

**ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE BIOLOGICE, GEONOMICE, CHIMICE
ȘI TEHNOLOGICE DIN CADRUL CONSORTIULUI NAȚIONAL
ADMINISTRAT DE UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 544.23/.25.057:546.4(043.2)

LOZOVAN VASILE

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

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:



Coropceanu Eduard
doctor în științe chimice
profesor univ.

Conducător științific în
cotutelă:



Fonari Marina
doctor în științe chimice
conferențiar cercetător

Autor:



Lozovan Vasile

CHIȘINĂU, 2021

© Lozovan Vasile, 2021

CUPRINS

| | |
|---|----|
| ADNOTARE | 6 |
| АННОТАЦИЯ | 7 |
| ANNOTATION | 8 |
| LISTA ABREVIERILOR | 9 |
| INTRODUCERE | 10 |
| 1. POLIMERI COORDINATIVI. CARACTERIZARE GENERALĂ. PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII | 14 |
| 1.1. Terminologia, clasificarea, structura și dimensionalitatea polimerilor coordinativi | 14 |
| 1.2. Sinteza și modificarea post-sinteză a polimerilor coordinativi..... | 18 |
| 1.3. Polimorfism și alte fenomene de izomerie în polimerii coordinativi | 22 |
| 1.4. Rețele metal-organice rigide și flexibile..... | 23 |
| 1.5. Proprietăți și aplicații ale polimerilor coordinativi | 25 |
| 1.6. Azometinele și azinele aciclice în calitate de liganzi în sinteza polimerilor coordinativi | 28 |
| 1.7. Anionii carboxilat și sulfat în calitate de liganzi în sinteza polimerilor coordinativi..... | 31 |
| 1.8. Utilizarea liganzilor azinici de tipul bis-monodentați N,N'-donori și dicarboxilați în obținerea polimerilor coordinativi cu ionii Zn(II) și Cd(II)..... | 33 |
| 1.9. Concluzii la capitolul 1 | 37 |
| 2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE | 38 |
| 2.1. Sinteza agenților de coordonare azinici și azometinici | 38 |
| 2.2. Sinteza compușilor coordinativi | 39 |
| 2.3. Metode de analiză și dispozitive utilizate la caracterizarea compușilor | 49 |
| 2.4. Concluzii la capitolul 2 | 51 |
| 3. POLIMERI COORDINATIVI AI Zn(II) ȘI Cd(II) CONSTRUIȚI DIN LIGANZI PUNTE AZINICI/AZOMETINICI N,N'-DONORI ȘI ANIONI ANORGANICI | 52 |
| 3.1. Polimeri coordinativi 1D derivați din iodura de Zn(II)/Cd(II) și liganzi azinici | 53 |
| 3.1.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 1-6..... | 54 |
| 3.1.2. Caracterizarea spectroscopică (IR, UV-Vis), analiza termică și proprietățile fotoluminescente..... | 56 |
| 3.2. Polimeri coordinativi 1D și 2D derivați din azotații de Zn(II)/Cd(II) și liganzi azinici.... | 60 |
| 3.2.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 7-11..... | 61 |
| 3.2.2. Caracterizarea spectroscopică (IR, UV-Vis), analiza termică și proprietățile fotoluminescente..... | 65 |

| | |
|---|------------|
| 3.3. Izomeria conformațională a liganzilor azinici și efectele asupra culorii cristalelor | 67 |
| 3.4. Stabilitatea termocromă și investigația spectroscopică în funcție de temperatură | 68 |
| 3.5. Anionul sulfat – generator de arhitecturi polimerice coordinative pentru ionii Zn(II)/Cd(II) cu liganzi azinici | 70 |
| 3.5.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 12-19..... | 71 |
| 3.5.2. Caracterizarea spectroscopică IR și analiza termică a compușilor | 79 |
| 3.5.3. Desolvatarea și proprietățile fotoluminescente ale compușilor sintetizați și ale formelor activate | 81 |
| 3.6. Compuși coordinativi binucleari și polimerici ai Zn(II) și Cd(II) în baza ligandului N- ((piridin-4-il)metilen)benzen-1,4-diamină obținuți <i>in situ</i> | 84 |
| 3.6.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 20-23..... | 85 |
| 3.6.2. Caracterizarea spectroscopică IR, analiza termică și proprietățile fotoluminescente..... | 88 |
| 3.6.3. Caracterizarea spectroscopică UV-Vis și investigarea stabilității solvolitice ale liganților azometinici | 89 |
| 3.7. Concluzii la capitolul 3 | 91 |
| 4. POLIMERI COORDINATIVI AI Zn(II) ȘI Cd(II) CONSTRUIȚI DIN LIGANZI AZINICI/AZOMETINICI N,N'-DONORI ȘI CARBOXILAȚI | 93 |
| 4.1. Lanțuri polimerice ce conțin ligandul 2-tiofencarboxilat | 93 |
| 4.1.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 24-30..... | 94 |
| 4.1.2. Caracterizarea spectroscopică IR și proprietățile fotoluminescente | 98 |
| 4.1.3. Proprietăți de sorbție și capacitatea de schimb cationic ale compusului 29 investigate prin metode spectroscopice | 100 |
| 4.2. Polimeri coordinativi ce conțin liganzi mono- și dicarboxilat..... | 104 |
| 4.2.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 31-38..... | 105 |
| 4.2.2. Caracterizarea spectroscopică IR..... | 112 |
| 4.2.3. Desolvatarea, proprietățile de adsorbție, capacitatea de schimb ale moleculelor oaspete și proprietățile fotoluminescente..... | 113 |
| 4.3. Polimeri coordinativi ce conțin ligandul 4,4'-bifenildicarboxilat | 118 |
| 4.3.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 39-42..... | 119 |
| 4.3.2. Caracterizarea spectroscopică IR și proprietățile fotoluminescente | 122 |
| 4.4. Concluzii la capitolul 4 | 124 |
| CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI | 125 |
| BIBLIOGRAFIE | 127 |

| | |
|--|-----|
| ANEXE | 154 |
| Anexa 1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 1-42..... | 154 |
| Anexa 2. Materiale suplimentare la capitolul 2 | 160 |
| Anexa 3. Materiale suplimentare la capitolul 3 | 162 |
| Anexa 4. Materiale suplimentare la capitolul 4 | 176 |
| Anexa 5. Diplome de participare la conferințe | 182 |
| MULȚUMIRI | 183 |
| DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII | 184 |
| CURRICULUM VITAE | 185 |
| LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE | 187 |

ADNOTARE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ANNOTATION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

LISTA ABREVIERILOR

- PC (PCi) – polimer coordinativ (polimeri coordinativi)
- RMO (RMOe) (*eng. MOF*) – rețea metal-organică (rețele metal-organice)
- FL – fotoluminescență
- USC – unitate secundară de construcție
- CMD – centre metalice deschise
- MPS – modificare post-sinteză
- TGA – analiza termogravimetrică
- DTG – analiza termică derivată
- DTA – analiza termică diferențială
- FTIR-ATR – spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier prin reflexie totală atenuată
- SAA – spectroscopie de absorbție atomică
- PXRD – difracție cu raze X pe pulbere
- VAS – volumul accesibil solventului
- CE – celulă elementară
- CSD – Baza de Date Structurale Cambridge
- dmsO – dimetilsulfoxidă
- dmf – N,N'-dimetilformamidă
- s – slab
- m – mediu
- i – intens
- f.i – foarte intens
- l – largă
- λ_{exc} – lungime de undă de excitație
- δ – vibrație de deformare
- v – vibrație de alungire

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate. Polimerii coordinativi ca un tip nou de materiale multifuncționale este un domeniu în creștere, care inspiră oamenii de știință din întreaga lume deja de mai bine de două decenii [1]. Proprietățile *PCi* așa ca densitatea mică, suprafața mare, reglarea funcției porilor și a flexibilității structurale le oferă posibilitatea de a fi aplicați în depozitarea gazelor, luminescență, cataliză, magnetism, optică, conductivitate electrică ș. a. Numeroasele studii raportează rețele metal-organice rigide ca materiale poroase cu volumul de pori dorit și selectivitate în adsorbție [2, 3]. De partea opusă, rețelele coordinative inferioare (1D și 2D) ale căror structuri cristaline sunt susținute de legături noncovalente, cum ar fi legăturile de hidrogen și interacțiuni π - π , își dezvăluie potențialul în calitate de materiale adsorbitive fiind receptive în procesele de adsorbție/desorbție a moleculelor oaspete prin mecanismul de deschidere a porilor, cauzat de flexibilitatea structurală. Ele prezintă proprietăți fascinante ca așa-numitele fenomene de respirație, ca funcție a interacțiunilor gazdă-oaspete [4–8]. Transformările monocristal în monocristal, care însoțesc adesea procesele de adsorbție-desorbție se produc în mod reversibil/ireversibil și pot fi înregistrate de difracția cu raze X, precum și de semnalul optic [9, 10]. Modificarea post-sinteză este o alternativă pentru formarea *PCi* funcționali. Folosind această metodă, natura porilor este modificată după sinteza polimerului coordinativ, permițând astfel introducerea grupelor sensibile în porii unei structuri [11].

PCi și *RMOe* luminescente au găsit aplicații promițătoare în imagistică, optoelectronică, precum și în dispozitive de iluminare în stare solidă și ca senzori [12]. În ultimul timp, *PCi* luminescenți au stimulat un interes considerabil ca materiale excelente pentru aplicațiile în senzori datorită capacității de detectare a substanțelor chimice. O serie de proprietăți, cum ar fi bio-degradabilitatea, non-toxicitatea și funcționalitatea diversă sunt motivul principal care stă la baza utilizării *PC* în chemo-senzori și bio-senzori. Ionii metalici incolori Zn(II) și Cd(II) cu configurația electronică d^{10} pot adopta geometrii de coordinare de la tetraedrică până la bipiramidal pentagonală, fiind potriviți pentru obținerea combinațiilor complexe luminescente pe bază de liganzi luminofori [13–17].

PCi care conțin simultan atât liganzi organici cât și anorganici, sunt în centrul ingineriei cristaline și al științei materialelor în ultimele decenii. Identitatea anionului poate determina gradul de interpenetrare a polimerilor coordinativi și chiar topologia carcasului polimeric [18–20]. Abordarea sintetică prin utilizarea liganzilor micști, care manipulează cu cel puțin doi liganzi diferiți, arată o eficacitate ridicată pentru reglarea structurilor și un spectru de proprietăți al compușilor coordinativi finali [21].

Bazele Schiff numite și azometine pot fi potențiali liganzi capabili să formeze complecși

stabili cu metalele de tranziție. Liganzii azometinici pot conține o varietate de substituenți cu grupări acceptore sau donore de electroni ce pot oferi proprietăți utile acestor liganzi. Bazele Schiff au prezentat un interes deosebit datorită activității biologice pe care le manifestă [22], de asemenea, posedă proprietăți luminescente, de termocromism și fotocromism, care conduc la aplicarea lor în diverse ramuri ale științei cum ar fi controlul și măsurarea intensității radiațiilor, sisteme de afișare și dispozitive de memorie optică [15, 23–25]. Condițiile relativ simple de preparare permit acestor compuși să fie utilizați pe larg în sinteza combinațiilor coordinative. Combinând diferite tipuri de precursori carbonilici și amine primare se pot obține o varietate vastă de astfel de molecule, ce pot include și liganzi cu rol de punte de diferite dimensiuni pentru construcția *PCi*. Azometinele sunt utilizate deseori în comun cu liganzii carboxilat în sinteza *PCi* [26]. Unii cercetători au demonstrat că manipularea, atât prin rigiditatea dicarboxilaților, cât și a liganzilor N,N'-donori, asigură acces la diferite rețele coordinative 2D și 3D pentru cationii de Zn(II) și Cd(II) [27].

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

Obiectivele de cercetare propuse:

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

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

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.

Metodologia de cercetare presupune sinteza *PCi* și investigarea corelației proprietate-

structură și stabilirea rolului componentelor de bază în acest sens. Prioritar au fost utilizate metodele de difuzie pentru obținerea compușilor monocristalini. Abordarea sintetică ce presupune utilizarea liganzilor micști anorganici/organici a permis diversificarea structurală și compozițională a noilor compuși sintetizați. Selectarea liganzilor cu rol punte de tipul azometinelor este justificată de disponibilitatea acestora de a forma structuri coordinative polimerice cu cavități și cu proprietăți fotoluminescente. Coliganzii anionici au fost selectați după același principiu. Manipularea solvenților și condițiilor de sinteză a avut scopul de solubilizare și interacțiune a precursorilor inițiali urmată de cristalizarea lentă a compușilor. Cationii de metal Zn(II)/Cd(II) cu configurația completă d^{10} sunt potriviți pentru sinteza *PCi* cu proprietăți fotoluminescente. Elucidarea arhitecturilor structurale a fost realizată prin utilizarea difracției cu raze X pe monocristal și presupune reducerea până la cele mai simple unități structurale din cristal urmată de aranjarea acestora în lanțuri, rețele și continuând cu împachetarea acestora și stabilirea rolului legăturilor noncovalente. Investigarea compușilor a fost realizată și prin spectroscopia FTIR, UV-Vis, RMN, SAA, analiza PXRD, analiza termică, ș.a. O atenție mai mare a fost acordată investigării proprietăților fotoluminescente. Modificarea compușilor a fost atinsă prin procedee de desolvatare sau eliminare a moleculelor oaspete din cavitățile structurale. Capacitatea de sorbție pentru unii compuși a fost măsurată prin adsorbția de N₂ sau a moleculelor de solvent, însoțită de înregistrarea semnalelor optice pentru identificarea compușilor sensibili în astfel de procese. Stabilitatea compușilor a fost investigată prin analiza termică, însoțită de date PXRD și măsurători spectroscopice UV-Vis.

Sumarul capitolelor tezei

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

În **Introducere** este descrisă actualitatea temei de cercetare, scopul, obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, importanța teoretică și valoarea aplicativă ale lucrării, fiind argumentată metodologia de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.

În **Capitolul 1** sunt prezentate abordările teoretice și practice generale din domeniul *PCi* cu referire la terminologia și clasificarea ierarhică a *PCi*, structura și dimensionalitatea, metodele de sinteză și modificarea post-sinteză, izomerismul conformațional și supramolecular pentru polimerii coordinativi, *RMOe* rigide și flexibile, proprietăți și aplicații. Se descrie clasa liganzilor azometinici în calitate de precursori de bază pentru sinteza polimerilor coordinativi, de asemenea, se descrie și clasa carboxilaților și anionul de sulfat în calitate de coliganzi. Sunt

descrise exemple din literatură de *PCi* și proprietățile acestora ce conțin liganzi micști din clasa azinelor și carboxilaților în baza cationilor zinc(II) și cadmiu(II).

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

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

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

Fiecare capitol al lucrării se încheie cu expunerea concluziilor și specificarea principalelor rezultate obținute.

1. POLIMERI COORDINATIVI. CARACTERIZARE GENERALĂ. PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII

1.1. Terminologia, clasificarea, structura și dimensionalitatea polimerilor coordinativi

PCi și *RMoe* se numără în prezent printre cele mai prolifere domenii de cercetare din domeniul chimiei anorganice și al ingineriei cristaline. Termenul polimer a fost utilizat pentru prima dată de J.J. Berzelius în an. 1833 pentru a descrie orice compus care ar putea fi formulat ca fiind alcătuit din mai multe unități ale unui bloc de construcție de bază [28]. Mai târziu, în an. 1916 Y. Shibata folosește prima dată termenul de polimer coordinativ pentru a descrie compuşii amoniacati ai nitratului de cobalt(II) cu o structură dimerică și trimerică [29]. Prima revizuire pentru acest termen a fost publicată în 1964 [30]. Termenul a fost aprobat de nomenclatura IUPAC, dar el făcea referire numai pentru polimerii unidimensionali. Termenul *rețele metal-organice* a apărut recent, 1995, și a fost popularizat de O. Yaghi [31]. *RMoe* au devenit un domeniu de cercetare în creștere rapidă și acest termen a creat divergențe între cercetătorii din domeniu cu privire la definiția în sine a acestei clase noi de compuși. În acest sens, organizația IUPAC a realizat un studiu împreună cu cercetătorii din domeniu în vederea stabilirii unei terminologii și clasificări acestor compuși. Unii cercetători cred că *RMoe* trebuie să fie poroase, iar porozitatea să fie demonstrată prin măsurarea izotermelor de sorbție a gazelor. Alții consideră că o astfel de definiție strictă ar fi dificil de aplicat și, în plus, ar descalifica multe materiale care au fost deja etichetate ca *RMoe* în literatura de specialitate. Este de remarcat, că doar 8% consideră faptul că numai carboxilații se includ în această categorie. O serie de răspunsuri la acest studiu susțin utilizarea termenilor de polimerii coordinativi 1D, 2D sau 3D care acoperă toate cazurile posibile. În același timp termenul *RMO* este atât de larg utilizat, încât nu ar dispărea doar din cauza unui articol publicat de organizația IUPAC. Mai mult, termenul are avantajul de a fi aproape de o autodefinire. În 2013, organizația IUPAC a publicat un articol [32], care propune un set de termeni, definiții și recomandări prevăzute pentru utilizare în clasificarea polimerilor coordinativi și a rețelelor metal-organice. Se recomandă o terminologie ierarhică, în care termenul cel mai general este *polimer coordinativ*. *Rețelele coordinative* reprezintă un subgrup al polimerilor coordinativi, iar *RMoe* un alt subgrup al rețelelor coordinative (Figura 1.1). Grupul de lucru IUPAC propune următoarele definiții și recomandări terminologice:

Polimer coordinativ – un compus coordinativ cu entități de coordonare repetate, care se extind în 1, 2 sau 3 dimensiuni. Autorii grupului susțin că nu este o condiție ca polimerii coordinativi să fie cristalini, prin urmare, termenii mai adecvați (pentru stările cristaline) 1-periodică, 2-

periodică și 3-periodică nu pot fi utilizați pretutindeni. Acești compuși pot fi considerați în unele cazuri chiar ca săruri, de exemplu, cum ar fi compușii formați în principal din carboxilați. Prefixul *1D-*, *2D-* sau *3D-* este acceptabil pentru indicarea gradului de extindere a *PC* [32].



Fig. 1.1. Terminologia ierarhică a polimerilor coordinativi [33].

Rețea coordinativă – un compus coordinativ care se extinde prin repetarea entităților de coordinare, în 1 dimensiune, dar cu legături încrucișate (*cross-links*) între două sau mai multe lanțuri individuale, bucle sau spiro-legături sau un compus coordinativ care se extinde prin entități de coordinare repetate în 2 sau 3 dimensiuni. Termenul preferat și cel mai bine înțeles va fi probabil polimer coordinativ. Cu toate acestea, IUPAC susține și utilizarea termenului *rețea coordinativă*, chiar dacă ar trebui să fie clar că acești doi termeni nu sunt sinonimi și că rețeaua coordinativă este de fapt o subgrupă a polimerului coordinativ [32].

Rețea metal-organică (RMO) – o rețea (carcasă) metal-organică, este o rețea coordinativă cu liganzi organici care conțin goluri potențiale. Această formulare explică faptul că multe sisteme sunt dinamice și pot să apară modificări ale structurii și, prin urmare, ale porozității potențiale sau a golurilor ocupate de solvenți și / sau molecule oaspete, în funcție de temperatură, presiune sau alți stimuli externi. Din aceste motive, de asemenea, nu este necesar ca un *RMO* să fie cristalin. Pot fi folosite argumente bazate atât pe teorie cât și pe experiment, sugerând că unii dintre acești polimeri coordinativi cu legătură directă anion-cation (adică cei care pot fi descriși ca săruri) sunt mai predispuși să formeze structuri cu rețele deschise care prezintă porozitate permanentă, comparativ cu cele care formează rețele ce conțin legături ionice.

Structura polimerilor coordinativi. Componentele principale ale *PCi* sunt *conectorii* (ionii metalici) și *linkerii* (liganzii punte) (Figura 1.2) [34–37]. În afară de aceasta, există și alte componente, cum ar fi ioni compensatori și molecule oaspete (solvenți de cristalizare sau liganzi necoordinați), care nu formează legături, dar au un rol important în formarea arhitecturii polimerice. Cationii metalici se caracterizează prin numerele de coordinare și geometria de coordinare. Ionii metalelor de tranziție sunt cei mai potriviți candidați în construcția *PCi*.

Numerele de coordinare variază de regulă de la 2 la 12 în dependență de ionul metalic și de starea sa de oxidare. Ei pot adopta diferite geometrii, cum ar fi formele liniară, tetraedrică, bipiramidă trigonală, octaedrică, prismă triunghiulară, etc. și forme distorsionate ale acestor geometrii. Din categoria liganzilor punte, liganzii organici sunt cei mai utilizați în sinteza polimerilor coordinativi datorită diversității și funcționalității, ei având rolul de punte de legătură între ionii de metal. Ei conțin de obicei atomi donori de N, O sau S [21] majoritatea liganzilor fiind sau neutri sau anionici de tipul carboxilaților [38–40]. Moleculele de solvent, adesea cristalizează împreună cu structura de bază, măbind numărul de interacțiuni în cristal [41]. De asemenea, moleculele de solvent sau de liganzi necoordinați pot fi prezenți în spațiile libere din rețeaua structurii polimerice și în calitate de templat sau agenți direcționali pot juca un rol determinant în formarea materialelor înalt poroase [42]. Ionii compensatori pot modifica spațiul înconjurător al cationilor metalici, se pot localiza în spațiile libere a rețelei și la fel sunt capabili să dirijeze formarea structurii polimerice prin interacțiuni noncovalente.

