de apă. Poliedrul de coordinare este de tip bipiramidă-pentagonală (figura IV.19), diferit de cele ale ionilor de lantan, praseodim și neodim, o posibilă cauză fiind așa numitul fenomen de contracție a lantanidelor.

**Figura IV.20** Șuvițe de apă în structura cristalină a compusului **33**

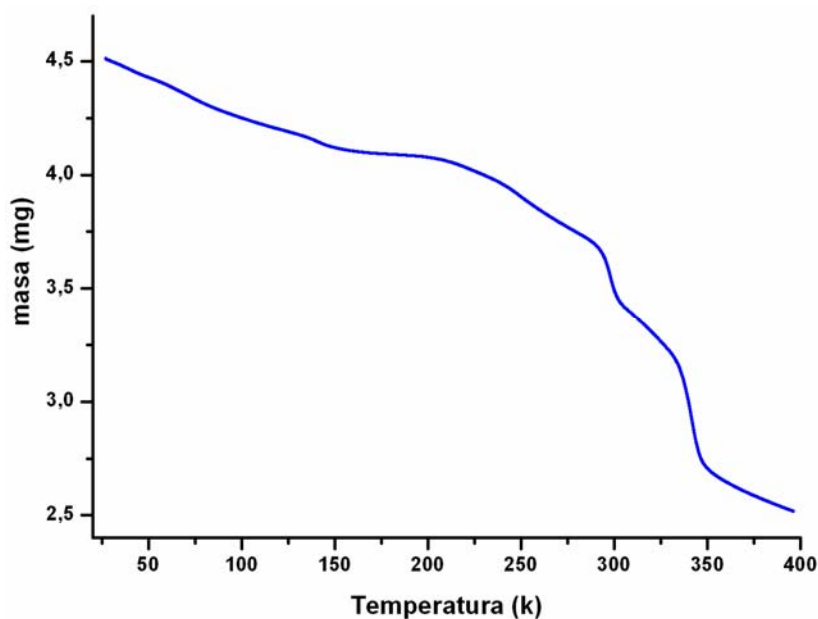
La nivel supramolecular se observă apariția unei vaste rețele de legături de hidrogen, care implică moleculele de apă coordonate și de rețea, dar și grupările ciano necoordonate, în final rezultând *clusteri* de apă octamerici de formă cubică (figura IV.20). Aceste unități cubice sunt conectate între ele prin molecule de apă formând *șuvițe de apă*.





**Figura IV.21** Împachetarea compusului **33** evidențiindu-se canalele de molecule de apă

Legăturile de hidrogen stabilite de-a lungul lanțurilor de molecule de apă sunt foarte puternice, mărind astfel stabilitatea cristalului ( $O1w \cdots O5w = 2.77 \text{ \AA}$ ,  $O2w \cdots O5w = 3.07 \text{ \AA}$ ,  $O1 \cdots O4w = 2.74 \text{ \AA}$ ,  $O4w \cdots O3w = 2.85 \text{ \AA}$ ,  $O4w \cdots O6w = 2.86 \text{ \AA}$ ,  $O6w \cdots O7w = 2.91 \text{ \AA}$ )



**Figura IV.22** Analiza termică a compusului **33**

Stabilitatea cristalină este marită de legăturile de hidrogen care se stabilesc între lanțurile de molecule de apă și unitățile mononucleare  $[(Ln(bifCN)_3(H_2O))]$ ; astfel, atomii de azot ai grupărilor ciano și molecula de apă coordnată realizează la rândul lor legături de

hidrogen ( $N1B^i \cdots O3w = 2.85 \text{ \AA}$ ,  $N1C^{ii} \cdots O8w = 2.88 \text{ \AA}$ ,  $O1 \cdots O1w = 2.65 \text{ \AA}$   $^i = -0.5+x, 1-y, 0.5+z$ ,  $^{ii} = 0.5+x, 2-y, 0.5+z$ ).

Împachetarea compusului (figura IV.21) relevă apariția unor canale care găzduiesc lanțurile de molecule de apă. Pentru a verifica stabilitatea acestor molecule de apă, s-a efectuat analiza termică a cristalului (figura IV.22). Analiza termogravimetrică (TGA) a compusului sugerează faptul că moleculele de apă de rețea (opt molecule) sunt îndepărtate complet până la valoarea de  $150^\circ\text{C}$  a temperaturii. Panta descrescătoare a curbei TGA pe un domeniu de temperatură ( $200\text{-}400^\circ\text{C}$ ) constituie rezultatul unui fenomen de descompunere al complexului.

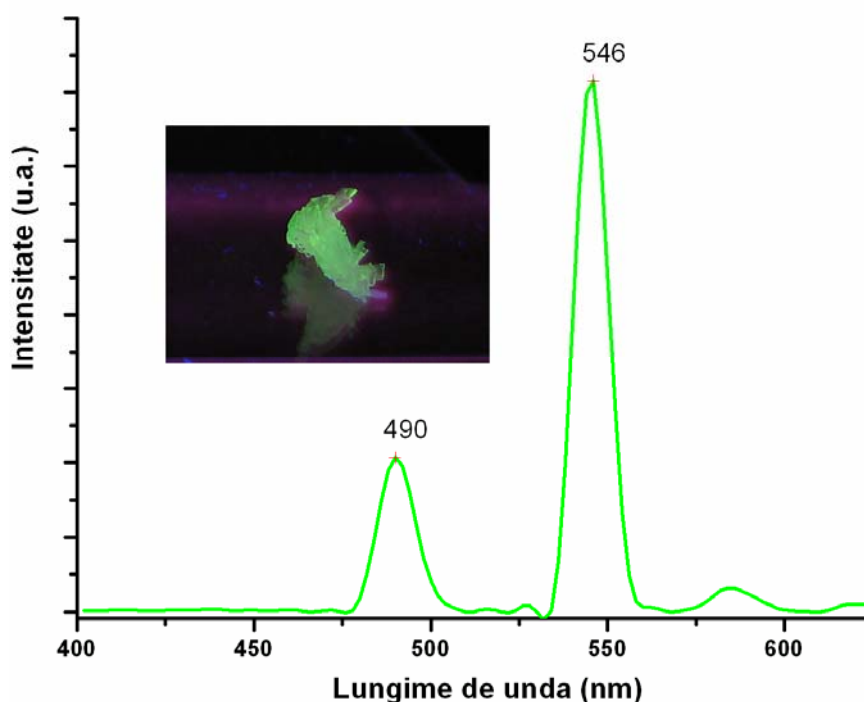


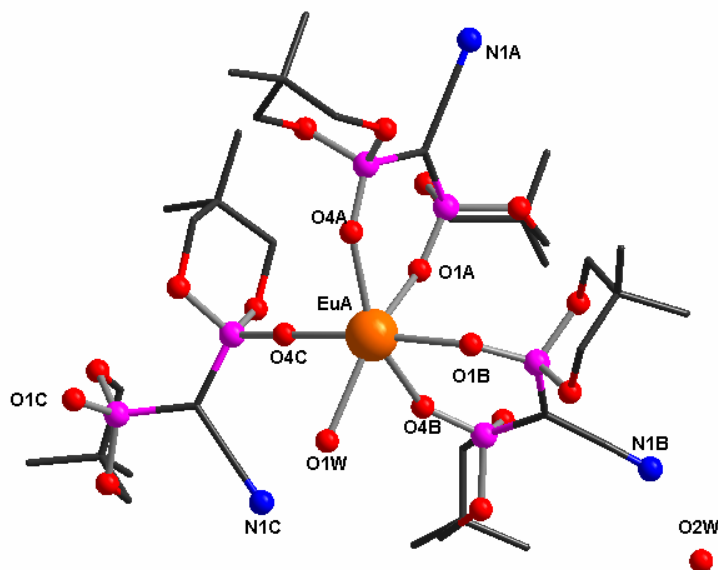
Figura IV.23 Spectrul de fluorescență al compusului 33

Pentru complexul de terbiu(III) s-au studiat și proprietățile luminescente în stare solidă. Spectrul de emisie al compusului 33,  $\lambda_{\text{ex}}=348 \text{ nm}$ , prezintă benzile de emisie caracteristice lantanidului.<sup>20</sup> Se observă astfel apariția a două benzi de emisie, una intensă care apare la  $546 \text{ nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), și una slab intensă centrată la  $490 \text{ nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ).

## IV.6 Sinteza și caracterizarea compusului

### $[(\text{Eu}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O}))_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \mathbf{37}$

Utilizând ionul de europiu(III) și ligandul  $\text{bifCN}^-$ , dar și aceeași modalitate de sinteză, a rezultat compusul **37**. Din toată seria de complecși cu lantanide acesta este singurul centrosimetric, cristalizând în sistemul *triclinic*, grupul de simetrie *P-1*, principalele distanțe și unghiuri fiind prezentate în tabelul IV.6.



**Figura IV.24** Unitatea asimetrică a compusului **37**

Complexul este dinuclear (figura IV.25), unitatea asimetrică conținând trei liganzi anionici și două molecule de apă din care una coordonată (figura IV.24). Deși sfera de coordonare este aceeași cu sistemele prezentate anterior, structura este diferită, datorită modului de coordonare diferit al ligandului ciano-bisfosfonat.

**Tabelul IV.6** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **37**

Lungimi de legatură (Å)	Unghiuri de legatură(°)		
EuA O4C	2.306(3)	O4C EuA O1B	166.70(9)
EuA O1B	2.312(3)	O4C EuA O4A	89.81(10)
EuA O4A	2.322(3)	O1B EuA O4A	98.73(10)
EuA O4B	2.322(3)	O4C EuA O4B	92.18(10)
EuA O1C	2.340(2)	O1B EuA O4B	75.35(9)
EuA O1A	2.342(2)	O4A EuA O4B	150.21(9)
EuA O1W	2.481(2)	O4C EuA O1C	102.72(10)
		O1B EuA O1C	89.26(10)
		O4A EuA O1C	76.37(9)
		O4B EuA O1C	131.74(9)
		O4C EuA O1A	87.00(10)
		O1B EuA O1A	85.82(10)
		O4A EuA O1A	72.87(9)
		O4B EuA O1A	77.56(9)

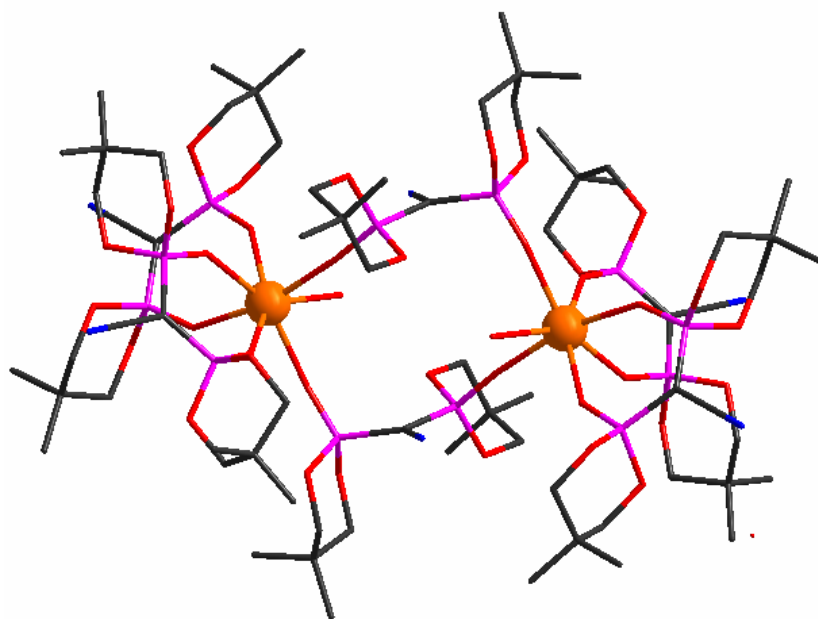


Figura IV.25 Unitatea dinucleară a compusului 37

Modul de coordonare al ligandului (figura IV.26), este de două feluri, bidentat-chelatic și bidentat în punte între două unități mononucleare. Distanțele din jurul ionului metalic sunt de aceeași magnitudine cu sistemele complexe anterioare variind între 2.306(3) Å și 2.481(2) Å. Dacă până acum grupările ciano au fost intens implicate în formarea de legături de hidrogen intermoleculare, în cazul acestui compus nu se observă apariția acestui tip de interacțiune.

Diagrama de împachetare (figura IV.27) a complexului de europiu(III) arată existența unor șiruri de unități dimerice, dar și prezența moleculelor de apă de cristalizare. Coeziunea cristalului este mărită de existența unor slabe interacțiuni hidrofobe stabilite între părțile alifatiche ale ligandului organic.

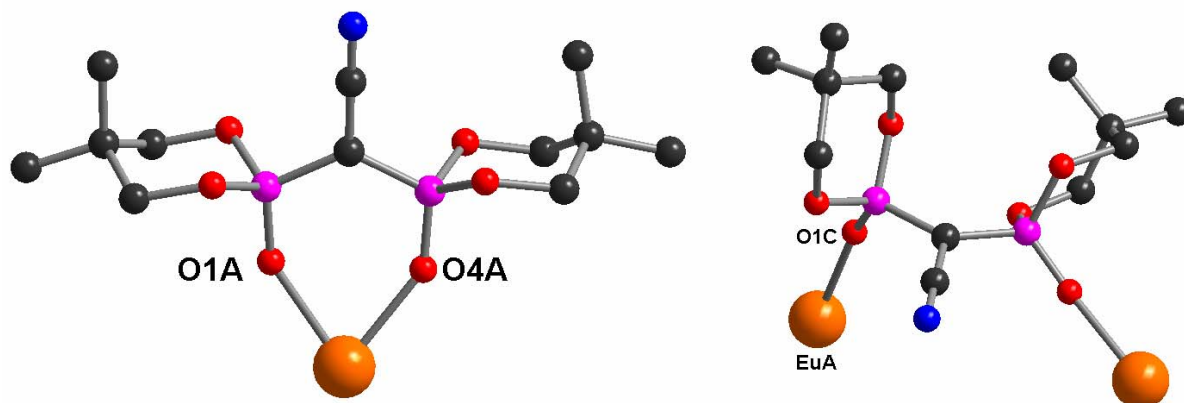


Figura IV.26 Modurile de coordonare ale ligandului ciano-bisfosfonat

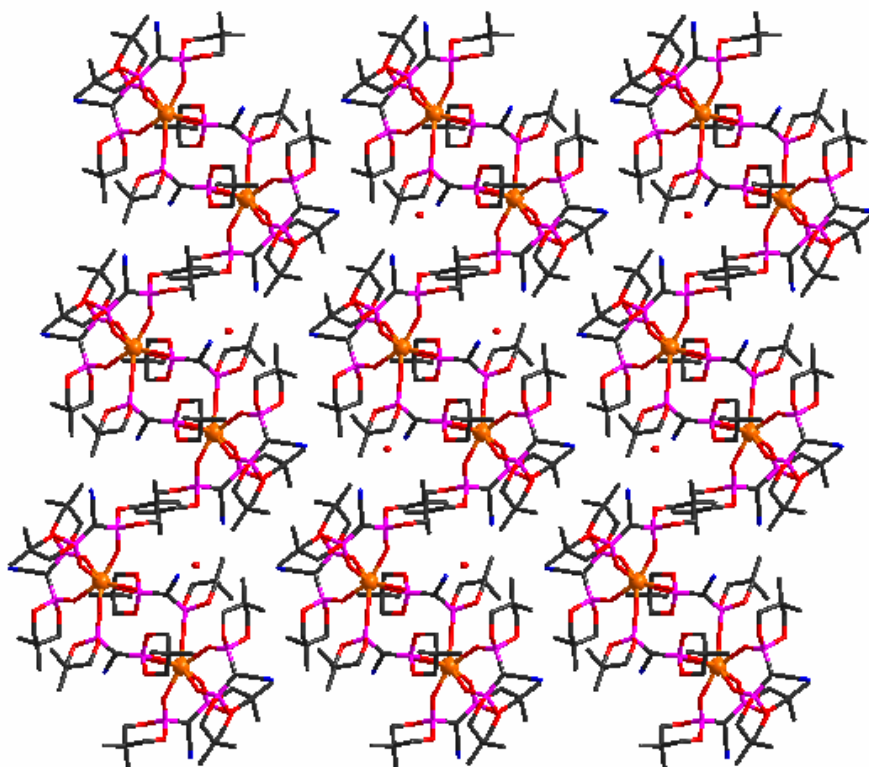


Figura IV.27 Împachetarea compusului 37

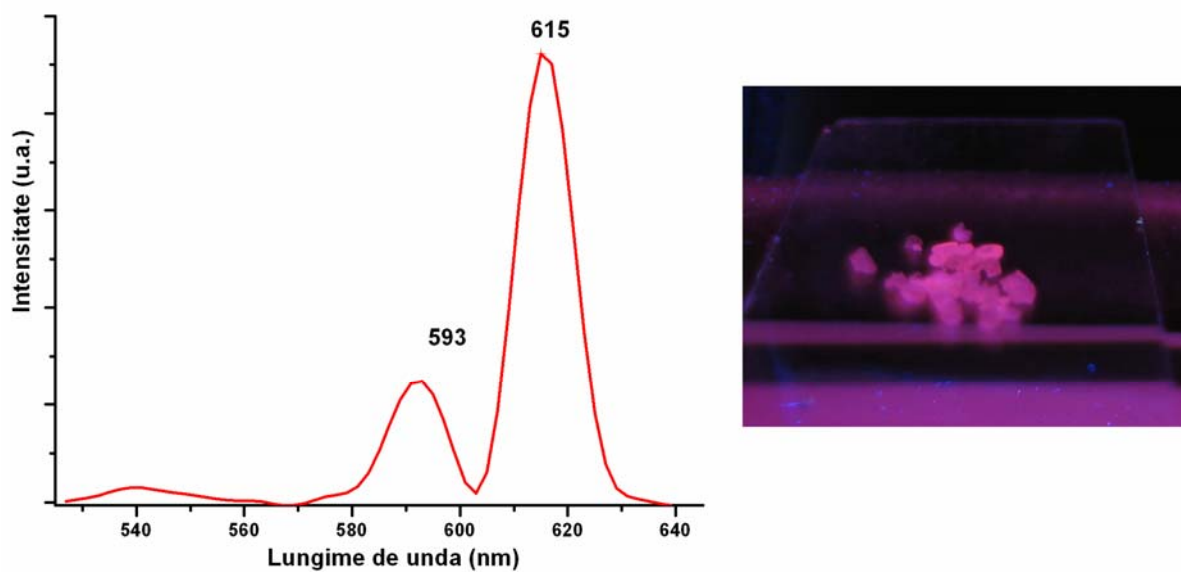


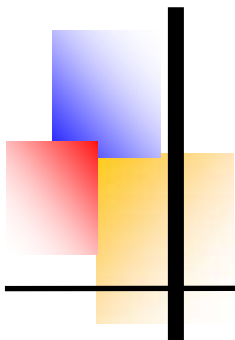
Figura IV.28 Spectrul de fluorescență al compusului 37

Pentru complexul de europiu(III) s-au studiat și proprietățile luminescente în stare solidă (figura IV.28). Spectrul de emisie al compusului 37,  $\lambda_{\text{ex}}=358$  nm, prezintă benzile de emisie caracteristice lantanidului.<sup>20</sup> Se observă astfel apariția a două benzi de emisie, una intensă care apare la 615 nm ( ${}^5\text{D}_0\text{—}{}^7\text{F}_2$ ), și una slab intensă centrată la 593 nm ( ${}^5\text{D}_0\text{—}{}^7\text{F}_1$ ).

## IV.7 Bibliografie

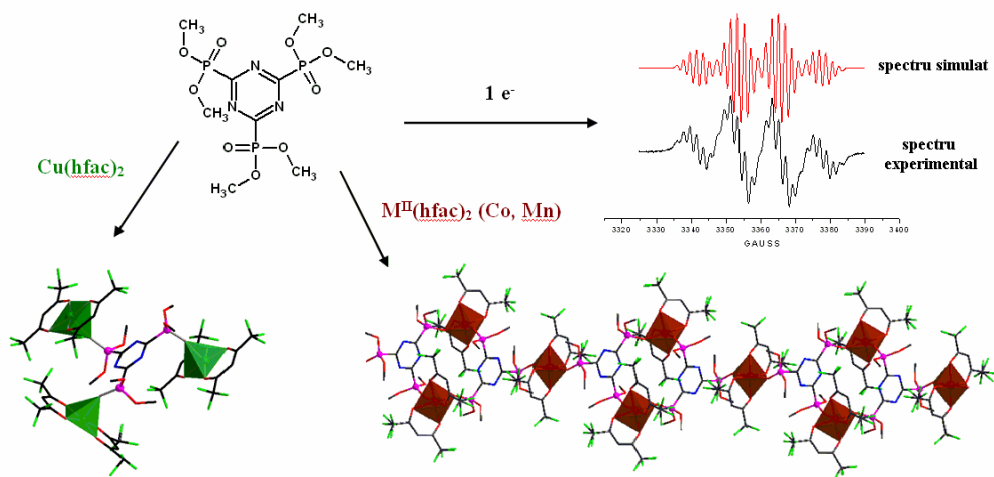
1. (a) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reinecke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319; (b) A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schroder *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155; (c) C. Janiak *Dalton Trans.* **2003**, 2781; (d) B. Moulton, M. J. Zaworotko *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629; (e) M. J. Zaworotko *Chem. Commun.* **2001**, 1.
2. (a) S. Kitakawa, T. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; (b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 357; (c) G. R. Desiraju, in F. Vögtle, J. F. Stoddart, M. Shibasaki (Eds.) *Stimulating Concepts in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. **1999**, p. 293.
3. J. Steel, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 243.
4. (a) S. S. Turner, D. Collison, F. E. Mabbs and M. Halliwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1117; (b) B. Chen, F. R. Fronczek and A. W. Maverick, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 8209.
5. V. D. Vreshch, A. B. Lysenko, A. N. Chernega, J. A. K. Howard, H. Krautscheid, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *Dalton Trans.*, **2004**, 2899.
6. C. M. Silvernail, G. Yap, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, V. W. Day and J. A. Belot, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 3113.
7. O. Angelova, J. Macicek, M. Atanasov, G. Petrov, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1943.
8. O. Angelova, G. Petrov, J. Macicek, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1989**, *45*, 710.
9. G. Voutsas, L. C. Tzavellas, C. Tsiamis, *Struct. Chem.*, **1999**, *10*, 53.
10. A. D. Burrows, K. Cassar, M. F. Mahon, J. E. Warren, *Dalton Trans.*, **2007**, 2499.
11. M. Kondracka, U. Englert, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10246.
12. (a) B. Iorga, L. Ricard, P. Savignac *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **2000**, 3311; (b) M. Kontturi, E. Laurila, R. Mattsson, S. Peräniemi, J. Vepsäläinen, M. Ahlgren, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2400.
13. (a) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana *Nature Mat.* **2003**, *2*, 190; (b) M. J. Rosseinsky *Microporous and Mesoporous Mat.* **2004**, *73*, 15; (c) P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvåg *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 6354; (d) R. D. Poulsen, A. Bentien, M. Chevalier, B. B. Iversen *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9156.
14. (a) Fawcett, J.; Platt, A. W. G.; Vickers, S. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1431. (b) Mehring, M.; Mansfeld, D.; Schürmann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 452. (c) Mansfeld, D.; Mehring, M.; Schürmann, M. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 82. (d) Lees, A. M. J.;

- Kresinski, R. A.; Platt, A. W. G. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1457. (e) Jin, Q.; Ricard, L.; Nief, F. *Polyhedron* **2005**, *24*, 549. (f) Zhang, X.-D.; Ge, C.-H.; Zhang, X.-Y.; Shi, C.-Y.; He, C.; Yin, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1224.
- 15.** (a) Bond, E. M.; Duesler, E. N.; Paine, R. T.; Neu, M. P.; Matonic, J. H.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4152. (b) Paine, R. T.; Bond, E. M.; Parveen, S.; Donhart, N.; Duesler, E. N.; Smith, K. A.; Noth, H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 444. (c) Lees, A. M. J.; Platt, A. W. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4673. (d) Hursthouse, M. B.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; Stainer, H.; Webster, M. *Polyhedron* **2005**, *24*, 121. (e) Davis, M. F.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; Webster, M. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 782. (f) Xu, H.; Wang, L.-H.; Zhu, X.-H.; Yin, K.; Zhong, G.-Y.; Hou, X.-Y.; Huang, W. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3023. (g) Xu, H.; Yin, K.; Huang, W. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10281.
- 16.** G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies*, John Wiley & Sons, Chichester, **2001**.
- 17.** K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- 18.** A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* (2nd ed.), Elsevier, **1984**, 460
- 19.** J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, Harper & Row Publishers, New York – Hagerstown – San Francisco – London, **1978**
- 20.** (a) Chi, Y.-X.; Niu, S.-Y.; Wang, Z.-L.; Jin, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2336 (b) J. Xia, B. Zhao, H. S. Wang, W. Shi, Y. Ma, H. B. Song, P. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3450.



# Capitolul V

*Sisteme homometalice obținute utilizând  
ligandul de simetrie C3 tri(fosfonat)-  
1,3,5-triazină*







Sinteza și utilizarea liganzilor politopici pentru obținerea de combinații complexe discrete sau pentru obținerea de rețele de coordinare a cunoscut o dezvoltare puternică în ultimele două decenii,<sup>1</sup> în special în cadrul ingineriei cristaline.<sup>2</sup>

Unul dintre principalele obiective ale ingineriei cristaline este sinteza de materiale hibride metalo-organice care să posede o gamă variată de proprietăți, cum ar fi magnetism, conductivitate, luminiscentă, etc., determinate de către ionul metalic utilizat, de ligand, sau de amândoi.<sup>3</sup> Prin urmare sinteza și *designul* de noi liganzi care să conțină mai multe *situsuri* de coordinare este crucială pentru dezvoltarea acestui domeniu din cadrul chimiei supramoleculare.

În acest sens liganzii derivați de la 1,3,5-triazină sunt foarte atractivi datorită simetriei *C3* putând conduce la unități *building blocks* trimetalice. Un caz interesant este atunci când situsurile de coordinare se găsesc în pozițiile *meta*, favorizând astfel cuplajele feromagnetice prin intermediul mecanismului polarizării de spin.<sup>4</sup> De altfel, inelul triazinei se poate reduce,<sup>5</sup> prezentând astfel proprietăți redox care pot fi modificate de către substituenții de pe inelul triazinei<sup>6</sup> sau poate prezenta proprietăți luminiscente în unii derivați.<sup>7</sup>

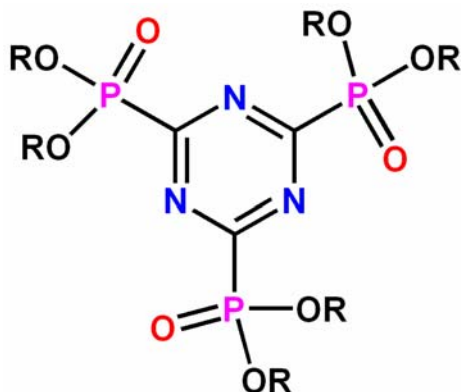
Marea majoritate a grupărilor atașate în pozițiile 2,4,6 a inelului 1,3,5-triazină conțin ca donor atomul de azot, existând foarte puține cazuri în care atomii de azot ai inelului triazinei să fie implicați în coordinare la un centru metalic. Printre cei mai utilizați derivați în obținerea de combinații complexe cu diverse arhitecturi moleculare sunt liganzii 2,4,6-tris(4-piridil)-1,3,5-triazină (tpt),<sup>8</sup> sau 2,4,6-tris(di-2-piridilamino)-1,3,5-triazină (dipyatriz).<sup>9</sup> Există și o serie de liganzi mai puțin utilizați printre care 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazină,<sup>4c,10</sup> 2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,3,5-triazină (tpymt),<sup>10,11</sup> 2,4,6-tris(*p*-tetrazolil-fenil)-1,3,5-triazină,<sup>12</sup> sau 2,4,6-tris(4-((piridin-4-tio)metil)-fenil)-1,3,5-triazină.<sup>13</sup>

În comparație cu azo-derivații de 1,3,5-triazină, se cunosc foarte puțini compuși care să conțină alți atomi ca donori, spre exemplu câțiva compuși de coordinare ai trifosfinei 2,4,6-tris(difenilfosfino)-1,3,5-triazină.<sup>14</sup>

În afară de gruparea fosfină, care coordinează la ionii metalici prin perechea liberă  $\lambda^3$  a atomului de fosfor, o altă familie de fosfo-liganzi o reprezintă fosfonații esteri mono sau politopici  $(RO)_2P(=O)R$ <sup>15</sup> și fosfin-oxizii.<sup>16</sup> Pentru aceste două clase de liganzi gruparea fosforil coordinează centrul metalic prin intermediul atomului de oxigen, și după cum era de

așteptat marea majoritate a combinațiilor complexe sintetizate conțin ioni de lantanide datorită caracterului oxofil al acestora.<sup>15,16</sup>

În acest sens, o familie particulară de liganzi care conțin pe de o parte structura 1,3,5-triazinei, dar și substituenți de tipul fosfonat esteri este reprezentată de 2,4,6-tris(fosfonat)-1,3,5-triazină (Schema V.1), raportată în literatură încă din 1957.<sup>17</sup>



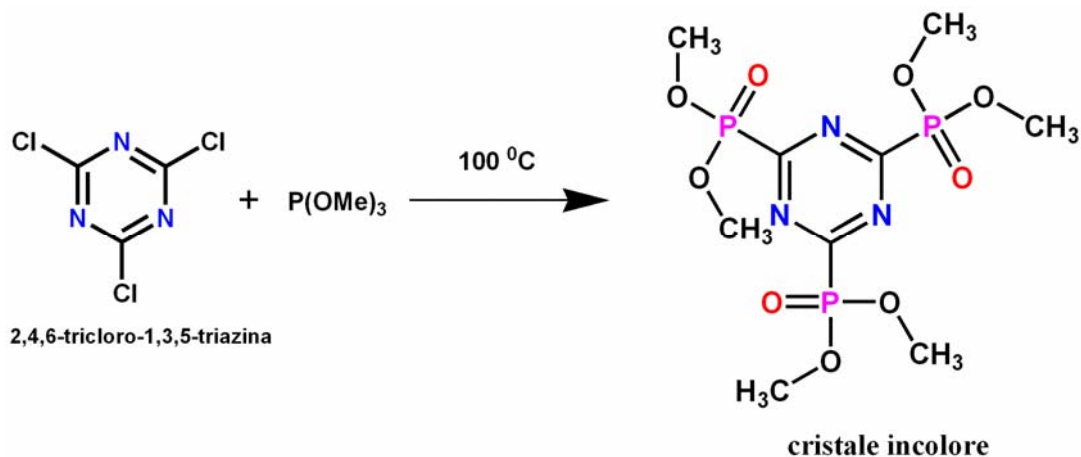
**Schema V.1** Familia de liganzi de tipul 2,4,6-tris(fosfonat)-1,3,5-triazină

Totuși de la sinteza lor,<sup>18</sup> nu s-a raportat nici o caracterizare structurală sau investigație asupra capacității de coordinare la ionii metalici, în ciuda interesantului potențial de ligand tritopic, sau a proprietăților oxido-reducătoare.

În acest capitol se va prezenta un studiu sistematic asupra acestei familii de liganzi nexplorate, începând cu caracterizarea prin difracție de raze X pe monocristal a ligandului **L** = 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină, împreună cu sinteza de complecși homometalici care conțin ionii metalici Cu(II), Mn(II) și Co(II). Un alt studiu a fost realizat asupra speciei reduse a ligandului **L**, efectuându-se măsuratori de rezonanță electronică de spin și calcule teoretice, în vederea stabilității cât și a delocalizării de electroni a acestuia.

## V.1 Sinteza și caracterizarea ligandului 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină (L) 38

Ligandul 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină (L), compusul **38** a fost obținut printr-o reacție Arbusov, dintre 2,4,6-tricloro-triazină și trimetil-fosfit<sup>17</sup> (Schema V.2.). Cristale incolore au fost obținute prin recristalizarea materiei finite într-un amestec acetonă-eter de petrol.



Schema V.2 Schema de obținere a compusului 38

Compusul **38** cristalizează în sistemul *monoclinic*, grupul spațial *P21/a*, principalele distanțe și unghiuri de legătură sunt prezentate în tabelul V.1, pe unitatea celulară găsindu-se patru molecule de ligand (figura V.1).

După cum era de așteptat atomul de fosfor prezintă o înconjurare tetraedrică, echivalența acestora fiind demonstrată și de spectrul <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>), unde se observă o deplasare (δ, ppm) de 3.3 (figura V.2a).