Dimensionalitatea. După criteriul extinderii spațiale, *PCi* se clasifică în unidimensionali (1D), bidimensionali (2D) și tridimensionali (3D) (Figura 1.2).

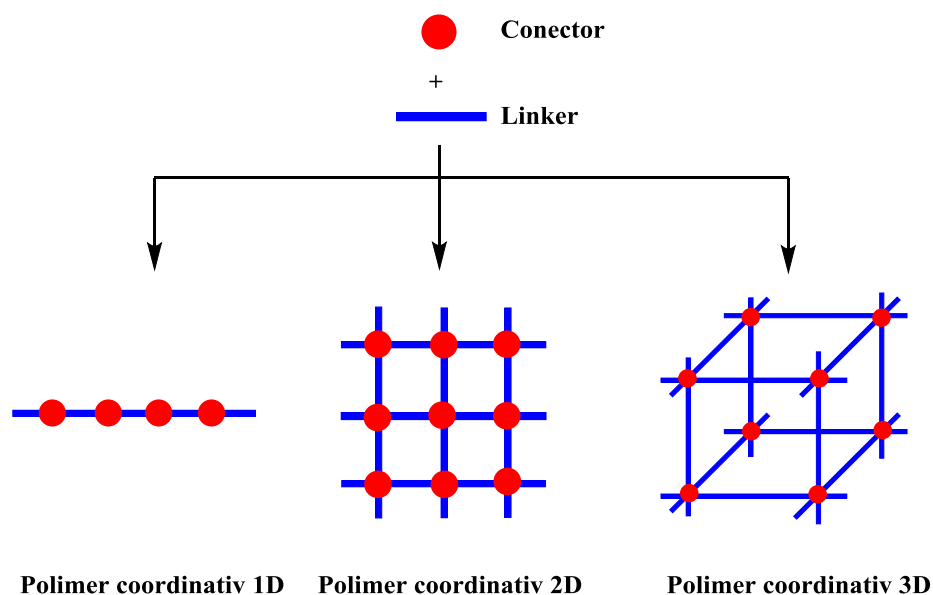


Fig. 1.2. Reprezentarea schematică a structurii polimerilor coordinativi și clasificarea după dimensionalitate.

În funcție de conectorii și linkerii utilizați și de condițiile experimentale se pot obține tipuri arhitecturale 1D, 2D sau 3D [35–37, 43].

Polimeri coordinativi unidimensionali (1D). Polimerii coordinativi unidimensionali reprezintă cel mai simplu tip topologic de matrice coordinativă, ei fiind cei mai întâlniți în literatură. Unele dintre cele mai cunoscute topologii de polimeri coordinativi 1D sunt lanț liniar, lanț zig-zag, lanț dublu, elice etc. (Figura 1.3) [4]. În funcție de modul de asamblare al acestor

lanțuri, se pot forma spații libere, conferind polimerului o structură poroasă.

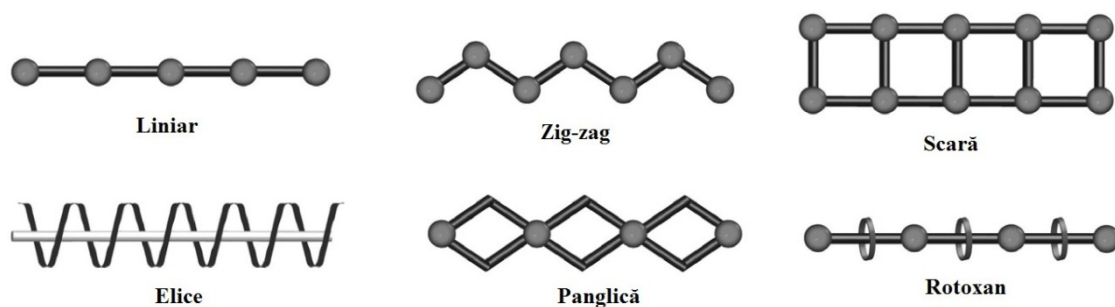


Fig. 1.3. Tipuri de asamblare polimerică unidimensională [4].

Polimerii coordinativi bidimensionali (2D). Asamblarea polimerilor bidimensionali este cunoscută de obicei în una dintre cele mai răspândite forme topologice prezentate în Figura 1.4 [35, 38, 44, 45]. Rețelele pătrate de tip plasă reprezintă cele mai simple exemplu de *PCi* bidimensionali [21]. În cazul în care ionii metalici sunt coordinați numai de trei molecule de ligand în strat de formă T, construcțiile rezultate sunt fie o rețea de tip fagure, perete de cărămidă, parchet sau o structură cu două straturi.

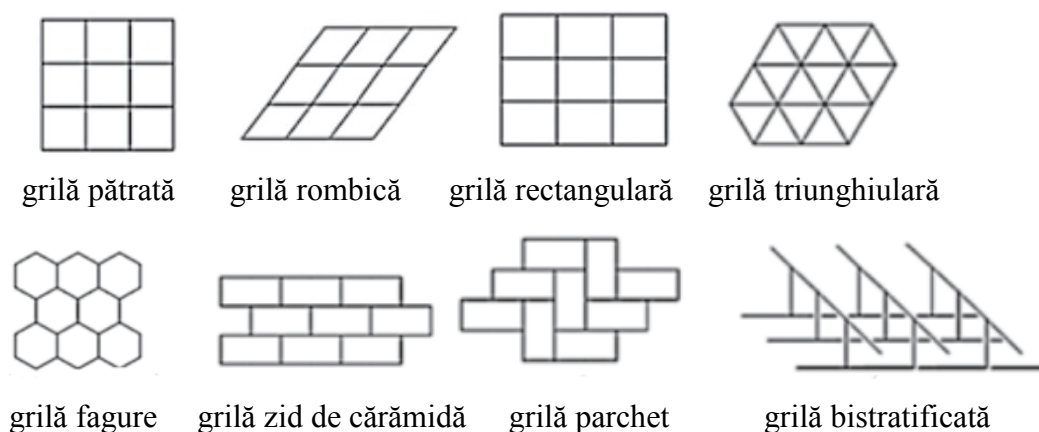


Fig. 1.4. Tipuri de asamblare polimerică bidimensională [35].

O metodă eficientă de analiză, pentru a descrie aranjamentul de asamblare a structurilor polimerice complicate, este de a reduce structurile lor cristaline la rețele. O *rețea* este o colecție polimerică de noduri interconectate, în care fiecare legătură conectează două noduri, iar fiecare nod este conectat cu trei sau mai multe noduri [35]. Această tehnică poate oferi dovezi pentru un aranjament de asamblare particular și respectiv a unor proprietăți corespunzătoare [46].

Polimeri Coordinativi tridimensionali (3D). Două dintre cele mai răspândite tipuri de structuri tridimensionale (3D) sunt rețelele de tip diamant [47], și cele octaedrice [48]. Rețeaua de tip diamant se formează din noduri tetraedrice, iar cea octaedrică din noduri octaedrice. În afară de acestea, rețelele cu topologie NbO, PtS și CdSO₄ [49] sunt, de asemenea, incluse în categoria polimerilor coordinativi 3D (Figura 1.5) [50].

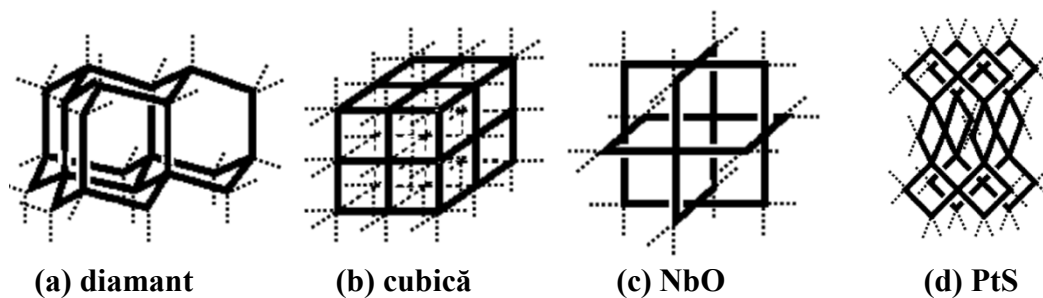


Fig. 1.5. Exemple de rețele tipice tridimensionale [35].

O strategie de obținere a unor astfel de structuri 3D constă în *pilonarea* structurilor 2D. Eficace, în această strategie de sinteză, este utilizarea unor liganzi punte verticali pentru a conecta straturile 2D împreună, rezultând structuri 3D. O altă strategie este aceea de a lega lanțurile infinite 1D prin legături metal-metal în structuri 3D [50]. Canalele intersectante tridimensionale, găsite frecvent în zeoliți, sunt construite prin interconectarea lanțurilor unidimensionale în diferite direcții [51].

1.2. Sinteza și modificarea post-sinteză a polimerilor coordinativi

Solubilitatea scăzută a *PCi* crează impedimente în obținerea monocristalelor adecvate pentru descifrarea structurii. Utilizarea solvenților acizi sau bazici pentru a dizolva și recristaliza produsul sediment nu este o opțiune adesea potrivită, deoarece poate duce la obținerea unui alt produs, diferit de forma inițială. Drept urmare, cristalele *PCi* sunt de obicei sintetizate direct din reacțiile sintetice. Reglarea condițiilor de sinteză (temperatură, pH) permite obținerea monocristalelor și prin metoda simplă de evaporare lentă a solventului, dar de cele mai multe ori sunt eficiente metodele de difuzie lentă, care asigură obținerea cristalelor de calitate înaltă. Uneori, din aceeași sinteză se pot obține forme cristaline de diferită morfologie și topologie structurală. Această problemă poate fi soluționată utilizând analiza PXRD a produsului în masă și compararea cu difractograma obținută pe monocristal [52–55]. Cele mai utilizate strategii pentru obținerea *PCi* sunt:

Metoda de saturație, constă în formarea cristalelor dintr-un amestec de diferiți reagenți împreună cu solventul. Cristalele cresc în soluții saturate. Concentrațiile ideale pot fi obținute prin evaporarea lentă a soluției mamă. Solubilitatea reagenților crește cu temperatura și pot apărea cristale în timpul etapei de răcire, care trebuie să fie bine controlată în ceea ce privește viteza de răcire și temperatura finală.

Metodele de difuzie sunt cele mai potrivite pentru obținerea monocristalelor necesare pentru analiza difracției cu raze X, în special dacă produsele sunt slab solubile. Principiul de bază al acestei metode este de a aduce lent în contact diferite specii:

- un procedeu poate fi difuzia soluțiilor lichide: se formează straturi de soluții; unul conține produsul într-un solvent adecvat, altul este solventul pentru precipitare și ambele straturi sunt separate de un alt strat de solvent. Solventul precipitant difuzează lent în stratul separat, iar creșterea cristalului are loc la interfață.
- un alt procedeu este difuzia lentă a reactanților. Reactanții sunt dizolvați fiecare separat în solvenți diferiți, iar separarea lor poate fi asigurată fie de un strat de soluție ce conține amestec a solvenților în care au fost dizolvați precursorii, sau pot fi introduse bariere fizice (de ex. membrane poroase din sticlă). În loc de solvenți lichizi, în anumite cazuri, gelurile sunt, de asemenea, utilizate ca medii de difuzie și cristalizare, în special pentru a încetini difuzia și pentru a evita precipitarea rapidă a compusului.

Metodele hidro(solvo)termale, de asemenea, sunt preferate pentru creșterea monocristalelor. Aceste metode au avantajul că asigură dizolvarea componentelor inițiale și a produsului format datorită temperaturii ce poate fi reglată în funcție de materialul utilizat, iar răcirea treptată a amestecului contribuie la formare lentă a cristalelor. Intervalul temperaturii de lucru este de obicei de 80-260 °C în interiorul unui recipient etanș (autoclavă) sub presiune autogenă.

Metodele cu microunde pot fi, de asemenea, utilizate pentru a îmbunătăți solubilitatea reagenților într-un solvent, respectiv pentru a facilita reacția și a obține produse cristaline.

Modificarea post-sinteză

Modificarea post-sinteză este o metodă utilizată pentru funcționalizarea *PCi*. Această strategie este utilizată, deoarece funcționalizarea suprafeței poroase prin sinteza directă a compusului este dificilă de realizat. Cel mai des, sunt folosite grupele funcționale organice atașate la ligandul punte din structura rețelei, cum ar fi aminele, halogenurile, grupa nitro ș.a. [56]. Totuși, în timpul sintezei *RMO*, multe grupe funcționale pot crea impedimente, sau chiar pot face imposibilă formarea structurii dorite, deoarece ligandul dispune de mai multe centre de coordinare. În acest sens, modificarea post-sinteză este o alternativă pentru formarea *RMOe* funcționalizate. Folosind această metodă, natura porilor este modificată după sinteza *PC*, permițând astfel introducerea grupelor sensibile în porii unei rețele structurale sintetizate. În general, modificarea post-sinteză în chimia polimerilor coordinativi, poate include orice modificare a unui *RMO* în urma sintezei sale, inclusiv schimbul de molecule oaspete și/sau ioni compensatori. *MPS* poate fi clasificată în trei tipuri [56]:

- *MPS* covalentă: aceasta implică modificarea covalentă a unui ligand linker și este cel mai bine dezvoltat tip de *MPS* în chimia *RMOe*.

- *MPS* dativă: aceasta implică coordonarea unui centru metalic la un linker.
- *MPS* anorganică: aceasta implică o modificare a USC, care formează nodurile rețelei *RMO* și includ înlocuirea centrelor metalice sau a liganzilor linker.

Pentru *MPS* covalentă sau dativă, *PC* trebuie de regulă să conțină o grupă funcțională prezentă într-un ligand organic punte. Această grupă este denumită etichetă și este definită ca o grupă care este stabilă și intactă în timpul sintezei polimerului coordinativ, dar care poate fi transformată în urma *MPS*. Uneori, se efectuează reacții *MPS* pe etape, numite și reacții tandem, care presupun de obicei două sau mai multe reacții covalente consecutive. Astfel de transformări trebuie efectuate controlat pentru a preveni distrugerea cristalinității polimerului coordinativ. În acest sens, cea mai utilă metodă este difracția cu raze X pe pulbere (PXRD). Astfel, putem verifica dacă structura rețelei a suferit modificări minore sau majore prin compararea paternității difractogramelor. Este cunoscut că în cazul polimerilor coordinativi flexibili, modificarea post-sinteză poate schimba forma porilor fără alterarea structurii cristaline, acest lucru este observabil din analiza PXRD. În unele cazuri, *MPS* apare în rezultatul transformării din monocristal în monocristal și, astfel, poate fi urmărită de difracția cu raze X pe monocristal [57–60].

O altă metodă de evaluare a gradului de decurgere a *MPS*, dar și monitorizarea reacției în sine, este spectroscopia RMN ce presupune dizolvarea *RMOe* modificate și analiza ^1H RMN [61]. Aici, trebuie să se țină cont de faptul că dizolvarea în solventul respectiv nu modifică eticheta modificată. Compararea spectrelor dintre liganzii punte inițiali și liganzii modificați permite evaluarea gradului de decurgere a reacției post-sinteză realizate. Spectroscopia RMN în stare solidă poate fi, de asemenea, informativă [62]. O altă metodă complementară este spectroscopia IR, care, de asemenea, oferă informații concludente despre transformările grupelor funcționale. Modificările ce țin de volumul și suprafața structurii poroase pot fi măsurate prin adsorbția azotului de către compusul modificat [63]. *MPS* care presupun introducerea sau substituția centrelor metalice, pot fi puse în evidență prin diferite analize spectroscopice pentru a demonstra prezența centrelor metalice și gradul de conversie. Cele mai utilizate tehnici sunt SAA [64], spectroscopie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv [65], spectroscopia de raze X cu dispersie de energie [66] ș.a.

Cel mai bine studiat tip de modificare post-sinteză este modificarea covalentă. În acest proces, o grupă funcțională, „etichetă”, a unui ligand organic din *RMO* este transformată în altă grupă funcțională [67]. Au fost documentate reacții post-sinteză ce includ reacțiile de substituție a halogenilor cu nitrili, condensarea grupelor aldehidice cu amine primare, reducerea aldehidelor și nitroderivaților, transformarea azidelor în triazoli ș.a. [68–72]. Sunt raportate exemple de obținere a diferitor derivați ai aminei prin modificarea covalentă în interiorul porilor din structura

RMO, cum ar fi reacțiile de alchilare a aminei, reacții de diazotare, reacții cu obținerea izocianatilor ș. a. [73–77]. În unele cazuri a fost posibilă decurgerea reacției în mai multe etape cu transformarea ulterioară a derivatului obținut din amină [78].

De asemenea, a fost investigată coordinarea centrelor metalice la grupele funcționale donore atașate de liganzi. Aceste grupe, fie că sunt prezente pe liganzii organici inițiali, sau pot fi introduse post-sinteză, astfel, în aceste cazuri centrul metalic este introdus în a doua etapă a unui proces tandem. Un exemplu relevant este coordinarea vanadiului la o grupă funcțională obținută în urma reacției post-sinteză dintre grupa amină cu salicilaldehidă [79]. Atomul de vanadiu se unește în mod chelat. Această reacție implică în același timp și un procedeu de *MPS* dativă. Un alt procedeu de *MPS* dativă a fost documentat de P. Dau și colegii săi. Aceștia au pregătit *RMOe* de zinc și zirconiu care conțin 2-fenilpiridin-5,4'-dicarboxilat și au arătat că suferă reacții de ciclometalare la introducerea fragmentelor de iridiu și rodiiu [80].

Reacțiile post-sinteză pot implica, de asemenea, partea anorganică a *RMO*, numită și unitate secundară de construcție. Astfel de transformări se referă la schimbul de liganzi organici sau a centrelor metalice. Cel mai simplu exemplu în acest sens implică înlocuirea unui ligand terminal. P. Smart și colegii săi au reușit să obțină un *RMO* 3D prin încălzirea *PC* 2D $[Zn_2(\text{camph})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ ($H_2\text{camph}$ = acidul (1R,3S)-(+)-camforic). Tratarea termică a condus la eliminarea piridinei și formarea grupărilor noi metal-carboxilat, care ulterior în reacția cu pirazină s-au format legături coordinative noi, pirazina având rol de ligand punte generând o rețea 3D [81]. Un exemplu similar se referă la substituirea liganzilor de dimetilformamidă din *RMO* de neodim $[Nd_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_{2.8}(\text{H}_2\text{O})_{1.2}]$ (UCY-2) ($H_3\text{CIP}$ = acidul 5-(4-carboxibenzilidenamino)isofalic) cu diferiți liganzi terminali, transformările fiind de tipul monocristal în monocristal [82]. Un alt compus în care au fost substituiți liganzii este $Zr_6(\mu_3\text{-OH})_8(-\text{OH})_8(\text{TBAPy})_2$ ($H_4\text{TBAPy}$ = acidul 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic)piren) [83]. Autorii au reușit să schimbe liganzii terminali (o moleculă de apă și un anion hidroxil) din unitățile secundare de construcție cu un ligand de carboxilat. Un procedeu mai complicat este substituirea liganzilor punte, deoarece există riscul modificării topologiei de construcție a *RMO*. De exemplu, în compusul zirconului $[Zr_6O_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$ liganzii punte tereftalat au fost înlocuiți cu alți dicarboxilați aromatici [84].

Pentru a realiza schimbul centrelor metalice, *RMO* de regulă se imersează într-o soluție ce conține sursa de ioni metalici, în rezultat pot fi substituite centrele metalice în totalitate sau parțial. În compusul $\{[Zn_2(\text{BDCPPI})(\text{DMF})_3] \cdot 6\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SNU-51) ($H_4\text{BDCPPI}$ = N,N'-bis(3,5-dicarboxifenil)diimidă piromelitică) [85] au fost substituiți cationii de Zn(II) cu Cu(II). Interesant este că reacția directă dintre azotatul de cupru cu ligandul tetracarboxilic a dat o rețea

cu o topologie diferită, demonstrând că prin modificările post-sinteză se pot forma produse care nu pot fi obținute prin mijloace directe.

O altă arie a *MPS* anorganică se referă la modificarea în partea anionică a USC. De exemplu, compusul UiO-66 [$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6$] fiind încălzit în vid, elimină două molecule de apă din fiecare subunitate cu formarea compusului [$\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{bdc})_6$] [86]. Acest produs fiind tratat cu *tert*-butoxidul de litiu, completează centrele libere de coordinare cu anionul *tert*-butoxid în proporție de 25% [87]. Un alt grup de autori au reușit să deuterizeze grupele hidroxil din compusul [$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_6$] (UiO-67, H_2bpdc = acidul 4,4'-bifenildicarboxilic) [88].

O altă strategie pentru funcționalizarea suprafeței porilor este formarea centrelor metalice deschise (CMD). Aceste centre metalice nesaturate pot fi obținute prin activarea compusului și joacă roluri foarte importante în recunoașterea specifică a moleculelor mici. Această tehnică este utilizată pentru activarea materialelor solide cum ar fi zeoliții sau cărbunii activi, dar dezavantajul pentru aceste produse este că CMD sunt formate neuniform. În cazul *RMoe*, structuri cu un grad înalt de aranjare uniformă a porilor, CMD pot fi formate omogen pe toată suprafața poroasă. Această strategie este folosită în domeniul *RMoe* luminescente pentru a îmbunătăți sensibilitatea și selectivitatea produselor față de moleculele oaspete [56].

1.3. Polimorfism și alte fenomene de izomerie în polimerii coordinativi

Fenomenele polimorfismului, izomerismului supramolecular și altor izomerii au fost sistematizate în lucrările lui Moulton și Zaworotko [38], Robin [21] ș.a. Potrivit lui Robin, unele definiții ale polimorfismului și izomerismului supramolecular au fost propuse în literatura de specialitate pentru ansambluri de recunoaștere moleculară. Acesta folosește o altă definiție în lucrarea sa considerând că clasificarea nu este întotdeauna bine definită. Potrivit autorului, dacă compoziția mai multor rețele supramoleculare este aceeași, compușii cu structurile diferite sunt izomerii supramoleculari (prin comparație cu izomerismul molecular), deci pot fi găsite diferite submulțimi de izomerism supramolecular. Dacă diferențele de natură și stoichiometrie ale moleculelor incluse în rețele (obținute din același ligand, ion metalic și ioni compensatori) contribuie la formarea mai multor *RMoe*, se utilizează termenul de pseudo-polimorfism sau solvat. Vom enumera aceste forme structurale descrise de autor. „*Izomerismul supramolecular* este definit ca fiind capacitatea unei substanțe de a exista în mai multe tipuri de suprastructuri de rețea pentru aceleași blocuri de construcție moleculare. Rețelele sunt generate de diferiți sintoni supramoleculari sau ansambluri moleculare. Partea metalică și liganzii organici exofuncționali rămân aceiași, dar se combină pentru a da o suprastructură diferită. Există o mulțime de submulțimi pentru izomerismul supramolecular. *Izomerismul supramolecular conformațional*

apare când se utilizează componente moleculare flexibile. Modificarea conformației ligandului poate conduce la suprastructuri secundare similare, în care conformația ligandului este diferită de la o structură la alta. *Izomerii structurali supramoleculari* sunt diferite ansambluri variate lungi ale acelorași sintoni. *Izomerismul structural* este cel mai răspândit tip de izomerism, în care sfera de coordonare a cationului metalic diferă la cei doi izomeri. *Polimorfismul* este existența aceleiași substanțe chimice în mai multe modificări cristaline pentru cristalele molecular identice. Polimorfismul este redus în domeniul chimiei coordinative și este considerat ca o submulțime a izomeriei supramoleculare: aceleași componente moleculare generează sintoni supramoleculari diferiți, cu alte cuvinte, materialele cu aceeași compoziție chimică se deosebesc după structura rețelei și/sau conformația moleculară. *Pseudo-polimorfismul* este un termen care se referă la formele cristaline cu molecule de solvenți ca parte integrantă a structurii. Acest termen este întâlnit în literatură și sub denumirea de *solvat*. Pseudo-polimorfii sunt obținuți în forme cristaline care diferă după natura sau stoichiometria moleculelor de solvenți incluse” [21].

Un rol important în timpul formării cristalelor revine proceselor termodinamice și cinetice, modificarea neînsemnată a parametrilor fizici ar putea duce la formarea diferitor forme structurale (menționate mai sus) din aceiași reacție sintetică. În unele cazuri, în același cristal se pot forma două suprastructuri secundare concomitente. Aceste fenomene crează dificultăți cristalografice la descifrarea structurilor în cauză, dar sunt foarte interesante, deoarece permit deducerea mecanismului de autoasamblare a formelor supramoleculare urmărind concomitent variația parametrilor fizico-chimici. Aceste fenomene apar mai frecvent cu implicarea sistemelor mai flexibile și a grupelor funcționale active [21, 38]. Mai mulți cercetători au descris aceste fenomene, deloc simple, pentru *PCi* obținuți [89–93].

1.4. Rețele metal-organice rigide și flexibile

În funcție de liganzii utilizați în sinteza polimerilor coordinativi se pot obține *RMOe* cu un nivel de rigiditate sau flexibilitate dorit. Proprietățile acestor *RMOe* sunt în strânsă corelație cu dinamica rețelei. *RMOe* cu rețea rigidă are o structură a porilor uniformă și deschisă. Acesta este un avantaj major atunci când se urmărește separarea unui amestec de gaze sau molecule de altă natură, în același timp aceste structuri pot include diferite molecule oaspete în calitate de absorbenți [94–98]. Pe de altă parte, *RMOe* flexibile au avantajul că își pot modifica dimensiunile porilor în procesul de includere a moleculelor oaspete (Figura 1.6). Aceste structuri sunt utile în calitate de materiale senzoriale pentru recunoașterea unor molecule specifice. Proprietățile *RMOe* cu structuri flexibile sunt dependente de moleculele oaspete cu care interacționează cum ar fi dimensiunile și natura chimică a moleculelor oaspete, de

caracteristicile carcăsei în sine, dar și de factorii fizici ca presiunea și temperatura [99–102].

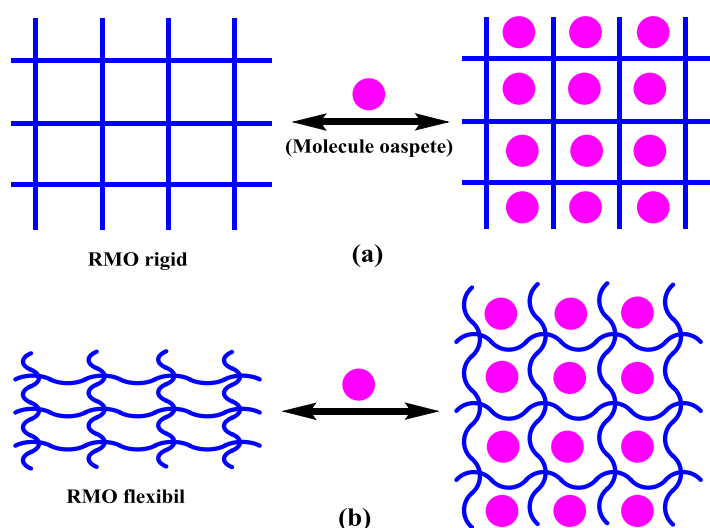


Fig. 1.6. Dinamica structurală a *RMOe* rigide (a) și flexibile (b) în procesul de incluziune a moleculelor oaspete. (Reprezentare schematică).

A fost raportat un *RMO* al Cd(II) $\{[\text{Cd}_4(\text{azpy})_2(\text{pyrdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ (unde azpy = 4,4'-azopiridină, pyrdc = piridin-2,3-dicarboxilat) cu două tipuri diferite de spații, canal 1D și spațiu interstrat 2D ocupat de către moleculele de apă, unde a fost observată mișcarea dinamică a straturilor duble 2D în timpul procesului de sorbție a H_2O și MeOH [103]. Flexibilitatea structurii a fost demonstrată comparând difractogramele PXRD înregistrate la diferite etape de adsorbție a moleculelor de solvent. Desolvatarea inițială a compusului sintetizat a condus la deplasarea maximelor spre valori mai mari a unghiului 2θ , fapt corelat de micșorarea distanței dintre straturi, respectiv micșorarea volumului porilor. Analiza curbelor de adsorbție pentru moleculele de solvent H_2O și MeOH a scos în evidență flexibilitatea acestor rețele, pe măsură ce canalele 1D au fost acoperite de molecule de adsorbat, următoarele centre de sorbție disponibile sunt spațiile interstrat 2D a căror dimensiune este mai mică decât canalul 1D. Straturile se îndepărtează datorită interacțiunii sporite a moleculelor de adsorbat cu centrele metalice nesaturate și grupările carboxilat și brusc, moleculele încep să pătrundă în spațiile 2D și, prin urmare, se observă o adsorbție rapidă. Analiza PXRD prezintă o scădere a unghiului 2θ după sorbția în etapa secundară, fapt ce demonstrează că straturile duble se distanțează unul de altul pe măsură ce are loc pătrunderea moleculelor de solvent. În cazul solventului EtOH, cu dimensiuni moleculare mai mari, nu au fost înregistrate aceste modificări.

În unele cazuri, *PCi* unidimensionali datorită împachetării încrucișată a lanțurilor, sau arhitecturii supramoleculare guvernată de legături noncovalente, pot duce deasemenea la structuri poroase cu proprietăți utile. Manifestarea flexibilității structurale în *PCi* 1D este de asemenea întâlnită. De exemplu, a fost raportat compusul $\{[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{o-phen})] \cdot \text{DMF}\}_n$ (unde

o-phen = 1,10-fenantrolină, ndc = 2,6-naftalendicarboxilat) [105] cu structură supramoleculară 3D, care prezintă flexibilitate structurală la eliminarea moleculelor de solvent și în timpul adsorbției CO₂. Împachetarea lanțurilor coordinative prin intermediul legăturilor de hidrogen și interacțiunile dintre lanțuri asigură formarea canalelor direcționate de către moleculele de solvent *dmf*. Acest compus a fost activat prin eliminarea moleculelor de *dmf*, iar difractogramele pe pulbere relevă faptul că structura este diferită de cea inițială cu molecule oaspete, acest lucru se datorează apropierea lanțurilor coordinative și micșorării spațiului liber. Ulterior, măsurătorile de adsorbție a gazelor N₂ și CO₂ au scos la iveală dinamica structurală a acestui compus. Adsorbția gazului este înregistrată doar pentru CO₂ prin difuzia treptată a moleculelor, semnalată de un histerezis mare a curbelor. Este evident că procesul de adsorbție decurge prin deschiderea lentă a porilor pentru a permite moleculelor de gaz să pătrundă în cavitățile închise.

În cazul *PCi* 3D, gradul de interpenetrare a rețelelor individuale poate influența dinamica structurală a carcasei. Rigiditatea structurală se realizează atunci când două rețele interpenetrate sunt ținute strâns de interacțiuni noncovalente π - π , sau legături de hidrogen, sau rețele împachetate compact care nu permite mișcarea [94]. Flexibilitatea structurală a rețelelor interpenetrate a captivat atenția cercetătorilor, deoarece în cazul polimerilor 3D astfel de mișcări structurale conferă proprietăți unice acestor materiale, cum ar fi selectivitate foarte înaltă în adsorbție, proprietăți magnetice, electrochimice, optice ș.a. [106–112].

1.5. Proprietăți și aplicații ale polimerilor coordinativi

Proprietățile *PCi* cu densitatea mică, suprafața mare, reglarea funcției porilor și a flexibilității structurale le oferă posibilitatea de a fi aplicați în depozitarea gazelor, luminescență, cataliză, magnetism, optică, conductivitate electrică ș. a. [113]. O condiție importantă a polimerilor coordinativi pentru utilizarea în aceste aplicații este accesul la pori. *PCi* sunt considerați materiale cu grad de porozitate mai uniform în comparație cu alte materiale poroase cum ar fi zeoliții și cărbunii activi, dar în timpul formării compusului cristalin aceste cavități sunt adesea umplute fie de molecule de solvenți, de ioni compensatori sau liganzi necoordinați. Aceste particule pot acționa ca template care determină formele și mărimile porilor. De multe ori îndepărtarea moleculelor oaspete din matricea polimerică poate duce la prăbușirea structurii [67]. Nu doar elucidarea structurii cristaline demonstrează porozitatea polimerilor coordinativi, dar sunt necesare de efectuat investigații de adsorbție-desorbție a gazelor care să demonstreze porozitatea permanentă a acestor compuși. Dacă materialul își păstrează porozitatea după măsurări repetate de adsorbție-desorbție, însoțite de măsurările PXRD care să confirme integritatea structurală, numai atunci compusul poate fi numit un polimer coordinativ poros care

prezintă *porozitate permanentă* [35]. O altă caracteristică a stabilității structurale este *stabilitatea termică* a materialului. Analiza termogravimetrică însoțită de metoda difracției cu raze X pe pulbere oferă informații relevante despre stabilitatea termică a polimerului coordinativ. Din curbele termoanalitice constatăm intervalele de temperaturi în care se produce eliminarea moleculelor oaspete, cel mai des fiind solvenții de cristalizare. După această etapă, analizele PXRD oferă informații dacă carcasa este stabil structural după eliberarea de moleculele oaspete. În unele cazuri, carcasa se poate prăbuși odată cu eliminare moleculelor de solvent. În acest sens, materialele anorganice poroase cum ar fi zeoliții sau cărbunii activi depășesc semnificativ polimerii coordinativi la acest criteriu, fapt care se datorează legăturilor coordinative mai slabe pentru acești compuși. Carcasele pe bază de carboxilați sunt relativ mai stabile în comparație cu cele cu alte tipuri de liganzi organici, legăturile metal-oxigen fiind mai puternice [67].

Adsorbția și depozitarea gazelor. Suprafața excepțional de mare cu porozitate foarte uniformă a *RMoe* au atras imediat atenția multor cercetători în vederea utilizării acestor materiale pentru depozitarea și separarea gazelor [35]. Eficiența adsorbției depinde de interacțiunea dintre moleculele oaspete (adsorbați) și suprafața materialului poros (adsorbanti), dar și de dimensiunile și forma porilor. Pentru a măsura suprafața materialelor poroase se înregistrează izotermele de adsorbție a gazelor, iar pentru descrierea datelor se folosesc de regulă metodele Langmuir și Brunauer-Emmett-Teller (BET) [35]. Conform clasificării IUPAC se folosesc șase tipuri de izoterme de adsorbție pentru a caracteriza relația dintre structura poroasă și tipul sorbției: tipul I (adsorbantii microporoși), tipurile II, III și VI (neporoși și macroporoși) și tipurile IV și V (mezoporoși) [35].

Proprietăți catalitice. *PCi* poroși conțin trei părți bine diferențiate: componenta metalică, ligandul punte și porii. Este posibil să se prepare polimeri coordinativi în care funcția catalitică este conținută în oricare dintre aceste trei părți. Uneori, compusul sintetizat poate fi utilizat direct în calitate de catalizator, deoarece conține deja centrele active necesare pentru a cataliza reacția chimică. Această categorie include acele materiale în care centrele metalice se pot coordina direct cu substraturile și catalizează reacția, sau liganzii organici conțin grupări funcționale care pot acționa ca catalizatori [114]. Însă, în majoritatea cazurilor, compușii obținuți sunt inactivi în reacțiile catalitice, drept urmare ei necesită a fi funcționalizați prin diverse metode de modificare post-sinteză, dar și în aceste condiții structura poroasă nu asigură o eficiență catalitică în toate cazurile. Deoarece centrele metalice sunt implicate în formarea structurii, ele sunt mai puțin predispuse să asigure un rol catalitic în astfel de reacții, în acest sens, cel mai des, în cazul *RMoe* acest rol revine liganzilor punte. Grupele funcționale selectate pentru a fi atașate pe un linker organic pot oferi rezultate catalitice bune în anumite reacții specifice [115–117]. Este necesar ca

liganzii utilizați pentru a sintetiza aceste structuri trebuie să conțină două tipuri de centre funcționale organice: centrele coordonative, care sunt responsabile de coordinarea cu ionii metalici și asigură formarea carcasi; și centrele reactive libere care nu sunt implicate în legăturii coordonative și vor asigura activitatea catalitică a materialului. Un ligand des utilizat în aceste scopuri este acidul aminotereftalic, gruparea amino fiind centrul catalitic al polimerului coordinativ [118].

Proprietăți luminescente. *PCi* și *RMoe* luminescente au găsit aplicații promițătoare în imagistică, optoelectronică, precum și în dispozitive de iluminare în stare solidă și ca senzori [12, 115, 119, 120]. În ultimul timp, *PCi* luminescenți au stimulat un interes considerabil ca materiale excelente pentru aplicațiile în senzori datorită capacității de detectare a substanțelor chimice. O serie de proprietăți, cum ar fi bio-degradabilitatea, non-toxicitatea și funcționalitatea diversă sunt motivul principal care stă la baza utilizării *PC* în chemo-senzori și bio-senzori.

Luminescența în *PC* poate fi emisă de liganzi organici, centre metalice, specii oaspete sau din procese care implică multiple componente structurale. Precursorii abundenți și diverși oferă posibilitatea de a prepara *RMoe* cu emisii multiple de luminescență. Pori sau canalele din rețelele coordonative acționează, de asemenea, ca gazde pentru a încapsula speciile oaspete luminescente ca centre suplimentare de emisie. Unii liganzi cu sisteme π -conjugate extinse sunt emițători naturali, astfel încât utilizarea liganzilor micști într-un singur *PC* este o modalitate convenabilă de a obține *PC* cu multiple emisii [121].

Luminescența de la *PCi* care conțin ioni de metal de tranziție este, de obicei, bazată pe ligand, mai degrabă decât pe ionii metalici, cu excepția ionilor de lantanide (sau actinide). Rețeaua pe bază de ioni de metal de tranziție paramagnetic nu prezintă emisii puternice, deoarece cationul metalic poate provoca diminuarea fluorescenței generate de linkerul organic. Pe de altă parte, rețelele coordonative în baza metalelor de tranziție diamagnetice, în special cele cu configurație d^{10} , cum ar fi ioni Zn^{2+} și Cd^{2+} , produc o emisie puternică și acești ioni sunt mai stabili în procesele redox [122].

În dezvoltarea materialelor senzoriale, provocarea constă în raționalizarea transducției semnalului, adică în prezența unui analit, materialul ar trebui să prezinte modificări distincte și ușor de detectat a proprietăților precum culoarea, indicele de refracție, potențialul redox, luminescența ș.a. [5-7]. La majoritatea senzorilor în baza compușilor coordinativi, la prelucrarea semnalului se folosește micșorarea sau intensificarea luminescenței datorită prezenței anumitor analiți pe suprafață sau în pori [8, 9]. Un alt mod de detectare este deplasarea distinctă a benzilor de luminescență în prezența analiților. Aceasta înseamnă că prezența unui solvent sau a oricărui alt oaspete poate fi confirmată de schimbarea vizibilă a culorii materialului solid, iar fenomenele

sunt cunoscute sub numele de solvatocromism atunci când oaspetele este un solvent [10-12]. Funcționalizarea centrelor luminescente prin modificări post-sinteză este adesea o tehnică eficientă pentru îmbunătățirea activității luminescente. De exemplu, Chen și colab. pentru a utiliza centrele luminescente deschise de Eu^{3+} , au obținut un polimer coordinativ al europiului $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})$ cu canale 1D, care sunt accesibile și permit detectarea diferitor molecule mici [130]. Ei au activat suprafața poroasă prin tratarea termică, în rezultat au fost eliminate moleculele de apă cu formarea CMD de Eu^{3+} . Aceste centre metalice au demonstrat că manifestă luminescență sporită în raport cu compusul sintetizat. Autorii au efectuat măsurători de emisie FL incluzând diferiți solvenți, molecule mici, în canalele compusului activat. Compararea spectrelor FL relevă faptul că *RMO* are proprietatea de a semnaliza selectiv prezența diferitor molecule, cum ar fi acetona, 1-propanol, dmf prin mecanismul de intensificare, stingere sau deplasare a maximului de emisie. Astfel de proprietăți luminescente dependente de solvent prezintă interes sporit în utilizarea acestor materiale în calitate de senzori. În plus, dacă porii sunt de dimensiuni bine definite și permit separarea moleculelor de intrare, o astfel de strategie poate duce la obținerea senzorilor sensibili pentru molecule concrete.

Au fost obținute *RMOe* luminescente capabile să detecteze molecule oaspete din categoria substanțelor explozive [131, 132]. Un compus cu activitate înaltă în acest sens este $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpee})]$ (bpdc = 4,4'- bifenildicarboxilat; bpee = 1,2-bipiridiletilenă) [84], acesta fiind capabil să detecteze urme mici de substanță explozivă 2,4-dinitrotoluen și 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutan. Liganzii punte bpdc și bpee servesc atât ca sursă de luminiscentă, cât și ca element de detectare prin sistemele lor π extrem de conjugate.

1.6. Azometinele și azinele aciclice în calitate de liganzi în sinteza polimerilor coordinativi

Termenul *bază Schiff* este de obicei (conform IUPAC) sinonim cu termenul *azometină*, care face referire directă la aldiminele secundare (adică $\text{R}-\text{CH}=\text{NR}'$, unde $\text{R}' \neq \text{H}$) [133]. De aceea, bazele Schiff pot fi considerate ca fiind o subclasă de imine, putând fi cetimine sau aldimine, în funcție de precursorul carbonilic. Bazele Schiff pot fi potențiali liganzi capabili să formeze complecși stabili cu metalele de tranziție. Liganzii azometinici pot conține o varietate de substituenți cu diferite grupări acceptoare sau donore de electroni. Bazele Schiff au atras atenția cercetătorilor datorită activității biologice care le manifestă [22], de asemenea, posedă proprietăți luminescente, de termocromism și fotocromism care conduc la aplicarea lor în diverse ramuri ale științei cum ar fi controlul și măsurarea intensității radiațiilor, sisteme de afișare și dispozitive de memorie optică [15, 23–25].