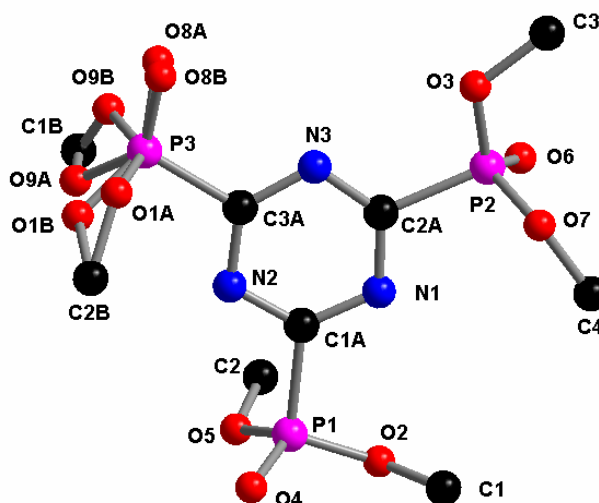


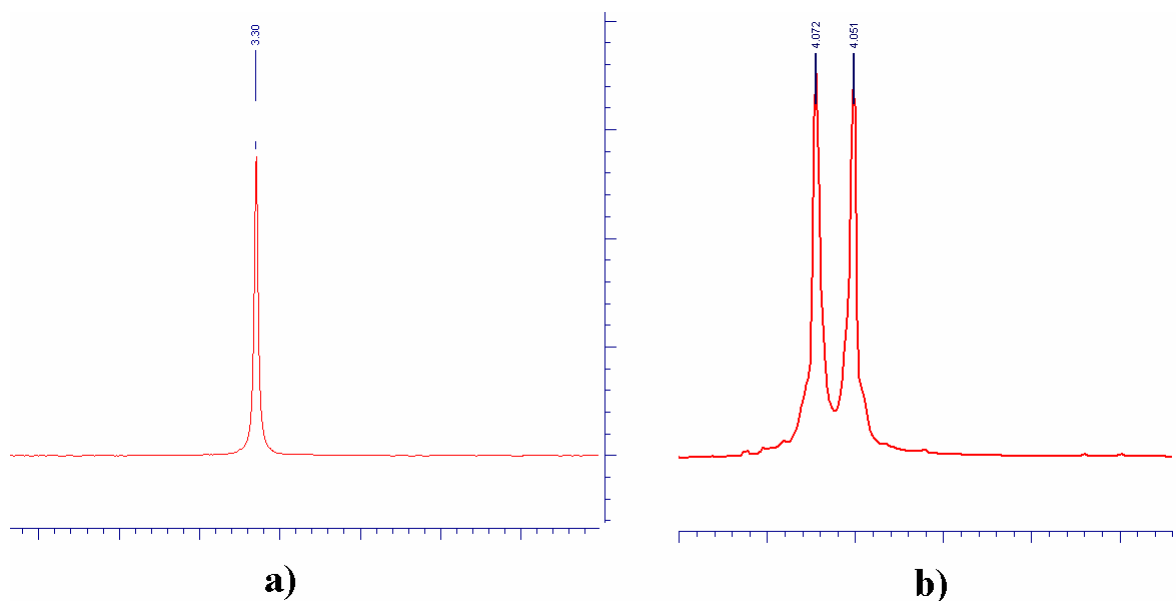
Figura V.1 Structura cristalină a compusului 38

Lungimile legăturilor P=O variază între 1.438-1.455 [P1 – O4 = 1.455(2) Å, P2 – O6 = 1.438(3) Å, P3 – O8B = 1.45(3) Å, P3 – O8A = 1.438(3) Å]. O grupare fosfonat este dezordonată pe două poziții atomii O1A, O9A, O8A prezintă un factor de ocupare de 80%, în timp ce atomii O1B, O9B, O8B prezintă un factor de ocupare de 20%.

**Tabelul V.1** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **38**

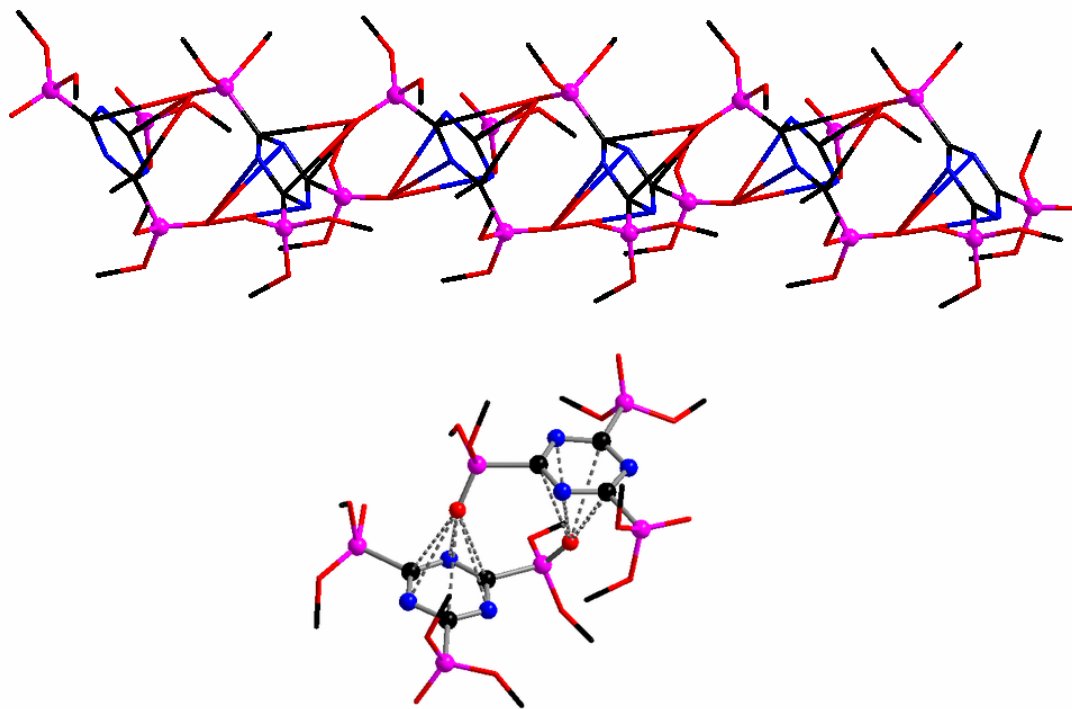
Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
C1-O2	1.444(4)	N1-C1A-N2	125.3(3)
C2-O5	1.447(4)	N1-C1A-P1	119.0(2)
C3-O3	1.446(4)	N2-C1A-P1	115.7(2)
C4-O7	1.420(6)	C1A-N1-C2A	114.5(2)
C1A-N1	1.332(4)	N1-C2A-N3	126.0(3)
C1A-N2	1.335(4)	N1-C2A-P2	113.2(2)
C1A-P1	1.826(3)	N3-C2A-P2	120.7(2)
N1-C2A	1.336(4)	C2A-N3-C3A	113.7(2)
C2A-N3	1.331(4)	N2-C3A-N3	125.8(3)
C2A-P2	1.825(3)	N2-C3A-P3	116.7(2)
N3-C3A	1.345(4)	N3-C3A-P3	117.5(2)
C3A-N2	1.329(4)		
C3A-P3	1.826(3)		
O2-P1	1.559(2)		
O3-P2	1.550(3)		
O4-P1	1.455(2)		
O5-P1	1.553(3)		
O6-P2	1.438(3)		
O7-P2	1.565(3)		

Un lucru interesant este faptul că planul inelului triazinei este decalat față de planul celor trei atomi de fosfor, unghiul diedru fiind de 1.804°. Grupările P=O formează cu planul triazinei următoarele unghiuri diedre, pentru legătura P1-O4 59.93°, pentru P2-O6 65.87° iar pentru P3-O8A și P3-O8B 15.4°, respectiv 15.62°.



**Figura V.2** a) Spectrul  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) b) Spectrul  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )

Pentru legăturile P-OMe lungimile lor sunt mai mari, după cum era de așteptat variind între 1.550 Å și 1.603 Å. Spre deosebire de legăturile P=O, unghiurile diedre formate de legăturile P-O și inelul triazinei sunt cuprinse între 74° și 77°. Prezența grupărilor metoxi este de altfel regăsită și în spectrul  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), dubletul apărând datorită cuplajului atomului de hidrogen cu cel de fosfor,  $\delta$  4.06 (d,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.5$  Hz), figura V.2b.



**Figura V.3** Interacțiuni P=O---inel triazină în compusul **38**

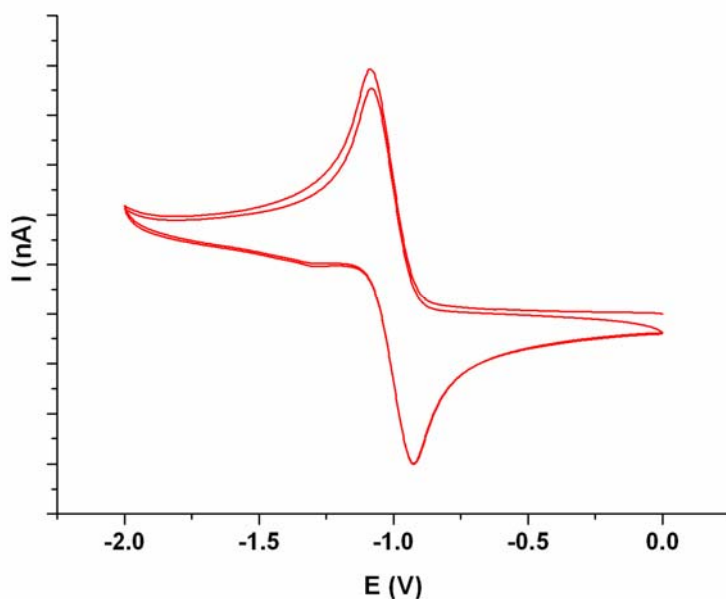
La nivel supramolecular se observă apariția unor interacțiuni non-covalente P=O---inel triazină. Lungimile legăturilor variază între 3.12-3.25 Å. În urma acestor interacții supramoleculare se formează o structură monodimensională de tip lanț (figura V.3).

Pentru a investiga proprietățile oxido-reducătoare și stabilitatea radicalului ligandului 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină (**L**), s-a efectuat pentru început un studiu electrochimic în atmosferă normală. Rezultatele nu au fost cele așteptate, așa că s-a încercat repetarea experiențelor în atmosferă inertă.

Voltamograma ciclică realizată în mediu de argon este prezentată în figura V.4, și s-a realizat utilizând un electrod  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , într-o soluție THF/TBAPF<sub>6</sub>. În urma analizării voltamogramei se observă apariția unui potențial de reducere reversibil la -1 V. Acest lucru ne confirmă capacitatea de reducere a ligandului pe de o parte, și stabilitatea radicalului generat pe de altă parte.

Aceste rezultate ne-au încurajat efectuarea de noi măsurători pentru a determina modul de delocalizare al radicalului generat. Pentru acest lucru s-au efectuat experimente de

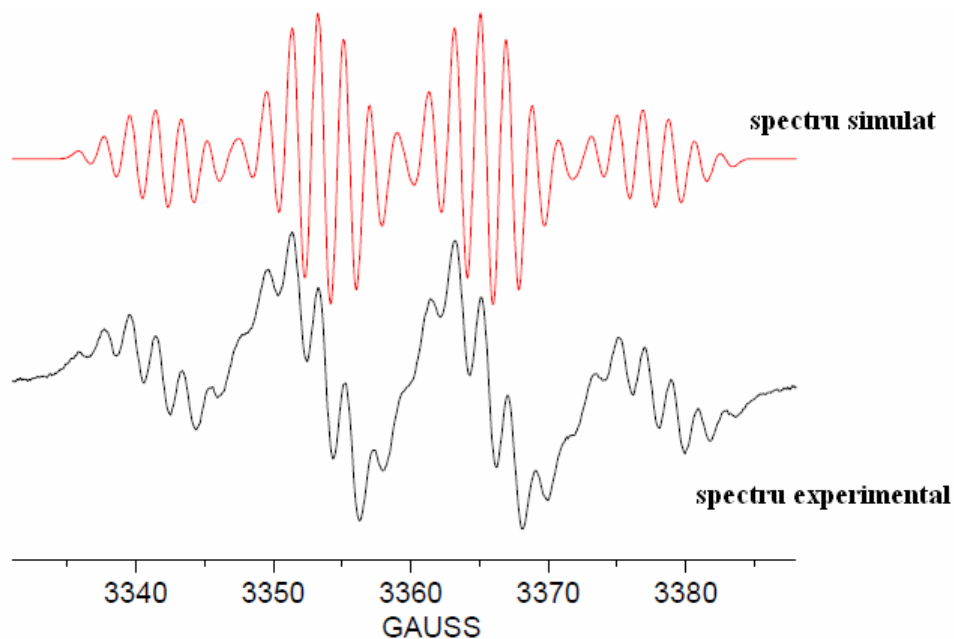
rezonanță electronică de spin și calcule teoretice, în cadrul unei colaborări între grupul din Angers și grupul Profesorului Michel Geoffroy de la Universitatea din Geneva, Elveția.



**Figura V.4** Voltamograma ciclică a compusului **38**

Spectrul RES experimental rezultat prin reducere electrochimică a ligandului **L** ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) într-o soluție  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M TBAHP}_6$  la 213K este reprezentat în figura V.5, alături de spectrul simulat utilizând programul WINEPR Simfonia.

Acest spectru a fost simulat ținând cont de cuplajul între electronul celibatar al radicalului format cu trei atomi echivalenți  $^{31}\text{P}$  și trei atomi echivalenți  $^{14}\text{N}$ , cuplajele izotrope rezultate după simulare fiind prezentate în tabelul V.2.

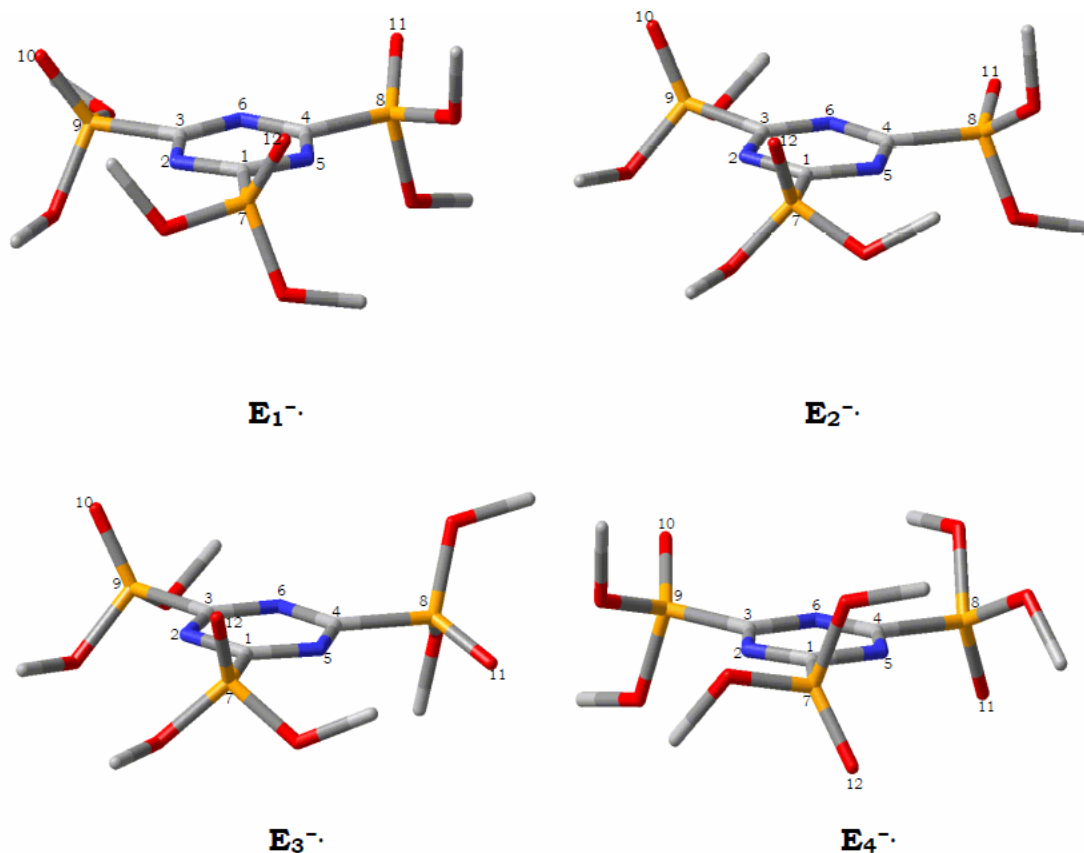


**Figura V.5** Spectrele RES simulat și experimental ale radicalului generat prin reducerea electrochimică a ligandului **L** în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  la 213K

**Tabelul V.2** Valorile cuplajului izotrop generate de simularea reprezentată în figura IV.5

$g_{\text{iso}}$	$A_{\text{iso}}(3 \cdot {}^{31}\text{P})$	$A_{\text{iso}}(3 \cdot {}^{14}\text{N})$
2.0047/DPPH	11.81 G	1.85 G

De asemenea s-au realizat și calcule teoretice DFT asupra radicalului anion  $\text{L}^-$ , în scopul obținerii de informații suplimentare asupra acestei specii paramagnetice. Optimizarea radicalului anion  $\text{L}^-$  s-a realizat cu ajutorul programului TURBOMOLE,<sup>19</sup> și prezintă patru minime de energie  $\text{E}_1^-$ ,  $\text{E}_2^-$ ,  $\text{E}_3^-$ ,  $\text{E}_4^-$  (figura V.6). În tabelul V.3 sunt prezentate energiile celor patru minime obținute.

**Figura V.6** Structurile celor patru minime de energie**Tabelul V.3** Valorile energiilor celor patru minime

	Minimul 1, $\text{E}_1^-$	Minimul 2, $\text{E}_2^-$	Minimul 3, $\text{E}_3^-$	Minimul 4, $\text{E}_4^-$
Energia* $10^5$ kcal/mol	-13.9266497	-13.9266697	-13.9266686	-13.9266732

Se observă o diferență foarte mică între valorile energiilor  $\text{E}_1^-$ ,  $\text{E}_2^-$ ,  $\text{E}_3^-$  și  $\text{E}_4^-$ ; o diferență de 2 Kcal/mol între  $\text{E}_1^-$  și  $\text{E}_2^-$ , 0.11 Kcal/mol între  $\text{E}_2^-$  și  $\text{E}_3^-$  și 0.41 kcal/mol între  $\text{E}_3^-$  și  $\text{E}_4^-$ . Comparând parametrii geometrici obținuși pentru cele patru structuri, constatăm că diferența geometrică dintre ele rezultă în primul rând din rotația din jurul legăturii C(triazină)-



fosfor. În tabelul V.4 sunt prezentate unghiurile diedre, punând în evidență diferențele geometrice între cele patru minime.

**Tabelul V.4** Valorile unghiurilor diedre ale celor patru minime

Unghiurile diedre	Minimul 1, $E_1^-$	Minimul 2, $E_2^-$	Minimul 3, $E_3^-$	Minimul 4, $E_4^-$
$N_5C_1P_7O_{12}$	60.06	100	94.2	-59.033
$N_2C_3P_9O_{10}$	64.93	76.52	76.14	141.95
$N_6C_4P_8O_{11}$	39.39	17.35	-158.18	-74.66

Cuplajele izotrope calculate (GAUSSIAN 03/UB3LYP/631g\*)<sup>20</sup> pentru  $E_1^-$ ,  $E_2^-$ ,  $E_3^-$  și  $E_4^-$  sunt prezentate în tabelul V.5.

**Tabelul V.5** Cuplajele Fermi în GAUSS pentru  $E_1^-$ ,  $E_2^-$ ,  $E_3^-$  și  $E_4^-$

	Cuplajul cu trei $^{14}N$	Cuplajul cu trei $^{31}P$	Media $^{14}N$	Media $^{31}P$
Minimul 1, $E_1^-$	5.847 2.198 -0.878	-3.699 -19.5 -9.354	2.389	-10.851
Minimul 2, $E_2^-$	6.220 0.342 1.050	-5.729 -18.012 -5.141	2.531	-9.627
Minimul 3, $E_3^-$	6.015 0.324 1.050	-8.217 -18.068 -3.623	2.508	-9.969
Minimul 4, $E_4^-$	-0.410 5.973 1.794	-7.378 -4.126 -19.417	2.452	-10.307
<b>Media celor patru minime</b>			<b>2.470</b>	<b>-10.188</b>

Distribuția spinului electronic pentru  $E_1^-$ ,  $E_2^-$ ,  $E_3^-$  și  $E_4^-$  (tabelul V.6) este în bună concordanță cu orbitalii moleculari SOMO, arătând că delocalizarea electronului este majoritară pe inelul triazinei (figura V.7).

**Tabelul V.6** Distribuția spinului electronic pentru  $E_1^-$ ,  $E_2^-$ ,  $E_3^-$  și  $E_4^-$

	triazină	3*PO(OMe) <sub>2</sub>
Minimul 1, $E_1^-$	90%	9.4%
Minimul 2, $E_2^-$	89.62%	10.37%
Minimul 3, $E_3^-$	90.23%	9.77%
Minimul 4, $E_4^-$	90.40%	9.6%
<b>Media celor patru minime</b>	<b>90.06%</b>	<b>9.78%</b>

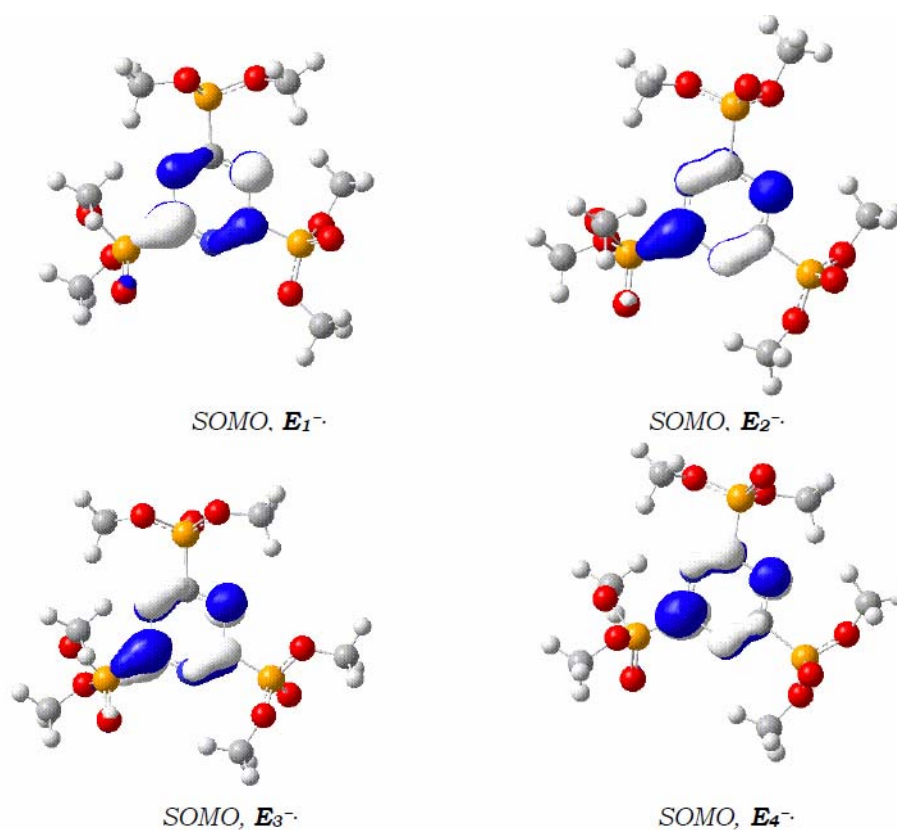


Figura V.7 Orbitalii SOMO pentru cele patru minime de energie

În concluzie, rezultatele experimentale obținute demonstrează posibilitatea reducerii ligandului L, rezultând radicalul anion. Parametrii RES obținuți, prezentați în tabelul V.7, pun în evidență cuplajul electronului radicalic cu cu trei atomi echivalenți  $^{31}\text{P}$  și trei atomi echivalenți  $^{14}\text{N}$ .

Studiul DFT a relevat prezența a patru minime  $E_1^-$ ,  $E_2^-$ ,  $E_3^-$  și  $E_4^-$ , caracterizate printr-o foarte mică diferență între ele. Această diferență rezultă în primul rând din rotația legăturii C(triazină)-P. Valorile medii ale cuplajelor izotrope calculate pentru  $E_1^-$ ,  $E_2^-$ ,  $E_3^-$  și  $E_4^-$  sunt în bună concordanță cu rezultatele experimentale.

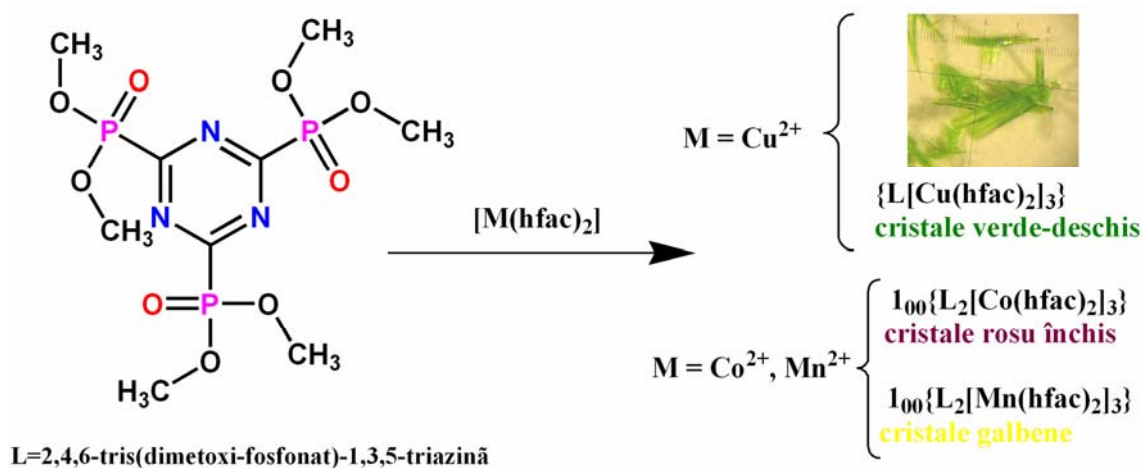
Tabelul V.7  $A_{\text{iso}}$  experimental și  $A_{\text{iso}}$  calculat DFT pentru cele patru minime

	$A_{\text{iso}}(3 \cdot ^{31}\text{P})$	$A_{\text{iso}}(3 \cdot ^{14}\text{N})$
$A_{\text{iso}}$ experimental	11.81 G	1.85 G
$A_{\text{iso}}$ calculat DFT	-10.188 G	2.470 G

## V.2 Sinteza și caracterizarea structurală a sistemelor multimetalice conținând ligandul tris(fosfonat)-triazină (L)

Pentru a testa capacitatea de coordinare a ligandului 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină (L), s-au utilizat sisteme metal-hexafluoroacetilacetat. Pentru moment, singurele rezultate au fost obținute folosind ionii de cupru(II), cobalt(II), mangan(II).

După cum se cunoaște grupările  $\text{hfac}^-$  au puternic caracter atrăgător de electroni, facilitând astfel coordonarea liganzilor auxiliari la centrul metalic. Modalitatea de sinteză este simplă (schema V.3), prin reacția directă dintre ligand și fragmentele  $[\text{M}(\text{hfac})_2]$ , singura observație fiind caracterul hidrofob al solventului, monocristale fiind obținute numai într-un amestec 1:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexan}$ .



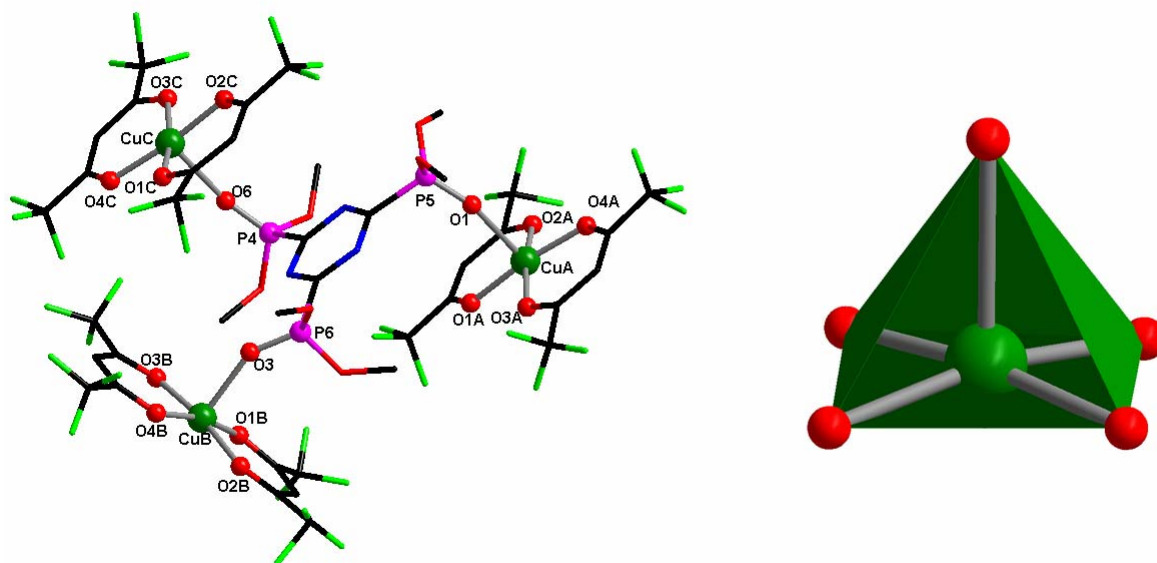
Schema V.3 Schema de obținere generală a complexelor conținând ligandul L

Compusul **39**,  $\{\text{L}[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\}$  cristalizează în sistemul cristalin *triclinic*, grupul de simetrie *P-1*. Structura cristalină a complexului **39** constă dintr-o unitate trinucleară, în care trei fragmente  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$  sunt conectate prin intermediul ligandului tris(fosfonat)-triazină, după cum se poate observa în figura V.8, principalele distanțe și unghiuri de legătură sunt prezentate în tabelul V.8.

În cadrul speciei trinucleare ionii de cupru sunt pentacoordinați, în sfera de coordonare găsindu-se cinci atomi de oxigen, patru proveniți de la gruparea hexafluoro-acetilaacetat și unul de gruparea  $\text{P}=\text{O}$ .

Stereochimia ionului metalic este de piramidă pătrată, poziția apicală fiind ocupată de un atom de oxigen provenit de la ligandul tris(fosfonat)-triazină [ $\text{CuA} - \text{O1} = 2.220(6) \text{ \AA}$ ,  $\text{CuB} - \text{O3} = 2.185(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{CuC} - \text{O6} = 2.215(5) \text{ \AA}$ ], fiind un pic mai mari decât legăturile  $\text{P}-\text{O}-\text{Cu}$  din alți complecși din literatură.<sup>21</sup> În urma coordonării lungimile legăturilor  $\text{P}=\text{O}$  scad

foarte puțin, dacă în ligand variaiu între 1.438 Å și 1.455 Å, în complexul de cupru(II) variază între 1.42 Å și 1.43 Å.



**Figura V.8** Structura cristalină a compusului **39**  $\{L[Cu(hfac)_2]_3\}$

Planul bazal al piramidei este format din atomii de oxigen ai anionului hexafluoro.acetilacetona, cu distanța cupru – atomi donori variind între 1.921(5) Å și 1.948(5) Å. Cei trei ioni de cupru formează un triunghi isoscel, distanțele între ionii de metalici fiind de 9.8 Å (CuA-CuC), 9.5 Å (CuA-CuB), 7.7 Å (CuB-CuC).

**Tabelul V.8** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compusul **39**

Lungimi de legătură (Å)		Unghiuri de legătură(°)	
CuC-O3C	1.923(5)	O3C-CuC-O2C	87.2(2)
CuC-O4C	1.928(5)	O4C-CuC-O2C	173.1(2)
CuC-O2C	1.932(5)	O3C-CuC-O1C	167.2(2)
CuC-O1C	1.948(5)	O4C-CuC-O1C	87.8(2)
CuC-O6	2.215(5)	O4A-CuA-O1A	171.8(2)
CuA-O4A	1.921(5)	O4A-CuA-O2A	87.3(2)
CuA-O1A	1.931(5)	O1A-CuA-O2A	91.7(2)
CuA-O2A	1.935(5)	O4A-CuA-O3A	92.3(2)
CuA-O3A	1.941(5)	O4B-CuB-O1B	167.7(2)
CuA-O1	2.220(6)	O4B-CuB-O2B	86.1(2)
CuB-O4B	1.912(5)	O1B-CuB-O2B	92.7(2)
CuB-O1B	1.919(5)	O4B-CuB-O3B	92.2(2)
CuB-O2B	1.937(5)		
CuB-O3B	1.944(5)		
CuB-O3	2.185(4)		
P4-O6	1.424(5)		
P6-O3	1.437(4)		
P5-O1	1.436(5)		

Grupările P=O formează cu planul triazinei următoarele unghiuri diedre, pentru legătura P4-O6 84.9°, pentru P5-O1 79.17° iar pentru P6-O3 17.32°, fiind foarte apropiate de cele din structura cristalină a ligandului prezentată anterior (59.93°, 65.87°, și 15.4°).