Metoda generală pentru prepararea azometinelor constă în reacția de condensare a aminelor primare cu precursori ce conțin grupa carbonil (aldehide sau cetone), de obicei în mediul de solvent alcoolic și în condiții de reflux. Reacția este catalizată de acizi, dar catalizatorii nu sunt în general necesari atunci când participă aminele alifatiche. Frecvența de întindere pentru grupa C=N are loc în regiunea dintre 1680 și 1603 cm⁻¹. Natura diferitor substituenți la acești atomi determină poziția benzii de întindere în această regiune.

Datorită condițiilor relativ simple de preparare a acestor compuși, azometinele se folosesc pe larg în sinteza compușilor coordinativi. Combinând diferite tipuri de precursori carbonilici și amine primare se pot obține o varietate vastă de astfel de liganzi, astfel încât cercetătorul poate selecta acești precursori în funcție de scopul utilizării acestor liganzi. Drept urmare, pentru a utiliza liganzii azometinici în sinteza *PCi*, este necesar ca precursorii selectați să conțină suplimentar atomi sau grupe funcționale capabile să formeze legături coordinative stabile cu cationii metalici. O altă condiție importantă este ca acești liganzi să îndeplinească rol de punte prin coordonare bi- sau polidentată la cationii metalici pentru a asigura extinderea polimerului coordinativ sub formă de lanțuri și rețele. Figura 1.7 ilustrează schematic reacția de sinteză a unui ligand punte azometinic.

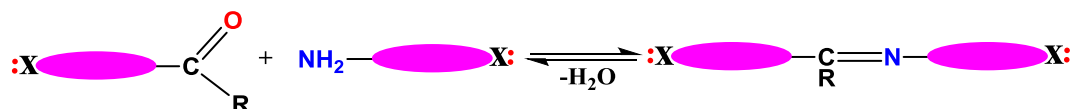


Fig. 1.7. Reprezentarea schematică a reacției de sinteză a liganzilor punte azometinici (X – atomi sau grupe funcționale pentru formarea legăturilor coordinative).

Lungimea linkerilor azometinici poate fi reglată prin selectarea precursorilor inițiali de dimensiuni dorite, acest fapt permite reglarea dimensiunii porilor în *RMOe*. Mulți factori influențează mersul reacției de condensare, de exemplu, pH-ul soluției, precum și efectele sterice și electronice ale precursorului carbonil și ale aminei [134]. În general, aldehidele sunt mai reactive decât cetonele în reacțiile de condensare pentru obținerea bazelor Schiff. O însușire specifică pentru azometine este reacția de solvoliză a dublei legături C=N, astfel în anumite condiții cum ar fi prezența unui catalizator acid sau bazic, uneori doar în prezența apei poate conduce la obținerea precursorilor inițiali. În unele cazuri, solvoliza azometinelor poate decurge chiar în prezența ionilor metalici, cu condiția că aceștia să fie acizi Lewis [135]. Acest fapt reprezintă un dezavantaj major în utilizarea azometinelor în calitate de liganzi punte pentru sinteza *PCi*, deoarece stabilitatea structurii polimerice este primordială în astfel de aplicații precum adsorbție, cataliză ș.a. În acest sens, selecția potrivită a precursorilor pentru sinteza linkerilor azometinici stabili este destul de importantă.

Un alt grup de compuși din clasa bazelor Schiff sunt **azinele aciclice**, derivați ai hidrazinei cu formula generală $RR^1C=N-N=CRR^1$, unde R și R^1 – sunt radicali organici sau atomi de hidrogen [133]. Aceștia se obțin în urma condensării hidrazinei cu compuși carbonilici în raport molar de 1:2 (Figura 1.8). Producții de condensare a hidrazinei cu aldehidele se numesc *aldazine*, iar producții condensării cu cetonele – *cetazine*.

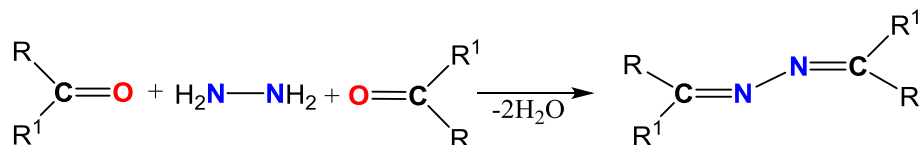


Fig. 1.8. Ecuația generală de obținere a azinelor aciclice.

Ca și în cazul azometinelor simple, în funcție de precursorii carbonilici utilizați pentru prepararea azinelor aciclice, pot fi obținuți liganzi cu rol de punte pentru sinteza polimerilor coordinativi metal-organici. Acești liganzi au avantajul că sunt mai eficienți pentru aceste scopuri datorită stabilității moleculare mai sporite ca rezultat al conjugării fragmentului azinic $>C=N-N=C<$. De exemplu, precursorii carbonilici *3-piridincarboxaldehida*, *4-piridincarboxaldehida*, *3-acetilpiridina* și *4-acetilpiridina* în reacții de condensare cu hidrazina au demonstrat că generează liganzi eficienți de tipul bis-monodentați N,N'-donori (Figura 1.9) pentru sinteza *PCi* de diferită dimensionalitate [136–144].

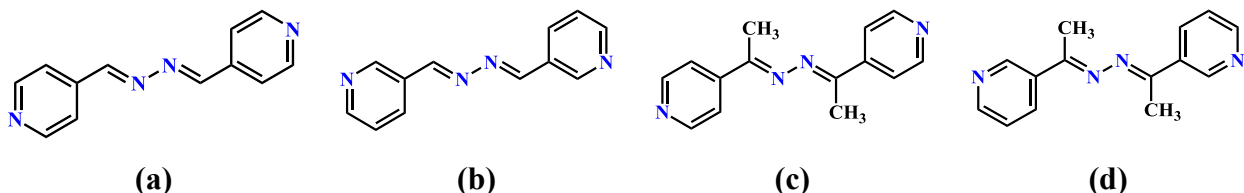


Fig. 1.9. Exemple de liganzi punte azometinici de tipul bis-monodentați N,N'-donori:
(a) 1,2-bis(piridin-3-ilmetilen)hidrazină (3-bphz); (b) 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină (4-bphz); (c) 1,2-bis(1-(piridin-3-il)etiliden)hidrazină (3-bpmhz); (d) 1,2-bis(1-(piridin-4-il)etiliden)hidrazină (4-bpmhz).

Aceste molecule aromatice lungi, sunt capabile să coordoneze la ionii metalelor de tranziție atât prin atomi de azot ai piridinei cât și prin cei de azină [145], formând noi *PC* și, de asemenea, participă în legături de hidrogen în prezența agenților donori puternici de protoni [146]. Unele dintre proprietățile utile ale *PCi* bazate pe acești liganzi punte sunt evidențiate în literatura științifică, inclusiv proprietățile de adsorbție a gazelor [138, 147], luminescente [148], magnetice [149], catalitice [142]. În special, compușii care conțin ioni metalici de Cd(II) și Zn(II) au dovedit că au proprietăți catalitice bune, precum la detoxifierea apei ca urmare a procesului de degradare fotocatalitică [143] și în reacția de condensare Knoevenagel [150, 151]. Acești liganzi au fost utilizați în această lucrare pentru a obține *PCi* de diferită dimensionalitate și complexitate structurală.

1.7. Anionii carboxilat și sulfat în calitate de liganzi în sinteza polimerilor coordinativi

Carboxilații sunt o clasă de liganzi importantă în sinteza *PCi*, în special în sinteza *RMoe*. Datorită legăturilor puternice pe care le formează atomii de oxigen cu metalul, acești liganzi sunt pe larg utilizați în construcția structurilor polimerice cu carcasse rigide și stabile [152, 153]. Capacitatea ionului carboxilat de a coordina polidentat la ionul de metal, în diferite moduri, atât prin chelare, cât și punte, asigură formarea rețelelor de coordinare de diferită dimensionalitate și complexitate. Stabilitatea unor astfel de sisteme este asigurată de rețeaua internă a compusului și de legăturile de hidrogen intermoleculare. În același timp, liganzii carboxilat (Figura 1.10) sunt cei mai întrebuințați pentru a obține *RMoe* neutre datorită legăturii coordinative directe cation-anion, în comparație cu alți liganzi neutri, unde anionii se pot localiza în porii rețelei polimerice. Creșterea numărului de atomi donori ai liganzilor și a numărului de inele chelate duce, de obicei, la o stabilitate mai mare a complexelor [154, 155].

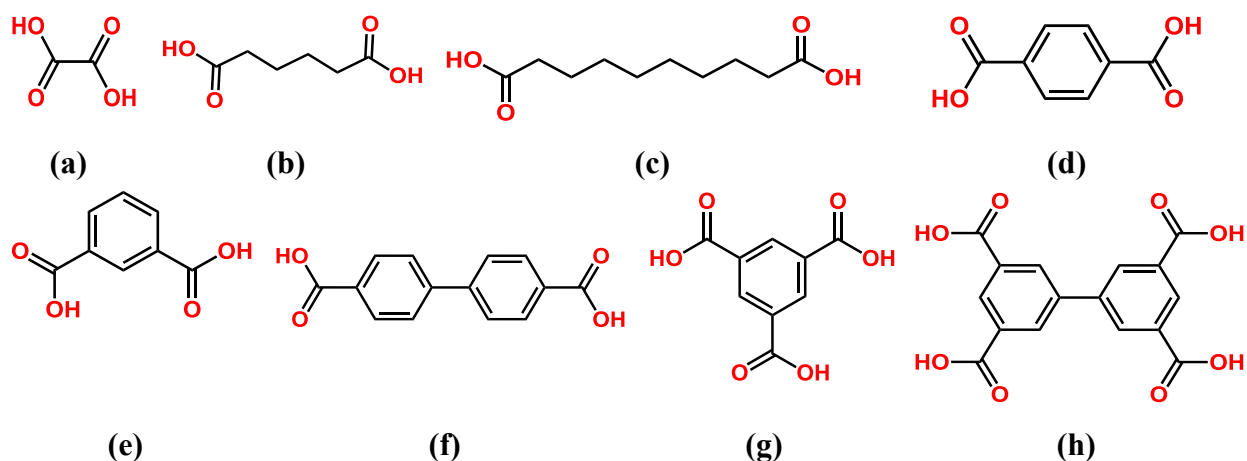


Fig. 1.10. Exemple de acizi di-, tri- sau tetracarboxilici utilizați în sinteza polimerilor coordinativi: a) oxalic, b) adipic, c) sebacic, d) tereftalic, e) izoftalic, f) [1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilic g) benzen-1,3,5-tricarboxilic, h) [1,1'-bifenil]-3,3',5,5'-tetracarboxilic.

De asemenea, creșterea numărului grupelor carboxilat din componența ligandului măresc posibilitățile lor funcționale determinând o varietate de structuri a carboxilaților metalici.

În cele mai multe cazuri anionul carboxilat RCO_2^- se poate coordina cu ionul metalic în diferite moduri [156], cum ar fi terminalul de legătură monodentat și punte, chelat, și chelat-punte (Figura 1.11). Varietatea largă a modurilor de coordinare pentru acești ioni rezultă din prezența a patru perechi de electroni libere la cei doi atomi de oxigen care sunt donați ionului de metal pentru formarea legăturilor. Fiecare pereche de electroni neparticipantă este situată în planul grupei carboxilat.

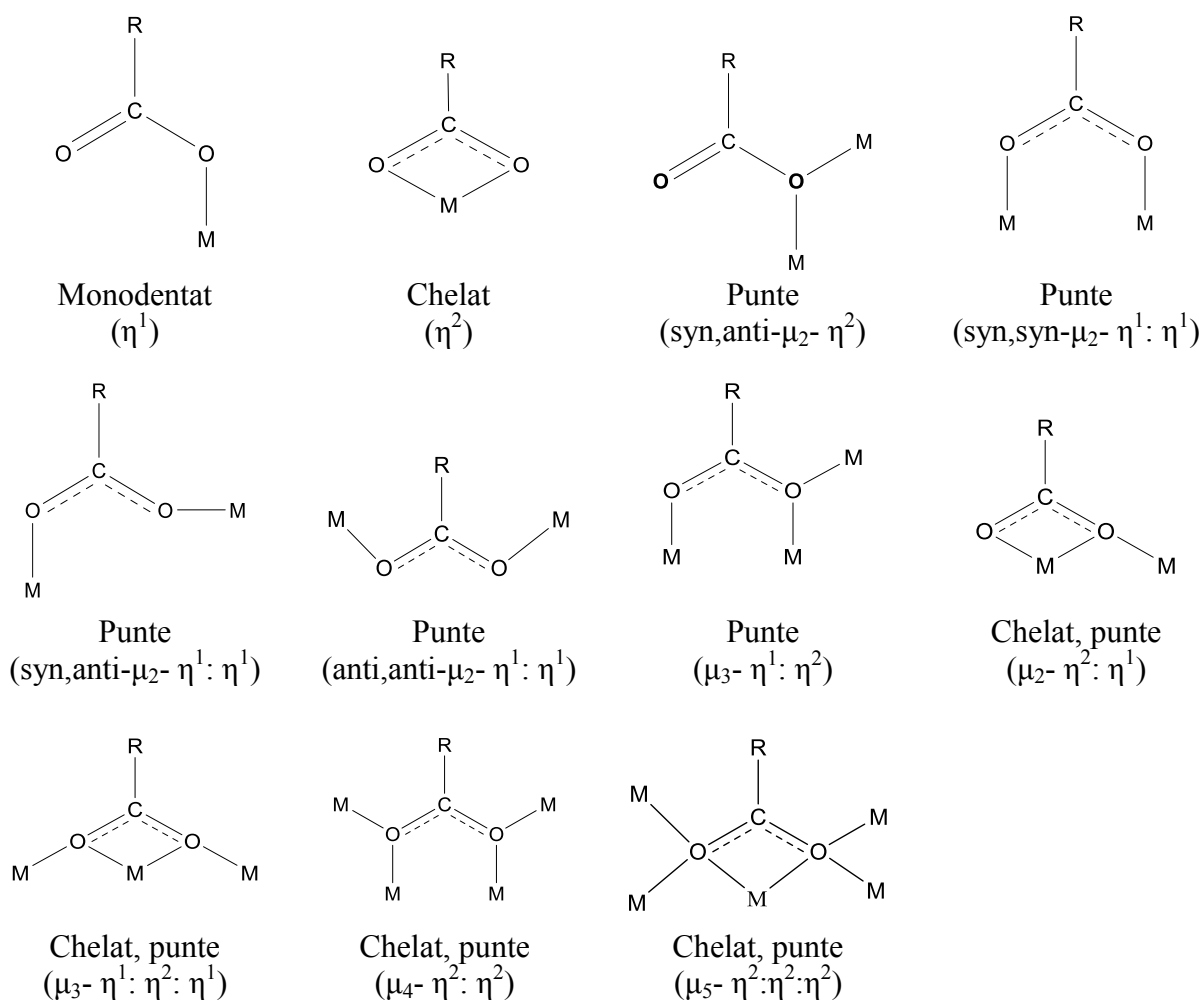


Fig. 1.11. Modurile posibile de coordonare ale grupei carboxilat la metal (R – diferiți substituenți; M – metal). Simbolurile "η" și "μ" denotă "hapticitatea" atomului donor, respectiv modul "punte" a întregii entități [156].

În spectrele IR ale carboxilaților de metal cele mai caracteristice frecvențe pentru anionul carboxilat sunt oscilațiile de valență asimetrice $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ și simetrice $\nu_s(\text{COO}^-)$. Legăturile C–O ale grupei carboxilat pot fi echivalente și neechivalente, aceasta manifestându-se diferit în spectrele vibraționale. Diferența de frecvență $\Delta\nu$ dintre $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ și $\nu_s(\text{COO}^-)$ în structurile, în care grupările carboxilat coordonează monodentat este semnificativ mai mare decât în compușii cu legătură ionică ($164\text{-}171\text{ cm}^{-1}$), în timp ce pentru compușii cu grupări carboxilate bidentate este caracteristic o valoare mult mai mică a $\Delta\nu$ [157].

Anionul sulfat, având o geometrie tetraedrică, este o tectonă utilă în ingineria structurilor de rețea extinse similar cu anionii silicat, fosfat și arsenat [18, 19, 158]. Anionul sulfat este utilizat pe scară largă pentru a obține complecși cu aplicații practice în domenii precum medicina [159], chimie bioanorganică [160] și analitică [161], cataliză [162], optică neliniară [163] și senzori [164]. Din perspectiva ingineriei cristaline, anionul sulfat participă cu ușurință la legarea

de ioni metalici și oferă diversitate structurală. În ultimii ani, accentul este pus pe sinteza rețelelor coordinative a sulfatului de metal, în care legăturile Metal-O-S formează structuri anorganice extinse [165, 166]. Tamasi și Cini [167] și mai târziu Papatriantafyllopoulou și al. [168] studiind CSD au demonstrat că anionul sulfat poate adopta numeroase moduri de coordinare punte, fiind capabil să lege până la 10 ioni metalici (Figura 1.12). La fel ca liganzii di- și policarboxilat, anionul sulfat este capabil să formeze legături coordinative directe cation-anion, este un linker necesar în construcția carcaselor neutre metal-organice incluzând compuși homometalici [19], heterometalici [169], *PC* și carcase metal-organice deschise [18]. Diversitatea structurală prezentată de această clasă de compuși a fost revizuită de Rao și colab. săi [170].

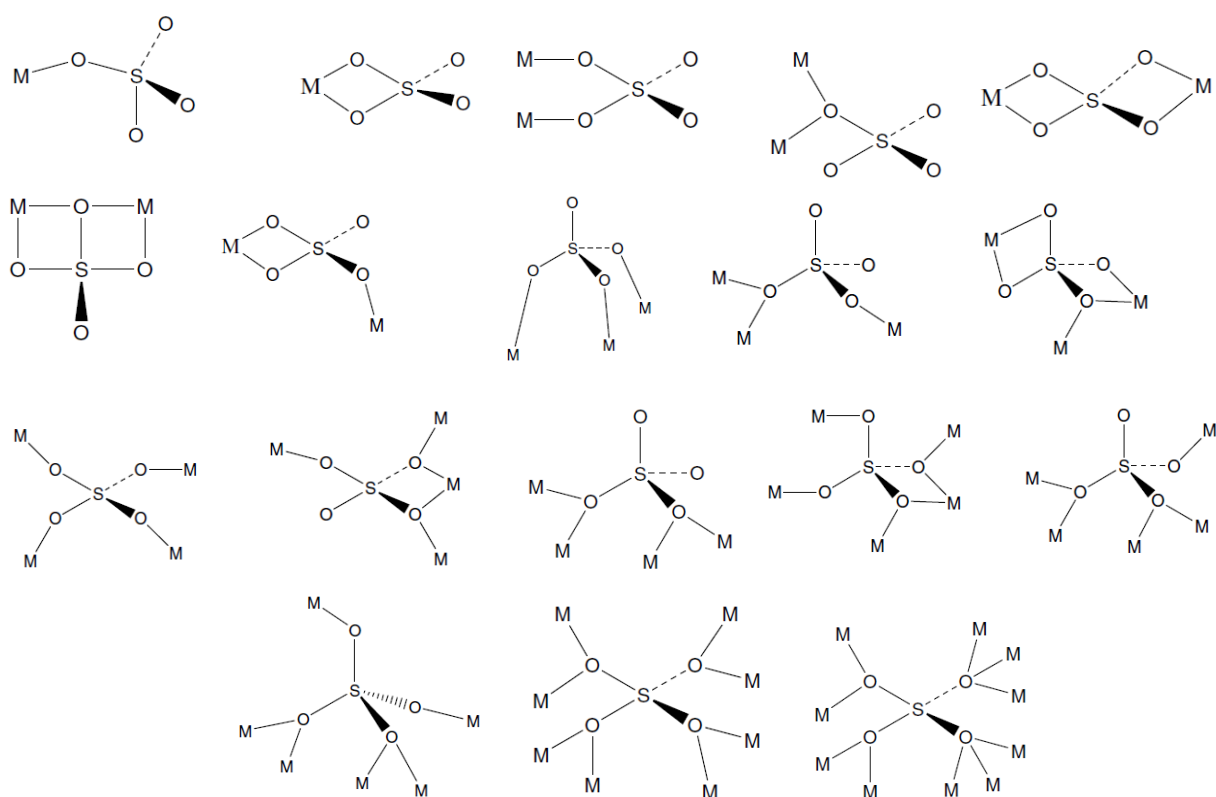


Fig. 1.12. Modurile de coordinare a ligandului sulfat (SO_4^{2-}) stabilite cristalografic [168].