Planele bazale ale ionilor CuA și CuC sunt aproape paralele (unghiul diedru fiind de  $2.11^\circ$ ), acest lucru fiind un factor determinant în modul de împachetare al complexului metalic.

Ionii de cupru CuA, CuB și CuC sunt foarte puțin decalajați de planul bazal format de atomii donori ai ligandului  $\text{hfac}^{2-}$ , fiind situați la distanțe de 0.1643 Å pentru CuA, 0.17 Å pentru CuB, -0.16 Å pentru CuC.

La nivel de împachetare se poate observa apariția unor șiruri de trimeri, rezultate datorită unor slabe interacții non-covalente hidrofobe sau F-F (figura V.9).

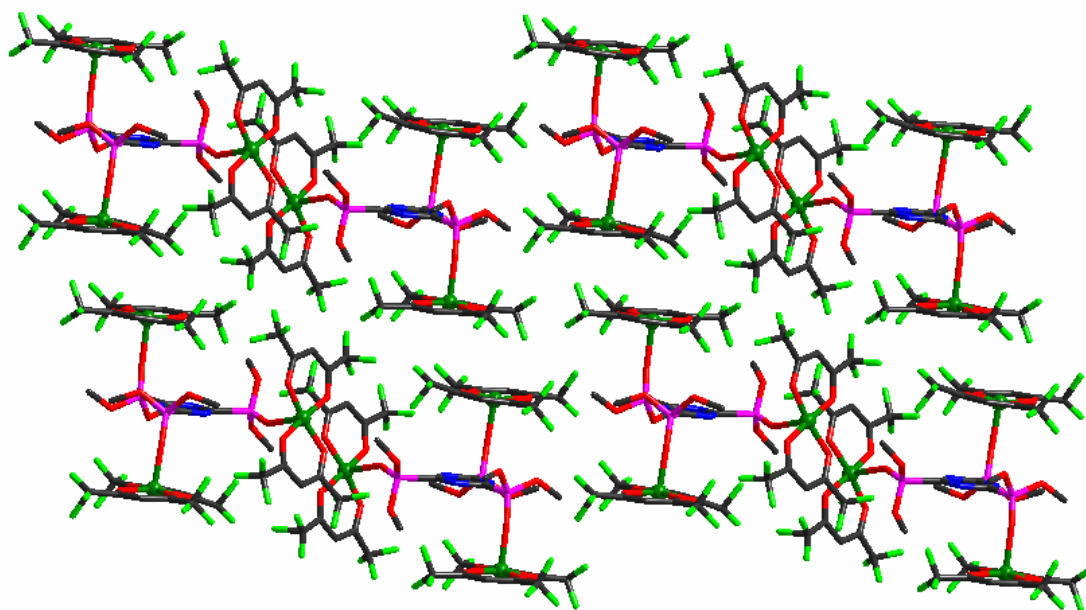


Figura V.9 Diagrama de împachetare a compusului 39

Compușii **40**  ${}^1_{\infty}\{\text{L}_2[\text{Co}(\text{hfac})_2]_3\}$ , **41**  ${}^1_{\infty}\{\text{L}_2[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_3\}$  sunt izostructurali și cristalizează în sistemul *triclinic*, grupul de simetrie *P-1*; principalele distanțe și unghiuri de legătură sunt prezentate în tabelul V.9.

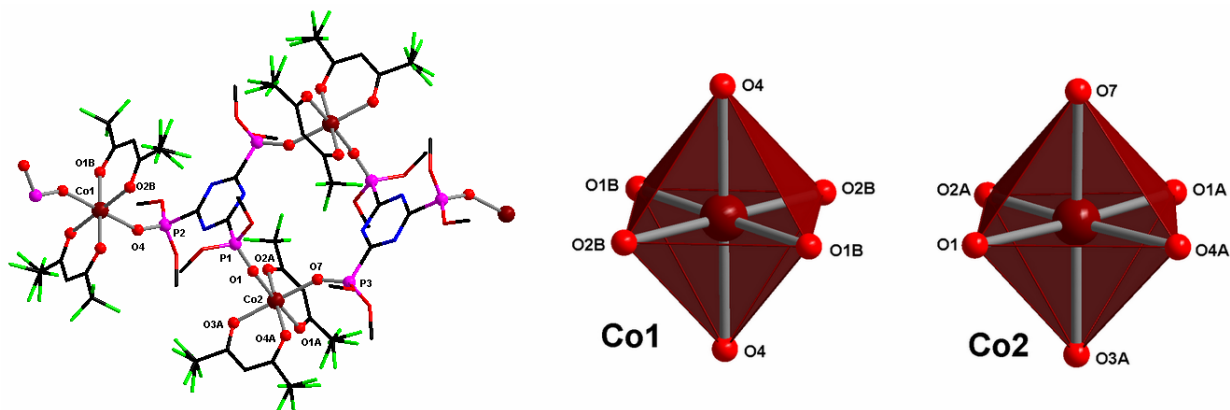


Figura V.10 Fragment din structura cristalină a compusului 40 și poliedrele de coordinare ale ionilor de cobalt(II)

În continuare se va trata complexul de cobalt(II). Unitatea asimetrică a complexului conține doi atomi de cobalt(II), Co1 și Co2 (factor de ocupare 0.5), trei fragmente hfac<sup>-</sup> și un ligand tris(fosfonato)-triazină după cum se poate observa în figura V.10, rezultând o structură monodimensională de tip lanț, figura V.11, cu un raport M:L = 3:2.

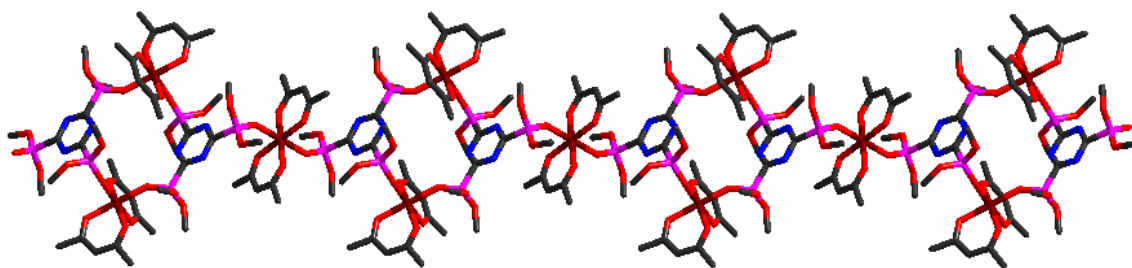
**Tabelul V.9.** Principalele distanțe și unghiuri de legătură în compușii **40** și **41**

Lungimi de legatură (Å)		Unghiuri de legatură(°)	
<b>40</b>			
Co1-O2B	2.040(2)	O2B-Co1-O1B	89.14(10)
Co1-O1B	2.063(2)	O2B-Co1-O4	89.31(11)
Co1-O4	2.110(3)	O1B-Co1-O4	88.82(11)
Co2-O2A	2.035(2)	O2A-Co2-O4A	173.10(11)
Co2-O4A	2.065(2)	O2A-Co2-O1A	88.27(11)
Co2-O1A	2.076(3)	O4A-Co2-O1A	84.91(12)
Co2-O3A	2.081(2)	O2A-Co2-O3A	92.51(10)
Co2-O7	2.085(2)	O4A-Co2-O3A	86.95(10)
Co2-O1	2.093(3)	O1A-Co2-O3A	94.05(11)
P1-O1	1.453(3)	O2A-Co2-O7	91.58(9)
P2-O4	1.454(3)	O4A-Co2-O7	89.29(9)
		O1A-Co2-O7	88.64(11)
		O3A-Co2-O7	175.17(12)
<b>41</b>			
Mn1-O2B	2.150(5)	O2B-Mn1-O1B	95.5(2)
Mn1-O1B	2.149(5)	O2B-Mn1-O4	90.1(2)
Mn1-O4	2.169(5)	O1B-Mn1-O4	89.1(2)
Mn2-O2A	2.128(4)	O2A-Mn2-O1A	82.73(19)
Mn2-O1A	2.189(5)	O2A-Mn2-O4A	166.82(19)
Mn2-O4A	2.170(4)	O1A-Mn2-O4A	84.68(19)
Mn2-O1	2.145(5)	O2A-Mn2-O1	88.70(17)
Mn2-O3A	2.166(5)	O1A-Mn2-O1	171.18(18)
Mn2-O7	2.132(4)	O4A-Mn2-O1	104.00(18)
P1-O1	1.449(5)	O2A-Mn2-O3A	95.66(19)
P2-O4	1.456(5)	O1A-Mn2-O3A	95.5(2)
		O4A-Mn2-O3A	81.66(18)
		O1-Mn2-O3A	87.3(2)

Stereochimiile celor doi ioni de cobalt(II) sunt octaedrice, foarte puțin distorsionate, diferind prin modul de coordinare a grupărilor P=O din cadrul ligandului tris(fosfonato)-triazină.

Pentru ionul de Co1, planul ecuatorial este ocupat de patru atomi de oxigen proveniți de la două fragmente hexafluoro-acetilacetonat [Co1 – O1B = 2.063(2) Å, Co1 – O2B = 2.040(2) Å], pozițiile axiale fiind ocupate de atomii de oxigen ai grupărilor P=O [Co1 – O4 = 2.11(3) Å], această distanță fiind apropiată de distanțele prezente în alți complecși Co(II)-P=O.<sup>22</sup> Această mărire a distanțelor axiale se poate datora unui efect *Jahn Teller* de alungire.

Poliedrul de coordinare al celuilalt ion de cobalt, Co2 este mult mai simetric, diferența între lungimea legăturilor fiind foarte mică. Modul de coordinare al grupărilor hfac<sup>-</sup> este schimbat, o grupare ocupând două poziții din planul ecuatorial, iar cealaltă ocupând o poziție axială și o poziție ecuatorială [Co2 – O3A = 2.081(2) Å, Co2 – O4A = 2.065(2) Å].



**Figura V.11** Structura de tip lanț a compusului **40**

Celelalte două poziții ale poliedrului (una axială și una apicală) sunt ocupate de doi atomi de oxigen proveniți de la doi liganzi tris(fosfonato)-triazină [ $\text{Co2} - \text{O7} = 2.085(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Co2} - \text{O1} = 2.093(3) \text{ \AA}$ ].

Grupările  $\text{P}=\text{O}$  formează cu planul triazinei următoarele unghiuri diedre, pentru legătura  $\text{P1-O1}$   $79.43^\circ$ , pentru  $\text{P2-O4}$   $55.2^\circ$  iar pentru  $\text{P3-O7}$   $29.98^\circ$ , fiind apropiate ca magnitudine și orientare de cele din structura cristalină a ligandului și de cele din cadrul complexului de cupru(II) prezentate anterior. Unghiurile diedre dintre planele ecuatoriale ale ionilor de cobalt(II) și inelele triazină ale ligandului sunt de  $11.62^\circ$  pentru  $\text{Co1}$  și  $79.26^\circ$  pentru  $\text{Co2}$ .

Lanțul se poate vedea ca o înșiruire de triunghiuri de cobalt(II) unite prin două punți de ligand tris(fosfonato)-triazină. Distanțele din triunghi, între ionii de  $\text{Co(II)}$ , sunt de  $7.99 \text{ \AA}$ ,  $8.55 \text{ \AA}$  și  $10.6 \text{ \AA}$ .



### V.3 Caracterizarea spectrală a sistemelor multimetalice conținând ligandul tris(fosfonato)-triazină (L)

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexelor este dominat de prezența benzilor caracteristice legăturilor fosfonat. O bandă foarte importantă în spectrul ligandului este aceea localizată la  $1509\text{ cm}^{-1}$ , care corespunde frecvenței de vibrație de întindere a grupării C=N azometinice,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , aceasta se menține și în cadrul complexelor foarte puțin deplasată respectiv  $1533\text{ cm}^{-1}$  (compusul **39**),  $1509\text{ cm}^{-1}$  (compusul **40**),  $1505\text{ cm}^{-1}$  (compusul **41**).<sup>23,24</sup> O altă bandă aproape neschimbată pentru toți cei patru compuși apare la valoarea de  $1055\text{ cm}^{-1}$  și se datorează frecvenței de vibrație de întindere a grupării P-O,  $\nu(\text{P}-\text{O})$ .

Amprenta legăturii P=O se regăsește la  $1263\text{ cm}^{-1}$  în ligand. Această bandă, se deplasează datorită coordinării cu aproximativ  $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$  în cazul complexelor metalici  $1211\text{ cm}^{-1}$  (compusul **39**),  $1198\text{ cm}^{-1}$  (compusul **40**),  $1206\text{ cm}^{-1}$  (compusul **41**).

O bandă foarte importantă care apare în cadrul spectrelor IR ale complexelor este cea de la  $1640\text{ cm}^{-1}$  (compusul **39**),  $1650\text{ cm}^{-1}$  (compusul **40**),  $1649\text{ cm}^{-1}$  (compusul **41**) și poate fi atribuită frecvenței de vibrație  $\nu(\text{C}-\text{O})$  specifice grupării hexafluoroacetil-acetonato. Tot o bandă specifică acestei grupări este cea de la  $1148\text{ cm}^{-1}$ , și se poate atribui frecvenței de vibrație  $\nu(\text{C}-\text{F})$ . Partea alifatică a ligandului organic este reprezentată prin două benzi foarte slabe  $2964$ ,  $\nu_{\text{asim}}(\text{C}-\text{H})$ , și  $2860\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{H})$

Spectrele electronice de reflexie difuză în domeniul ultra-violet al complexelor și al ligandului pe solid sunt prezentate în figura V.12, iar atribuirile benzilor în tabelul V.10. După cum se poate observa, alura spectrului complexului de cupru (**39**) prezintă trei benzi. O bandă situată la lungimi de undă mici, în domeniul UV, respectiv  $310\text{ nm}$ , care se datorează unor tranziții proprii ale ligandului ( $\pi-\pi^*$ ), fiind deplasată față de ligand ( $340\text{ nm}$ ), posibil datorită coordinării. Banda situată la energii mai mari, cu maxim la  $432\text{ nm}$ , se poate datora unui transfer de sarcină ligand-metal.

**Tabelul V.10** Atribuirile benzilor din spectrele Uv-Vis ale compușilor **38**, **39**, **40**, **41**

	Tranziții $\pi-\pi^*$	Transfer de sarcină	Tranziții $d-d$
<b>L</b>	$340\text{ nm}$		
$\{\text{L}[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\}$	$310\text{ nm}$	$432\text{ nm}$	$716\text{ nm}$
$_{1\infty}\{\text{L}_2[\text{Co}(\text{hfac})_2]_3\}$	$312\text{ nm}$	$423\text{ nm}$	$539$
$_{1\infty}\{\text{L}_2[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_3\}$	$323\text{ nm}$	$406\text{ nm}$	



Cea de-a treia bandă este centrată la  $\sim 716$  nm, prezintă o formă asimetrică, și se poate atribui tranziției  $d_z^2 - d_x^2 - y^2$ . Această atribuire s-a făcut luând în calcul următoarea succesiune energetică a nivelelor electronice ale ionului de Cu(II):  $d_{xz} \sim d_{yz} \ll d_{xy} < d_z^2 \ll d_x^2 - y^2$ , caracteristică unei geometrii de piramidă pătrată.<sup>25</sup>

Aceeași alură a spectrului o prezintă și compusul de cobalt(II). Banda de la energii mari, se poate atribui unor tranziții proprii ligandului 312 nm, următoarea bandă de la 423 nm, prezentă în cei trei complecși este datorată unui transfer de sarcină de la ligand la metal.

Banda caracteristică tranzițiilor  $d-d$  pentru ionul de cobalt(II) aflat într-o înconjurare octaedrică apare la 539 nm și se datorează tranziției  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ , apărută și în alți complecși de cobalt(II) octaedrici care conțin ligandul hexafluoro-acetilacetona.<sup>26,27</sup>

Spectrul complexului de mangan(II) este simplu, după cum se cunoaște, tranzițiile  $d-d$  sunt interzise și au intensitate foarte mică, confirmat și de culoarea compusului galben-deschis, observându-se două benzi una la 323 nm și una la 406 nm datorate tranzițiilor proprii ale ligandului și transferului de sarcină.

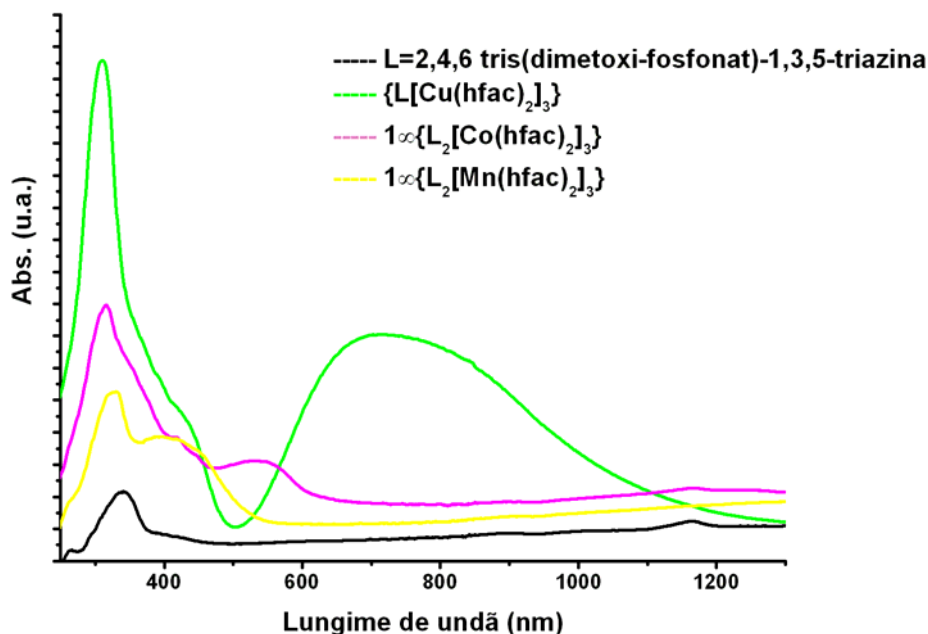
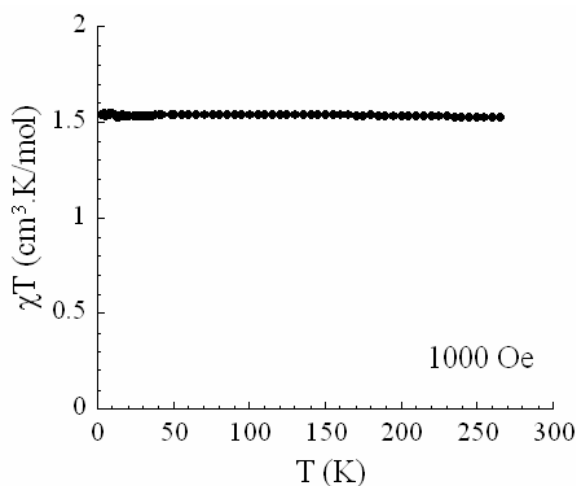


Figura V.12 Spectre electronice pe solid în domeniul ultraviolet-vizibil

## V.4 Caracterizarea magnetică a sistemelor multimetalice conținând ligandul tris(fosfonato)-triazină (L)

Proprietățile magnetice ale complexelor **39-41** au fost determinate la CRPP Bordeaux (Franța) în grupul Dr. Rodolphe Clérac. Susceptibilitatea magnetică a complexului **39** a fost studiată în domeniul de temperatură 300-2K. Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  este prezentată în figura V.13a. La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi T$  este de 1.5 cm<sup>3</sup>K/mol ceea ce este în bună concordanță cu valoarea pentru trei ioni de cupru(II) necuplați ( $S = 1/2$ ,  $C = 0.5$  cm<sup>3</sup>K/mol). Cu scăderea temperaturii, valoarea produsului  $\chi T$  rămâne constantă până la 1.8 K prezentând un comportament Curie, confirmând slaba interacție magnetică dintre centrii magnetici ai complexului, datorită distanței destul de mari dintre aceștia.

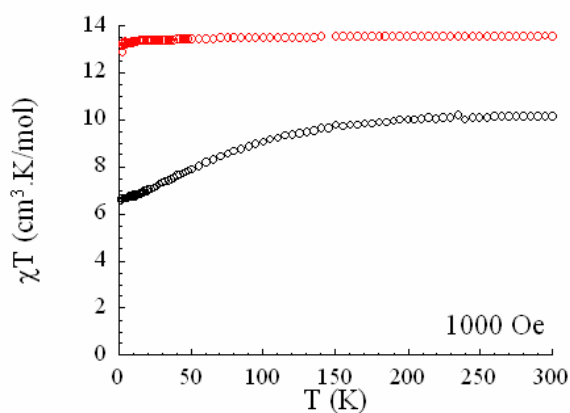


**Figura V.13** Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  a compusului **39**

Susceptibilitatea magnetică a complexelor **40** și **41** a fost studiată în domeniul de temperatură 300-2K. Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  este reprezentată în figura V.14. La temperatura camerei valoarea produsului  $\chi T$  este de 10.2 cm<sup>3</sup>K/mol pentru compusul **40** și 13.5 cm<sup>3</sup>K/mol pentru **41**, ceea ce este în bună concordanță cu valoarea pentru trei ioni de cobalt(II) necuplați ( $S = 3/2$ ,  $C \approx 3.4$  cm<sup>3</sup>K/mol,  $g = 2.7$ )<sup>28</sup> și trei ioni de mangan(II) necuplați ( $S = 5/2$ ,  $C = 4.5$  cm<sup>3</sup>K/mol,  $g = 2.03$ ).

Cu scăderea temperaturii, valoarea produsului  $\chi T$  la 1000 Oe rămâne constantă până la 1.8 K pentru complexul de Mn(II) **41** acesta prezentând un comportament Curie, confirmând slaba interacție magnetică dintre centrii metalici ai complexului. Pentru complexul de cobalt(II), odată cu scăderea temperaturii valoarea produsului  $\chi T$  scade continuu până la

valoarea de  $6.6 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  la  $1.8 \text{ K}$ . Ținând cont de slaba interacție magnetică între ionii de  $\text{Co(II)}$ , acest comportament magnetic este datorat cuplajului spin-orbită, care rezultă din scindarea termenului  ${}^4T_{1g}$  la temperaturi joase.<sup>28</sup>



**Figura V.14** Variația cu temperatura a produsului  $\chi_M T$  a compusului **40** și **41**

Ca perspective în chimia de coordinație a acestui nou tip de ligand ne putem gândi la utilizarea lantanidelor, centri puternic oxofili, precum și la utilizarea radicalului anion al ligandului ca și ligand non-inocent. O alta direcție ar putea-o constitui sinteza sării tri-acidului corespunzător și studierea acestui nou sistem trianionic în chimia de coordinație.

## V.5 Bibliografie

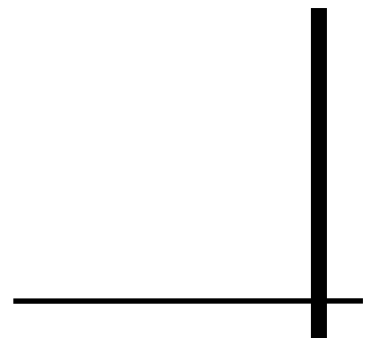
1. (a) Constable, E. C. in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. Lehn, J.-M.; Atwood, L.; Davis, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vögtle, F., Pergamon, Oxford, **1996**, Vol. 9, 213. (b) Kitagawa, S.; Matsuda, R. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2490. (c) Perry IV, J. J.; Perman, J. A.; Zaworotko, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1400.
2. (a) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629. (b) Champness, N. R. *Dalton Trans.* **2006**, 877. (c) Biradha, K.; Sarkar, M.; Rajput, L. *Chem. Commun.* **2006**, 4169. (d) Andruh, M. *Chem. Commun.* **2007**, 2565.
3. (a) Kahn, O. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 647. (b) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319. (c) Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 511. (d) Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 2781. (e) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334. (f) Bradshaw, D.; Claridge, J. B.; Cussen, E. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 273. (g) Kepert, C. J. *Chem. Commun.* **2006**, 695. (h) Amijs, C. H. M.; van Klink, G. P. M.; van Kotten, G. *Dalton Trans.* **2006**, 308. (i) Lin, W.; Rieter, W. J.; Taylor, K. M. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 650.
4. (a) Iwamura, H. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179. (b) Glaser, T.; Gerenkamp, M.; Fröhlich, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3823. (c) Glaser, T.; Lügger, T.; Fröhlich, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 394.
5. Behl, M.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1633.
6. (a) Del Sesto, R. E.; Botoshansky, M.; Kaftory, M.; Arif, A. M.; Miller, J. S. *CrystEngComm* **2002**, 4, 117. (b) Yoshizawa, M.; Kumazawa, K.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13456. (c) Riobé, F.; Grosshans, P.; Sidorenkova, H.; Geoffroy, M.; Avarvari, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 380.
7. (a) Pang, J.; Tao, Y.; Freiberg, S.; Yang, X.-P.; D’Iorio, M.; Wang, S. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 206. (b) Murase, T.; Fujita, M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9269.
8. (a) Abrahams, B. F.; Batten, S. R.; Grannas, M. J.; Hamit, H.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1475. (b) Biradha, K.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3392. (c) Kumazawa, K.; Biradha, K.; Kusakawa, T.; Okano, T.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3909. (d) Ohmori, O.; Kawano, M.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16292. (e) Dinolfo, P. H.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12592. (f) Lear, B. J.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7041. (g) Ono, K.; Yoshizawa, M.; Kato, T.; Watanabe, K.; Fujita, M. *Angew. Chem.*

- Int. Ed.* **2007**, *46*, 1803. (h) Li, M.-X.; Miao, Z.-X.; Shao, M.; Liang, S.-W.; Zhu, S.-R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4481.
9. (a) Gamez, P.; de Hoog, P.; Roubeau, O.; Lutz, M.; Driessen, W. L.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Chem. Commun.* **2002**, 1488. (b) Demeshko, S.; Leibelng, G.; Dechert, S.; Meyer, F. *Dalton Trans.* **2004**, 3782. (c) Demeshko, S.; Dechert, S.; Meyer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4508. (d) Quesada, M.; Monrabal, M.; Aromí, G.; de la Peña-O'Shea, V. A.; Gich, M.; Molins, E.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; MacLean, E. J.; Gamez, P.; Reedijk, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2669. (e) Casellas, H.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4583. (f) Barrios, L. A.; Aromí, G.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; Deyà, P. M.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Shotton, E. J.; Teat, S. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5873. (g) Yuste, C.; Cañadillas-Delgado, L.; Labrador, A.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6630. (h) Wong, E.; Li, J.; Seward, C.; Wang, S. *Dalton Trans.* **2009**, 1776.
10. Metcalfe, C.; Spey, S.; Adams, H.; Thomas, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4732.
11. (a) Lerner, E. I.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1537. (b) Garcia, A. M.; Bassani, D. M.; Lehn, J.-M.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1234.
12. Dinca, M.; Dailly, A.; Tsay, C.; Long, J. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11.
13. Yang, Q.-Y.; Zheng, S.-R.; Yang, R.; Pan, M.; Cao, R.; Su, C.-Y. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 680.
14. (a) Miller, P.; Nieuwenhuyzen, M.; Charmant, J. P. H.; James, S. L. *CrystEngComm* **2004**, *6*, 408. (b) Zhang, J.; Nieuwenhuyzen, M.; Charmant, J. P. H.; James, S. L. *Chem. Commun.* **2004**, 2808. (c) Zhang, J.; Miller, P.; Nieuwenhuyzen, M.; James, S. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2448.
15. (a) Fawcett, J.; Platt, A. W. G.; Vickers, S. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1431. (b) Mehring, M.; Mansfeld, D.; Schürmann, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 452. (c) Mansfeld, D.; Mehring, M.; Schürmann, M. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 82. (d) Lees, A. M. J.; Kresinski, R. A.; Platt, A. W. G. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1457. (e) Jin, Q.; Ricard, L.; Nief, F. *Polyhedron* **2005**, *24*, 549. (f) Zhang, X.-D.; Ge, C.-H.; Zhang, X.-Y.; Shi, C.-Y.; He, C.; Yin, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1224.
16. (a) Bond, E. M.; Duesler, E. N.; Paine, R. T.; Neu, M. P.; Matonic, J. H.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4152. (b) Paine, R. T.; Bond, E. M.; Parveen, S.; Donhart, N.; Duesler, E. N.; Smith, K. A.; Noth, H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 444. (c) Lees, A. M. J.; Platt, A. W. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4673. (d) Hursthouse, M. B.; Levason, W.;

- Ratnani, R.; Reid, G.; Stainer, H.; Webster, M. *Polyhedron* **2005**, *24*, 121. (e) Davis, M. F.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; Webster, M. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 782. (f) Xu, H.; Wang, L.-H.; Zhu, X.-H.; Yin, K.; Zhong, G.-Y.; Hou, X.-Y.; Huang, W. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3023. (g) Xu, H.; Yin, K.; Huang, W. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10281.
17. Morrison, D. C. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 444.
  18. Hewertson, W.; Shaw, R. A.; Smith, B. C. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1670.
  19. Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
  20. GaussView 3.0, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA.
  21. (a) D. M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12550-12559. (b) Poojary, D. M.; Zhang, B.; Bellinghausen, P.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4942-4949. (c) Chandrasekhar, V.; Nagarajan, L.; Clerac, R.; Ghosh, S.; Verma, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1067. (d) Lodhia, S.; Turner, A.; Papadaki, M.; Demadis, K. D.; Hix, G. B. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1811.
  22. Bakhmutova, E. V.; Ouyang, X.; Medvedev, D. G.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7046-7051.
  23. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies*, John Wiley & Sons, Chichester, **2001**.
  24. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
  25. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* (2nd ed.), Elsevier, **1984**, 460
  26. Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2123.
  27. Bandoli, G.; Barreca, D.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Seraglia, R.; Tondello, E.; Devi, A.; Fischer, R. A.; Winter, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 82-89.
  28. (a) F.E. Mabbs, D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metals Complexes*, Chapman and Hall Ltd. London, **1973** (b) R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1986**.



# *Concluzii*







Combi-națiile complexe polinucleare prezintă un interes crescut în chimia coordinativă contemporană. Acestea sunt fie sisteme oligonucleare, cu variate nuclearități, fie polimeri de coordinare mono-, bi- și tridimensionali. Combi-națiile complexe oligonucleare (cu ioni metalici identici sau diferiți) prezintă proprietăți interesante, care rezultă din interacțiunea ionilor metalici (magnetice, optice, electrochimice). În altă ordine de idei, sistemele cu structuri extinse reprezintă un capitol important în ingineria cristalină: obținerea magneților mono-dimensionali (*Single Chain Magnets*), sisteme poroase pentru stocarea gazelor, sau pentru cataliză, materiale moleculare multifuncționale, materiale moleculare conductoare de electricitate.

Obținerea sistemelor cu proprietățile menționate necesită folosirea unor strategii de sinteză care să permită; (a) controlul dimensionalității și topologiei rețelelor de coordinare; (b) controlul naturii, topologiei și numărului ionilor metalici într-un compus oligonuclear. Un rol hotărâtor îl joacă liganzii utilizați, întrucât aceștia pot modula atât arhitectura generală a sistemelor obținute cât și proprietățile dorite. Prin proiectarea de liganzi organici care să răspundă unui anumit scop, chimia coordinativă se constituie într-o ramură importantă a chimiei supramoleculare, și anume chimia metalosupramoleculară.

Investigațiile întreprinse în teza de doctorat se situează în această zonă a chimiei coordinative. S-au sintetizat o gamă de sisteme complexe homo- și heterometalice utilizând drept precursori complecși ai cuprului(II) cu baze Schiff tridentate, precum și sinteza de noi liganzi fosfonați de interes în ingineria cristalină. Principalele proprietăți urmărite au fost cele magnetice și optice. Teza a fost structurată pe două părți principale.

Prima parte, teoretică, împărțită în două subcapitole, cuprinde principalele date de literatură a sistemelor discrete și extinse obținute prin utilizarea drept precursori a speciilor Cu(II)-baze Schiff tridentate. Primul subcapitol este dedicat principalilor metalo-liganzi utilizați în lucrarea de doctorat și motivele care stau la baza alegerii acestor specii complexe, ca precursori, în strategia sintetică de tip *building-block*.

Al doilea subcapitol s-a axat pe clasificarea precursorilor complecși ai cuprului(II) cu baze Schiff tridentate. S-au prezentat atât complecși homonucleari, construiți prin utilizarea de liganzi tridentati, cât și sisteme heteronucleare, generate de diferiți metalo-liganzi. Complecșii prezentați au fost diferențiați după dimensionalitatea lor: sisteme cu structură discretă și polimeri de coordinație. Pentru o parte din compuși caracterizarea structurală a acestor sisteme este însoțită de prezentarea proprietăților magnetice.

Cea de-a doua parte prezintă contribuțiile originale pe care această lucrare o aduce domeniului chimiei metalosupramoleculare, a sistemelor polimetalice conținând liganzi baze Schiff tridentate, precum și noi liganzi fosfonați.

**Capitolul II** este consacrat în întregime prezentării rezultatelor obținute în obținerea de sisteme moleculare și supramoleculare construite pe baza unor unități *building-block* monocationice [Cu(baza Schiff tridentată)]<sup>+</sup>. S-au sintetizat trei noi precursori, mono- și binucleari: [Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)], [Cu<sub>2</sub>(saldmen)<sub>2</sub>(μ-H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O și [Cu<sub>2</sub>(salaepypH)<sub>2</sub>(μ-OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O. Al doilea compus reprezintă un exemplu mai rar de complex binuclear în care o moleculă de apă joacă rolul de punte. Cei trei liganzi bază Schiff sunt obținuți prin reacția aldehidei salicilice cu 2-aminometil-piridină (Hsalampy), N,N-dimetiletilediamină (Hsaldmen) și 2-aminoetil-piperazină (Hsalaepyp). Un al patrulea precursor, cunoscut în literatură, a fost obținut prin utilizarea bazei Schiff derivate de la aldehida salicilică și 2-aminoetil-piridină (Hsalaepy). Toți compușii au fost caracterizați structural (difracție de raze X pe monocristal) și spectroscopic (spectre FTIR și UV-Vis). Pentru unii compuși au fost investigate proprietățile criomagnetice.

Pornind de la acești patru precursori, a rezultat o chimie extrem de bogată și de interesantă, prin utilizarea urmatoarelor categorii de liganzi cu rol de *spacer*:

(1) *anioni policarboxilat* (derivați de la acidul trimesic, tereftalic, fumaric, muconic, 5-hidroxi-izoftalic). Complexul [Cu<sub>2</sub>(salampy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>trim)<sub>2</sub>] **4** se obține în urma reacției dintre compusul mononuclear **1** și acidul trimesic. Ionii de cupru(II) sunt conectați prin două punți carboxilat monoatomice, provenite de la două molecule de acid trimesic monodeprotonat. La nivel supramolecular unitățile dinucleare interacționează prin legături non-covalente  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, formate între nucleele aromatice ale anionilor trimesat (3.60 – 3.79 Å), rezultând lanțuri supramoleculare de-a lungul axei cristalografice *a*. Investigațiile criomagnetice ale speciei **4** au relevat slabe cuplaje antiferomagnetice, exercitate prin intermediul interacțiunilor intramoleculare ( $J = -14,7 \text{ cm}^{-1}$ ).

Compusul **5** a fost obținut folosind tot acidul trimesic drept co-ligand, dar modificând gradul de deprotonare al tricarboxilatului, folosind doi moli de hidroxid de litiu, la un mol de acid trimesic, dar și schimbând precursorul, utilizând derivatul de la amino-etilpiridină. Structura complexului este de tip polimer, un lanț monodimensional, în care unitățile dinucleare sunt conectate prin punți 1,3 – trimesat. Lanțuri sunt mai departe conectate prin legături de hidrogen stabilite între grupările OH ai unei grupări carboxilat libere și atomul de oxigen al altei grupări carboxilat adiacente, rezultând straturi supramoleculare în planul *ab*.

Complexul  $[\text{Cu}_2(\text{salampe})_2(\text{Hhiza})]$  **6** se obține în urma reacției dintre compusul mononuclear **1** și acidul hidroxi-izoftalic. Compusul **6** este un complex dinuclear, în care doua unități mononucleare Cu-bază Schiff tridentată sunt unite printr-o grupare carboxilat bidentat în punte. Grupările carboxilat necoordinate dintr-un dimer realizează legături de hidrogen cu grupările hidroxi ai unei unități dinucleare adiacente, formându-se structuri monodimensionale de tip lanț în *zig-zag*.

Utilizând drept *spacer* anionul acidului muconic se obține compusul **9** un tetranuclear simetric, în care doua unități binucleare  $[\text{Cu-bază Schiff tridentată}]_2$  sunt unite printr-o punte de acid muconic. La nivel supramolecular se observă apariția unor șiruri de legături aromatice. Aceste șiruri sunt conectate între ele prin punți de acid muconic, la fel ca și treptele unei scări, rezultând în final o topologie de *zid de cărămidă*. Pentru acest complex, datorită interacțiunilor de schimb stabilite între dimerii supramoleculari prin legături de tipul  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, dar și posibilității propagării interacției magnetice de-a lungul sistemului extins de duble legături s-a introdus termenul Weiss,  $\theta$ . În urma fitării datelor magnetice au rezultat următorii parametri:  $J = -2.07 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -0.81 \text{ K}$ ,  $g = 2.11$

(2) *anioni dicianometalat*,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Complexul  $\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}$  **10** se obține în urma reacției dintre compusul dinuclear  $([\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **2** și complexul metalic  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Structura cristalină a complexului **10** constă din dimeri supramoleculari, rezultați prin legături de hidrogen stabilite între complexii bimetalici  $\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}$ . Dimerii tetrametalici supramoleculari interacționează în continuare prin intermediul legăturilor de hidrogen stabilite între molecula de apă din poziția axială și un atomul de azot al grupării ciano necoordinată rezultând în final un lanț supramolecular dublu.

Unitatea centrală a sistemului heterometalic  ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}_2(\text{salaepypH})_2(\text{CN})[\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  **11** o reprezintă dimerul de Cu(II)---Cu(II) format prin puntea cianură, sistem foarte rar întâlnit, știindu-se faptul că anionul cianură liber și ionul de cupru(II) suferă o reacție de disproporționare rezultând cupru(I) și dicianogen. În continuare, acești dimeri sunt conectați

prin punți dicianoargentat rezultând în final o structură monodimensională de tip *lanț în zig-zag*.

Complecșii  ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{salaepy})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]\}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}$  **12**,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  **13**) se obțin plecând de la precursorul derivat de la amino-etilpiridină și dicianoargentat, respectiv cianură de potasiu. Structura complecșilor este monodimensională, de tip lanț bimetalic  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , respectiv  $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , format prin punți cianură.

Investigațiile criomagnetice ale speciilor **10** și **11** au relevat slabe cuplaje antiferomagnetice.

**(3) liganzi liniari divergenți (bis-piridil-etena).** Compusul  ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{bpe})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})]$  **14** a fost obținut urmărind strategia *nod și spacer*. Drept nod s-a folosit complexul cationic de tipul Cu-bază Schiff tridentată, iar ca *spacer* bis-piridil-etena (bpe), în raport de 1:1. Structura complexului este de tip polimer de coordinare, un lanț monodimensional în zig-zag, în care unitați mononucleare sunt conectate prin punți de bis-piridiletină. La nivel structural există două lanțuri asemănătoare dar independente din punct de vedere cristalografic, asociate cu ionii de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  și  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Aceste două lanțuri se propagă de-a lungul direcțiilor cristalografice  $[1\ 0\ -1]$ , respectiv  $[1\ -1\ 0]$ .

**(4) metalo-liganzi (anionul Reinecke, hexaciano-metalați; octaciano-molibdat).** Au fost obținute interesante combinații complexe homo- și polinucleare. Un prim sistem este complexul tetranuclear simetric  $\text{Cr}(\text{III})\text{-Cu}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})\text{-Cr}(\text{III})$   $[\{\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2\{\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2\}_2]$ . Ionii de crom(III) și cupru(II) sunt conectați prin punți sulfocianură. Cele două unitați  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  sunt dispuse în *trans* față de planul unității dinucleare cupru(II)-cupru(II). Susceptibilitatea magnetică a complexului **15** a fost studiată în domeniul de temperatură 300-3K, evidențindu-se un puternic cuplaj antiferomagnetic în interiorul dimerului  $\text{Cu}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})$ .

A fost sintetizată și caracterizată o familie de complecși heptanucleari  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ), derivatul  $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}]$  fiind primul de acest fel din literatură. Structura unității heptanucleare cuprinde o unitate centrală  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  înconjurată de șase ioni de cupru(II) conectați prin punți cianură. Analiza diagramei de împachetare a complecșilor, a relevat prezența unor *clusteri* de opt molecule de apă într-o organizare supramoleculară unică. În cazul nostru, opt molecule de apă formează un *cluster* cu structura asemănătoare biciclo[2,2,2]octanului. De altfel este interesant faptul că acest cluster reprezintă un fragment din structura gheții  $I_h$ , prezisă prin calcule teoretice acum câțiva ani.

Pentru fitarea datelor pentru compusul **17** s-a ținut cont de interacția dintre Cu(II) și Fe(III), dar și de interacțiile antiferomagnetice dintre ionii de cupru(II), care au fost fixate la valoarea obținută pentru derivatul de cobalt(III), și neglijând contribuția orbitală a fierului(III) spin-jos. În urma fitării au rezultat următoarele valori:  $J_{\text{CuFe}} = +0.87 \text{ cm}^{-1}$ ;  $g_{\text{av}} = 2.04$  ( $J_{\text{CuCu}}$  fixat la  $-0.3 \text{ cm}^{-1}$ ). După cum s-a prezentat mai sus caracterul feromagnetic al sistemului Fe(III)-Cu(II) este cel așteptat, și asemănător cu alți complecși  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Cu}^{\text{II}}$  cu structură discretă sau extinsă.

Au fost caracterizate noi sisteme  $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Mo}^{\text{IV}}$  cu proprietăți fotomagnetice, un complex pentanuclear  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salamapy})_2\{\text{Cu}(\text{salamapy})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și un complex decanuclear  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salaepy})\}_3\{\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  cât și complexul izostructural cu wolfram. Prin analogie cu alte sisteme fotomagnetice Cu-Mo, acest fotomagnetism reversibil poate fi interpretat ca un transfer de sarcină metal-metal între specia donoare  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  și unitatea  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})]^+$  ca acceptor, rezultând ionul paramagnetic  $\text{Mo}(\text{V})\text{-}(d^1, S = 1/2)$  și specia diamagnetică cupru(I)- $(d^{10}, S = 0)$ .

Natura tridentată a liganzilor utilizați a permis un mai bun control asupra proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe obținute: astfel de liganzi facilitează accesul liganzilor în punte în poziția bazală a polimerului de coordinare al cuprului(II) ( în majoritatea cazurilor, piramidă pătrată), fapt care conduce la o interacțiune puternică a ionilor metalici conectați prin liganzi în punte. Strategia utilizată s-a dovedit corectă: interacțiunile  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  și  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$  au fost găsite feromagnetice; de asemenea, liganzii utilizați favorizează manifestarea proprietăților fotomagnetice în cazul sistemelor  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{IV}}$ .

**Capitolul III** este consacrat unor complecși de zinc, obținuți prin utilizarea liganzilor Hsaldmen și Hsalaepy. S-a folosit ionul de zinc(II) datorită proprietăților de luminiscentă a sistemelor Zn-ligand. Un prim complex  $[\text{Zn}_3(\text{saldmen})_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}$  **22**, prezintă o structură de heterocuban, cu trei ioni de zinc(II) în vârfurile unui cub. Sistemul  $[\text{Zn}_2(\text{salaepy})_2](\text{NO}_3)_2$  **23** este un dinuclear care conține doi ioni de zinc(II) uniți printr-o punte fenoxo. Utilizând ca *spacer* anionul  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , s-a sintetizat combinația complexă  $[\text{Zn}(\text{salaepy})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **24**, un tetranuclear cu structură helicoidală. Acesta cristalizează în grup chiral. În acest sistem interacțiunile aurofile joacă un rol important în arhitectura supramoleculară a cristalului, inducând și proprietăți fluorescente diferite în raport cu complecșii care conțin numai ionii de zinc(II).

**Capitolul IV** descrie sinteza unui ligand ciano-bisfosfonat, care a fost obținut în scopul utilizării în ingineria cristalină și pentru obținerea de complecși luminescenți ai lantanidelor. Pentru început este prezentată sinteza ligandului cât și caracterizarea acestuia. Prezența celor doi liganzi, neutru și anionic a fost demonstrată și de spectrele  $^{31}\text{P}$  NMR. După cum era de așteptat, există o diferență majoră în spectrele respective, pentru ligandul neutru se observă o deplasare ( $\delta$ , ppm) de -2.8, iar pentru ligandul anionic o deplasare ( $\delta$ , ppm) de 30.1. Complexul  $[\text{Fe}(\text{bifCN})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  **25** centrosimetric, unitatea asimetrică conținând o moleculă de ligand și un ion de fier(III) cu un factor de ocupare de 0.333. Stereochimia ionului metalic este de octaedru distorsionat.

Este descrisă structura unui polimer de coordinare 2-D,  $^2_{\infty}\{[(\text{Fe}(\text{bifCN})_3)\text{Ag}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{ClO}_4\}$  **26**, care ilustrează potențialul acestui ligand în ingineria cristalină. La nivel supramolecular se observă apariția unei rețele bidimensionale, de tipul *fagure de miere*. Hexagoanele se închid prin intermediul unor legături de hidrogen stabilite între moleculele de apă și atomii de azot ai grupărilor ciano necoordinate.

Au fost obținuți 11 complecși ai lantanidelor cu acest ligand, care aparțin la trei tipuri structurale:  $[(\text{Ln}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O})_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ );  $[(\text{Ln}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O}))]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ );  $[(\text{Eu}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O}))_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Complecșii europiului și terbiului sunt luminescenți.

În **Capitolul V** este descrisă chimia coordinativă a unui nou ligand, 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină. S-a prezentat un studiu sistematic asupra acestei familii de liganzi nexplorate, începând cu caracterizarea prin difracție de raze X pe monocristal a ligandului **L** = 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină **38**, împreună cu sinteza de complecși homometalici care conțin ionii metalici Cu(II), Mn(II) și Co(II). Un alt studiu a fost realizat asupra speciei reduse a ligandului **L**, efectuându-se măsuratori de rezonanță electronică de spin și calcule teoretice, în vederea stabilității cât și a delocalizării de electroni a acestuia

Pentru a testa capacitatea de coordinare a ligandului 2,4,6-tris(dimetoxi-fosfonat)-1,3,5-triazină (**L**), s-au utilizat sisteme metal-hexafluoroacetilacetat. După cum se cunoaște grupările  $\text{hfac}^-$  au puternic caracter atrăgător de electroni, facilitând astfel coordonarea liganzilor auxiliari la centrul metalic. Modalitatea de sinteză este simplă, prin reacția directă dintre ligand și fragmentele  $[\text{M}(\text{hfac})_2]$ , singura observației fiind caracterul hidrofob al solventului, monocristale fiind obținute numai într-un amestec 1:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexan}$ .

Structura cristalină a complexului **39** constă dintr-o unitate trinucleară, în care trei fragmente  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$  sunt conectate prin intermediul ligandului tris(fosfonat)-triazină.

Compușii  $\mathbf{40} \text{ } ^1_{\infty}\{\mathbf{L}_2[\text{Co}(\text{hfac})_2]_3\}$ , și  $\mathbf{41} \text{ } ^1_{\infty}\{\mathbf{L}_2[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_3\}$  sunt izostructurali, și prezintă o structură monodimensională.

Investigațiile efectuate în cadrul acestei teze de doctorat s-au concretizat într-un număr de 41 compuși noi, caracterizați spectroscopic și structural, și în unele cazuri magnetic. Rezultatele obținute reflectă versatilitatea unităților cationice  $[\text{Cu}(\text{baza Schiff tridentată})]^+$ , cât și importanța noilor liganzi fosfonați în ingineria cristalină.

## Detalii privind sinteza și caracterizarea spectrală în domeniul IR ale compuşilor

### [Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)] **1**

Peste o soluție apoasă conținând 2 mmoli Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> se adaugă, cu agitare, o soluție (10 ml) de salicilaldehidă 2 mmoli în metanol. Peste soluția verde rezultată se adaugă o soluție metanolică de 2 aminometilpiridină (2 mmoli). Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a filtratului se obțin cristale albastre strălucitoare. Acestea sunt separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului **1** este prezentat în Figura A.I.1.

### [Cu<sub>2</sub>(saldmen)<sub>2</sub>(μ-H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O **2**

Peste o soluție apoasă conținând 2 mmoli Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> se adaugă, cu agitare, o soluție (10 ml) de salicilaldehidă 2 mmoli în metanol. Peste soluția verde rezultată se adaugă o soluție metanolică de N,N-dimetiletilediamină (2 mmoli). Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a filtratului se obțin cristale albastru-verzui strălucitoare. Acestea sunt separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului **2** este prezentat în Figura A.I.2.

### [Cu<sub>2</sub>(salaepyp)<sub>2</sub>(μ-OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O **3**

Peste o soluție apoasă conținând 2 mmoli Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> se adaugă, cu agitare, o soluție (10 ml) de salicilaldehidă 2 mmoli în etanol. Peste soluția verde rezultată se adaugă o soluție etanolică de 2-aminometilpiperazină (2 mmoli). Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a filtratului se obțin cristale verzi strălucitoare. Acestea sunt separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.

Figura A.I.3 ilustrează spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **3**.

### [Cu<sub>2</sub>(salampy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>trim)<sub>2</sub>] **4**

Complexul **4** (H<sub>2</sub>trim<sup>-</sup> = monoanionul acidului trimesic) se obține în urma reacției dintre compusul mononuclear **1** și acidul trimesic. Monocristale albastre au rezultat numai folosind LiOH ca agent de deprotonare, în raport de 1:1, folosind un amestec apă:metanol 1:1.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului **4** este prezentat în Figura A.I.4.

### <sup>1</sup><sub>∞</sub>[Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>(Htrim)] **5**

Peste o soluție metanolică (10 ml) conținând 0.5 mmoli [Cu<sub>2</sub>(salepy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>1</sup> au fost adăugați, cu agitare, 0.5 mmoli de acid trimesic, deprotonați cu 1mmol de LiOH dizolvați în 15 ml amestec apă:metanol 1:1. Soluția verde rezultată a fost agitată timp de 3

<sup>1</sup> Y. Ye-Gao, C. Chung-Kai, W. Wing-Tak, *Chem. J. of Chinese Universities*, **1998**, *19*, 1546.



ore. Evaporarea lentă, la temperatura camerei, a acestei soluții produce cristale verzi din compusul **5**.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **5** este ilustrat în Figura A.I.5.

### **[Cu<sub>2</sub>(salampy)<sub>2</sub>(Hhiza)] 6**

Peste o soluție metanolică (10 ml) conținând 2.5 mmoli de compus **1** au fost adăugați, cu agitare, 2 mmoli de acid hidroxi-izoftalic, deprotonat cu 1mmol de trietil-amină dizolvați în 15 ml amestec acetonitril:metanol 1:1. Soluția verde-albastră rezultată a fost agitată timp de 2 ore. Evaporarea lentă, la temperatura camerei, a acestei soluții produce cristale albastre din compusul **6**.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **6** este ilustrat în Figura A.I.6.

### **[Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>(tfa)] 7**

Peste o soluție 20 ml amestec etanol/apă (1:1, v/v) conținând 3 mmoli [Cu<sub>2</sub>(salepy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> au fost adăugați, cu agitare, 0.5 mmoli de acid tereftalic, deprotonați cu 1mmol de LiOH dizolvați în 15 ml amestec apă:metanol 1:1. Evaporarea lentă, la temperatura camerei, a acestei soluții produce cristale verzi din compusul **7**.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **7** este ilustrat în Figura A.I.7.

### **[Cu(saldmen)(Hfum)] 8**

Prin reacția dintre 0,5 mmoli de complex **2** dizolvat în 20 ml amestec etanol/apă (1:1, v/v) și 1 mmol de acid fumaric solubilizat în 20 ml amestec echivolumic etanol/apă se obține o soluție, de culoare verde-albăstruie, care se agită timp de 1,5 ore, după care se filtrează. Filtratul este lăsat să se evapore lent, la temperatura camerei, obținându-se, după câteva zile, două tipuri de cristale, unele verzi și unele albastre **8**.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **8** este ilustrat în Figura A.I.8.

### **[Cu<sub>4</sub>(salepy)<sub>4</sub>(muc)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 9**

Peste o soluție 20 ml amestec etanol/apă (1:1, v/v) conținând 3 mmoli [Cu<sub>2</sub>(salepy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> au fost adăugați, cu agitare, 3 mmoli de acid muconic, deprotonați cu 2 mmoli de LiOH dizolvați în 15 ml amestec apă:metanol 1:1. Evaporarea lentă, la temperatura camerei, a acestei soluții produce cristale verzi din compusul **9**.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **9** este ilustrat în Figura A.I.9

### **{Cu(saldmen)(H<sub>2</sub>O)[Ag(CN)<sub>2</sub>]} 10**

Peste o soluție (20 ml) conținând 1.5 mmoli de complex **2** dizolvat într-un amestec acetonitril/apă (1:1, v/v) se adaugă, fără agitare, o soluție (10 ml) conținând 40 mg de dicianoargentat de potasiu (1 mmol) solubilizat în același amestec echivolumic acetonitril/apă. Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a soluției verzi rezultate în urma reacției, se obțin, după aproximativ o săptămână, cristale verzi-albăstrui.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **10** este prezentat în Figura A.I.10.

${}^1_{\infty}\{\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{CN})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  **11**

Peste o soluție (20 ml) conținând 1.5 mmoli de complex **3** dizolvat într-un amestec acetonitril/apă (1:1, v/v) se adaugă, fără agitare, o soluție (10 ml) conținând 40 mg de dicianoargentat de potasiu (1 mmol) solubilizat în același amestec echivolumic acetonitril/apă. Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a soluției verzi rezultate în urma reacției, se obțin, după aproximativ o săptămână, cristale verzi hexagonale.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **11** este prezentat în Figura A.I.11.

 ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{salaepy})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]\}$  **12,13**

Complecșii  ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{salaepy})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]\}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$ ) se obțin plecând de la precursorul derivat de la amino-etilpiridină și dicianoargentat, respectiv cianură de potasiu. Un factor important al sintezei este solventul utilizat, monocristale obținându-se într-un amestec apă:acetonitril = 1:1. În cazul compusului **12**, se observă reducerea unei părți din cupru(II) la cupru(I).

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **12** este prezentat în Figura A.I.12, iar a compusului **13** în Figura A.I.13.

 ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{bpe})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})]$  **14**

Peste o soluție 20 ml amestec etanol/apă (1:1, v/v) conținând 3 mmoli  $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  au fost adăugați, cu agitare, 3 mmoli de bis-piridiletică, dizolvați în 15 ml amestec apă:metanol 1:1. Evaporarea lentă, la temperatura camerei, a acestei soluții produce cristale verzi din compusul **14**.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **14** este ilustrat în Figura A.I.14

 $\{\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2\}$  **15**

Peste o soluție 20 ml amestec metanol/apă (1:1, v/v) conținând 2 mmoli  $[\text{Cu}_2(\text{salaepy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  au fost adăugați, cu agitare, 2 mmoli de  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ , dizolvați în 15 ml amestec apă:metanol 1:1. Evaporarea lentă, la temperatura camerei, a acestei soluții produce cristale verzi din compusul **15**.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **15** este ilustrat în Figura A.I.15

 $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})]_6\{[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}(\text{ClO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}$ , **16**;  $\text{Fe}^{\text{III}}$  **17**,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  **18**)

În urma reacției dintre precursorul **2** și  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  în raport de 3 la 1 se obține complexul  $[\{[\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})]_6\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}(\text{ClO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  **17**. În timpul reacției o parte din Fe(II) se oxidează la Fe(III). Complecșii izostructurali **16** și **18** s-au obținut în mod similar înlocuind  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  cu  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  și  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ .

Spectrele de absorbție în domeniul IR ale complecșilor sunt ilustrate în Figurile A.I.16-18.

**[Mo(CN)<sub>8</sub>{Cu(salampy)}<sub>2</sub>{Cu(salampy)(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O 19**

Peste o soluție (20 ml) conținând 28 mg de complex mononuclear **1** (0,048 mmoli) dizolvat într-un amestec echivolumic acetonitril/apă se adaugă, fără agitare, o soluție (20 ml) obținută prin dizolvarea a 6 mg de K<sub>4</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>2</sup> (0,012 mmoli) în amestecul acetonitril/H<sub>2</sub>O(1:1, v/v). Prin evaporația lentă, la temperatura camerei, a amestecului rezultat în urma reacției se obțin cristale brun-verzui.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **19** este ilustrat în Figura A.I.19.

**[M(CN)<sub>8</sub>{Cu(salaepy)}<sub>3</sub>{Cu(salaepy)(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>]·10H<sub>2</sub>O (M = Mo<sup>IV</sup>, **20**; W<sup>IV</sup> **21**)**

Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a soluției rezultate prin reacția dintre 0,05 mmoli [Cu<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> complex dizolvat în 20 ml amestec echivolumic acetonitril/apă și 6 mg de K<sub>4</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>] (0,013 mmoli) solubilizat în 20 ml amestec acetonitril/apă (1:1, v/v) se obțin, după câteva zile, cristale brune aparținând complexului **20** și **21**.

Spectrele de absorbție în domeniul IR ale complecșilor sunt ilustrate în Figurile A.I.20-21.

**[Zn<sub>3</sub>(saldmen)<sub>3</sub>(OH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.25 H<sub>2</sub>O 22**

Peste o soluție apoasă conținând 2 mmoli Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> se adaugă, cu agitare, o soluție (10 ml) de salicilaldehidă 2 mmoli în metanol. Peste soluția galbenă rezultată se adaugă o soluție metanolică de N,N-dimetiletildiamină (2 mmoli). Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a filtratului se obțin cristale galbene strălucitoare. Acestea sunt separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.

**[Zn<sub>2</sub>(salaepy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 23**

Peste o soluție apoasă conținând 2 mmoli Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se adaugă, cu agitare, o soluție (10 ml) de salicilaldehidă 2 mmoli în metanol. Peste soluția galbenă rezultată se adaugă o soluție metanolică de 2 aminoetilpiridină (2 mmoli). Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a filtratului se obțin cristale galbene strălucitoare. Acestea sunt separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului **23** este prezentat în Figura A.I.22.

**{Zn(salaepy)[Au(CN)<sub>2</sub>]}<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O 24**

Soluția galbenă rezultată prin amestecarea soluțiilor conținând 20 mg de compus **23** (0,05 mmoli) dizolvat în 20 ml amestec echivolumic acetonitril/apă și, respectiv, 14 mg de dicianoaurat de potasiu (0,05 mmoli) solubilizat în 10 ml amestec CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (1:1, v/v) este lăsată neperturbată. După aproximativ o săptămână, prin evaporarea lentă a soluției se obțin cristale galbene.

<sup>2</sup> J. G. Leipoldt, L. C. D. Bok, P. J. Cilliers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, *409*, 343

**HbifCN**

Ligandul **HbifCN** (1-cianometilen-bis(5,5-dimetil-2-oxo-1,3,2-dioxafosforinan) s-a obținut după strategia Iorga și colaboratorii<sup>3</sup>, printr-o reacție carba-anionică între clorofosfonat, acetonitril și în prezența a trei moli de LDA. Ligandul anionic **bifCN<sup>-</sup>** se obține printr-o reacție de deprotonare utilizând un agent puternic, respectiv BuLi.

Spectrul de absorbție în domeniul IR ale liganzilor sunt ilustrate în Figura A.I.23 și Figura A.I.24.

**[Fe(bifCN)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O 25**

Peste o soluție apoasă conținând 3 mmoli Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se adaugă, cu agitare, o soluție (10 ml) de cianobisfosfonat de litiu în etanol (6mmoli). Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a filtratului se obțin cristale galbene cubice strălucitoare. Acestea sunt separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului **25** este prezentat în Figura A.I.25.

**<sup>2</sup><sub>∞</sub>{[(Fe(bifCN)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ag<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·3ClO<sub>4</sub>} 26**

Prin reacția dintre o soluție etanolică a metalo-ligandului [Fe(bifCN)<sub>3</sub>], (20ml) și o soluție apoasă de AgClO<sub>4</sub> în raport 1:1 molar s-a obținut complexul heterometalic Fe(III)-Ag(I) **26**.

Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului **26** este prezentat în Figura A.I.26.

**[(Ln(bifCN)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (Ln = La 28, Pr 29, Nd 30)**

Peste o soluție apoasă conținând 3 mmoli Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se adaugă, cu agitare, o soluție (10 ml) de cianobisfosfonat de litiu în etanol (6 mmoli). Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a filtratului se obțin cristale instabile. În urma recristalizării din apă se obțin cristale stabile ale complexelor cu lantanide.

Spectrul de absorbție în domeniul IR ale liganzilor sunt ilustrate în Figura A.I.27, Figura A.I.28 și Figura A.I.29.

**[(Ln(bifCN)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·8H<sub>2</sub>O (Ln = Sm 31, Gd 32, Tb 33, Dy 34, Ho 35, Er 36)**

Peste o soluție apoasă conținând 3 mmoli Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se adaugă, cu agitare, o soluție (10 ml) de cianobisfosfonat de litiu în etanol (6 mmoli). Prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a filtratului se obțin cristale instabile. În urma recristalizării din apă se obțin cristale stabile ale complexelor cu lantanide.

Spectrul de absorbție în domeniul IR ale liganzilor sunt ilustrate în Figura A.I.30-36.