1.8. Utilizarea liganzilor azinici de tipul bis-monodentați N,N'–donori și dicarboxilați în obținerea polimerilor coordinativi cu ioni Zn(II) și Cd(II)

Abordarea sintetică prin utilizarea liganzilor micști care implică cel puțin doi liganzi diferiți (acid/acid; acid/bază; bază/bază) arată o eficacitate ridicată pentru reglarea structurilor și un spectru larg de proprietăți a compușilor coordinativi finali [21, 171, 172]. Alegerea rațională a coliganzilor este deosebit de dificilă atunci când se combină proprietățile antagonice, de exemplu, adsorbția, unde se solicită pori mari și densitate mică a cristalului, și luminescența, care,

dimpotrivă, are nevoie de densitate ridicată și aranjare favorabilă a luminoforilor, pentru a înregistra răspunsul pe bază de ligand [173]. Bazele Schiff care posedă un șir de proprietăți utile [174] sunt utilizate pe scară largă în comun cu liganzii carboxilați în sinteza *PCi* [26]. Mai multe grupuri de cercetători au arătat că manipularea atât prin rigiditatea dicarboxilaților, cât și a liganzilor N,N'-donori, asigură acces la diferite rețele coordinative 2D și 3D pentru ionii de Zn(II) și Cd(II). Structurile interpenetrante 2D au dezvăluit o schimbare nu numai a volumului cavităților în rețele, ci și a flexibilității structurilor, afinitatea chimică, forma efectivă a porilor și selectivitate în adsorbția oaspeților [27, 103, 175–177].

B. Bhattacharya și colab. săi [178] utilizând tehnica liganzilor micști au obținut doi polimeri coordinativi isostructurali ai Zn(II) $\{[\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(4\text{-bpdb})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ (**A**) și $\{[\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(4\text{-bpdh})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ (**B**) (Figura 1.13) în baza liganzilor punte azinici N,N'-donori în comun cu un acid dicarboxilic [unde, conform notării și denumirii folosită de noi (Figura 1.9), 4-bpdb = 4-*bphz* iar 4-bpdh = 4-*bpmhz*, NH₂-bdc = 5-amino-1,3-benzenedicarboxilat]. Compușii diferă prin linker-ul liniar de legătură respectiv prin prezența grupelor metil pentru 4-bpdh atașate la gruparea azinică (Figura 1.13, a). Fiecare ligand NH₂-bdc acționează ca punte unind trei centre Zn(II); o grupă carboxil acționează chelat la un ion Zn(II), cealaltă grupă acționează punte la un alt ion de Zn(II) folosind doar un singur atom de O, iar grupa NH₂ unește un alt centru metalic, în rezultat se formează o rețea 2D în formă de strat $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-bdc})]_n$. Aceste rețele 2D se unesc între ele prin intermediul liganzilor punte 4-bpdb, respectiv 4-bpdh pentru compusul **B**, pentru a forma o rețea bistratificată pilonată și pentru a crea canale 1D în interiorul straturilor bilaterale (Figura 1.13, b).

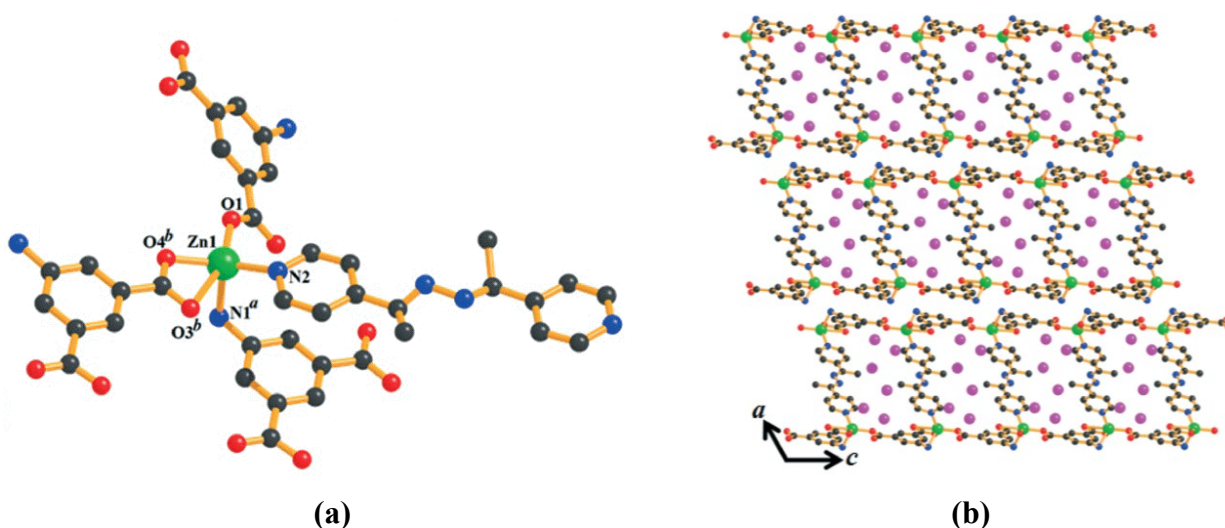


Fig. 1.13. (a) Sfera de coordinare a Zn(II) pentru compusul B; (b) aranjarea rețelelor 2D bistratificate cu piloni în B (Imaginile au fost preluate din Ref. [178]).

Canalele sunt ocupate cu molecule oaspete de apă în ambii compuși. În compusul **B**, canalele sunt de dimensiuni mai mici datorită prezenței grupărilor metilice. *RMoe* desolvatate pentru ambii

compuși sunt rigide și stabile. Ambii compuși manifestă proprietăți adsorbitive pentru moleculele de CO₂. Formele desolvatate ale compusului **A** prezintă o capacitate remarcabilă de adsorbție a apei chiar și la nivel scăzut al presiunii vaporilor, în timp ce formele desolvatate ale compusului **B** prezintă o adsorbție foarte mică a vaporilor de apă, ceea ce ar putea fi atribuit naturii hidrofobe a suprafeței porilor în **B**.

În baza aceluiași ligand *4-bphz* și a izomerului său *3-bphz* S. Parshamoni și colab. săi au obținut doi polimeri coordinativi ai Cd(II) $\{[\text{Cd}_2(\text{sdb})_2(4\text{-bpmh})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 2n(\text{H}_2\text{O})$ (**C**) și $\{[\text{Cd}_2(\text{sdb})_2(3\text{-bpmh})_2]\}_n \cdot 3n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$ (**D**) [unde *4-bpmh* = *4-bphz*, *3-bpmh* = *3-bphz*, iar *sdb* = acidul 4,4'-sulfonil dibenzoic, C₆H₅NO = 3-piridinecarboxaldehida) [179]. Compusul **C** este un polimer 2D. Fiecare *sdb* este conectat la doi ioni Cd(II) diferiți (Figura 1.14, a), formând un lanț zig-zag 1D. În mod similar, legăturile Cd(II) cu *4-bpmh* sunt extinse într-un lanț 1D. Cele două lanțuri 1D sunt interconectate perpendicular pentru a forma o structură 2D de tip strat (Figura 1.14, b). Foile paralele 2D ale unui set sunt deplasate între ele cu jumătate din lungimea laturii de rețea și sunt interpenetrante cu un alt set de straturi paralele 2D.

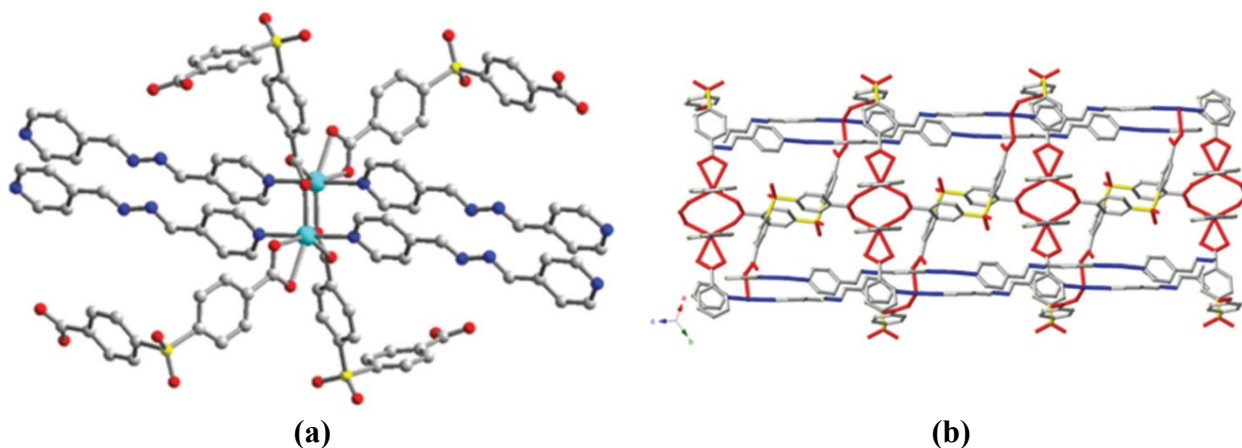


Fig. 1.14. (a) Imaginea unității asimetrice din compusul C; (b) Ilustrația rețelei 2D în C. (Imaginile au fost preluate din Ref. [179]).

În compusul $\{[\text{Cd}_2(\text{sdb})_2(3\text{-bpmh})_2]\}_n \cdot 3n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$ (**D**) ligandul *sdb*, de asemenea, prezintă două moduri de coordonare pentru a conecta trei centre Cd(II). Compusul conține, de asemenea, o unitate $[\text{Cd}_2(\text{sdb})_4(3\text{-bpmh})_4]$ ca USC (Figura 1.15, a). Ca și în (**C**) fiecare USC este conectată la șase unități secundare învecinate de către liganzi *sdb* pentru a forma o rețea de tipul strat 2D. Straturile 2D adiacente sunt *pilonate* de atomii de N ai linkerilor *3-bpmh* pentru a genera o rețea 3D poroasă cu canale 1D (Figura 1.15, b). Existența unor canale dreptunghiulare mari, împreună cu forma îndoită a distanțierilor, ajută la interconectarea unei rețele 2D peste alta pentru a genera o rețea 3D intercalată de 2 ori. Ca rezultat, mărimea porilor canalelor 1D este redusă. Aceste canale sunt ocupate de molecule oaspete.

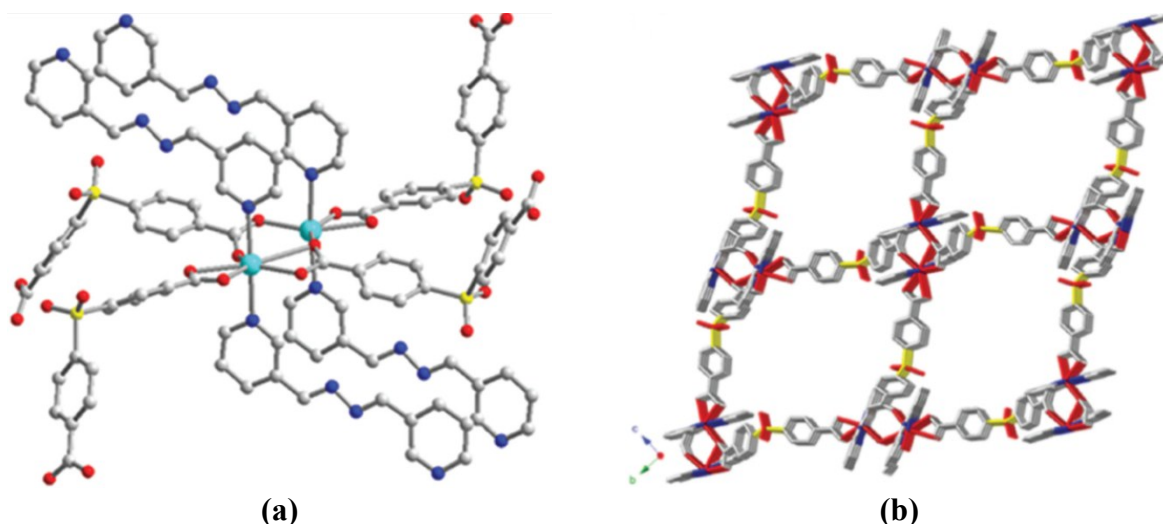


Fig. 1.15. (a) Imaginea unității asimetrice a USC în compusul *D*; (b) Ilustrația rețelei 3D cu canale 1D. (Imaginile au fost preluate din Ref. [179]).

Studiile de adsorbție a gazelor demonstrează că compusul *D* prezintă selectivitate ridicată pentru CO₂ comparativ cu CH₄ și ambii compuși prezintă o sensibilitate ridicată pentru nitrobenzen prin intermediul mecanismului de stingere a fluorescenței. Studiul fluorescenței relevă că emulsiile ambilor compuși prezintă o emisie puternică, care ar putea fi stinsă în prezența unor urme de nitrobenzen, dezvăluind că aceste materialele pot fi potențial utile pentru detectarea substanțelor nocive.

Ye Jing și colegii au obținut un *PC* 2D al Zn(II) [Zn₂(bpda)(chdc)₂]_∞ (*E*) (bpda = 4-*bphz*, chdc = 1,4-ciclohexandicarboxilat) (Figura 1.16, a) ce conține cavități în care pot fi încorporați cationi de lantanide, cum ar fi Tb³⁺, Sm³⁺ și Eu³⁺, prin mecanismul de schimb de cationi permițând astfel pregătirea ușoară a mai multor materiale luminescente [180].

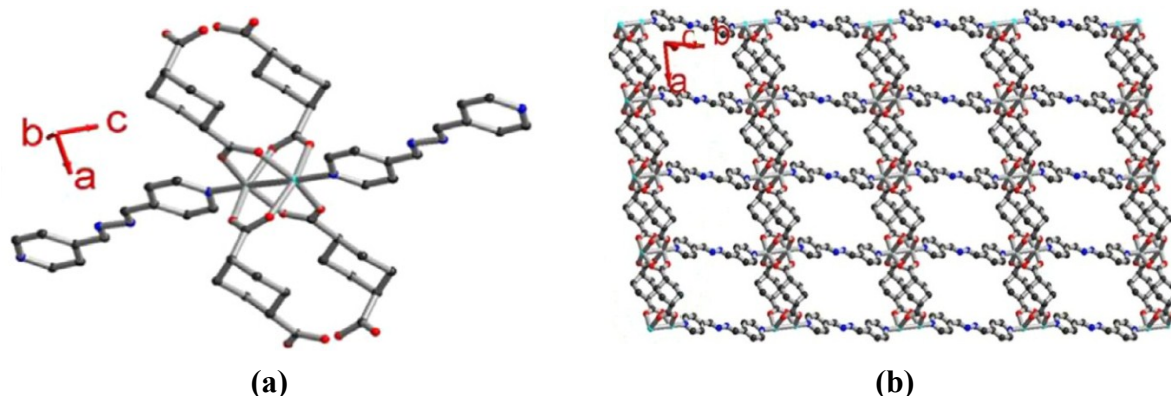


Fig. 1.16. (a) Încunjurarea coordinativă a cationului de metal cu reprezentarea interacțiunii Zn-Zn în compusul *E*; (b) Împachetarea lanțurilor duble în compus. (Imaginile au fost preluate din Ref. [180]).

În plus, acest complex protejează și sensibilizează lantanidele care emit în domeniul vizibil în apă, un exemplu rar de *RMO*. Aceste rezultate sunt interesante, deoarece apa este un solvent care

inhibă emisia, iar materialele care pot proteja lantanidele de apă sunt esențiale pentru a permite utilizarea lantanidelor emisivă în medii biologice. Compusul are o structură stratificată. Raportul dintre ionul Zn^{2+} , chdc și bpda este de 2:2:1 în rețeaua coordinativă. Liganzii carboxilici leagă cationii de Zn^{2+} pentru a crea o structură de tip scară. Liganzii bpda leagă aceste scări pentru a forma straturi care generează canale de aproximativ $8,6 \text{ \AA} \times 15,4 \text{ \AA}$ (Figura 1.16, b).

1.9. Concluzii la capitolul 1

1. *PCi* și *RMOe* se consideră în prezent printre cele mai prolifrice ramuri de cercetare din domeniul chimiei anorganice și al ingineriei cristaline și pot fi aplicați în depozitarea gazelor, luminescență, cataliză, magnetism, optică, conductivitate electrică ș. a.
2. Metodele preferate pentru sinteza *PCi* includ metodele hidro(solvo)termale, de saturație, de difuzie și cu microunde.
3. Modificarea post-sinteză este o alternativă pentru formarea *PCi* funcționali. Natura porilor poate fi modificată după sinteza *PC*, permițând astfel introducerea grupelor sensibile în porii unei structuri.
4. *PCi* luminescenți au stimulat un interes considerabil ca materiale excelente pentru aplicațiile în imagistică, optoelectronică, precum și în dispozitive de iluminare în stare solidă și ca senzori.
5. Azinele și azometinele în calitate de agenți de coordonare prezintă interes datorită proprietăților luminescente, de termocromism, fotocromism, biologice și pot fi utilizați pentru obținerea combinațiilor complexe.
6. Cationii metalici cu configurație d^{10} , $Zn(II)$ și $Cd(II)$ pot adopta diverse geometrii de coordonare, sunt stabili în procese redox și pot fi utilizați pentru obținerea combinațiilor complexe luminescente pe bază de liganzi luminofori.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

2.1. Sinteza agenților de coordonare azinici și azometinici

Liganzii azinici 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină (4-bphz), 1,2-bis(piridin-3-ilmetilen)hidrazină (3-bphz), 1,2-bis(1-(piridin-4-il)etiliden)hidrazină (4-bpmhz) și 1,2-bis(1-(piridin-3-il)etiliden)hidrazină (3-bpmhz) au fost obținuți în urma reacției de condensare dintre compușii carbonilici respectivi 4-piridincarboxaldehidă, 3-piridincarboxaldehidă, 4-acetilpiridină, 3-acetilpiridină și sulfatul de hidrazină (Figura 2.1).

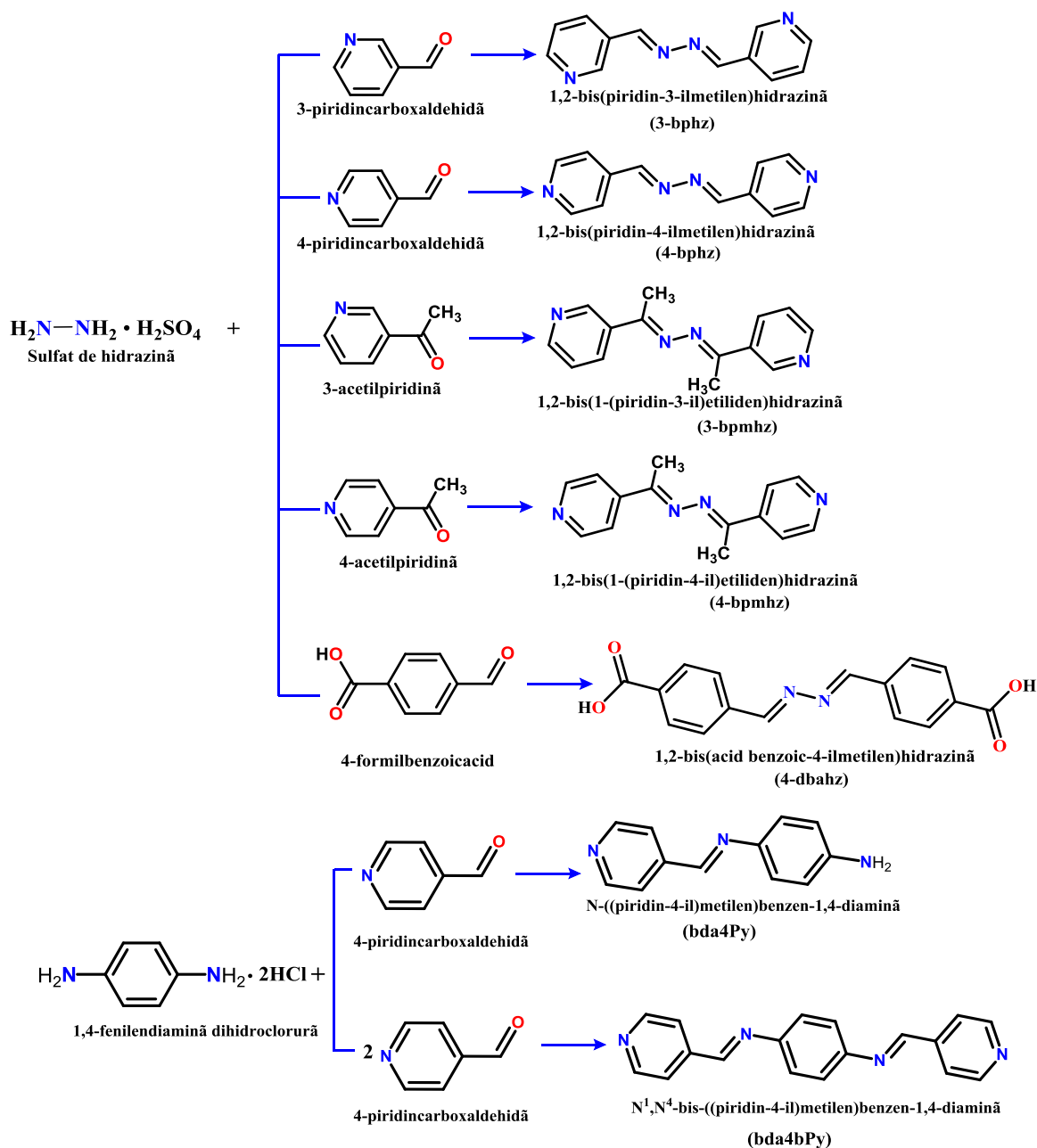


Fig. 2.1. Schema de obținere a agenților de coordonare azinici și azometinici utilizați în sinteza combinațiilor complexe.