<sup>3</sup>B. Iorga, L. Ricard, P. Savignac *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 3311

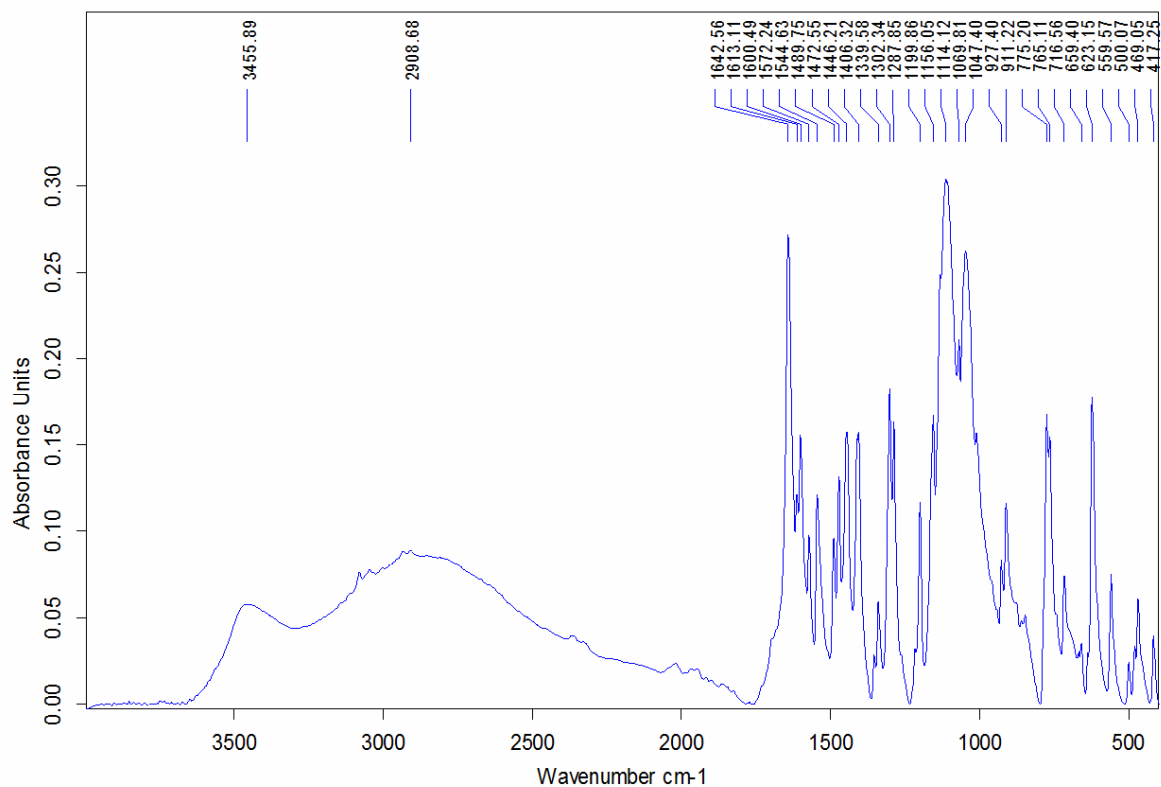


Figura A.I.1. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 1

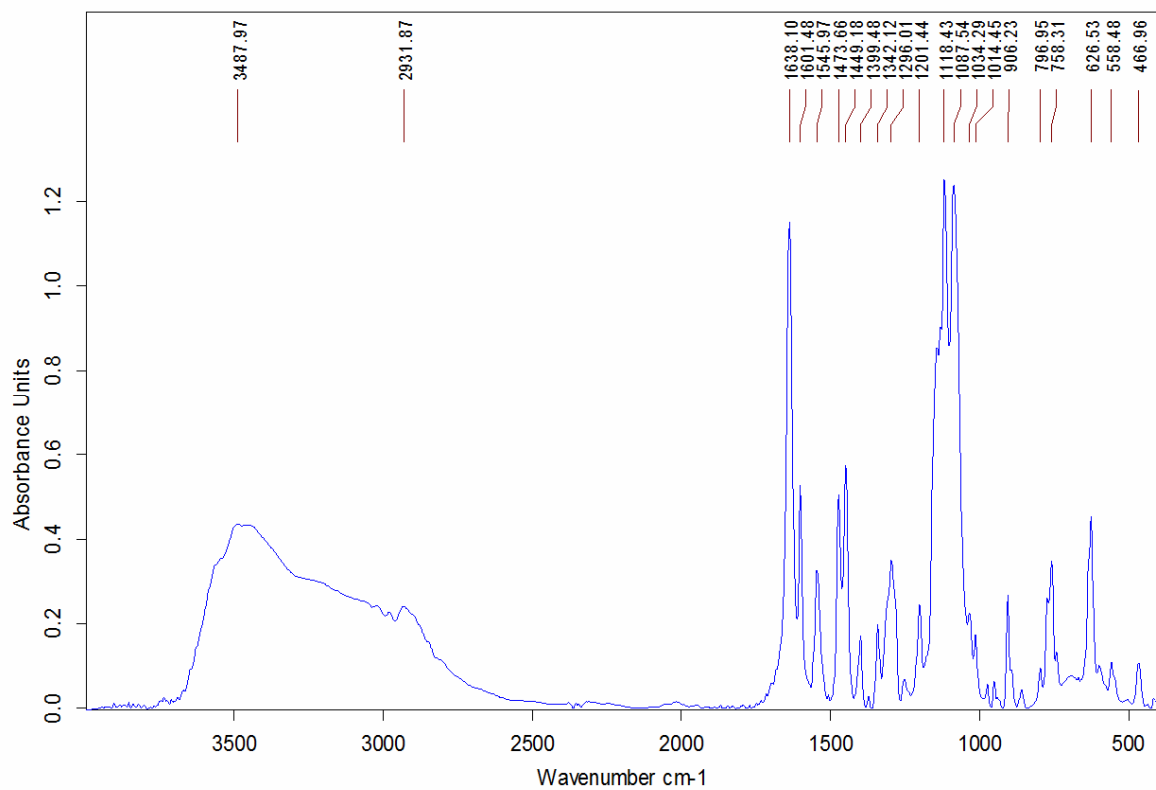


Figura A.I.2. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 2

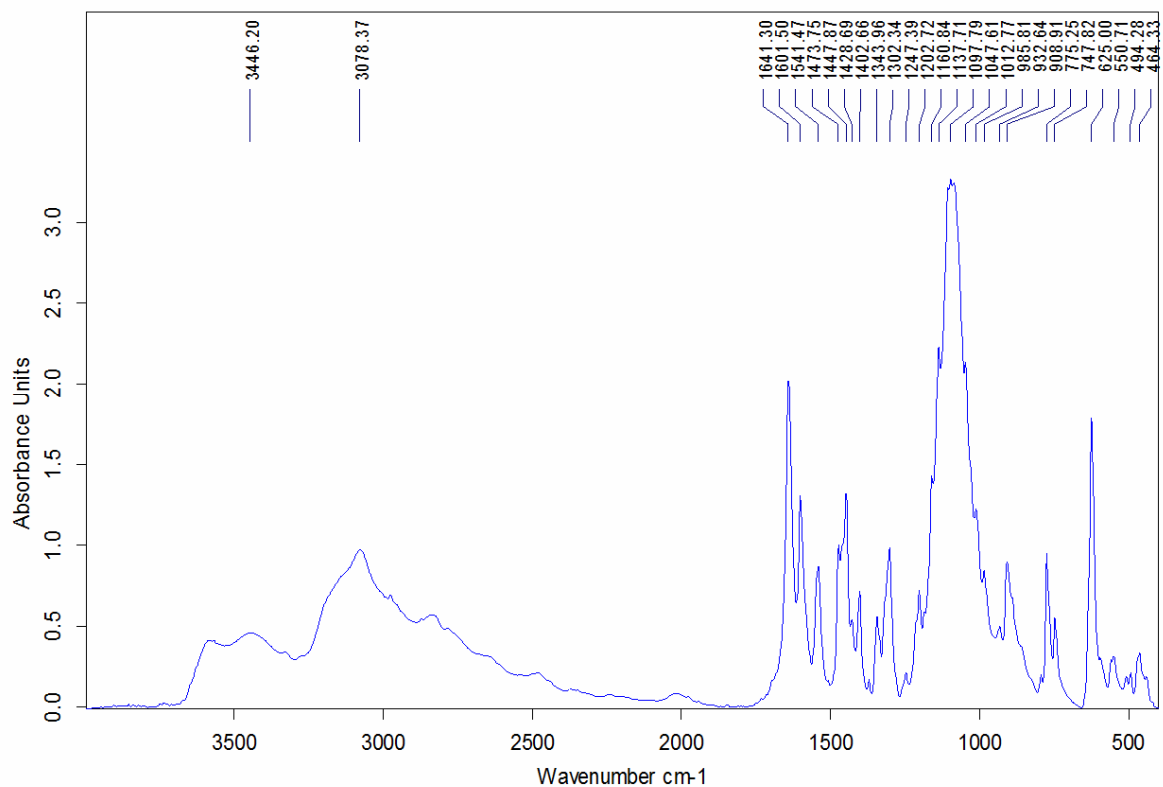


Figura A.I.3. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 3

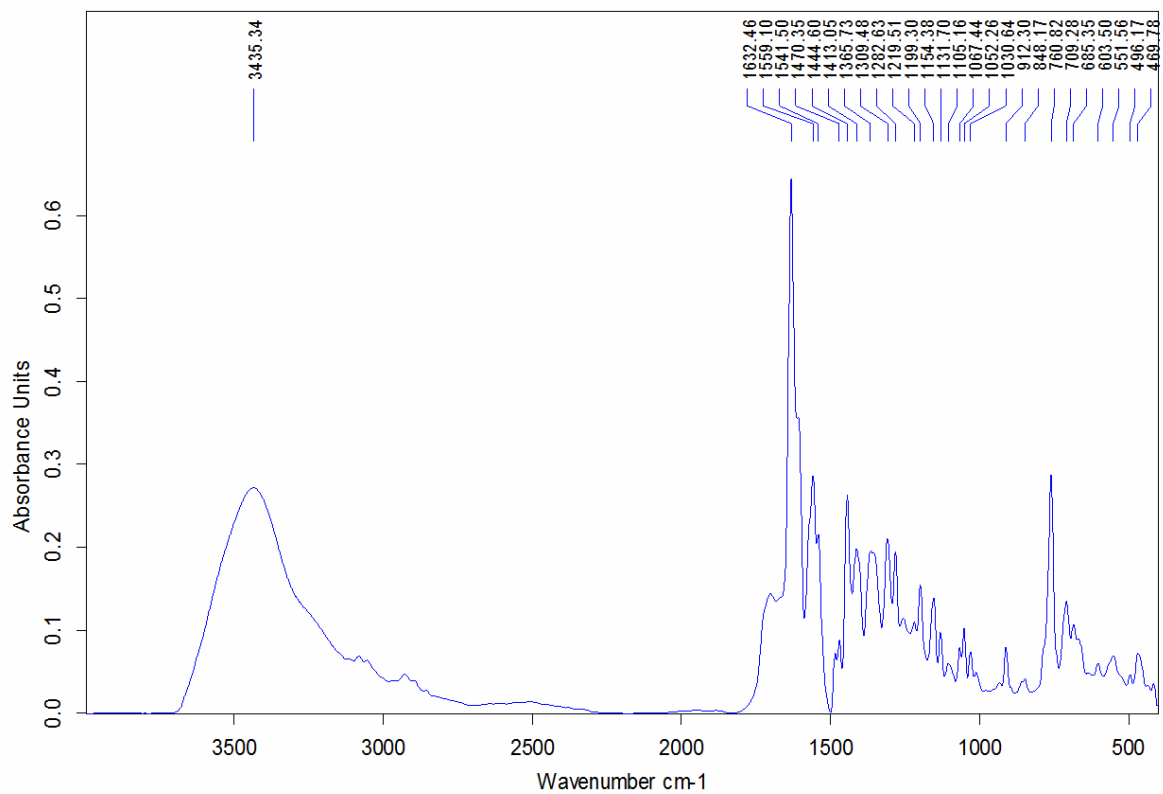


Figura A.I.4. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 4

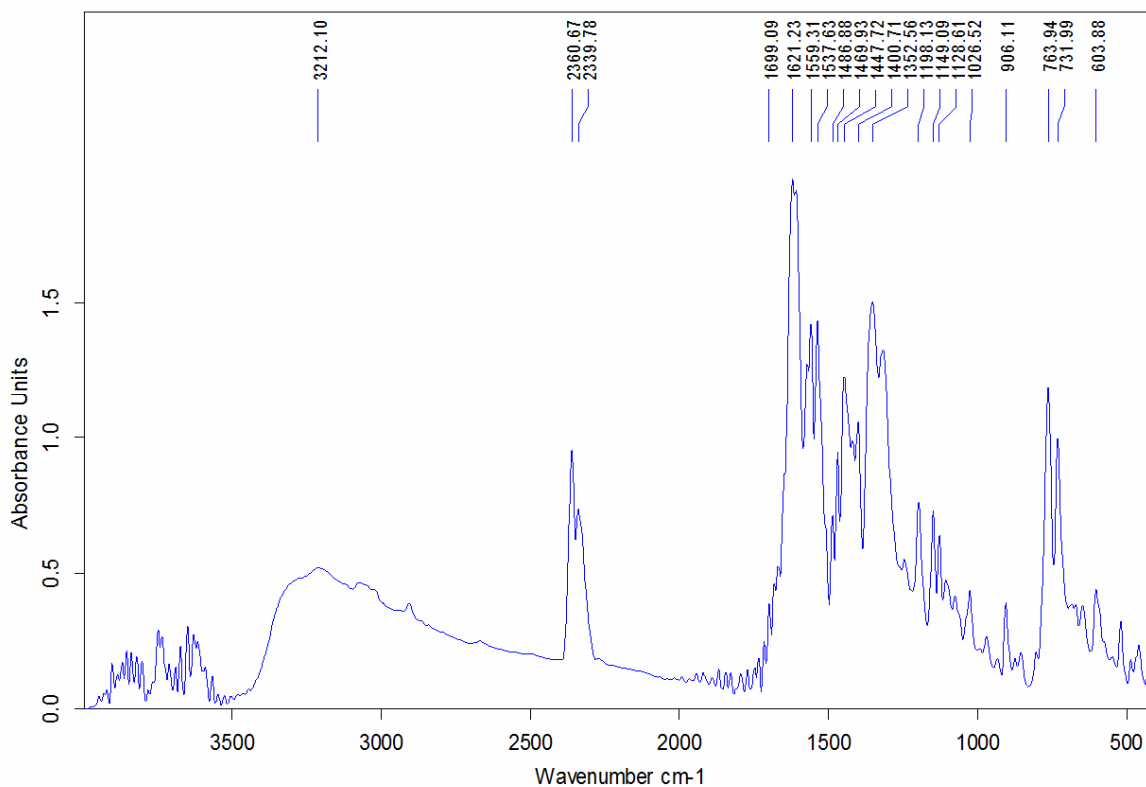


Figura A.I.5. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 5

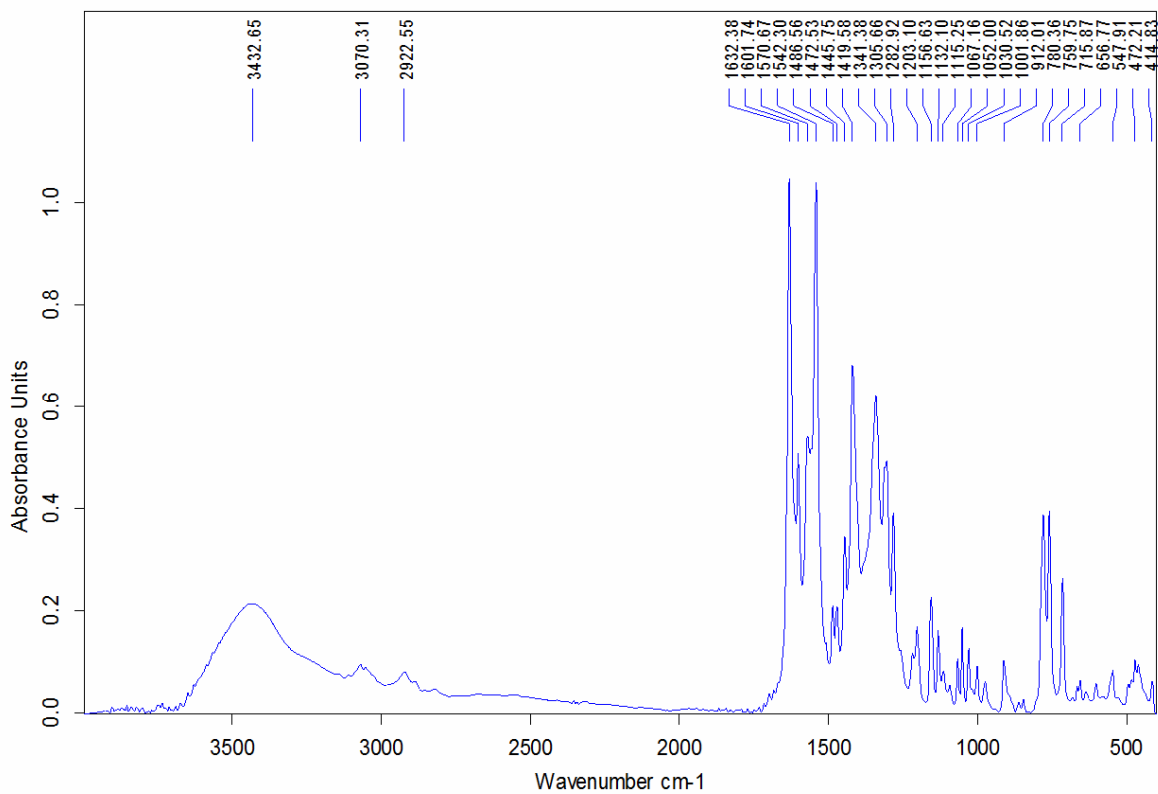


Figura A.I.6. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 6

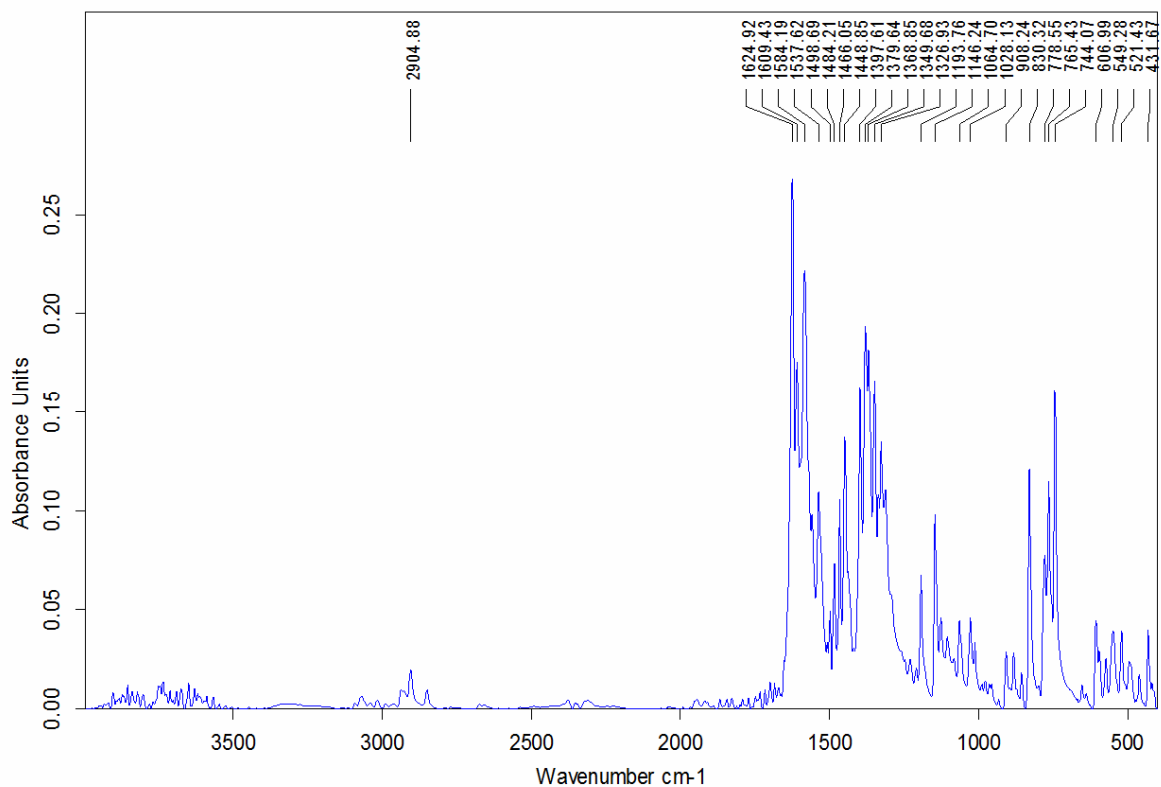


Figura A.I.7. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 7

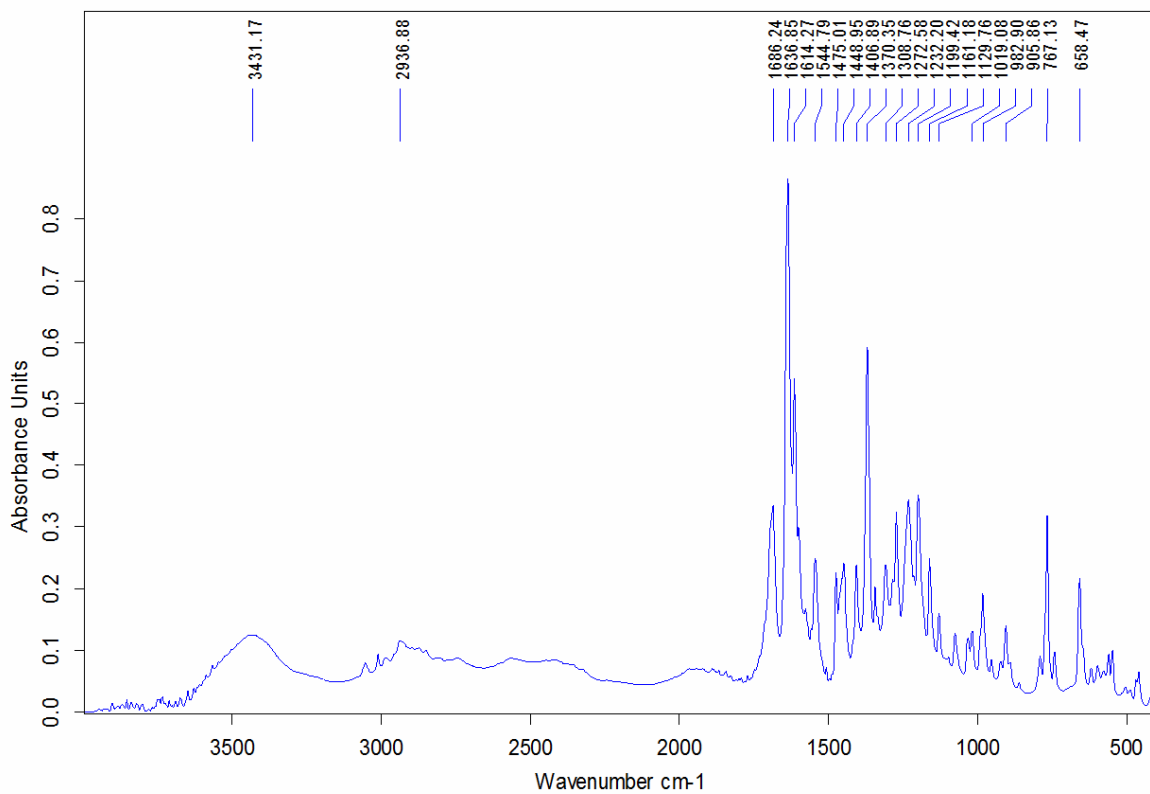


Figura A.I.8. Spectrul de absorbție în domeniul IR al sistemului complex 8



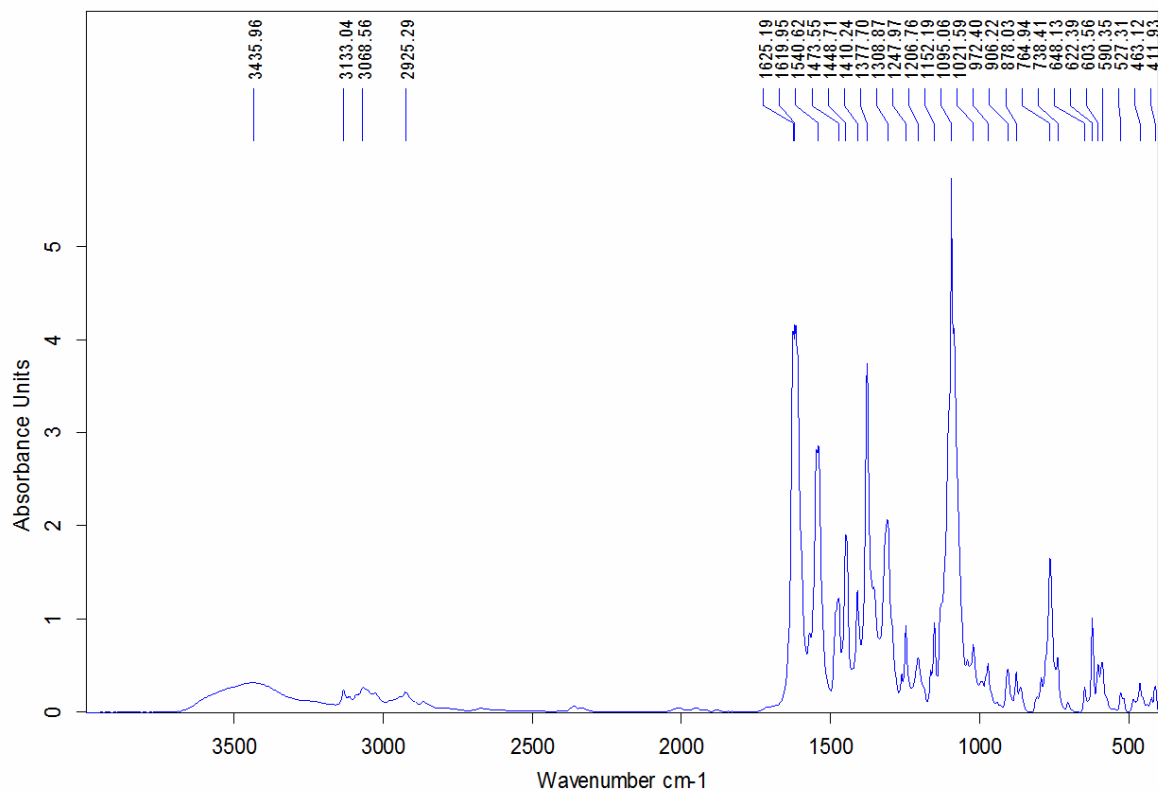


Figura A.I.9. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 9

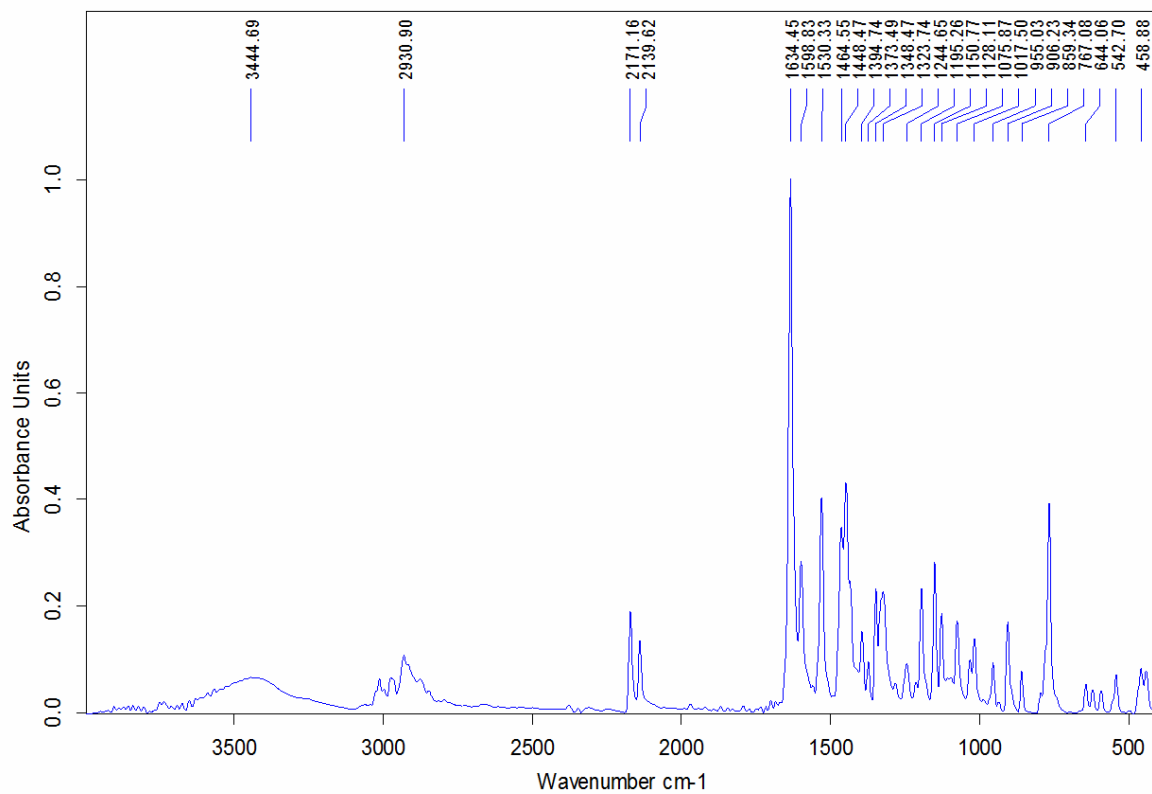


Figura A.I.10. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 10

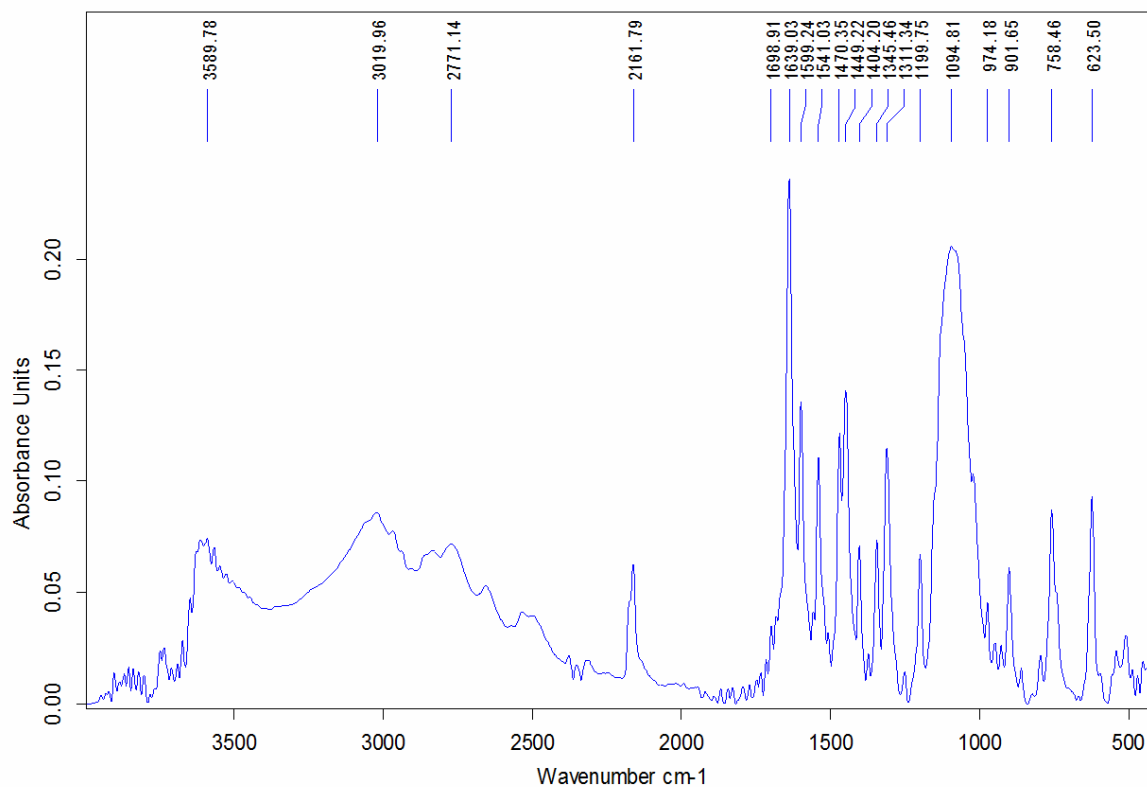


Figura A.I.11. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 11

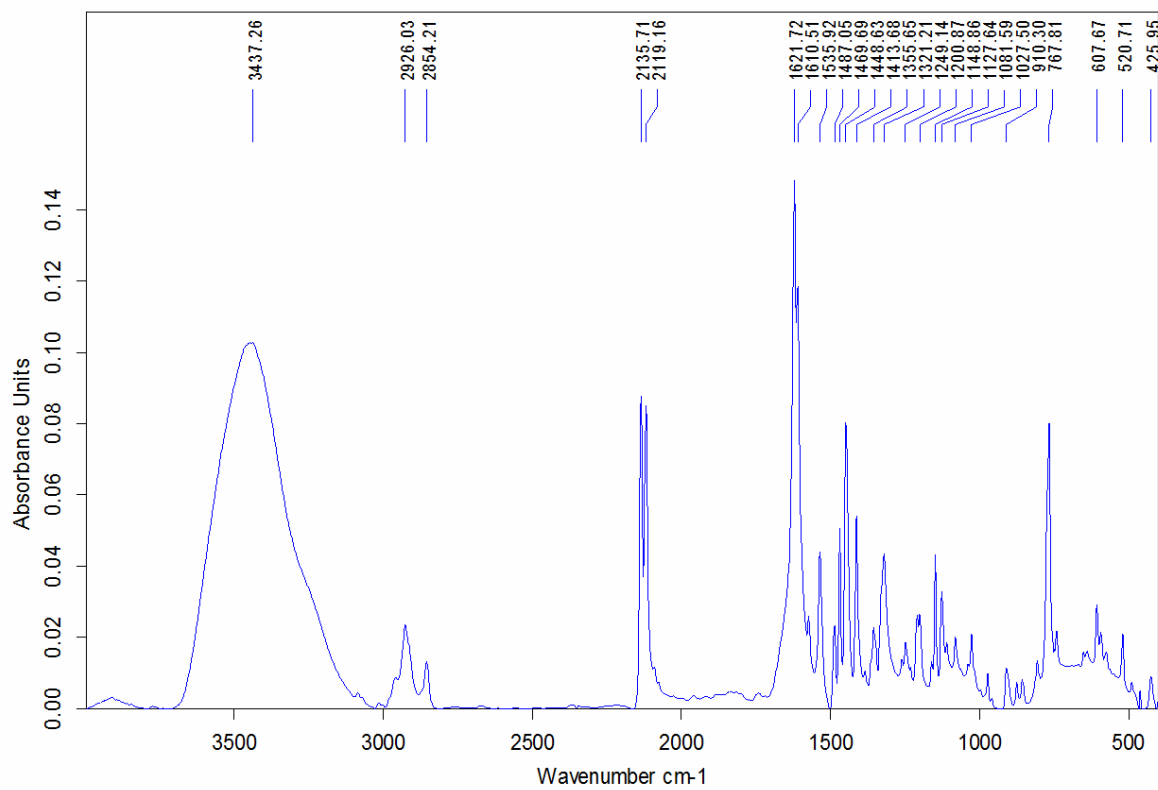


Figura A.I.12. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 12

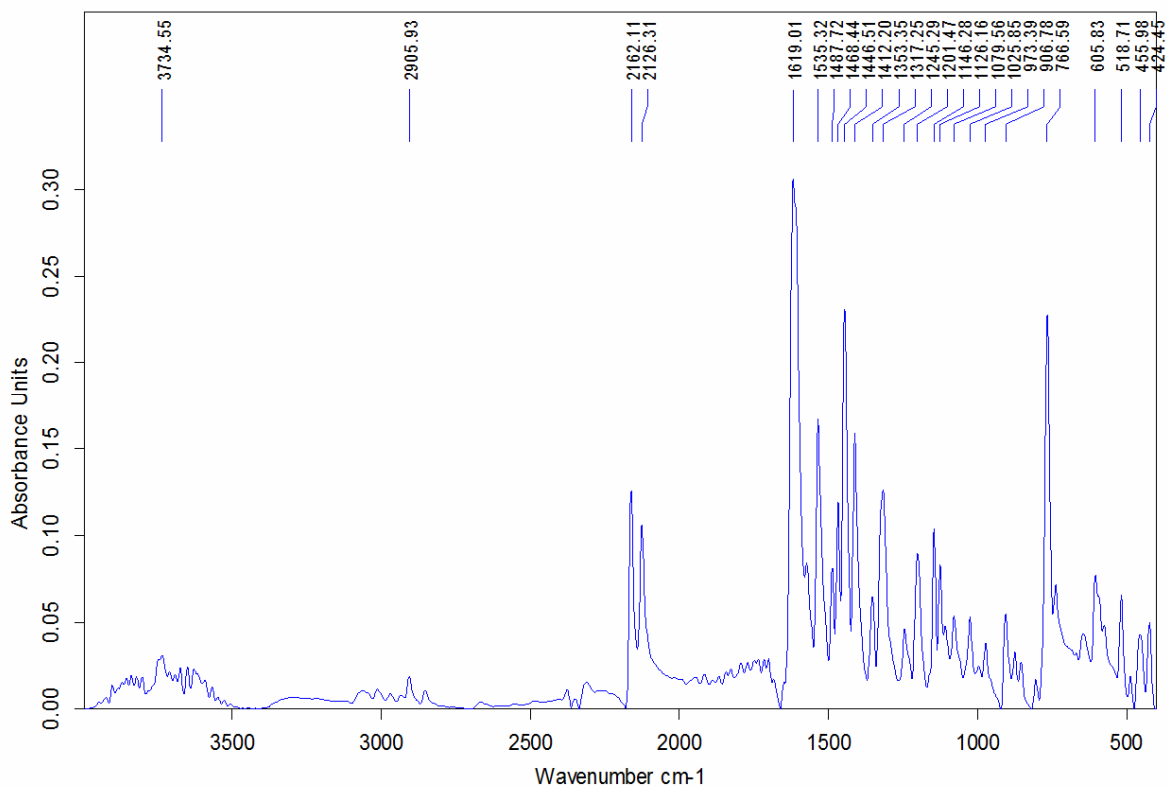


Figura A.I.13. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 13

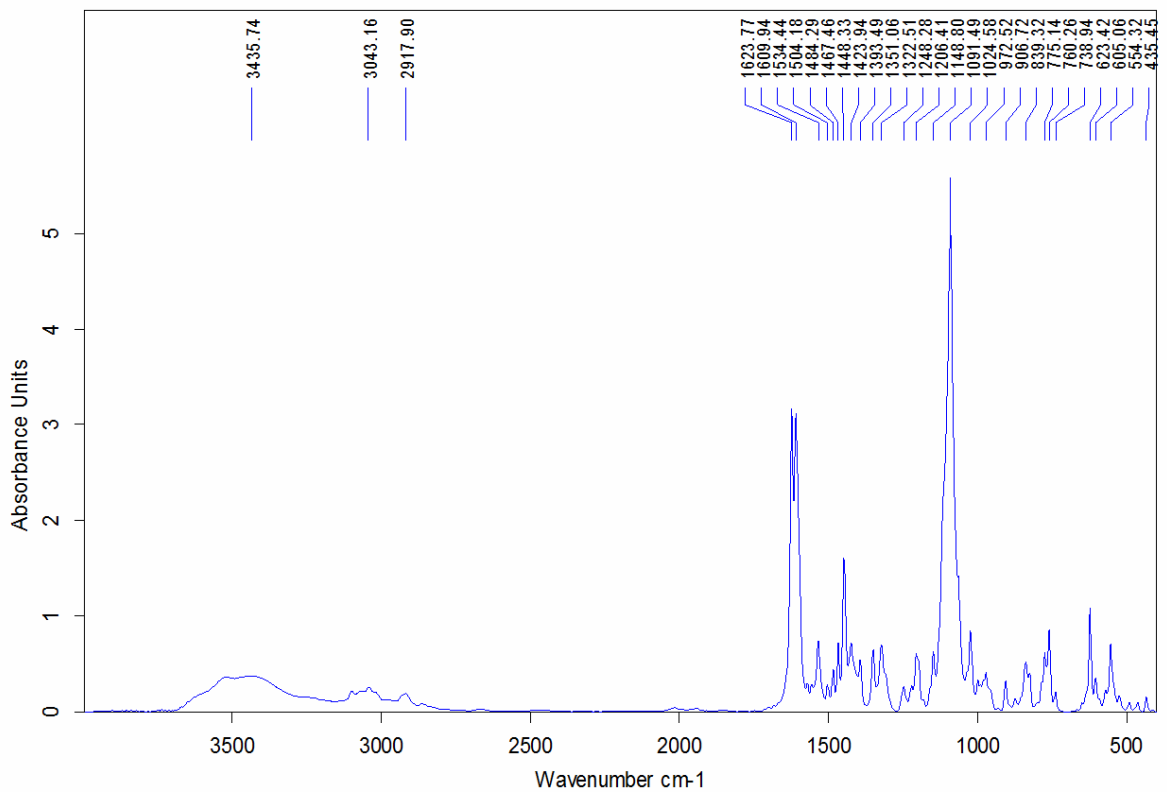


Figura A.I.14. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 14

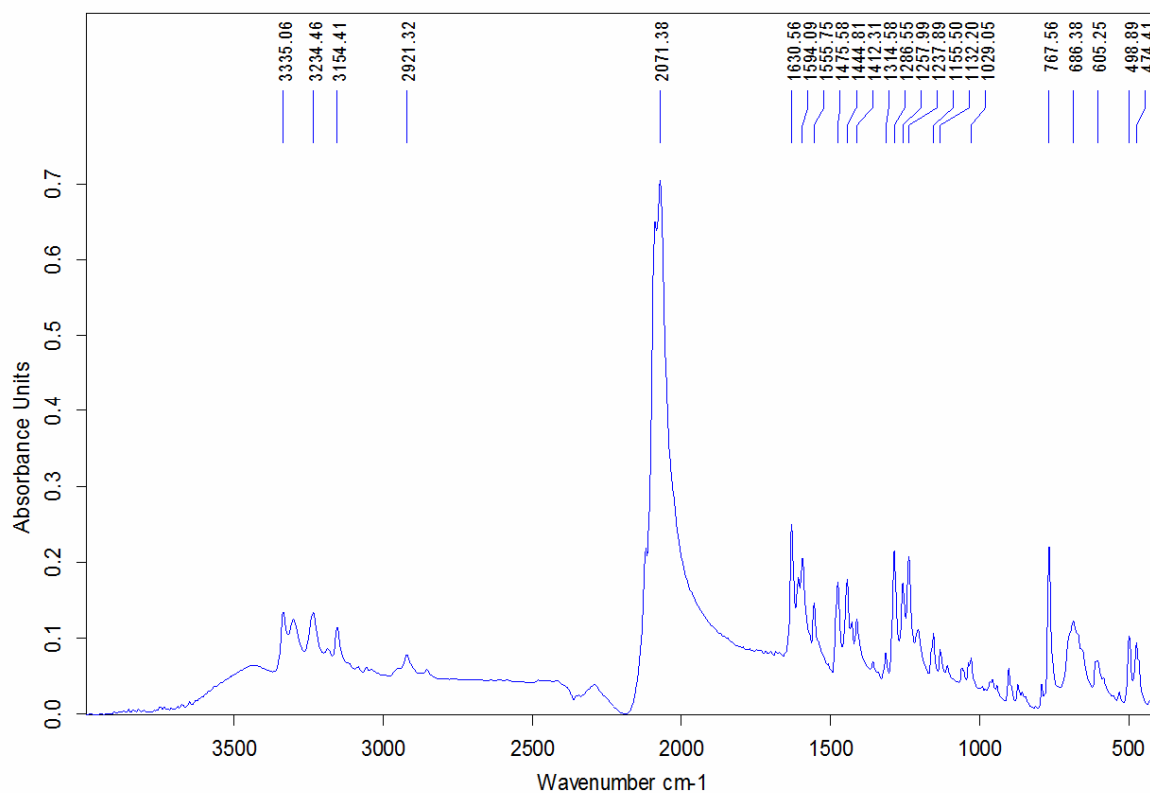


Figura A.I.15. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 15

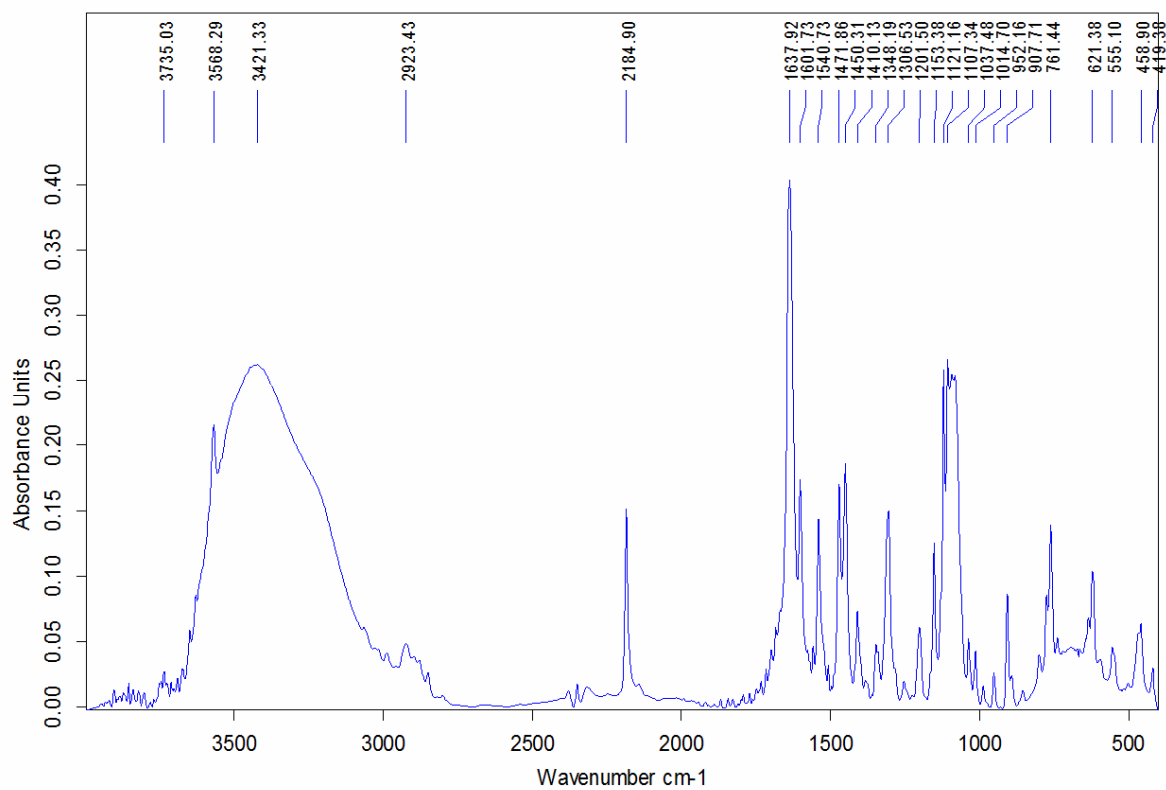


Figura A.I.16. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 16

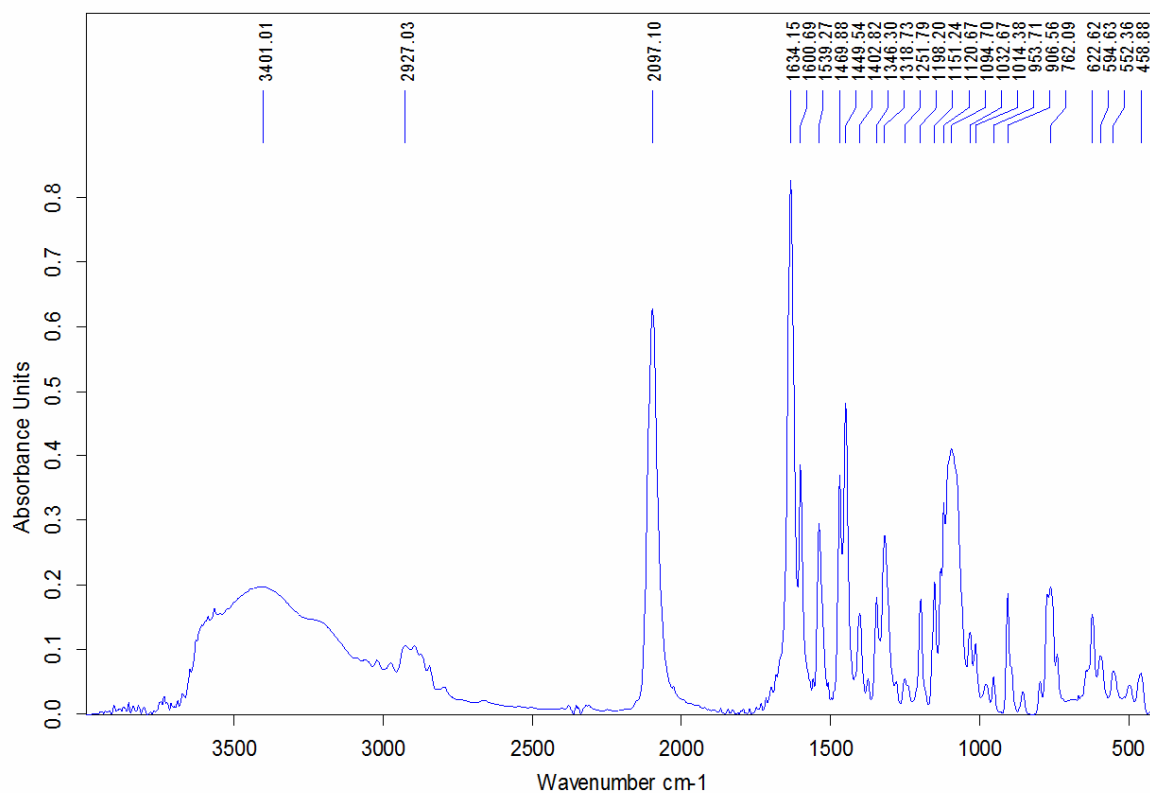


Figura A.I.17. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 17

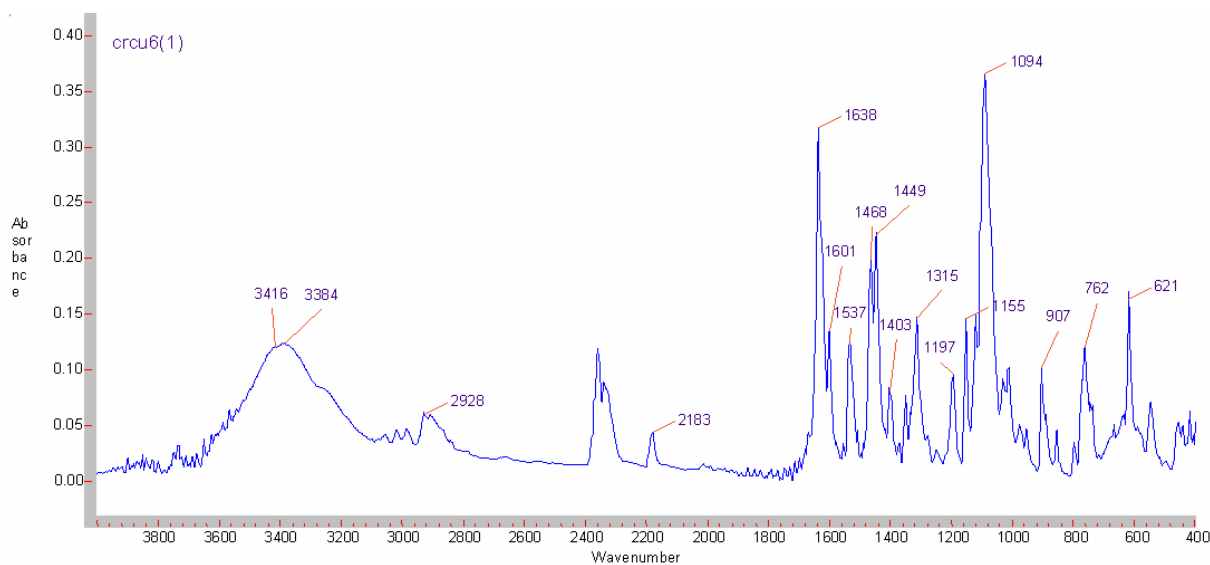


Figura A.I.18. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 18

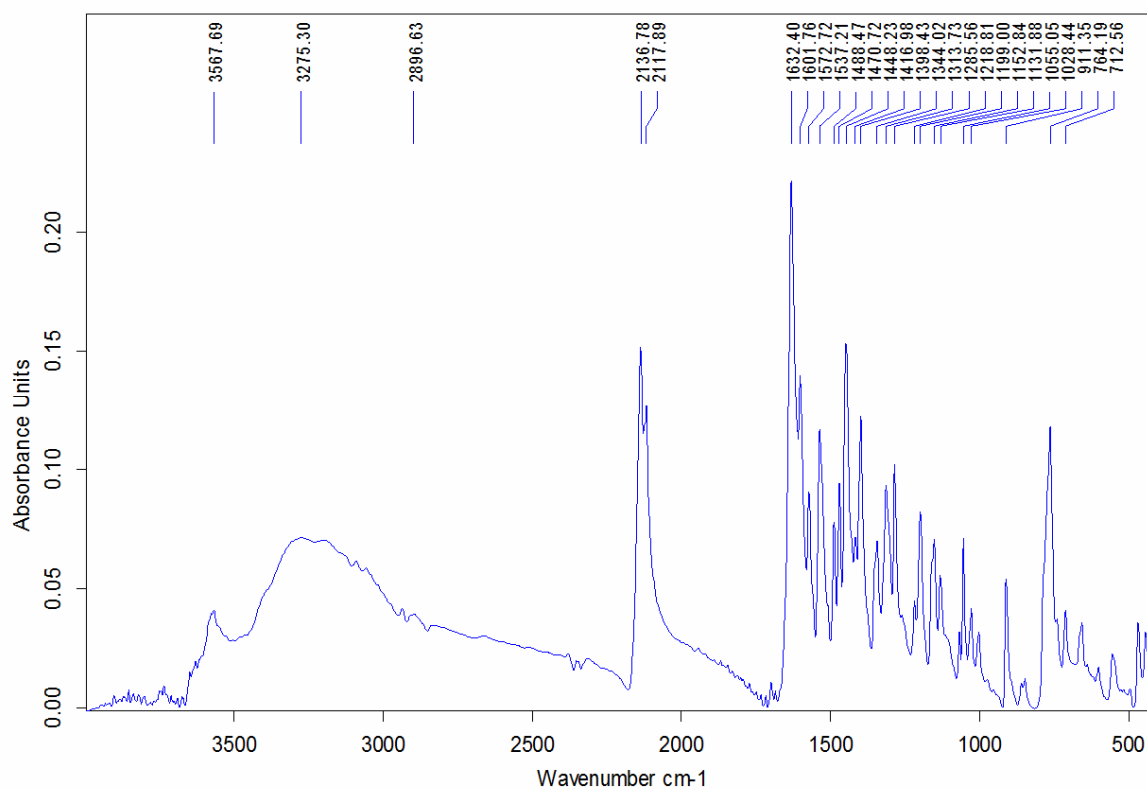


Figura A.I.19. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 19

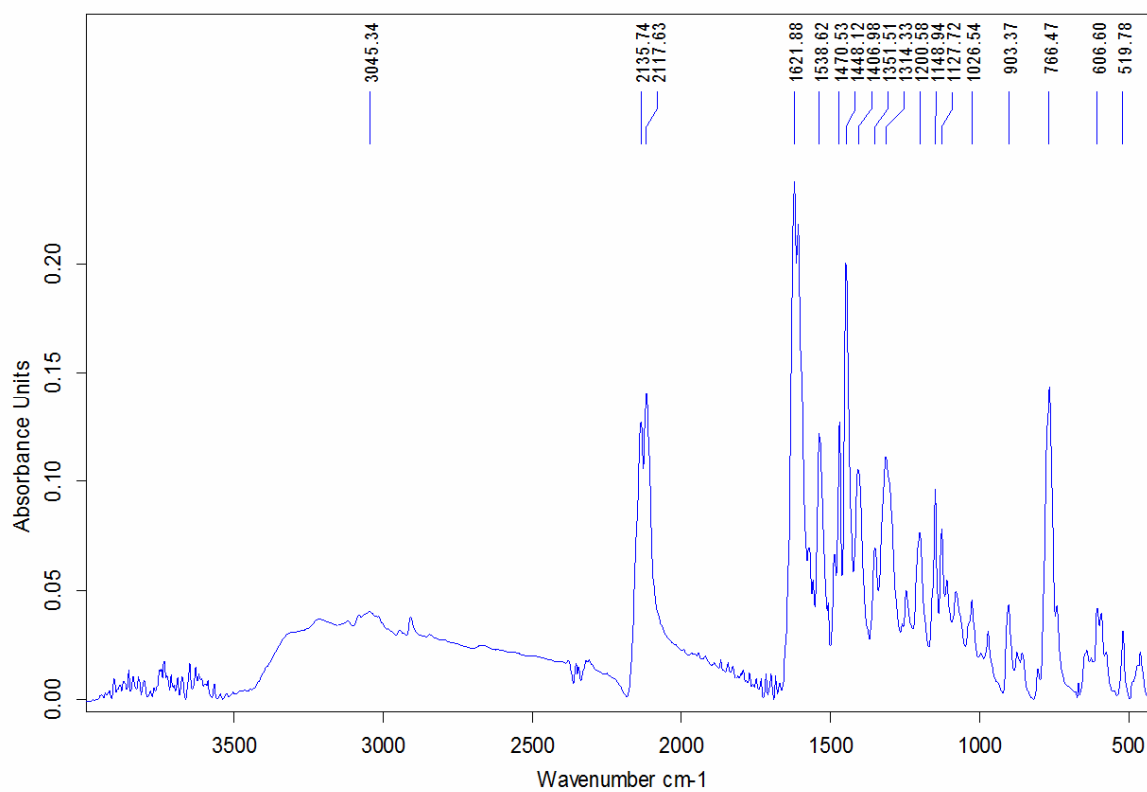


Figura A.I.20. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 20

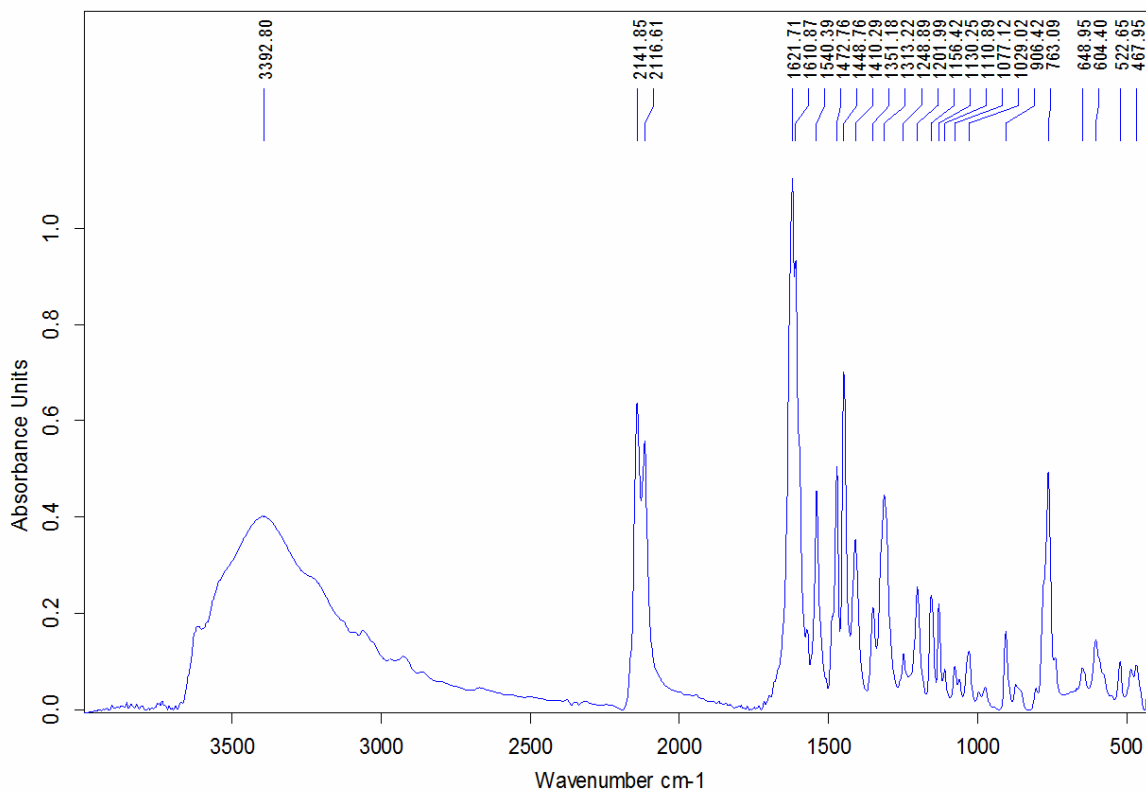


Figura A.I.21. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 21

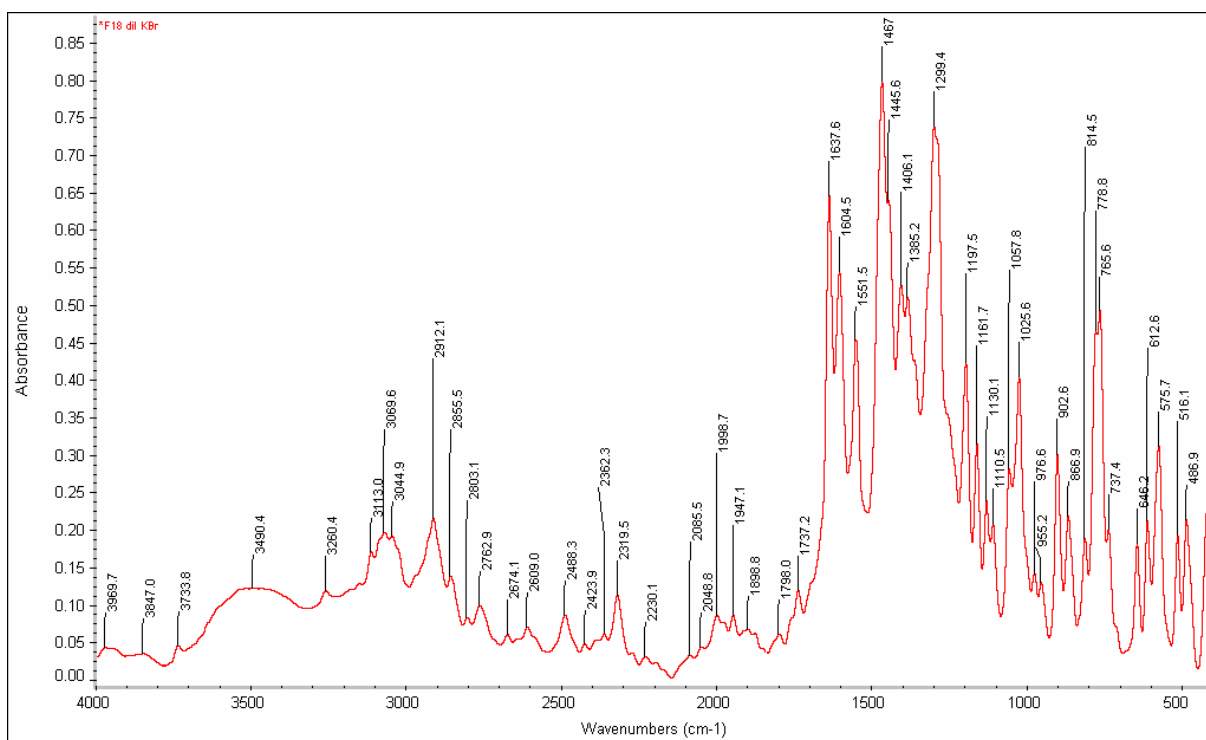


Figura A.I.22. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 23

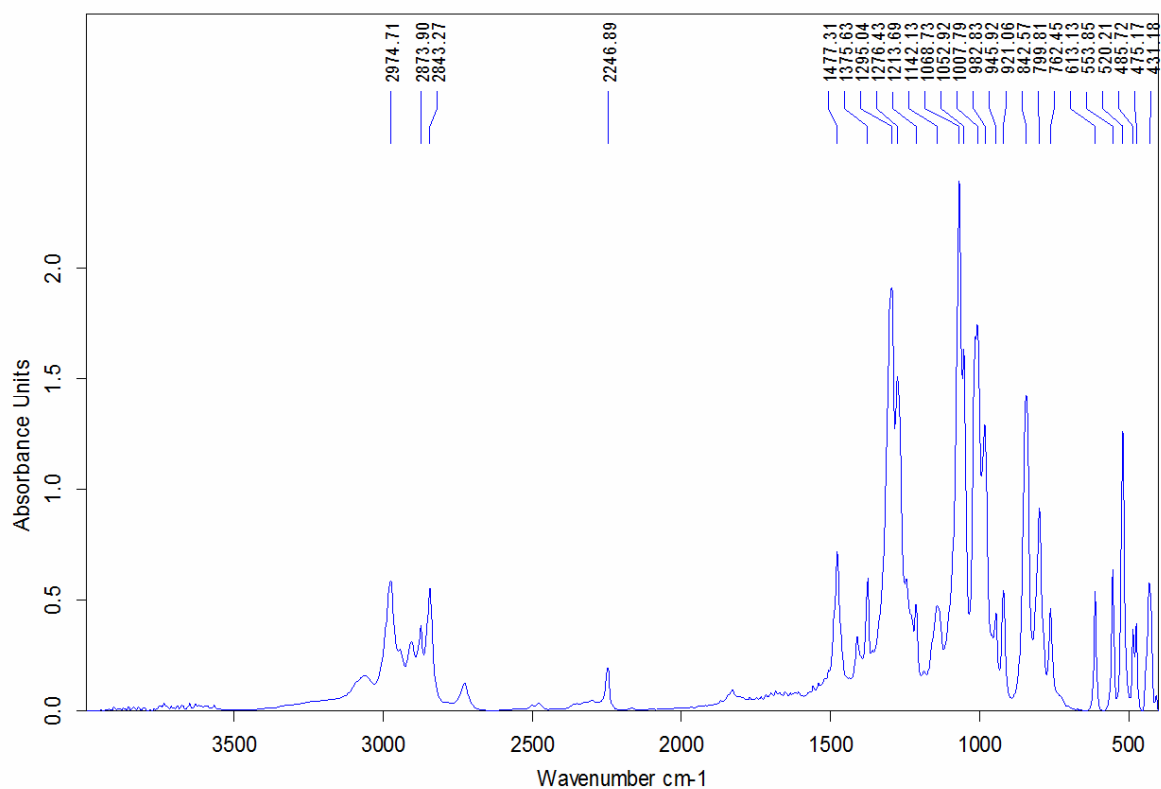


Figura A.I.23. Spectrul de absorbție în domeniul IR al ligandului HBifCN

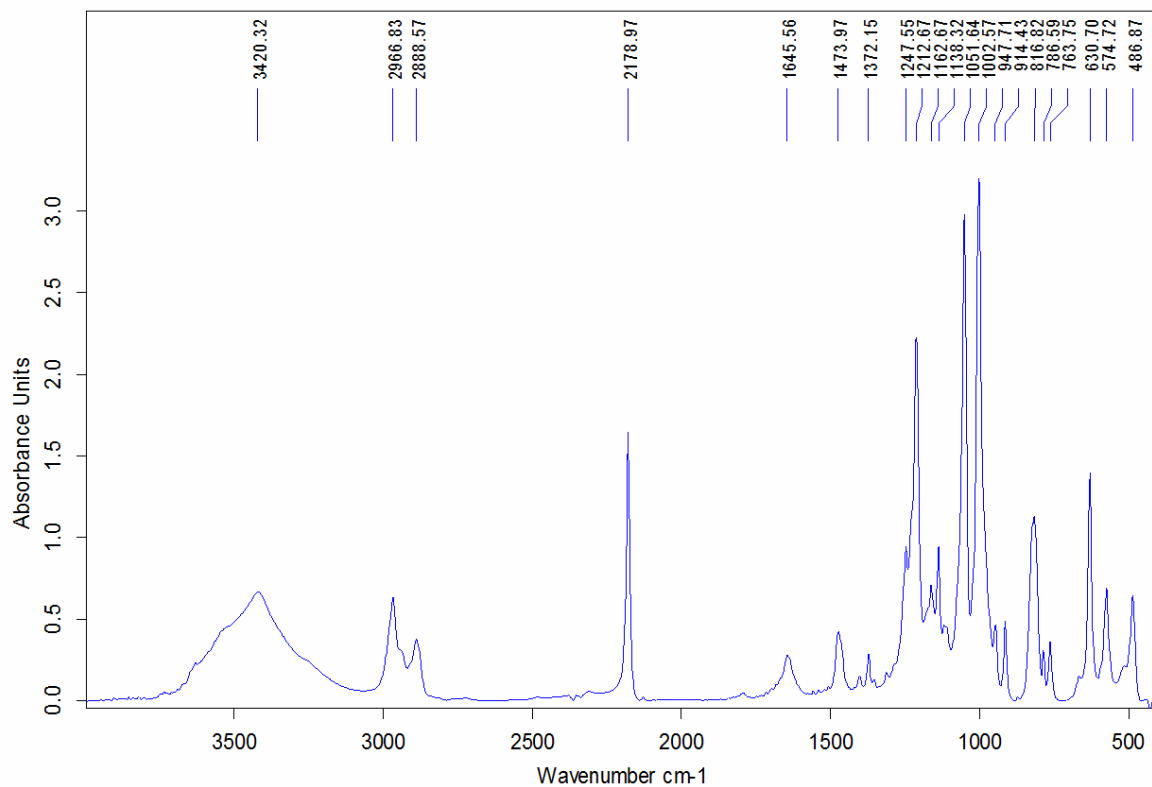


Figura A.I.24. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului BifLi



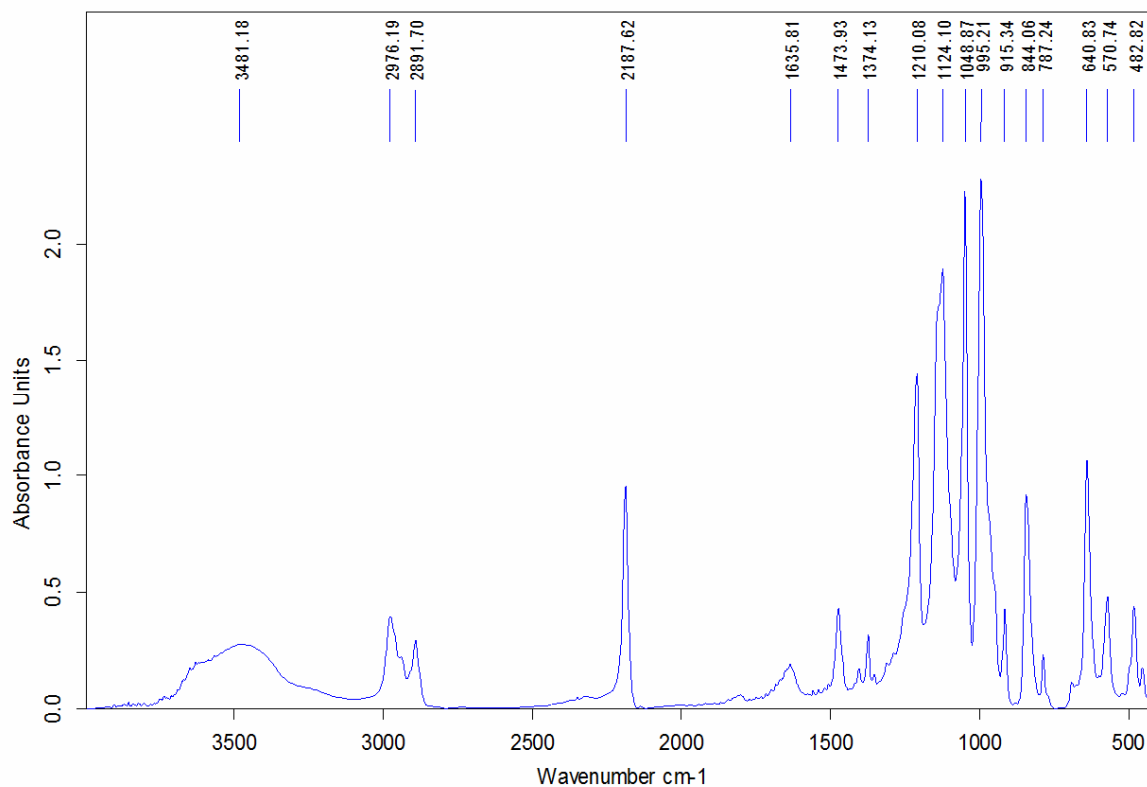


Figura A.I.25. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 25

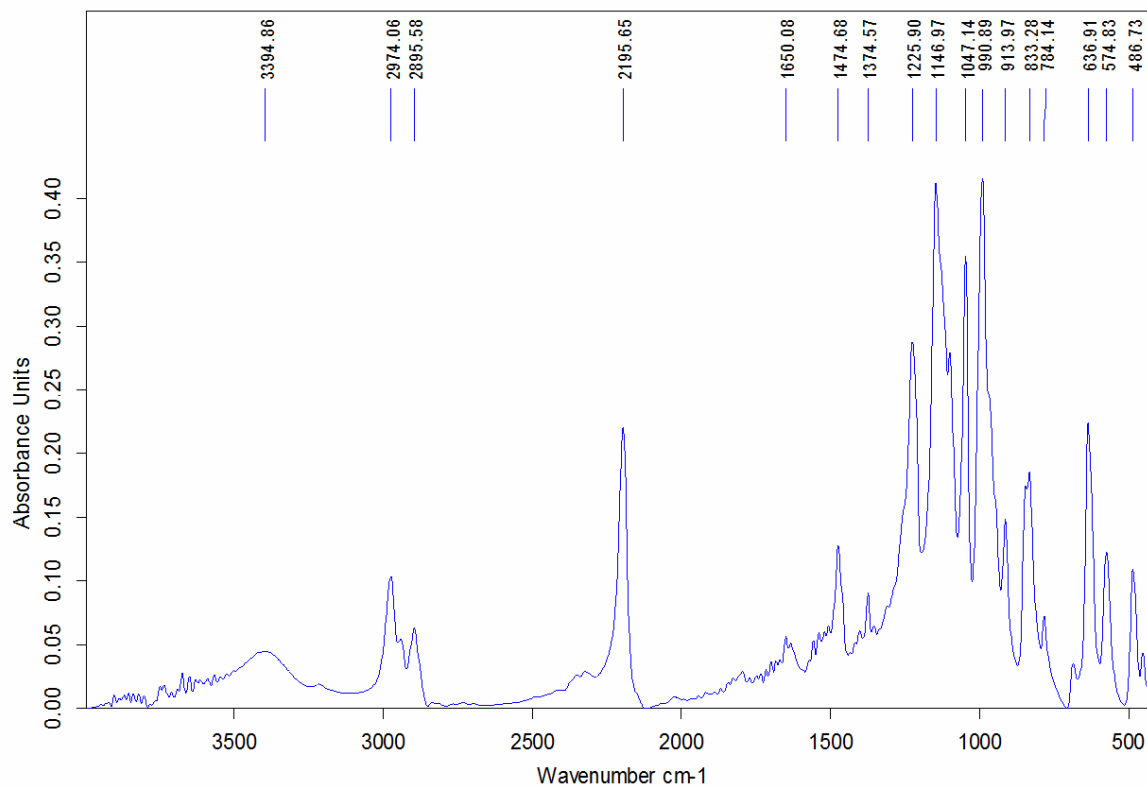


Figura A.I.26. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 26

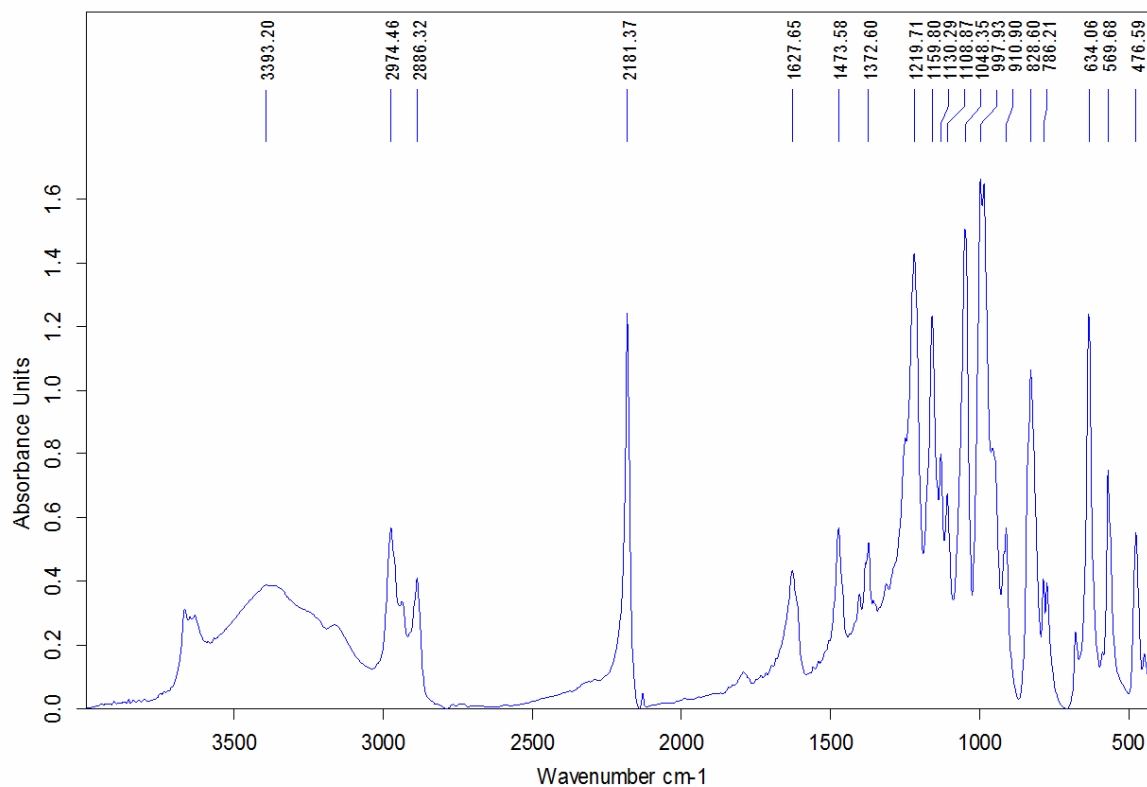


Figura A.I.27. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 28

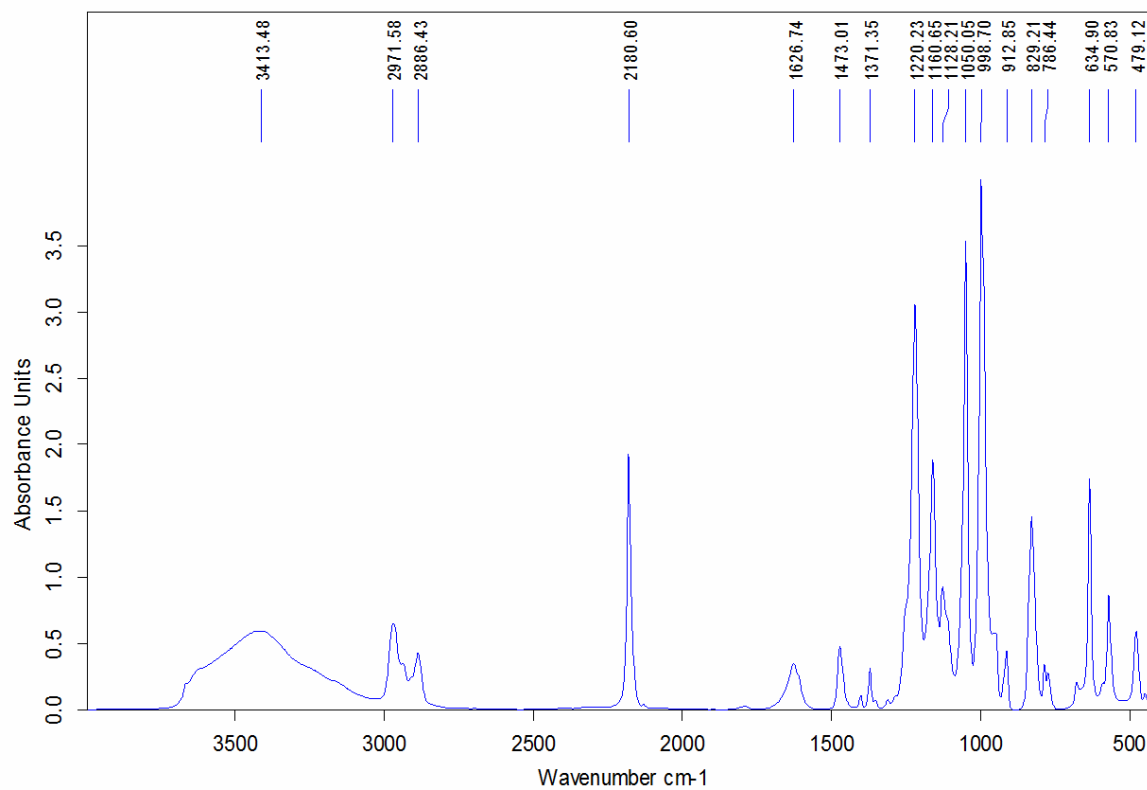


Figura A.I.28. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 29

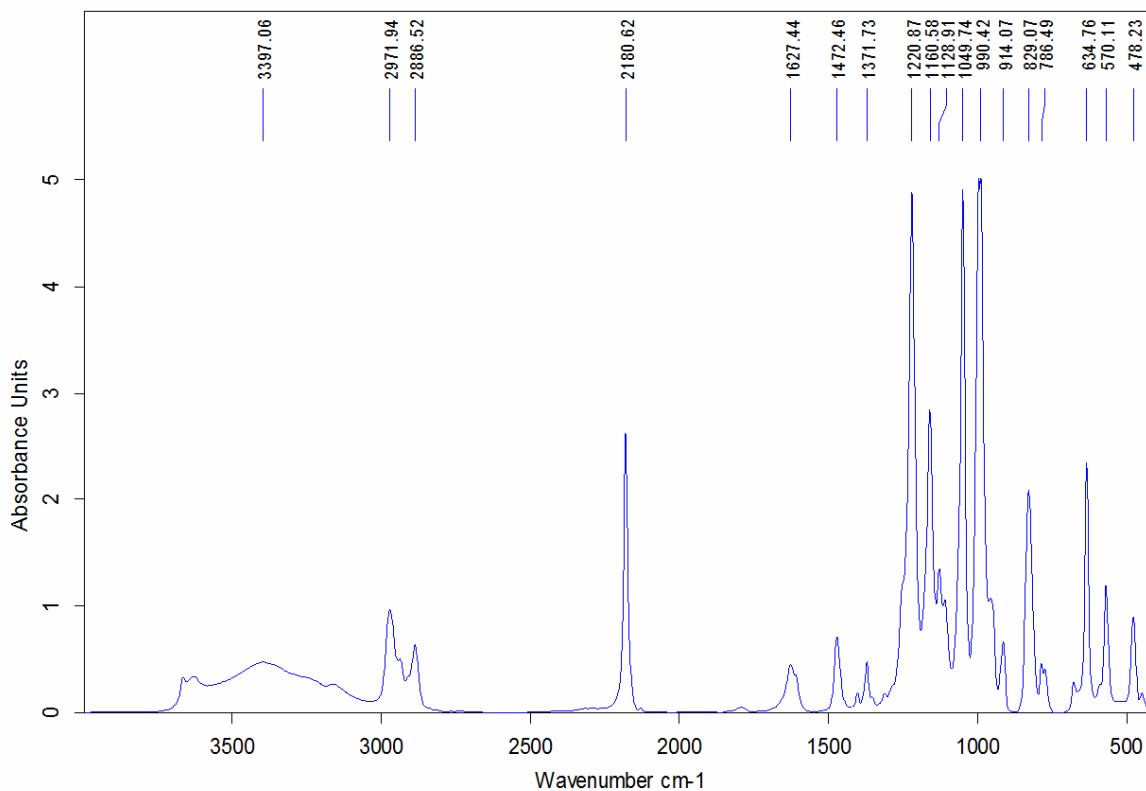


Figura A.I.29. Spectrul de absorbție în domeniul IR al sistemului complex 30

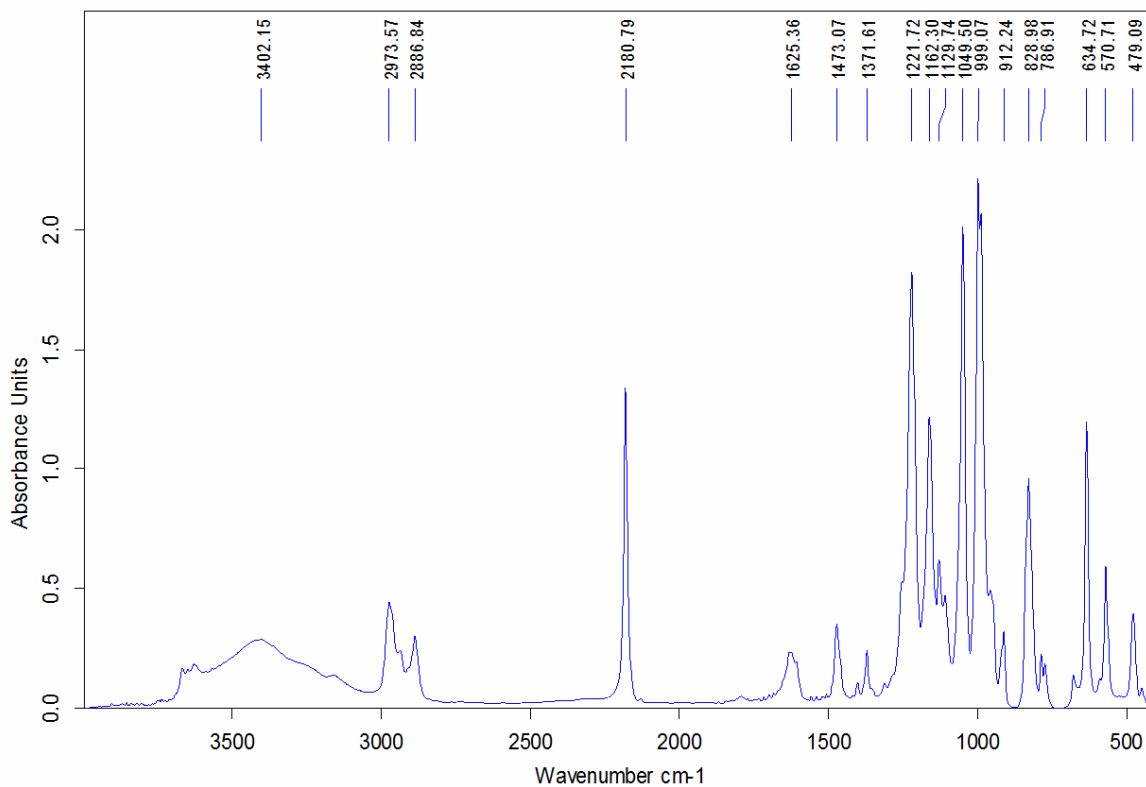


Figura A.I.30. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 31

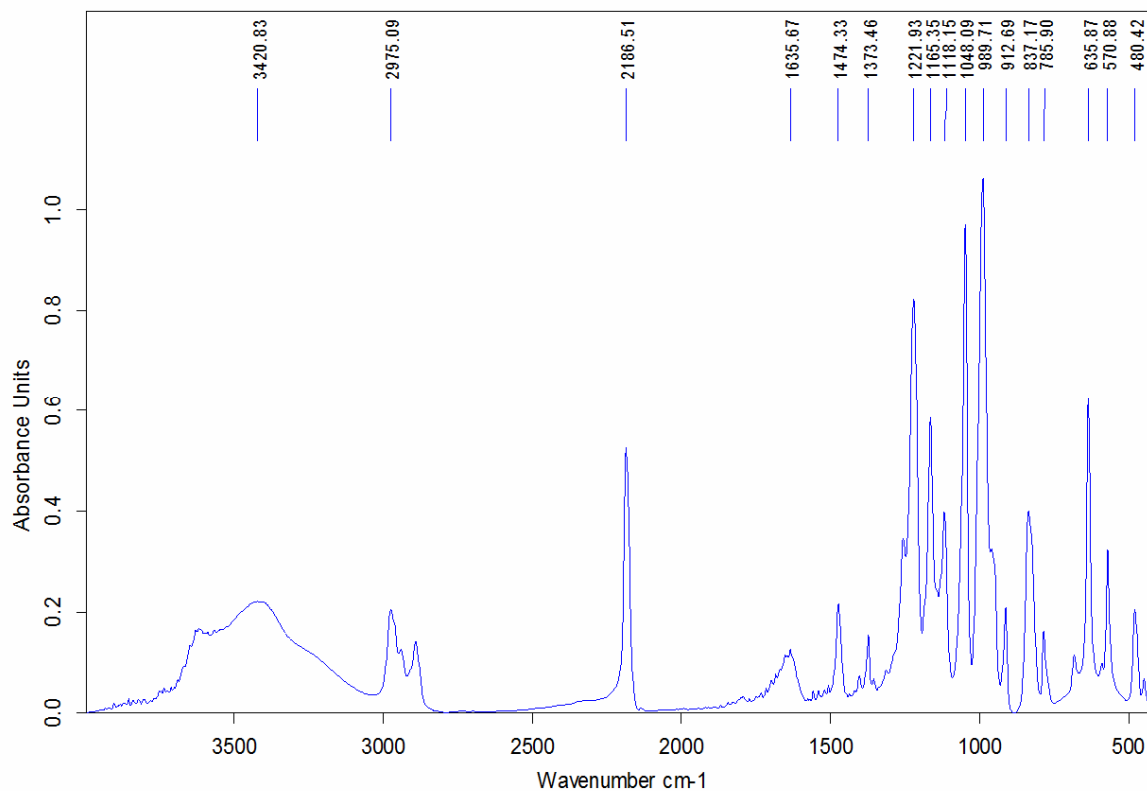


Figura A.I.31. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 32

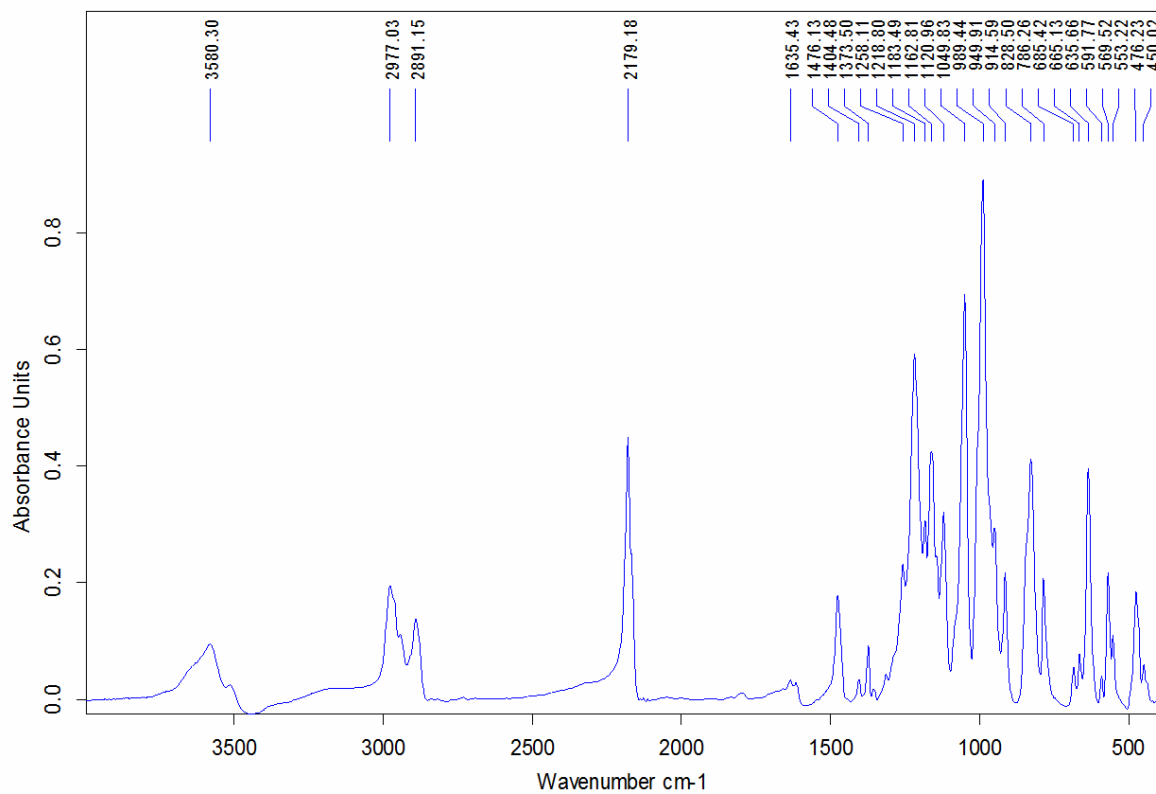


Figura A.I.32. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 33

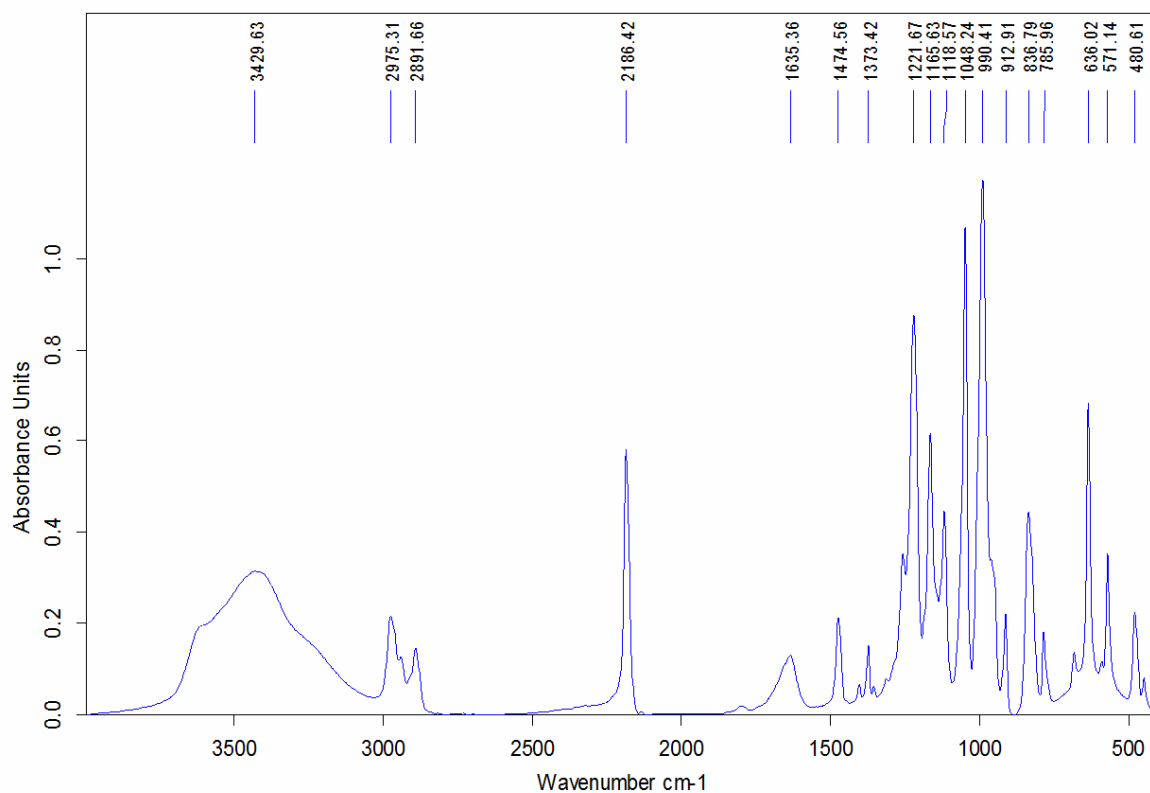


Figura A.I.33. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului **34**

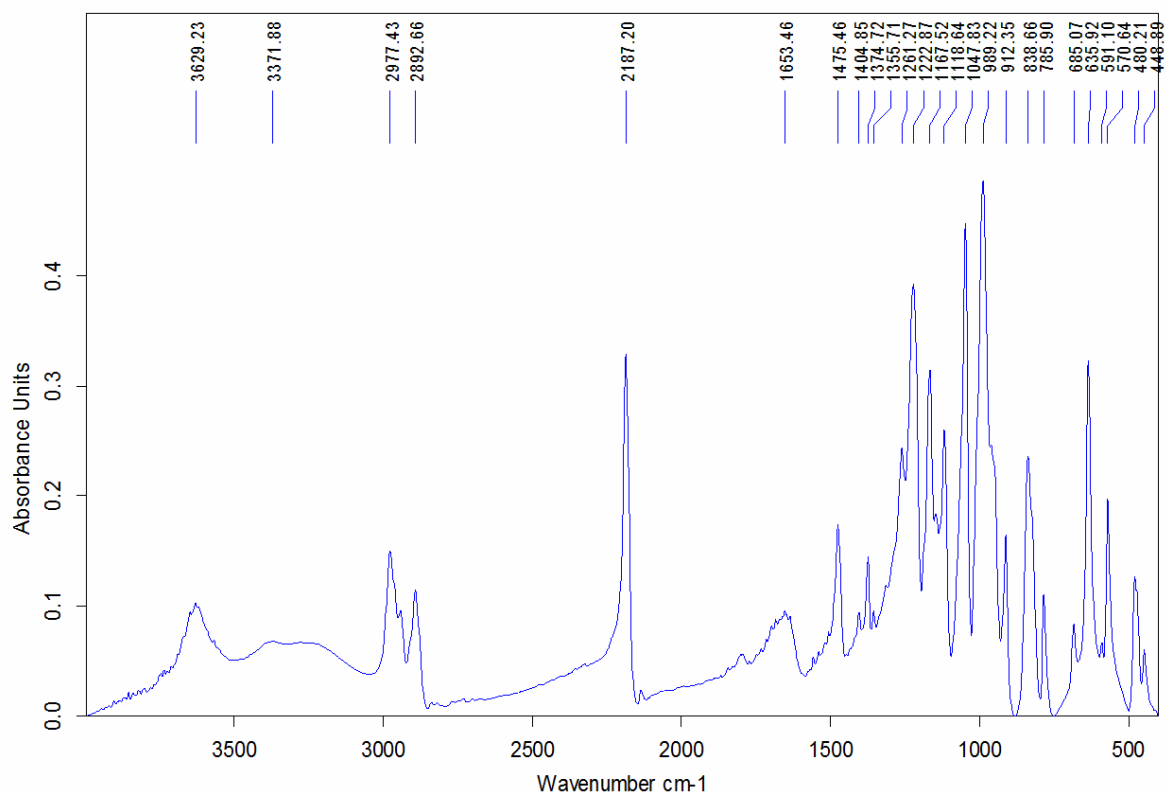


Figura A.I.34. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului **36**

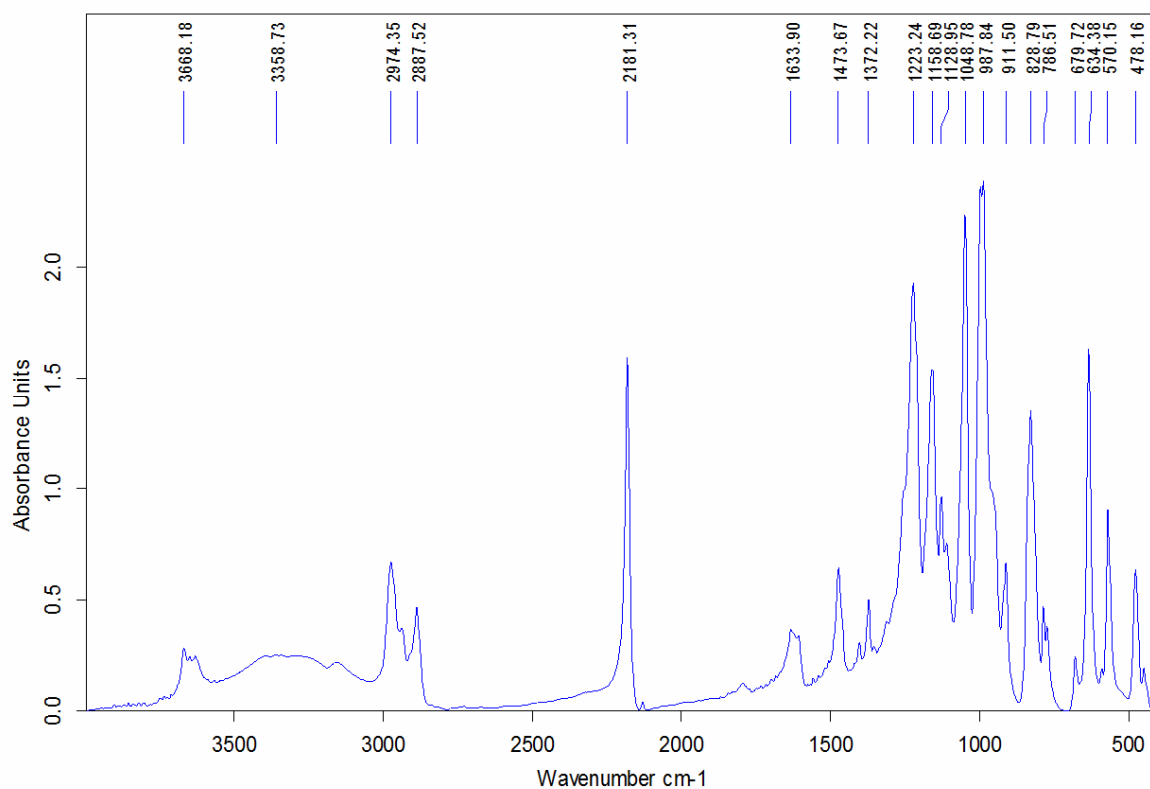


Figura A.I.35. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 37

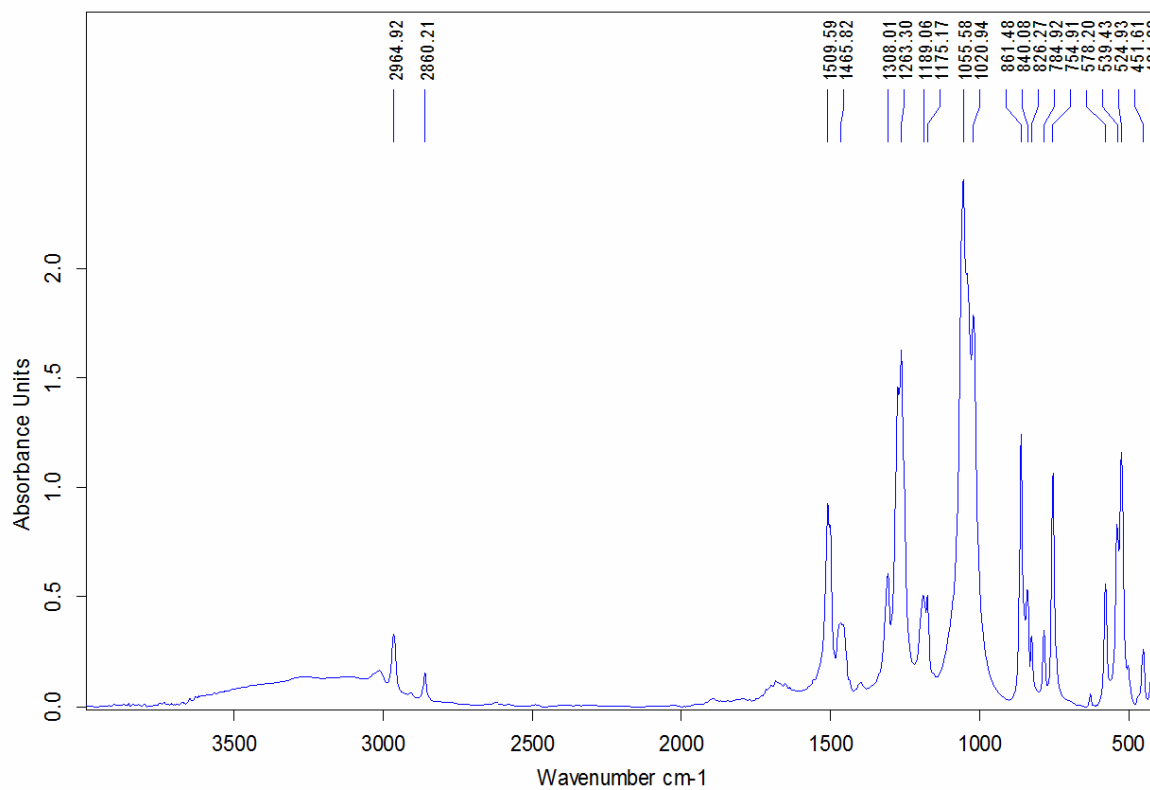


Figura A.I.36. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 38

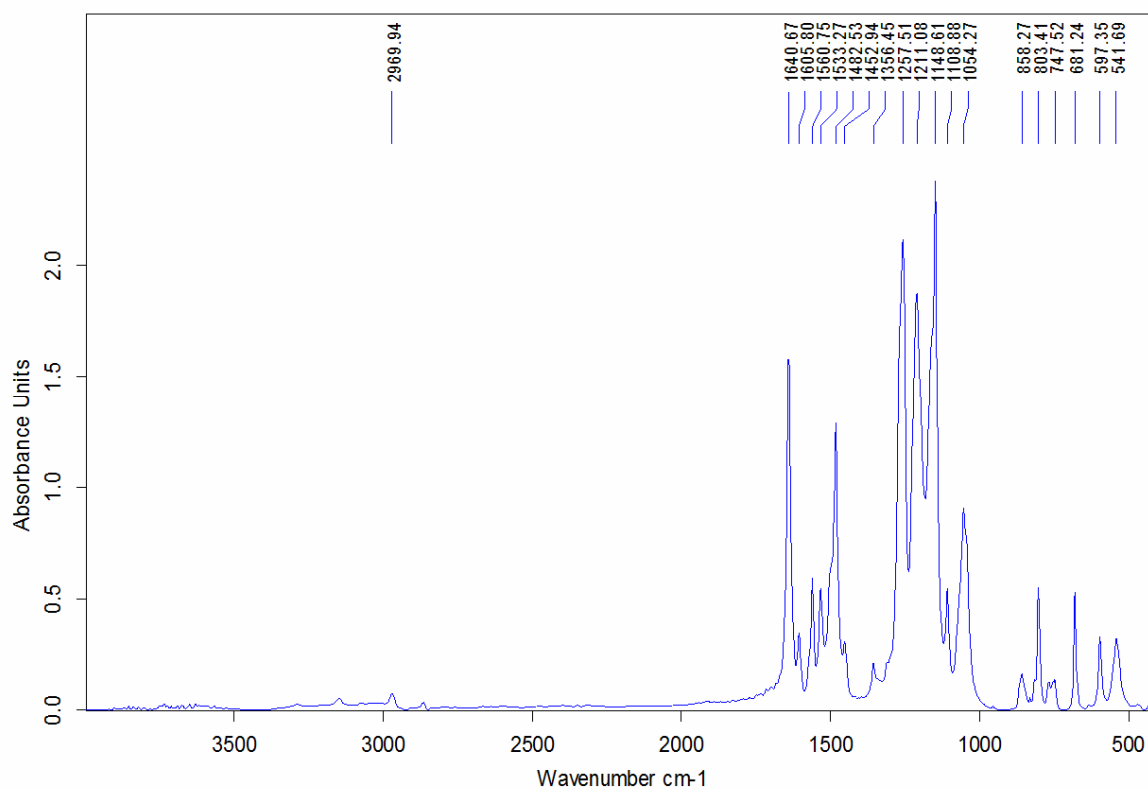


Figura A.I.37. Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 39

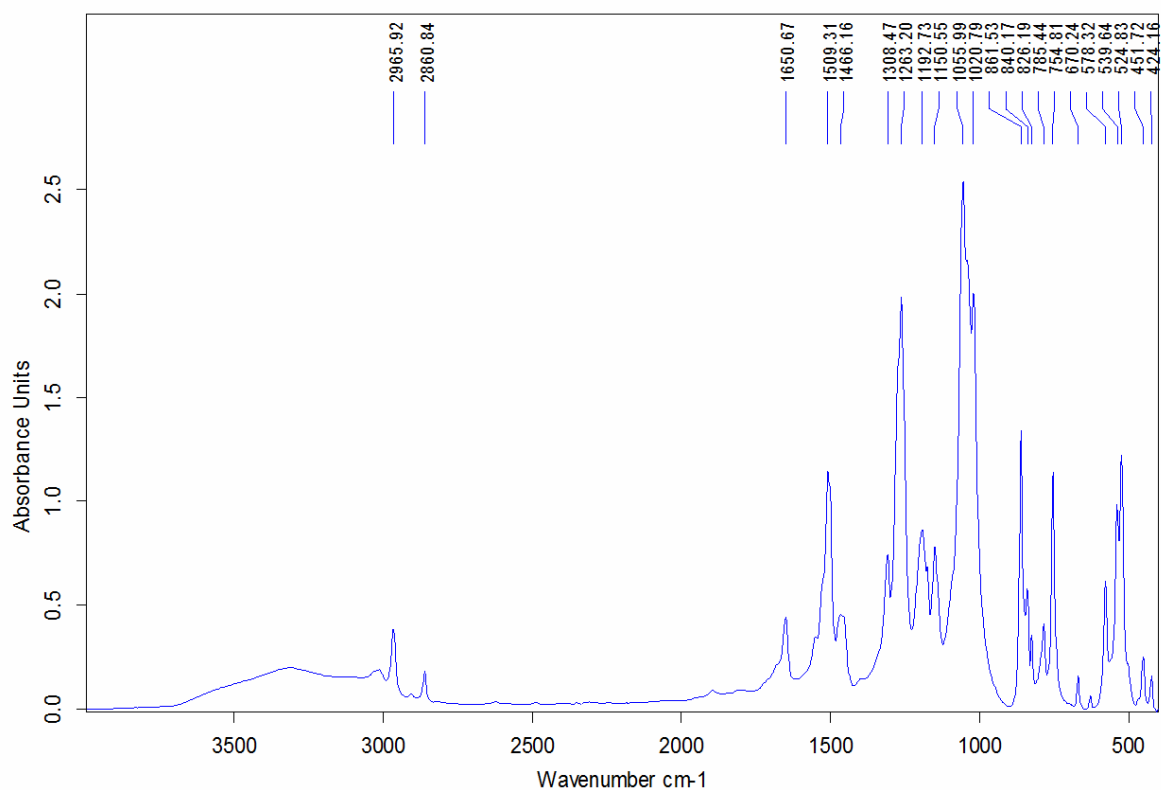
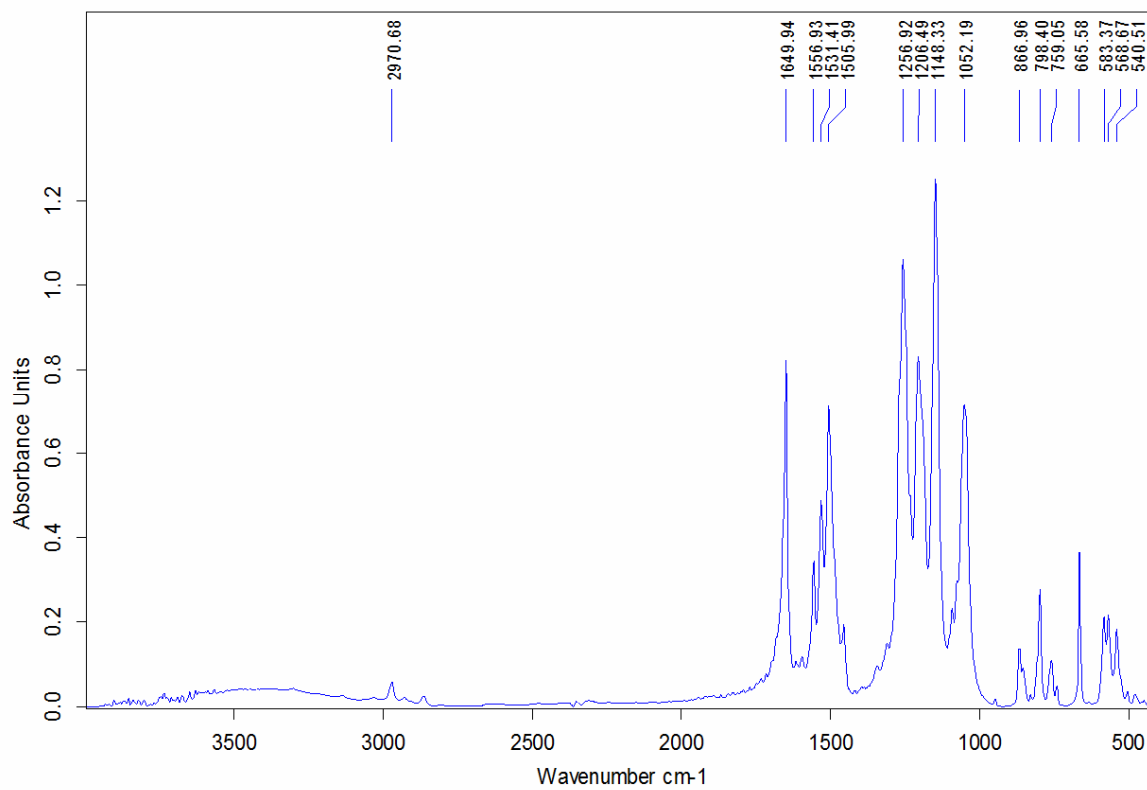


Figura A.I.38. Spectrul de absorbție în domeniul IR al compusului 40



**Figura A.I.39.** Spectrul de absorbție în domeniul IR al complexului 41



**Date cristalografice**

<b>Compusul</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formula chimică	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClCuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16.50</sub>
M	392.25	798.56	934.07
Sistem de cristalizare	Orthorhombic	Orthorhombic	monoclinic
Grup spațial	Pbca	Fdd2	P21
Temperatura (K)	150(2)	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	8.5192(3)	17.5460(11)	9.4900(4)
b (Å)	15.1056(9)	37.8030(11)	14.0597(6)
c (Å)	22.9987(14)	9.994(2)	27.4651(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	98.643(2)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2959.6(3)	6628.9(15)	3623.0(3)
Z	8	8	4
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.761	1.600	1.712
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.689	1.516	1.476
F(000)	1592	3296	1916
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	1.005	1.002	1.008
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0339, 0.0906	0.0440, 0.1002	0.0468, 0.0852
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0512, 0.0958	0.0643, 0.1055	0.0804, 0.0907
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.317, -0.526	0.558, -0.614	0.602, -0.435

<b>Compusul</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Formula chimică	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>30</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
M	966.83	785.73	729.67
Sistem de cristalizare	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Grup spațial	Pca21	P21/n	P21/c
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	23.5097(7)	8.6064(7)	10.0360(13)
b (Å)	8.6652(2)	23.0648(17)	19.4543(14)
c (Å)	18.9733(5)	17.2747(13)	15.3779(19)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	103.033(9)	95.131(10)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3865.17(18)	3340.8(4)	2990.4(6)
Z	4	4	4
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.661	1.562	1.621
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.182	1.334	1.481
F(000)	1972	1608	1488
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	1.089	0.888	0.898
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0340, 0.0843	0.0591, 0.1123	0.0688, 0.0783
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0432, 0.0874	0.1405, 0.1332	0.2116, 0.1055
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.820, -0.678	0.574, -0.440	0.322, -0.397

Compusul	7	8	9
Formula chimică	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> ClCu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
M	741.72	369.85	746.10
Sistem de cristalizare	monoclinic	monoclinic	Triclinic
Grup spațial	P21/c	P21/c	P-1
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	6.9725(8)	9.5794(12)	11.0999(8)
b (Å)	16.396(2)	13.8178(18)	12.1329(7)
c (Å)	14.0906(18)	12.3390(14)	13.1517(8)
α (°)	90	90	74.192(4)
β (°)	101.936(14)	105.911(14)	78.129(5)
γ (°)	90	90	63.731(4)
V (Å <sup>3</sup> )	1576.1(3)	1570.7(3)	1520.75(17)
Z	2	4	2
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.563	1.564	1.629
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.404	1.417	1.545
F(000)	760	764	760
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	0.811	0.834	1.046
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0455, 0.0751	0.0458, 0.0993	0.0395, 0.0853
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0958, 0.0840	0.1317, 0.1268	0.0602, 0.0932
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.390, -0.445	0.641, -0.842	0.681, -0.334

Compusul	10	11	12
Formula chimică	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> AgCuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> AgCl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>9</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O
M	432.72	1046.57	404.4
Sistem de cristalizare	monoclinic	trigonal	Ortorombic
Grup spațial	P21/c	R-3	P212121
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	8.0475(4)	31.9254(5)	7.9944(9)
b (Å)	17.3918(14)	31.9254(5)	16.488(2)
c (Å)	11.7884(6)	11.1368(15)	12.0209(16)
α (°)	90	90	90
β (°)	102.699(5)	90	90
γ (°)	90	120	90
V (Å <sup>3</sup> )	1609.55(17)	9830.2(14)	1584.5(3)
Z	4	9	4
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.786	1.591	1.695
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.54	1.59	2.69
F(000)	860	4770	815
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	1.019	1.003	
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0466, 0.0698	0.0753, 0.1651	0.717
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0960, 0.0818	0.1435, 0.1851	0.0307, 0.0399
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.375, -0.334	0.684, -0.472	0.1200, 0.0547

Compusul	13	14	15
Formula chimică	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> CuAgN <sub>4</sub> O	C <sub>53</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>11</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> Cr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
M	448.71	1172.99	1214.38
Sistem de cristalizare	Ortorombic	Triclinic	Triclinic
Grup spațial	P212121	P-1	P-1
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	7.8463(3)	8.3240(4)	9.4750(10)
b (Å)	12.7472(8)	18.6030(7)	11.1420(10)
c (Å)	16.5140(11)	18.7270(8)	13.8390(10)
α (°)	90	63.303(3)	108.583(10)
β (°)	90	78.7080(19)	108.745(10)
γ (°)	90	78.522(2)	97.907(10)
V (Å <sup>3</sup> )	1651.70(16)	2520.13(19)	1263.6(2)
Z	4	2	1
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.804	1.546	1.596
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.481	1.02	1.630
F(000)	884	1208	616
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	1.016	1.008	1.008
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0300, 0.0453	0.0645, 0.1449	0.0627, 0.1778
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0487, 0.0488	0.0744, 0.1548	0.0671, 0.1819
Diferența maximă <i>peak</i> <i>and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.270, -0.317	0.641, -1.035	0.541, -0.573

Compusul	16	17	18
Formula chimică	C <sub>72</sub> H <sub>90</sub> Cl <sub>3</sub> CoCu <sub>6</sub> N <sub>18</sub> O <sub>32</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>90</sub> Cl <sub>3</sub> Cu <sub>6</sub> FeN <sub>18</sub> O <sub>32</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>90</sub> Cl <sub>3</sub> CrCu <sub>6</sub> N <sub>18</sub> O <sub>32</sub>
M	2266.14	2263.06	2259.21
Sistem de cristalizare	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Grup spațial	R-3c	R-3c	R-3c
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	27.9545(19)	27.8777(16)	28.100
b (Å)	27.9545(19)	27.8777(16)	28.100
c (Å)	21.3938(16)	21.3690(13)	21.656
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	120	120	120
V (Å <sup>3</sup> )	14478.4(18)	14382.3(15)	14808.9
Z	6	6	6
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.559	1.568	1.520
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.633	1.622	1.538
F(000)	6936	6930	6918
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	1.078	0.982	0.958
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0682, 0.1349	0.0596, 0.1546	0.0596, 0.1081
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.1321, 0.1581	0.1056, 0.1828	0.1553, 0.1359
Diferența maximă <i>peak</i> <i>and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.703, -0.682	0.526, -0.756	0.572, -0.545

Compusul	19	20	21
Formula chimică	C <sub>60</sub> H <sub>60</sub> Cu <sub>4</sub> MoN <sub>16</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>128</sub> H <sub>132</sub> Cu <sub>8</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>32</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>128</sub> H <sub>104</sub> Cu <sub>8</sub> W <sub>2</sub> N <sub>32</sub> O <sub>22</sub>
M	1547.34	3138.86	2142.64
Sistem de cristalizare	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Grup spațial	P-1	P-1	P-1