Sinteza acestor compuși este descrisă în literatură [181], noi am utilizat sarea sulfat de hidrazină în schimb de hidrat de hidrazina. Datele IR și RMN sunt în corespundere cu cele din literatură. Detalii suplimentare despre sinteză și caracteristicile spectrale au fost descrise în Ref. [182,183]. Liganzii azometinici **N¹,N⁴-bis(piridin-4-ilmetilen)-benzen-1,4-diamină (bda4bPy)** și **N-((piridin-4-il)metilen)benzen-1,4-diamină (bda4Py)** au fost obținuți în urma reacției de condensare dintre dihidroclorura de 1,4-fenilendiamină și 4-piridincarboxaldehidă. Detalii suplimentare despre sinteză și caracteristici spectrale au fost descrise în Ref. [184].

Ligandul azinic **1,2-bis(acid benzoic-4-ilmetilen)hidrazină (4-dbahz)** a fost sintetizat în același mod ca și *4-bphz*. Sulfatul de hidrazină (1,3 g, 21 mmol) a fost dizolvat în 100 mL H₂O, apoi s-a adăugat carbonat de sodiu (1,06 g, 10 mmol). La această soluție s-a adăugat 4-carboxibenzaldehida (3,3 g, 23 mmol). Amestecul a fost agitat timp de 2 ore la ~70 °C. Produsul sediment de culoare galbenă care s-a format a fost filtrat, apoi agitat în 50 mL de EtOH pentru purificare, apoi iarăși a fost filtrat. Compusul este insolubil în alcoolii, apă, *dmf*, se dizolvă în *dmsO* la încălzire. Randamentul: ~ 80%. Analiza elementală pentru C₁₆H₁₂N₂O₄, (%): C, 64,86; H, 4,08; N, 9,46. Găsit: C, 64,93; H, 4,2; N, 9,41. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3400-2400 l. m, 2944 m, 2823 m, 2659 m, 2544 m, 1676 f.i, 1625 i, 1609 i, 1568 m, 1508 m, 1424 i, 1410 i, 1316 i, 1284 f.i, 1212 m, 1173 m, 1126 m, 1015 m, 949 i, 852 f.i, 796 f.i, 765 f.i, 690 f.i. Date RMN (ppm): ¹H – 10,11, 8,80, 8,06, 8,02; ¹³C – 167,27, 161,32, 137,96, 133,54, 130,26, 128,98. Monocristale pentru difracția cu raze X au fost obținute în urma dizolvării ligandului în *dmsO* și evaporării lente a solventului.

Spectrele RMN ¹H și ¹³C pentru ligandul *4-dbahz* sunt prezentate în Figura A2.1. Spectrele FTIR pentru toți liganzii sunt prezentate în Figura A2.2.

2.2. Sinteza compușilor coordinativi

Pentru obținerea monocristalelor au fost realizate următoarele sinteze:

[Zn(I)₂(3-bphz)]_n (1)

Sarea ZnI₂ cu masa 0,031 g (0,1 mmol) a fost dizolvată în 6 mL *dmf* apoi s-a adăugat 0,021 g (0,1 mmol) de *3-bphz*. Soluția a fost agitată la încălzire timp de 5 min, apoi a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru evaporare lentă. După 3 săptămâni, din soluție s-au format cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 67%. Analiza elementală pentru C₁₂H₁₀I₂N₄Zn, (%): C, 27,22; H, 1,90; N, 10,58. Găsit: C, 26,97; H, 1,82; N, 10,34. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3089 s, 3039 s, 3013 s, 1688 s, 1631 i, 1589 i, 1567 i, 1469 m, 1422 i, 1313 i, 1222 s, 1125 s, 1023 m, 862 i, 799 i, 701 f.i.

[Cd(I)₂(3-bphz)]_n (2)

Sarea CdI₂ (0,036 g, 0,1 mmol) a fost dizolvată în 4 mL H₂O, după care, această soluție a fost

transferată într-o eprubetă. La această soluție a fost adăugată, atent, cu pipeta 2 mL amestec H₂O:EtOH (1:1), după care a fost adăugată 4 mL soluție etanolică de *3-bphz* (0,021 g, 0,1 mmol). Eprubeta a fost acoperită cu parafilm și lăsată la temperatura camerei. După o săptămână, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 56%. Analiza elementală pentru C₁₂H₁₀CdI₂N₄, (%): C, 25,00; H, 1,74; N, 9,71. Găsit: C, 24,83; H, 1,41; N, 9,47. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3103 s, 3051 s, 3014 s, 1629 i, 1597 s, 1578 s, 1489 m, 1424 f.i, 1310 i, 1233 s, 1198 m, 1053 m, 972 m, 871 m, 696 f.i.

[Zn(I)₂(3-bpmhz)]_n (3)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și **2**. După o săptămână, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare oranj. Randamentul: ~ 40%. Analiza elementală pentru C₁₄H₁₄I₂N₄Zn, (%): C, 30,16; H, 2,53; N, 10,05. Găsit: C, 29,89; H, 2,47; N, 9,96. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3053 s, 3039 s, 2958 s, 2921 s, 1924 s, 1615 i, 1485 m, 1419 i, 1358 i, 1298 m, 1201 i, 1122 m, 1083 m, 1054 i, 1028 m, 1000 m, 964 m, 926 m, 813 i, 776 m, 690 f.i, 654 i.

[Zn(I)₂(4-bpmhz)]_n (4)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și **2**. După o săptămână, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare oranj. Randamentul: ~ 42%. Analiza elementală pentru C₁₄H₁₄I₂N₄Zn, (%): C, 30,16; H, 2,53; N, 10,05. Găsit: C, 29,81; H, 2,44; N, 9,92. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3093 s, 3060 s, 2913 s, 2493 s, 1948 s, 1850 s, 1613 f.i, 1543 m, 1502 m, 1420 f.i, 1363 i, 1322 m, 1291 m, 1217 m, 1061 i, 1025 i, 973 m, 871 s, 828 f.i, 762 m, 736 s, 665 s.

[Cd(I)₂(4-bpmhz)]_n (5)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și **2**. După o săptămână, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare oranj. Randamentul: ~ 57%. Analiza elementală pentru C₁₄H₁₄CdI₂N₄, (%): C, 27,82; H, 2,33; N, 9,27. Găsit: C, 27,21; H, 2,13; N, 8,97. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3091 s, 3067 s, 3053 s, 2911 s, 1946 s, 1849 s, 1608 f.i, 1544 m, 1499 m, 1419 f.i, 1362 i, 1322 m, 1289 m, 1217 m, 1061 m, 1015 i, 970 m, 872 m, 826 f.i, 758 m.

[Cd(I)₂(3-bpmhz)₂]_n (6)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și **1**. După 5 zile, în soluție se formează cristale incolore. Randamentul: ~ 40%. Analiza elementală pentru C₂₈H₂₈CdI₂N₈, (%): C, 39,90; H, 3,35; N, 13,30. Găsit: C, 39,81; H, 3,30; N, 13,22. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3067 s, 3057 s, 2921 s, 1609 i, 1484 s, 1475 s, 1419 i, 1370 i, 1328 m, 1309 m, 1253 s, 1191 m, 1124 m, 1089 m, 1044 i, 1026 i, 988 m, 962 m, 937 , 822 i, 811 i, 786 i, 695 f.i, 664 m.

{[Zn(3-bphz)(H₂O)₄](NO₃)₂·3-bphz}_n (7)

În 10 mL MeOH a fost dizolvat Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,03 g, 0,1 mmol), apoi s-a adăugat *3-bphz* (0,042 g, 0,2 mmol) și 1 mL *dmf*. Amestecul a fost agitat la încălzire timp de 5 min. Soluția

obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru evaporare lentă. După 2 săptămâni, în soluție s-au format cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 35%. Analiza elementală pentru $C_{36}H_{38}N_{14}O_{10}Zn$, (%): C, 48,46; H, 4,29; N, 21,98. Găsit: C, 48,27; H, 4,12; N, 21,89. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3400-2400 l. m, 3004 m, 2940 m, 1627 m, 1578 m, 1488 s, 1420 f.i, 1300 f.i, 1228 m, 1190 m, 1102 s, 1029 i, 871 m, 809 i, 697 f.i.

$[Zn(NO_3)_2(3-bpmhz)_2]_n$ (8)

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,03 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 2 mL EtOH. La acest amestec a fost adăugată 2 mL soluție etanolică de *3-bpmhz* (0,03 g, 0,12 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După 5 zile în soluție se formează cristale incolore. Randamentul: ~ 60%. Analiza elementală pentru $C_{28}H_{28}N_{10}O_6Zn$, (%): C, 50,50; H, 4,24; N, 21,03. Găsit: C, 50,10; H, 4,03; N, 20,86. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3115 s, 3085 s, 3047 s, 2323 s, 1616 m, 1606 m, 1489 s, 1477 m, 1415 f.i, 1372 i, 1348 m, 1332 m, 1295 f.i, 1195 m, 1114 m, 1094 m, 1050 m, 1039 i, 1002 m, 966 m, 819 i, 787 m, 708 f.i, 698 f.i.

$\{[Zn(NO_3)_2(4-bpmhz)(H_2O)_2] \cdot 0.5EtOH\}_n$ (9)

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,09 g, 0,3 mmol) a fost dizolvat în 3 mL EtOH și 0,5 mL H_2O . La acest amestec a fost adăugată 3 mL soluție etanolică de *4-bpmhz* (0,09 g, 0,37 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După 5 zile se formează cristale de culoare galben-oranj. Randamentul: ~ 60%. Analiza elementală pentru $C_{15}H_{21}N_6O_{8.5}Zn$, (%): C, 37,01; H, 4,34; N, 17,26. Găsit: C, 36,68; H, 4,05; N, 17,01. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3333 m, 3241 m, 2974 s, 1654 m, 1613 i, 1547 m, 1503 m, 1438 i, 1416 f.i, 1364 i, 1305 f.i, 1223 i, 1087 m, 1062 m, 1049 i, 1019 i, 972 m, 882 m, 835 i, 816 i, 667 m.

$\{[Cd(NO_3)_2(4-bpmhz)_{3/2}(MeOH)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (10)

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,03 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 3 mL MeOH. La acest amestec a fost adăugată 3 mL soluție metanolică de *4-bpmhz* (0,03 g, 0,12 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După o zi se formează cristale galbene-oranj. Randamentul: ~ 50%. Analiza elementală pentru $C_{22}H_{25.5}CdN_8O_{7.5}$, (%): C, 42,01; H, 3,84; N, 17,81. Găsit: C, 41,95; H, 3,40; N, 17,47. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3409 l. m, 2970 s, 1666 s, 1609 i, 1544 m, 1417 i, 1369 i, 1292 f.i, 1221 m, 1089 m, 1061 m, 1037 m, 1015 i, 880 s, 828 i, 778 s, 685 m.

$\{[Cd(NO_3)_2(3-bphz)(bpe)] \cdot 3-bphz\}_n$ (11)

În 6 mL *dmf* au fost dizolvate $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,03 g, 0,1 mmol), biperidin etan (*bpe*, 0,018 g, 0,1 mmol) și *3-bphz* (0,021 g, 0,1 mmol). Amestecul a fost agitat la încălzire timp de 5 min, apoi soluția a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă. După o săptămână, în soluție se formează cristale de culoare galben pal. Randamentul: ~ 56%. Analiza elementală pentru $C_{36}H_{32}CdN_{12}O_6$, (%): C, 51,41; H, 3,83; N, 19,98. Găsit: C, 51,38; H, 3,75; N, 19,84. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3039

s, 2935 s, 1628 i, 1609 i, 1585 m, 1560 s, 1482 m, 1419 f.i, 1301 f.i, 1228 i, 1189 i, 1118 m, 1095 m, 1037 i, 1013 i, 975 i, 948 i, 872 m, 862 m, 824 f.i, 806 f.i, 708 i, 697 f.i.

$[\text{Zn}_2(3\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12)

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,028 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 3 mL apă, apoi a fost adăugată soluția de 3-*bphz* (0,021 g, 0,1 mmol) dizolvat în 3 mL *dmf*. Amestecul a fost agitat la încălzire 5 min, apoi soluția a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru evaporare lentă. După 5 zile, în soluție se formează cristale galben-pal. Randamentul: ~ 40%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{S}_2\text{Zn}_2$, (%): C, 18,35; H, 4,88; N, 7,13. Găsit: C, 18,06; H, 4,57; N, 6,88. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3157 i, 1630 i, 1602 i, 1580 s, 1470 m, 1434 m, 1131 i, 1067 f.i, 1030 f.i, 1002 i, 978 i, 878 i, 816 i, 691 f.i.

$[\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(3\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (13)

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,028 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 1 mL H_2O , apoi a fost adăugată soluția de 3-*bphz* (0,042 g, 0,2 mmol) dizolvat în 3 mL *dmf*, fără agitare. După 2 zile, se formează cristale galbene în soluție. Randamentul: ~ 52%. Analiza elementală pentru $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6\text{SZn}$, (%): C, 23,82; H, 3,00; N, 9,26. Găsit: C, 23,64; H, 2,77; N, 9,01. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3118 m, 1632 i, 1604 i, 1579 m, 1473 m, 1435 m, 1197 m, 1175 i, 1097 i, 1044 f.i, 978 m, 882 m, 812 m, 688 i.

$[\text{Zn}_2(3\text{-bpmhz})_3(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2$ (14)

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,028 g, 0,1 mmol) fost dizolvat în 6 mL H_2O . La acest amestec a fost adăugată 6 mL soluție EtOH de 3-*bpmhz* (0,024 g, 0,1 mmol). Soluția a fost lăsa pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După o zi se formează cristale aciforme galbene, apoi după o săptămână, când a rămas puțin solvent în pahar, s-au format cristale plăci galbene-pal. Pentru difracția cu raze X, au fost potrivite cristalele în formă de plăci. Randamentul: ~ 21%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{S}_2\text{Zn}_2$, (%): C, 42,68; H, 4,95; N, 14,22. Găsit: C, 42,48; H, 4,79; N, 14,02. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3082 m, 3032 m, 1676 s, 1614 i, 1600 i, 1489 m, 1417 i, 1370 i, 1303 m, 1202 i, 1174 i, 1128 i, 1097 i, 1044 f.i, 1032 f.i, 980 i, 932 i, 808 i, 694 f.i.

$\{[\text{Zn}(\text{SO}_4)(4\text{-bpmhz})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.25(4\text{-bpmhz})\}_n$ (15)

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,028 g, 0,1 mmol) fost dizolvat în 2 mL H_2O . La acest amestec a fost adăugată 5 mL soluție *dmf* de 4-*bpmhz* (0,048 g, 0,2 mmol). Soluția a fost lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După 2 zile se formează cristale galbene. Randamentul: ~ 58%. Analiza elementală $\text{C}_{17.5}\text{H}_{24.5}\text{N}_5\text{O}_{7.5}\text{SZn}$, (%): C, 40,23; H, 4,69; N, 13,41. Găsit: C, 40,05; H, 4,45; N, 13,37. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3228 m, 3065 m, 3030 m, 1655 s, 1613 i, 1594 i, 1545 m, 1506 s, 1421 i, 1366 i, 1292 m, 1224 m, 1135 i, 1068 f.i, 1054 f.i, 1021 f.i, 995 i, 984 i, 833 i, 764 m.

$\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(4\text{-bpmhz})(\text{H}_2\text{O})_{1.32}] \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (16)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și **2**, utilizând $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (0,025 g, 0,1 mmol) și

4-bpmhz (0,036 g, 0,15 mmol). După o săptămână, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 80%. Analiza elementală pentru $C_{14}H_{19,04}CdN_4O_{6,52}S$, (%): C, 34,16; H, 3,90; N, 11,38. Găsit: C, 34,00; H, 3,76; N, 11,17. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3239 m, 3097 m, 3055 m, 1647 s, 1610 i, 1543 m, 1504 s, 1421 i, 1366 i, 1292 m, 1224 m, 1112 i, 1062 f.i, 1046 f.i, 1017 f.i, 973 i, 832 f.i, 762 i.

$[Cd(SO_4)(3-bpmhz)(H_2O)]_n$ (17)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și **2**, utilizând $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (0,025 g, 0,1 mmol) și *3-bpmhz* (0,036 g, 0,15 mmol). După o săptămână, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare oranj. Randamentul: ~ 62%. Analiza elementală pentru $C_{14}H_{16}CdN_4O_5S$, (%): C, 36,18; H, 3,47; N, 12,05. Găsit: C, 36,02; H, 3,29; N, 11,94. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3269 m, 3092 m, 3076 m, 3034 m, 1611 i, 1573 m, 1488 m, 1422 i, 1376 m, 1301 i, 1202 i, 1063 i, 1021 f.i, 978 i, 966 i, 812 i, 694 f.i.

$\{[Cd(SO_4)(4-bphz)(H_2O)] \cdot H_2O \cdot EtOH\}_n$ (18)

Într-un cilindru de sticlă a fost adăugată o placă de cauciuc de grosimea ~ 1 cm (placa a fost tăiată dintr-un dop de cauciuc, spălată preventiv și curățată bine). În cilindru a fost adăugată cu pipeta soluția de *4-bphz* (0,032 g, 0,15 mmol) dizolvat în 5 mL EtOH, (nivelul soluției să fie la aceeași înălțime cu placa de cauciuc). Apoi a fost adăugată atent cu pipeta, (dedesubt la soluția alcoolică) soluția de $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (0,025 g, 0,1 mmol) dizolvat în 5 mL H_2O . Cilindrul a fost acoperit cu parafilm. După o săptămână, s-au format cristale de culoare roșu-oranj și cristale galbene pe suprafața plăcii de cauciuc. Pentru difracția cu raze X au fost potrivite cristalele roșii-oranj. Randamentul: ~ 38%. Analiza elementală pentru $C_{14}H_{20}CdN_4O_7$, (%): C, 33,58; H, 4,03; N, 11,19. Găsit: C, 33,40; H, 3,89; N, 11,00. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3267 m, 3068 m, 3062 m, 3034 m, 1631 i, 1611 i, 1555 m, 1480 s, 1424 i, 1313 m, 1243 m, 1157 i, 1098 f.i, 1016 f.i, 956 f.i, 825 i, 690 i.

$[Cd_3(SO_4)_3(3-bphz)_3(H_2O)_2]_n$ (19)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și **2**, utilizând $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (0,025 g, 0,1 mmol) și *3-bphz* (0,032 g, 0,15 mmol). După o săptămână, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 43%. Analiza elementală pentru $C_{36}H_{34}Cd_3N_{12}O_{14}S_3$, (%): C, 33,46; H, 2,65; N, 13,01. Găsit: C, 33,12; H, 2,46; N, 12,86. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3064 m, 3033 m, 1630 i, 1598 s, 1580 m, 1560 s, 1490 s, 1422 i, 1307 m, 1208 i, 1087 f.i, 1053 i, 1018 f.i, 977 i, 813 i, 693 i.

$[Zn(bda4Py)(H_2O)_4]_2(SO_4)_2$ (20)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și **2**, utilizând $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,028 g, 0,1 mmol) și *bda4bPy* (0,028 g, 0,1 mmol). După o săptămână, în soluție se formează cristale roșii-oranj în formă de plăci. Randamentul: ~ 62%. Analiza elementală pentru $C_{24}H_{38}N_6O_{16}S_2Zn$, (%): C, 36,21; H, 4,81; N,

10,56. Găsit: C, 36,13; H, 4,75; N, 10,49. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3236 f.i, 3183 f.i, 1667 m, 1623 m, 1615 i, 1588 i, 1549 m, 1507 m, 1423 m, 1264 m, 1107 f.i, 1035 f.i, 983 f.i, 956 i, 839 i, 828 m, 787 s.

$\{\{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bda4Py})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (21)

În 6 mL CH_2Cl_2 a fost dizolvat bda4bPy (0,028 g, 0,1 mmol), după care această soluție a fost transferată într-o eprubetă. La această soluție s-a adăugat atent cu pipeta 2 mL amestec $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ (1:1), după care s-a adăugat 5 mL soluție etanolică de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,03 g, 0,1 mmol). După o săptămână, în partea inferioară a eprubetei s-au format cristale roșii în formă de plăci. Randamentul: ~ 38%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_7\text{Zn}$, (%): C, 47,89; H, 4,02; N, 18,62. Găsit: C, 47,82; H, 3,96; N, 18,55. Date IR (ATR, cm^{-1}): 2458 s, 30304 m, 3250 m, 3158 m, 2923 m, 1593 i, 1509 s, 1413 i, 1315 f.i, 1258 i, 1164 m, 1101 s, 985 i, 815 m, 782 m.