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	11.5805(8)	13.239(3)	13.2927(13)
b (Å)	16.5755(15)	14.652(3)	15.4193(12)
c (Å)	17.1402(14)	19.457(4)	19.3265(12)
α (°)	101.645(7)	101.50(3)	102.557(6)
β (°)	91.739(6)	102.02(3)	99.755(7)
γ (°)	94.410(7)	110.42(3)	113.155(6)
V (Å <sup>3</sup> )	3209.3(4)	3303.6(11)	3409.9(5)
Z	2	1	1
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.601	1.578	1.507
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.567	1.522	2.964
F(000)	1540	1600	1590
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	0.852	0.857	0.91
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0629, 0.1022	0.0829, 0.1533	0.0657, 0.1372
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.1682, 0.1295	0.2699, 0.2117	0.1732, 0.1265
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	-0.715, 0.701	-0.765, 0.670	-0.815, 0.601

Compusul	22	23	24
Formula chimică	C <sub>33</sub> H <sub>46,50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12,25</sub> Zn <sub>3</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> Au <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub>
M	990.27	705.29	1095.28
Sistem de cristalizare	Monoclinic	Monoclinic	tetragonal
Grup spațial	P21/c	P21/a	P43212
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	10.9055(3)	8.6915(8)	10.6891(9)
b (Å)	29.4099(7)	17.9991(14)	10.6891(9)
c (Å)	12.9072(3)	9.3127(10)	30.144(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	105.657(2)	91.4380(10)	90
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3986.11(17)	1456.4(2)	3444.1(7)
Z	4	2	4
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.650	1.608	2.112
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.993	1.708	9.913
F(000)	2034	720	2064
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	1.002	1.073	1.021
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0465, 0.1023	0.0599, 0.1282	0.0428, 0.0424
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0664, 0.1087	0.0954, 0.1457	0.1022, 0.0501
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.962, -1.065	0.305, -0.939	0.687, -0.517

Compusul	25	26	27
Formula chimică	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>19</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>108</sub> H <sub>180</sub> Ag <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>56</sub> P <sub>18</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>76</sub> N <sub>3</sub> O <sub>22</sub> P <sub>6</sub> Pr
M	1080.54	3655.58	1296.29
Sistem de cristalizare	cubic	Monoclinic	Monoclinic
Grup spațial	Pa-3	P21/a	P21/a
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	22.9238(17)	20.464(3)	20.491(3)
b (Å)	22.9238(17)	26.576(5)	12.4519(19)
c (Å)	22.9238(17)	30.784(5)	25.476(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	99.474(12)	106.016(11)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	12046.5(15)	16513(5)	6247.9(16)
Z	8	4	4
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.192	1.470	1.378
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.470	0.909	1.059
F(000)	4520	7516	2686
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	0.818	1.592	1.002
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0678, 0.1662	0.1281, 0.3728	0.0840, 0.1900
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.1708, 0.2090	0.2008, 0.4242	0.1579, 0.2277
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.542, -0.264	2.860, -1.904	0.981, -1.237

Compusul	28	29	30
Formula chimică	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> LaN <sub>3</sub> O <sub>21</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> N <sub>3</sub> O <sub>21</sub> P <sub>6</sub> Pr	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> NdN <sub>3</sub> O <sub>21</sub> P <sub>6</sub>
M	1195.60	1201.63	1200.93
Sistem de cristalizare	orthorombic	orthorombic	orthorombic
Grup spațial	P212121	P212121	P212121
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	12.172(2)	12.1705(8)	12.172(5)
b (Å)	16.5748(10)	16.5077(12)	16.5448(6)
c (Å)	26.694(3)	26.6601(17)	26.684(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	5385.5(12)	5356.2(6)	5338.6(6)
Z	4	4	4
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.475	1.490	1.494
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.044	1.162	1.225
F(000)	2448	2472	2460
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	1.066	1.034	1.013
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0335, 0.0695	0.0261, 0.0636	0.0321, 0.0797
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0488, 0.0747	0.0293, 0.0646	0.0352, 0.0809
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.355, -0.515	0.435, -0.323	0.584, -0.332

Compusul	31	32	33
Formula chimică	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> N <sub>3</sub> O <sub>27</sub> P <sub>6</sub> Sm	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> GdN <sub>3</sub> O <sub>27</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> N <sub>3</sub> O <sub>27</sub> P <sub>6</sub> Tb
M	1303.04	1309.94	1311.61
Sistem de cristalizare	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Grup spațial	Pn	Pn	Pn
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	11.1318(7)	11.1440(4)	11.1296(9)
b (Å)	11.8742(9)	11.8806(9)	11.8385(7)
c (Å)	22.8997(14)	22.934(2)	22.875(2)
α (°)	90	90	90
β (°)	91.818(8)	91.716(6)	91.622(11)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3025.4(4)	3035.1(4)	3012.7(4)
Z	2	2	2
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.430	1.433	1.446
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.206	1.32	1.41
F(000)	1330	1344	1366
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	0.979	0.950	0.839
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0331, 0.0824	0.0487, 0.0654	0.0378, 0.0524
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0380, 0.0844	0.1133, 0.0759	0.0638, 0.0570
Diferența maximă <i>peak</i> <i>and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.634, -0.628	0.485, -0.472	0.929, -0.519

Compusul	34	35	36
Formula chimică	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> DyN <sub>3</sub> O <sub>27</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> HoN <sub>3</sub> O <sub>27</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> ErN <sub>3</sub> O <sub>27</sub> P <sub>6</sub>