$\{\{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{bda4Py})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (22)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și 21. Randamentul: ~ 43%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{CdN}_8\text{O}_7$, (%): C, 44,42; H, 3,73; N, 17,27. Găsit: C, 44,34; H, 3,66; N, 17,20. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3454 s, 3305 m, 3249 m, 3157 m, 2953 m, 2924 m, 2854 m, 1651 s, 1623 m, 1614 m, 1593 i, 1550 s, 1510 m, 1428 f.i, 1413 f.i, 1316 f.i, 1291 f.i, 1258 f.i, 1215 i, 1161 m, 1050 m, 1016 i, 987 i, 967 i, 839 i, 812 i, 782 i.

$\{\{\text{Cd}(\text{bda4Py})(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (23)

În 6 mL H_2O , H_2dpa (acid difenic) (0,024 g, 0,1 mmol) a fost neutralizat cu NaOH apoi a fost adăugată și dizolvată sarea $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,03 g, 0,1 mmol). La această soluție a fost adăugată, atent, cu pipeta 2 mL amestec $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ (1:1), după care a fost adăugată 6 mL soluție etanolică de bda4bPy (0,028 g, 0,1 mmol). Eprubeta a fost acoperită cu parafilm și lăsată la temperatura camerei. După o săptămână, în soluție s-au format cristale roșii-oranj. Randamentul: ~ 32%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{26}\text{H}_{23,5}\text{CdN}_3\text{O}_{6,25}$, (%): C, 52,88; H, 4,02; N, 7,11. Găsit: C, 52,81; H, 3,97; N, 7,03. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3373 m, 3304 m, 3168 m, 2953 m, 2923 m, 2854 m, 1610 m, 1587 i, 1530 f.i, , 1507 f.i, 1455 i, 1439 i, 1405 f.i, 1251 m, 1048 m, 859 i, 834 m, 748 f.i, 683 i.

$[\text{Zn}_2(4\text{-bphz})(2\text{-tpc})_4]_n$ (24)

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,06 g, 0,2 mmol) și Na(2-tpc) (0,06 g, 0,4 mmol) au fost dizolvați în 8 mL H_2O . La acest amestec a fost adăugată 8 mL soluție EtOH de 4-bphz (0,042 g, 0,2 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După 3 zile se formează cristale galbene. Randamentul: ~ 60%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4\text{Zn}_2$, (%): C, 45,24; H, 2,61; N, 6,59. Găsit: C, 44,92; H, 2,41; N, 6,34. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3090 s, 3067 s, 1625 i, 1616 i, 1525 m, 1423 f.i, 1388 f.i, 1347 m, 1312 m, 1224 m, 1208 s, 1119 s, 1064 s, 1032 m, 976 s, 954 s, 859 s, 829 m, 799 m, 766 f.i, 708 f.i, 694 i, 656 i.

Na(2-tpc) a fost obținut la neutralizarea H(2-tpc) (acidul 2-tiofencarboxilic) cu NaOH în apă, folosind cantități echimolare de reactivi. Apoi apa a fost îndepărtată cu ajutorul evaporatorului rotativ. Produsul a fost uscat la temperatura camerei.

[Zn₂(4-bpmhz)(2-tpc)₄]_n (25)

Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,06 g, 0,2 mmol) și Na(2-tpc) (0,06 g, 0,4 mmol) au fost dizolvați în 4 mL H₂O și 6 mL MeOH. La acest amestec a fost adăugată 10 mL soluție metanolică de 4-bpmhz (0,048 g, 0,2 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După o zi se formează cristale galbene-oranj. Randamentul: ~ 55%. Analiza elementală pentru C₃₄H₂₆N₄O₈S₄Zn₂, (%): C, 46,53; H, 2,99; N, 6,38. Găsit: C, 46,23; H, 2,75; N, 6,29. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3088 s, 3069 s, 2925 s, 1625 i, 1614 i, 1523 m, 1421 f.i, 1384 f.i, 1346 i, 1288 m, 1222 m, 1115 m, 1078 s, 1064 m, 1031 m, 974 s, 854 s, 835 m, 798 m, 769 f.i, 722 i, 712 f.i, 665 s.

[Cd(4-bphz)₂(2-tpc)₂]_n (26)

Compusul a fost sintetizat în același mod ca și 24. După o zi se formează cristale galbene. Randamentul: ~ 67%. Analiza elementală pentru C₃₄H₂₆CdN₈O₄S₂, (%): C, 51,88; H, 3,33; N, 14,24. Găsit: C, 51,65; H, 3,10; N, 14,03. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3070 s, 3051 s, 2987 s, 1606 m, 1548 i, 1519 i, 1422 f.i, 1382 f.i, 1338 i, 1310 m, 1225 m, 1120 m, 1065 m, 1041 s, 1029 s, 1014 m, 976 s, 952 m, 904 s, 888 s, 864 m, 856 m, 819 m, 806 i, 774 i, 717 s, 696 m, 686 m.

[Zn(3-bphz)(2-tpc)₂]_n (27)

Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,03 g, 0,1 mmol) și Na(2-tpc) (0,03 g, 0,2 mmol) au fost dizolvați în 3 mL H₂O. Soluția a fost trecută într-o eprubetă. La acest amestec a fost adăugată 3 mL soluție etanolică de 3-bphz (0,026 g, 0,12 mmol). Eprubeta a fost acoperită cu parafilm. După 3 zile, la interfața soluțiilor s-au format cristale galbene. Randamentul: ~ 80%. Analiza elementală pentru C₂₂H₁₆N₄O₄S₂Zn, (%): C, 49,86; H, 3,04; N, 10,57. Găsit: C, 49,57; H, 2,95; N, 10,31. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3090 s, 3076 s, 3052 s, 2925 s, 1639 m, 1606 f.i, 1582 m, 1516 m, 1486 s, 1419 f.i, 1360 f.i, 1334 f.i, 1315 f.i, 1236 m, 1218 m, 1192 m, 1121 m, 1107 m, 1060 m, 1027 m, 970 m, 877 m, 858 m, 799 i, 775 f.i, 748 i, 717 f.i, 690 f.i, 655 s.

[Zn(3-bpmhz)(2-tpc)₂]_n (28)

Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,06 g, 0,2 mmol) și Na(2-tpc) (0,06 g, 0,4 mmol) au fost dizolvați în 4 mL H₂O. La acest amestec a fost adăugată 5 mL soluție metanolică de 3-bpmhz (0,055 g, 0,23 mmol). Se formează un sediment galben care se dizolvă ușor la agitare. Soluția a fost filtrată și paharul a fost acoperit cu parafilm. După o zi se formează cristale galbene-oranj. Randamentul: ~ 55%. Analiza elementală pentru C₂₄H₂₀N₄O₄S₂Zn, (%): C, 51,66; H, 3,61; N, 10,04. Găsit: C, 51,48; H, 3,25; N, 9,86. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3101 s, 3072 s, 2922 s, 1587 f.i, 1524 i, 1482 m, 1423 f.i, 1396 f.i, 1365 f.i, 1340 i, 1296 m, 1224 m, 1192 m, 1127 m, 1112 m, 1077 m, 1031 m,

967 s, 933 s, 860 m, 818 i, 795 i, 772 f.i, 710 f.i, 696 f.i, 654 s.

$\{[\text{Cd}(4\text{-bpmhz})(2\text{-tpc})_2] \cdot 0.5(4\text{-bpmhz})\}_n$ (29)

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,06 g, 0,2 mmol) și $\text{Na}(2\text{-tpc})$ (0,06 g, 0,4 mmol) au fost dizolvați în 10 mL H_2O . La acest amestec a fost adăugată 10 mL soluție etanolică de *4-bpmhz* (0,071 g, 0,3 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După o oră se formează cristale galbene-oranj. Randamentul: ~ 90%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{CdN}_6\text{O}_4\text{S}_2$, (%): C, 51,42; H, 3,76; N, 11,61. Găsit: C, 51,24; H, 3,49; N, 11,41. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3077 s, 2966 s, 2922 s, 1614 m, 1547 i, 1518 i, 1420 f.i, 1384 f.i, 1368 i, 1343 i, 1290 m, 1238 s, 1218 m, 1114 s, 1061 m, 1044 m, 1028 m, 1014 m, 975 s, 879 s, 860 s, 830 i, 809 i, 774 f.i, 759 i, 725 i, 710 f.i, 653 s.

$\{[\text{Cd}(3\text{-bpmhz})(2\text{-tpc})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (30)

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,06 g, 0,2 mmol) și $\text{Na}(2\text{-tpc})$ (0,06 g, 0,4 mmol) au fost dizolvați în 10 mL H_2O . La acest amestec a fost adăugată 10 mL soluție metanolică de *3-bpmhz* (0,048 g, 0,2 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După o oră se formează cristale galbene-oranj. Randamentul: ~ 85%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{Cd}_2\text{N}_8\text{O}_9\text{S}_4$, (%): C, 46,95; H, 3,45; N, 9,13. Găsit: C, 46,87; H, 3,41; N, 9,07. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3477 s, 3069 s, 2921 s, 1613 m, 1601 m, 1547 i, 1521 i, 1475 m, 1423 f.i, 1386 f.i, 1369 f.i, 1342 i, 1293 m, 1225 m, 1196 m, 1119 m, 1086 s, 1044 m, 1029 i, 969 s, 938 s, 859 m, 813 i, 775 f.i, 754 i, 743 i, 722 i, 693 f.i.

$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (31)

În 10 mL de EtOH s-a dizolvat 0,026 g (0,1 mmol) de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La această soluție s-au adăugat 0,021 g (0,1 mmol) de *4-bphz*, se formează un sediment care se dizolvă la adăugarea a 2 mL de apă. Amestecul a fost agitat 5 min la încălzire. Soluția filtrată a fost lăsată la temperatura camerei pentru evaporare lentă. După o săptămână se formează cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 42%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CdN}_4\text{O}_5$, (%): C, 41,89; H, 3,95; N, 12,21. Găsit: C, 41,73; H, 3,69; N, 11,94. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3305 s, 3103 s, 3062 s, 2973 s, 1608 m, 1555 f.i, 1412 f.i, 1339 m, 1235 s, 1055 s, 1015 m, 953 s, 823 i, 689 m, 671 m.

$\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)(2\text{-aba})(4\text{-bphz})_{3/2}] \cdot \text{dmf}\}_n$ (32)

În 3 mL *dmf* au fost dizolvate $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,03 g, 0,01 mmol), acidul 2-aminobenzoic (0,013 g, 0,1 mmol) și *4-bphz* (0,042 g, 0,2 mmol). Soluția a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După 5 zile în soluție se formează cristale de culoare oranj-roșu. Randamentul: ~ 27%. Analiza elementală pentru $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{CdN}_9\text{O}_6$, (%): C, 48,18; H, 3,90; N, 18,06. Găsit: C, 48,15; H, 3,08; N, 17,99. Date IR (ATR, cm^{-1}): 3445 m, 3314 m, 3061 s, 2941 s, 1663 m, 1608 i, 1573 i, 1511 i, 1454 m, 1417 i, 1389 i, 1373 i, 1329 i, 1303 i, 1258 i, 1223 i, 1205 m, 1164 m, 1062 m, 1016 m, 952 m, 871 i, 819 i, 811 i, 753 i, 705 i, 687 i, 666 i.

{[Cd(2-aba)₂(4-bphz)]·0.75dmf}_n (33)

În 5 mL *dmf* au fost dizolvate la încălzire Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,03 g, 0,01 mmol), acidul 2-aminobenzoic (0,027 g, 0,2 mmol) și 4-*bphz* (0,042 g, 0,2 mmol). La acest amestec a fost adăugată 1 mL soluție de Et₃N (0,2 M) în *dmf*. Soluția a fost lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După 4 zile în soluție se formează cristale de culoare galben-oranj. Randamentul: ~ 74%. Analiza elementală pentru C_{28,25}H_{27,25}CdN_{6,75}O_{4,75}, (%): C, 52,22; H, 4,23; N, 14,56. Găsit: C, 52,15; H, 3,88; N, 14,39. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3445 m, 3320 m, 3058 s, 3043 s, 2943 s, 2856 s, 1669 i, 1609 f.i, 1573 i, 1511 i, 1452 i, 1418 i, 1381 f.i, 1329 i, 1305 i, 1258 i, 1224 m, 1164 m, 1087 m, 1063 m, 1015 m, 953 m, 870 m, 834 m, 818 m, 756 i, 708 m, 689 m, 667 m.

{[Cd(seb)(4-bphz)]·H₂O}_n (34)

În 6 mL de H₂O a fost dizolvat Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,03 g, 0,1 mmol). Această soluție a fost transferată într-o eprubetă. La acest amestec a fost adăugată, atent, cu pipeta 2 mL amestec H₂O:EtOH (1:1), după care au fost adăugați 6 mL soluție etanolică de 4-*bphz* (0,03 g, 0,14 mmol), acid sebacic (0,02 g, 0,1 mmol) și o picătură de NaOH (2 M). Eprubeta a fost acoperită cu parafilm și lăsată la temperatura camerei. După 5 zile, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 62%. Analiza elementală pentru C₂₂H₂₈CdN₄O₅, (%): C, 48,85; H, 5,22; N, 10,36. Găsit: C, 48,81; H, 5,15; N, 10,28. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3654 s, 3361 m, 3041 s, 2957 m, 2921 i, 2853 m, 1640 s, 1629 s, 1607 i, 1541 f.i, 1468 m, 1416 f.i, 1366 m, 1304 i, 1238 m, 1222 m, 1175 m, 1120 m, 1090 s, 1063 m, 1014 i, 972 m, 955 m, 903w, 887 s, 873 s, 823 i, 730 s, 687 s.

{[Cd(seb)(4-bpmhz)]·H₂O}_n (35)

Compusul a fost obținut în aceleași condiții ca și (34). După 5 zile, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare oranj. Randamentul: ~ 57%. Analiza elementală pentru C₂₄H₃₂CdN₄O₅, (%): C, 50,67; H, 5,67; N, 9,85. Găsit: C, 50,58; H, 5,61; N, 9,82. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3343 l. m, 3080 s, 3019 s, 2922 m, 2843 m, 1662 s, 1608 i, 1542 f.i, 1495 m, 1462 m, 1447 m, 1416 f.i, 1368 i, 1325 m, 1311 i, 1290 i, 1262 m, 1241 m, 1219 m, 1177 s, 1124 m, 1063 i, 1015 i, 973 s, 901 m, 824 i, 792 i, 759 i, 723 i, 679 i, 665 s.

[Cd(hpa)(3-bphz)]_n (36)

Compusul a fost obținut în aceleași condiții ca și (34), (hpa – anionul homoftalat). După o săptămână, la interfața soluțiilor s-au format cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 55%. Analiza elementală pentru C₂₁H₁₆CdN₄O₄, (%): C, 50,37; H, 3,22; N, 11,19. Găsit: C, 50,25; H, 3,10; N, 11,03. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3110 s, 3075 s, 3036 s, 2969 s, 2891 s, 1632 m, 1594 f.i,

1578 f.i, 1551 f.i, 1486 m, 1448 m, 1423 i, 1387 f.i, 1305 i, 1285 m, 1276 m, 1251 m, 1230 m, 1187 i, 1154 m, 1098 m, 1054 m, 1029 i, 972 m, 858 i, 833 i, 806 i, 761 i, 734 f.i, 696 f.i, 671 f.i.

{[Zn(1,3-bdc)(3-bpmhz)]·MeOH}_n (37)

Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,03 g, 0,1 mmol) și acidul izoftalic (0,016 g, 0,1 mmol) au fost dizolvate în 6 mL MeOH. La acest amestec a fost adăugată 6 mL soluție metanolică de 3-bpmhz (0,05 g, 0,2 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După 3 zile, în soluție se formează cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 47%. Analiza elementală pentru C₂₃H₂₂N₄O₅Zn, (%): C, 55,27; H, 4,44; N, 11,21. Găsit: C, 55,16; H, 4,37; N, 11,15. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3425 l. s, 3059 s, 2935 s, 1612 f.i, 1581 i, 1548 f.i, 1481 m, 1444 i, 1390 f.i, 1367 f.i, 1329 m, 1299 i, 1275 m, 1192 i, 1156 s, 1103 m, 1076 m, 1032 i, 968 m, 940 s, 915 s, 830 i, 810 i, 772 s, 740 f.i, 720 f.i, 696 f.i, 655 s.

{[Cd(1,3-bdc)(4-bpmhz)]·0.5H₂O·0.5EtOH}_n (38)

Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,03 g, 0,1 mmol) și acidul izoftalic (0,016 g, 0,1 mmol) s-au dizolvat în 12 mL EtOH și 6 mL H₂O. La acest amestec a fost adăugată 12 mL soluție etanolică de 3-bpmhz (0,05 g, 0,2 mmol). Paharul a fost acoperit cu parafilm. După o săptămână, în soluție se formează cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 51%. Analiza elementală pentru C₂₃H₂₂CdN₄O₅, (%): C, 50,52; H, 4,05; N, 10,25. Găsit: C, 50,39; H, 3,95; N, 10,18. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3374 l. s, 3063 s, 2967 s, 1644 s, 1598 f.i, 1541 f.i, 1501 m, 1476 m, 1435 i, 1417 i, 1382 f.i, 1368 f.i, 1323 i, 1300 i, 1219 i, 1156 m, 1101 m, 1064 i, 1016 i, 951 m, 912 m, 881 m, 828 f.i, 747 f.i, 719 f.i, 678 f.i, 663 f.i.

{[Zn(bpda)(3-bmpHz)]·1.75dmf}_n (39)

Acidul bifenil 4,4'-dicarboxilic, H₂(bpda) (0,024 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat la încălzire în 10 mL dmf. La acest amestec a fost adăugată 15 mL soluție metanolică de Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,03 g, 0,1 mmol) și 3-bpmhz (0,063 g, 0,3 mmol). Vasul a fost acoperit cu parafilm. După trei săptămâni se formează cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 32%. Analiza elementală pentru C_{33.25}H_{34.25}N_{5.75}O_{5.75}Zn, (%): C, 59,46; H, 5,10; N, 11,99. Găsit: C, 59,34; H, 5,02; N, 11,91. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3422 s, 3111 s, 3076 s, 3053 s, 2927 s, 1669 i, 1615 f.i, 1569 m, 1552 m, 1426 m, 1362 f.i, 1296 m, 1254 m, 1135 m, 1091 m, 1056 m, 839 m, 773 f.i, 697 i.

{[Zn(bpda)(4-bmpHz)]·0.5MeOH·0.5H₂O}_n (40)

Compusul a fost obținut în aceleași condiții ca și 39. După trei săptămâni se formează cristale de culoare galbenă. Randamentul: ~ 37%. Analiza elementală pentru C₂₈H₂₅N₄O_{5.50}Zn, (%): C, 58,90; H, 4,41; N, 9,81. Găsit: C, 58,82; H, 4,35; N, 9,77. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3395 s, 3072 s, 1663 s, 1597 f.i, 1544 i, 1502 m, 1387 f.i, 1303 m, 1216 m, 1175 m, 1103 m, 1018 m, 826 i, 769 f.i, 674 i.

[Cd(bpda)(bda4bPy)]_n (41)

Într-o eprubetă a fost adăugată 6 mL soluție de CH₂Cl₂ ce conține o picătură de Et₃N. La această soluție a fost adăugat, atent, cu pipeta 4 mL soluție CH₂Cl₂:dmf:dmsO în raport de 2:1:1. La această soluție a fost adăugată soluția compusă din CdI₂ (0,036 g, 0,1 mmol) și bda4bPy (0,03 g, 0,1 mmol) dizolvați în 4 mL *dmf* și H₂(bpdc) (0,018 g, 0,075 mmol) dizolvat în 2 mL *dmsO*. Eprubeta a fost acoperită cu parafilm și menținută la temperatura ~ 5 °C. În decurs de trei săptămâni se formează cristale de culoare oranj-galben. Randamentul: ~ 35%. Analiza elementală pentru C₃₂H₂₂CdN₄O₄, (%): C, 60,15; H, 3,47; N, 8,77. Găsit: C, 60,01; H, 3,42; N, 8,59. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3048 s, 2885 s, 1608 m, 1577 i, 1518 i, 1389 f.i, 1323 m, 1278 m, 1183 m, 1061 m, 1007 m, 853 i, 839 i, 771 f.i, 683 m.

{[Cd₂(4-dbahz)₂(dmsO)₂]·dmsO}_n (42)

În 6 mL *dmsO* au fost dizolvați Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,03 g, 0,1 mmol) și 4-dbahz (0,029 g, 0,1 mmol). Această soluție a fost transferată într-o eprubetă. La această soluție a fost adăugată, atent, cu pipeta 3 mL amestec *dmsO*:EtOH în raport de 1:1, după care a fost adăugată 6 mL soluție etanolică ce conține 0,027 mL (0,2 mmol) de Et₃N. Eprubeta a fost acoperită cu parafilm și lăsată la temperatura camerei. În decurs de trei săptămâni, la interfața soluțiilor s-au format cristale aciforme de culoare galbenă. Randamentul: ~ 39%. Analiza elementală pentru C₇₄H₇₀Cd₄N₈O₂₁S₅, (%): C, 44,06; H, 3,50; N, 5,55. Găsit: C, 39,99; H, 3,43; N, 5,51. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3600-2600 l. m, 2927 m, 1653 s, 1622 m, 1609 m, 1579 i, 1505 f.i, 1382 f.i, 1308 i, 1212 m, 1180 m, 1104 m, 950 i, 843 m, 776 f.i, 696 i.