M	1315.19	1317.62	1319.95
Sistem de cristalizare	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Grup spațial	Pn	Pn	Pn
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	11.1300(8)	11.1386(8)	11.1375(8)
b (Å)	11.8510(10)	11.8158(9)	11.7850(8)
c (Å)	22.8564(18)	22.8715(17)	22.8365(17)
α (°)	90	90	90
β (°)	91.699(9)	91.579(9)	91.817(9)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3013.5(4)	3009.0(4)	2995.9(4)
Z	2	2	2
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.449	1.454	1.463
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.477	1.552	1.639
F(000)	1338	1340	1342
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	0.910	1.150	0.761
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0346, 0.0724	0.0295, 0.0605	0.0487, 0.0963
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0441, 0.0749	0.0359, 0.0616	0.1437, 0.1299
Diferența maximă <i>peak</i> <i>and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.930, -0.958	0.762, -0.717	0.912, -2.364

Compusul	37	38	39
Formula chimică	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> EuN <sub>3</sub> O <sub>20</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>3</sub> F <sub>36</sub> N <sub>3</sub> O <sub>21</sub> P <sub>3</sub>
M	1196.68	405.17	1838.14
Sistem de cristalizare	Triclinic	monoclinic	triclinic
Grup spațial	P-1	P21/a	P-1
Temperatura (K)	273	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă			
a (Å)	11.0480(12)	10.6958(8)	11.5334(11)
b (Å)	14.8875(19)	11.0822(6)	12.8817(17)
c (Å)	16.603(2)	15.5505(14)	23.900(3)
α (°)	97.420(14)	90	76.767(14)
β (°)	91.870(14)	107.187(7)	77.375(12)
γ (°)	101.124(14)	90	78.485(14)
V (Å <sup>3</sup> )	2652.4(5)	1760.9(2)	3330.9(7)
Z	2	4	2
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.498	1.528	1.833
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.434	0.385	1.191
F(000)	1228	840	1806
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	0.895	1.001	0.726
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0340, 0.0593	0.0511, 0.1215	0.0514, 0.0959
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0557, 0.0630	0.0895, 0.1455	0.1799, 0.1247
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	0.753, -0.525	-0.348, 0.525	-0.323, 0.421

Compusul	40	41
Formula chimică	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Co <sub>3</sub> F <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>30</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> F <sub>36</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>30</sub> P <sub>6</sub>
M	2229.49	2217.52
Sistem de cristalizare	triclinic	triclinic
Grup spațial	P-1	P-1
Temperatura (K)	273	273
Lungime de undă (Å)	0.71073	0.71073
Dimensiuni celulă		
a (Å)	10.7033(11)	10.7403(5)
b (Å)	14.7008(17)	14.6581(4)
c (Å)	15.6481(17)	15.8125(7)
α (°)	112.260(13)	112.201(6)
β (°)	98.811(13)	97.921(7)
γ (°)	106.294(13)	107.180(5)
V (Å <sup>3</sup> )	2091.8(4)	2112.66(15)
Z	1	1
D <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.770	1.743
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.861	0.712
F(000)	1107	1101
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	0.885	1.068
R1 final, wR <sup>2</sup> [I>2σ(I)]	0.0430, 0.1009	0.0659, 0.1618
R1, wR <sup>2</sup> (toate datele)	0.0777, 0.1130	0.1353, 0.2186
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å <sup>-3</sup> )	-0.407, 0.489	-0.640, 0.489





## Articole publicate

1. **Supramolecular Dimers and Chains Resulting from Second Coordination Sphere Interactions** Silviu Nastase, Floriana Tuna, Catalin Maxim, Christopher A. Muryn, Narcis Avarvari, Richard E. P. Winpenny, Marius Andruh, *Crystal Growth & Design*, Vol. 7, No. 9, **2007**
2. **A 2D Coordination Polymer with Canted Ferromagnetism Constructed from Ferromagnetic [NiII/CoII] Nodes** Diana G. Branzea, Lorenzo Sorace, Catalin Maxim, Marius Andruh, Andrea Caneschi, *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, No. 15, **2008**
3. **Copper(II) and zinc(II) complexes with Schiff-base ligands derived from salicylaldehyde and 3-methoxysalicylaldehyde: Synthesis, crystal structures, magnetic and luminescence properties** Catalin Maxim, Traian D. Pasatoiu, Victor Ch. Kravtsov, Sergiu Shova, Christopher A. Muryn, Richard E.P. Winpenny, Floriana Tuna, Marius Andruh, *Inorganica Chimica Acta*, 361, **2008**, 3903–3911
4. **Synthesis and Structural Studies of Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes with 2-Acetylpyridine**, Mariana Tatuca, Angela Kriza, Catalin Maxim, Nicolae Stanica, *Journal of Coordination Chemistry*, 62, **2009**, 1067.
5. **A trinuclear copper(II) complex with 2,5-pyridine-dicarboxylato bridges – [Cu<sub>3</sub>(2,5-pydc)<sub>2</sub>(Me<sub>5</sub>dien)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O: Synthesis, crystal structure and magnetic properties**, Cristian D. Ene, Catalin Maxim, Floriana Tuna, Marius Andruh, *Inorganica Chimica Acta*, 362, **2009**, 1660.
6. **First binuclear Cr(III)–Mn(III) oxalato-bridged complexes: Synthesis, crystal structures and magnetic properties**, Silviu Nastase, Catalin Maxim, Floriana Tuna, Carine Duhayon, Jean-Pascal Sutter, Marius Andruh, *Polyhedron*, 28, **2009**, 1688.
7. **Constructing Robust Channel Structures by Packing Metallacalixarenes: Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Dehydration**, Cristian D. Ene, Augustin M. Madalan, Catalin Maxim, Bogdan Jurca, Narcis Avarvari, Marius Andruh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4586.
8. **Metal(II) Nitrate Complexes with Phenyl-2-Pyridyl-Ketone: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity**, Angela Kriza, Mariana Tatuca, Catalin Maxim, Ileana Rau, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **2009**, 39, 419.

9. **New photomagnetic cyanido-bridged Cu<sup>II</sup>–Mo<sup>IV</sup> oligonuclear complexes: slight modification of the blocking ligands induces different structures**, Catalin Maxim, Corine Mathoniere, Marius Andruh, *Dalton Trans.*, **2009**, 7805.
10. **Magnetic properties and spin dynamics in the single-molecule paramagnets Cu<sub>6</sub>Fe and Cu<sub>6</sub>Co**, P. Khuntia, M. Mariani, M. C. Mozzati, L. Sorace, F. Orsini, A. Lascialfari, F. Borsa, M. Andruh, C. Maxim, *Physical Review B*, in press.