2.3. Metode de analiză și dispozitive utilizate la caracterizarea compușilor

Conținutul elementelor C, H, N în compușii sintetizați a fost determinat utilizând analizatorul elemental *Elementar Analysensysteme GmbH Vario El III* în cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie.

Determinarea cantitativă a metalelor Cd, Cu din produsul **29a**-Cu(II) a fost efectuată la spectrofotometru de absorbție atomică *Shimadzu AA-7000* în cadrul Centrului Chimie Ecologică și Protecție a Mediului Ambient al Institutului de Chimie.

Specetrele RMN au fost înregistrate la spectrometru *Bruker AVANCE 400*, cu frecvența de lucru 400,13 MHz pentru ¹H, 100,61 MHz pentru ¹³C și 40,54 MHz pentru ¹⁵N în soluții de DMSO-d₆ (îmbogățirea izotopică 99,95%) folosind standardul intern TMS. Deplasările chimice (δ) au fost exprimate în părți de milion (ppm) și sunt referite la semnalele solventului nedeuterat (2,50 ppm pentru ¹H și 39,50 ppm pentru ¹³C). Analiza datelor a fost efectuată folosind software-ul *Bruker TOPSPIN*.

Spectrele UV-Vis au fost înregistrate la spectrofotometrul *Perkin Elmer Lambda 25*. Înregistrările au fost efectuate la temperatura camerei. Soluțiile de concentrația $3,3 \times 10^{-5}$ M au fost preparate în solvenți *dmf*/EtOH. Pentru aceasta, 0,05 mmol de compus a fost dizolvat la agitare în 30 mL *dmf*. Apoi, 0,2 mL de această soluție a fost diluată cu 10 mL EtOH. Linia de referință a fost înregistrată pentru soluția compusă din 10 mL EtOH și 0,2 mL *dmf*.

Spectrele FTIR (ATR) au fost înregistrate la spectrometrul FTIR cu accesoriu ATR (reflexie totală atenuată) *Spectrum-100 Perkin-Elmer* în intervalul $4000-650 \text{ cm}^{-1}$, în cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie.

Analiza termogravimetrică (TGA-DTA) a fost efectuată la analizatorul termogravimetric *Hi-Res TGA 2950*, în domeniul de temperatură $20-900 \text{ }^\circ\text{C}$, într-o atmosferă cu flux de argon; și la derivatograful *Q-1500* în intervalul de temperatură $20-1100 \text{ }^\circ\text{C}$ în aer la Institutul de Chimie Fizică Ilie Murgulescu, București și Laboratorul de Chimie Ecologică al Institutului de Chimie.

Studiul termic suplimentar a fost realizat la un cuptor cu mufă echipat cu controler programabil de temperatură (*PID TPM251*) în intervalul de temperatură $20-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ cu o rată de încălzire de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Izotermele de adsorbție-desorbție a N_2 au fost măsurate la instalația *Autosorb I-MP* la 77 K , probele fiind preventiv degazate, în cadrul Laboratorului de Chimie Ecologică al Institutului de Chimie.

Desolvatarea compușilor ce conțin molecule oaspete în cavități a fost efectuată la baia de glicerină, la presiune redusă creată de o pompa cu jet de apă, menținând o temperatură constantă.

Spectrele FL ale compușilor au fost înregistrate în stare solidă monocristalină la temperatura camerei la instalația *Excitation YAG* dotată cu laser de Nd^{3+} , $\lambda = 355 \text{ nm}$, durata = 10 ns , frecvența de repetare = 10 Hz , în Laboratorul Fizica Compușilor Ternari și Multinari al Institutului de Fizică Aplicată.

Difracția razelor X pe pulbere a fost efectuată la temperatura camerei la difractometrul *DRON-UM-1*, cu sursa de radiație Fe- $\text{K}\alpha$ cu $\lambda=1,93604 \text{ \AA}$ în cadrul Laboratorului Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski” al Institutului de Fizică Aplicată.

Determinarea structurii compușilor a fost efectuată în urma difracției razelor X pe monocristal la difractometrul *Xcalibur Oxford Diffraction* echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație Mo $\text{K}\alpha$ cu $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ din Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski” al Institutului de Fizică Aplicată.

Determinarea și precizarea coordonatelor atomilor structurilor cristaline și stabilirea parametrilor geometrice pentru toți compușii au fost efectuate cu ajutorul aplicațiilor de calculator *SHELXS97* și *SHELXL2014* [185, 186]. Atomii de H uniți cu C au fost localizați în

pozițiile calculate și prelucrați cu ajutorul unui model rigid cu $U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(C)$ și $U_{iso}(H)=1,5U_{eq}(C)$ pentru grupele metil, în timp ce atomii de H din moleculele de apă, precum și din grupele amine au fost găsiți din sintezele Fourier în etapele intermediare de precizare, pozițiile acestora au fost determinate folosind restricțiuni geometrice. Desenele au fost efectuate folosind programul *Mercury* [187]. Golurile accesibile pentru solvent au fost calculate cu ajutorul programului *PLATON* [188]. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii **1-42** sunt prezentate în tabelul A1. Fișierele *CIF* pentru structurile cristaline **1-38** sunt înregistrate la centrul de date cristalografice Cambridge, numerele sunt prezentate în Tabelul A1. Parametrii geometrici principali pentru compușii **1-38** sunt incluși în fișierele *CIF* și publicațiile [182–184, 189–191], iar pentru compușii **39-42** sunt prezentate în Tabelul A4.2.

2.4. Concluzii la capitolul 2

1. Au fost sintetizați 7 agenți de coordonare, dintre care 4 azinici și 2 azometinici cu rol de punte N,N'-donori și un agent nou azinic, dicarboxilic 1,2-bis(acid benzoic-4-ilmetilen)hidrazină (*4-dbahz*).
2. Metodele de sinteză ce presupun difuzia lentă a soluțiilor reactante sau evaporarea lentă a solventului sunt preferate pentru obținerea monocristalelor de compuși coordinativi.
3. În aceste sinteze a fost utilizată strategia liganzilor micști, astfel pornind de la sărurile anorganice iodură, azotat și sulfat de Zn(II)/Cd(II) în comun cu agenții de coordonare azinici/azometinici au fost obținuți 22 de compuși coordinativi, apoi prin substituirea anionului anorganic din componența sării inițiale cu anioni organici din clasa carboxilaților au fost obținuți alți 20 de compuși coordinativi noi.

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

Polimerii coordinativi, care conțin simultan atât liganzi organici, cât și anorganici, sunt în centrul ingineriei cristalelor și al științei materialelor în ultimele decenii. În aceasta, identitatea anionului dictează gradul de interpenetrare a polimerilor coordinativi și chiar topologia rețelei polimerice [18–20].

În această lucrare ne-am propus utilizarea liganzilor azinici și azometinici cu rol de punte ca liganzi de bază pentru sinteza compușilor coordinativi cu structură polimerică. Opțiunea pentru această clasă de liganzi este motivată de faptul că azinele/azometinele sunt printre liganzii solicitați în construcția *RMOf*, deoarece pot funcționa ca piloni care oferă posibilitatea de a regla dimensiunile porilor și includerea moleculelor oaspete [192]. Pe de altă parte, sistemele extinse π -conjugate ce cuprind inelele aromatice conjugate cu legăturile C=N servesc ca premise sigure pentru manifestarea proprietăților luminescente [15]. În acest scop au fost sintetizați 5 liganzi azinici și 2 azometinici (Figura 2.1). Patru liganzi de tipul N,N'-donori 1,2-bis(piridin-3-ilmetilen)hidrazină (*3-bphz*), 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină (*4-bphz*), 1,2-bis(1-(piridin-3-il)etiliden)hidrazina (*3-bpmhz*) și 1,2-bis(1-(piridin-4-il)etiliden)hidrazina (*4-bpmhz*) fac parte din familia azinelor și sunt cunoscuți în literatură ca liganzi punte de coordinare eficienți. Complecșii cu acești liganzi pot fi utilizați pentru obținerea materialelor luminescente cu potențiale aplicații în domeniul senzorilor [138, 148, 149, 193–196]. Un alt linker azometinic mai puțin cunoscut, N¹,N⁴-bis (piridin-4-ilmetilen)-benzen-1,4-diamină (*bda4bPy*), utilizat în reacțiile sintetice, s-a dovedit a fi mai puțin stabil, o legătură azometinică a suferit solvoliză fapt ce a dus la obținerea a patru compuși coordinativi ce conțin ligandul N-((piridin-4-yl)metilen)benzen-1,4-diamina (*bda4Py*). Acest fapt ne-a motivat să sintetizăm și acest ligand individual, cu care, conform verificării CSD, nu s-a identificat nici un complex. Totuși, schimbând abordarea sintetică, a fost obținut un polimeri coordinativ 3D al Cd(II) în baza ligandului menționat (*bda4bPy*). Un element de noutate este sinteza ligandului 1,2-bis(acid benzoic-4-ilmetilen)hidrazină (*4-dbahz*) ce conține două grupări carboxilice terminale, structura căruia a fost demonstrată prin difracția razelor X pe monocristal. În baza acestui ligand a fost obținut un polimer coordinativ 3D al Cd(II) [197].

Alegerea ionilor Zn(II) și Cd(II) este ghidată de faptul că compușii coordinativi cu acești ioni prezintă un interes major pentru proprietățile luminescente și aplicațiile utile din domeniul opticii. Ionii metalici d¹⁰ Zn(II) și Cd(II) pot adopta geometrii de coordinare de la tetraedrică

până la bipiramidă pentagonală fiind potriviți pentru obținerea combinațiilor complexe luminescente pe bază de liganzi luminofori [13–17, 192, 198]. Pe lângă rolul punte oferit de linkerii azometinici, liganzii auxiliari anorganici sau organici, deasemenea joacă un rol determinant în extinderea polimerilor coordinativi și formarea structurilor de diferită dimensionalitate. În acest sens, pornind de la sărurile de Zn(II) și Cd(II) ne-am propus, prin schimbarea anionului anorganic din componența sării, să dirijăm gradul de extindere a legăturilor coordinative pentru a obține structuri cu dimensionalitate dorită. Deasemenea, un alt motiv al acestei strategii este de a investiga corelația proprietate-structură și rolul anionului în acest sens, în special în cazul manifestării proprietăților fotoluminescente. În această parte a lucrării (cap. 3) am utilizat în calitate de coliganzi anionul anorganic din sarea inițială de metal și ligandul punte azinic/azometinic N,N'-donor. Au fost folosite sărurile iodură, azotat și sulfat de zinc sau cadmiu care au condus respectiv la obținerea a trei familii de compuși coordinativi după acest criteriu. După aceasta, am decis să substituim anionul anorganic din componența sării inițiale cu anioni organici din clasa carboxilaților. Acești compuși vor fi descriși în capitolul următor. Această tehnică ne-a permis să urmărim evoluția structurilor polimerice, dar și ajustarea proprietăților în funcție de ligandul anionic utilizat.

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

Cu toate că polimerii coordinativi unidimensionali au o structură relativ simplă a lanțului polimeric, împachetarea în cristal prin legături noncovalente poate conduce la formarea unor compuși cu arhitecturi interesante cu proprietăți magnetice, electrice și optice. Ușurința formării unor astfel de structuri permite de a introduce grupări funcționale în liganzi, sau formarea centrelor active metalice urmate de proceduri sintetice pentru obținerea materialelor polimerice multifuncționale [4].

Proprietățile fotoluminescente pe bază de ligand ale compușilor coordinativi sunt condiționate de împachetarea compactă a lanțurilor polimerice în cristal și aranjarea favorabilă a luminoforilor [173]. Utilizarea sărurilor halogenate CdI₂ și ZnI₂ în combinație cu liganzii luminofori azinici N,N'-donori 1,2-bis(piridin-3-ilmetilen)hidrazină (*3-bphz*), 1,2-bis(1-(piridin-3-il)etiliden) hidrazină (*3-bpmhz*) și 1,2-bis(1-(piridin-4-il)etiliden)hidrazină (*4-bpmhz*) au condus la obținerea a 6 *PCi* 1D (Figura 3.1) cu structură asemănătoare și împachetare compactă a lanțurilor coordinative. Formarea lanțurilor polimerice se datorează anionilor iodură voluminoși, care au coordonat doar în mod monodentat la metal, iar liganzii punte azinici au asigurat funcția de extindere a polimerului într-o singură dimensiune. Împachetarea simplă a lanțurilor polimerice a contribuit la obținerea unor structuri cristaline compacte. Compușii **1-5**

prezintă lanțuri polimerice simple în formă de zig-zag, în care atomul de metal adoptă geometrie tetraedrică. Spre deosebire de compusul **2**, compusul **6** care conține aceleași componente, cu excepția prezenței grupelor metil atașate de fragmentul azinic al ligandului, a evoluat în formă de lanț liniar dublu cu ionul central Cd(II) ce adoptă geometrie octaedrică.

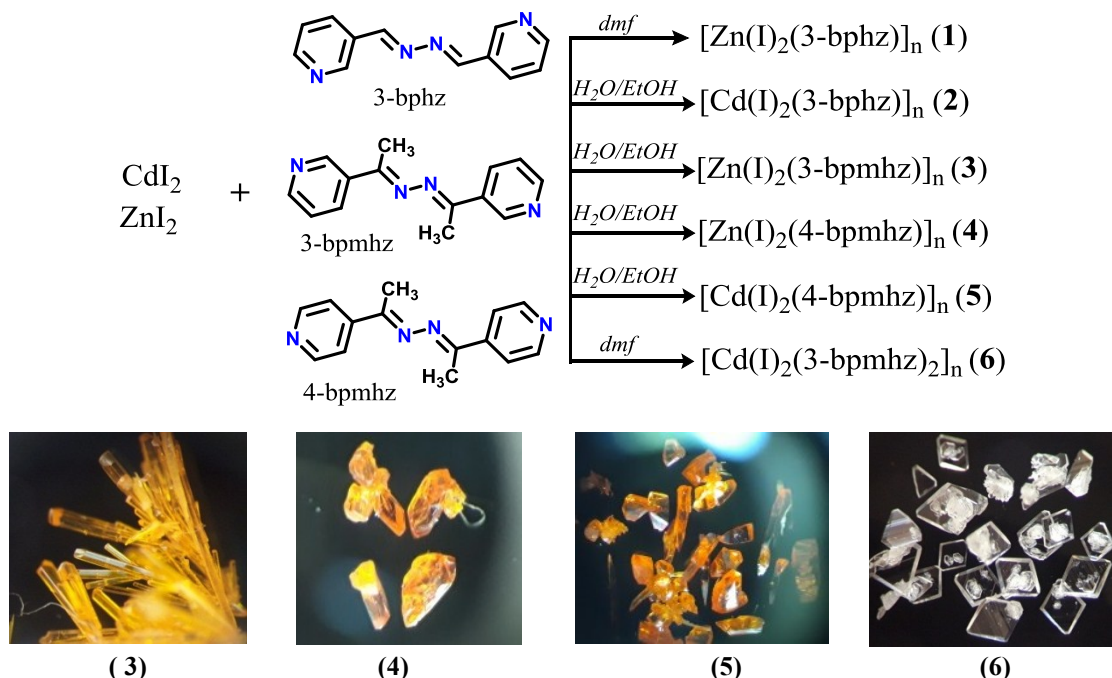


Fig. 3.1. Schema de sinteză a compușilor 1-6 și imaginile cristalelor pentru 3-6.

3.1.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 1-6

Compușii $[\text{Zn(I)}_2(\text{3-bphz})]_n$ (**1**), $[\text{Cd(I)}_2(\text{3-bphz})]_n$ (**2**), $[\text{Zn(I)}_2(\text{3-bpmhz})]_n$ (**3**), $[\text{Zn(I)}_2(\text{4-bpmhz})]_n$ (**4**) și $[\text{Cd(I)}_2(\text{4-bpmhz})]_n$ (**5**) prezintă lanțuri coordinative în formă de zig-zag, în care atomul de metal adoptă o configurație tetraedrică ce cuprinde setul de atomi donori N₂I₂ format din doi anioni de iod și doi liganzi azinici respectivi. Compușii **1** și **2** sunt izomorfi, diferă doar prin cationul metalic, iar compusul **3** este izostructural cu **1** și **2**. Toți trei cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial *Pnma* (Tabelul A1), toate componentele ocupă poziții speciale: atomul de metal și anionii de iod - în planul de reflexie, iar liganzii *3-bphz/3-bpmhz* - în centrul de inversie. Pentru compusul **1**, distanțele Zn-I sunt 2,544(2) și 2,557(3) Å, distanța Zn-N este 2,086(9) Å, iar unghiurile de valență corespunzătoare sunt cuprinse în intervalul 106,2(3) – 123,79(8) ° (Figura 3.2, a). În compusul **3** aceste distanțe sunt similare. În compusul **2** se observă o ușoară creștere a distanțelor corespunzătoare, dictată de raza mai mare a atomului Cd în comparație cu Zn. Lanțurile coordinative de tip zig-zag se extind paralel cu axa cristalografică *b* a cristalului (Figura 3.2, b), iar distanțele dintre atomii de metal consecutivi, separați prin ligandul *3-bphz/3-bpmhz* bidentat-punte sunt egale cu 14,217 Å în **1**, 14,622 Å în **2** și 14,218 Å în **3** respectiv. Lanțurile antiparalele sunt împachetate de-a lungul axei cristalografice *a*, cu o

suprapunere substanțială a ciclurilor piridinice ale ligandului. Compușii **1** și **2** sunt izomorfi cu compușii studiați anterior, $[\text{Hg}(\text{I}_2)(3\text{-bphz})_2]_n$ și $[\text{Hg}(\text{Br}_2)(3\text{-bphz})_2]_n$ [199, 200], iar compusul **3** este izomorf cu $[\text{Hg}(\text{I}_2)(3\text{-bpmhz})]_n$ [201].

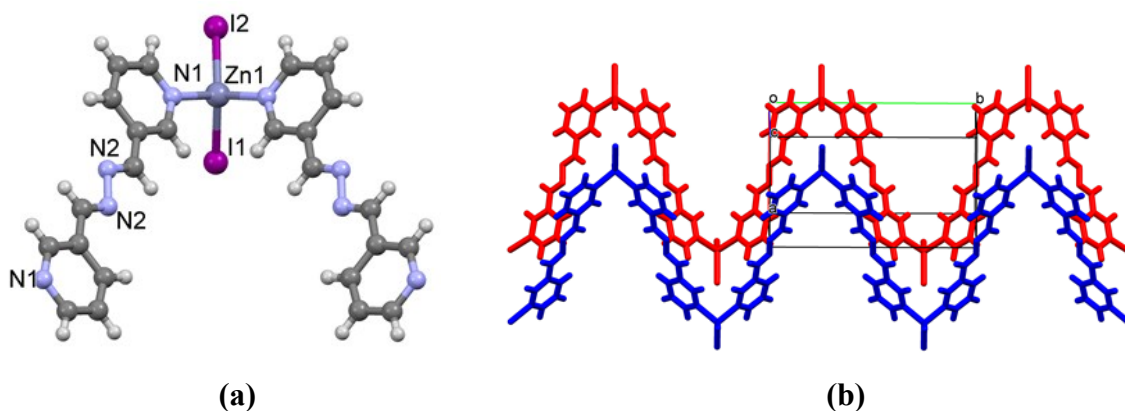


Fig. 3.2. (a) Fragment al lanțului coordinativ din compusul 1; (b) împachetarea lanțurilor.

Cristalele compușilor $[\text{Zn}(\text{I}_2)(4\text{-bpmhz})]_n$ (**4**) și $[\text{Cd}(\text{I}_2)(4\text{-bpmhz})]_n$ (**5**) sunt izomorfe, diferă doar prin cationul metalic (Tabelul A1). Compușii cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $P2_1/n$ și toate componentele ocupă poziții generale. Ca și la compușii **1-3**, poliedrele de coordinare ale metalelor sunt alcătuite din setul de atomi donori N_2I_2 , cu lungimi de legătură metal-ligand similare cu cele din compușii **1-3**, ce formează tetraedre distorsionate (Figura 3.3, a). Liganzii deviază ușor de la planaritate. Grupele metil se află în poziții *trans*, unghiul de torsiune $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ este de $180(1)^\circ$ pentru **4** și $178,4(5)^\circ$ pentru **5**. Distanțele dintre atomii metal-metal, separați prin ligandul *4-bpmhz* bidentat-punte, sunt de $15,275(2) \text{ \AA}$ pentru $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ și $15,748(1) \text{ \AA}$ pentru $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$. Lanțurile coordinative de tip zig-zag se extind de-a lungul axelor cristalografice *b* în ambele cristale (Figura 3.3, b). Lanțurile se suprapun de-a lungul axei *c*, fără interacțiuni $\pi-\pi$ intermoleculare semnificative, din cauza prezenței anionilor de iod voluminoși coordinați cu metalul și a grupărilor metilice atașate la ligand. Compușii **4** și **5** sunt izostructurali cu $[\text{Zn}(\text{Cl})_2(4\text{-bpmhz})]_n$ [202].

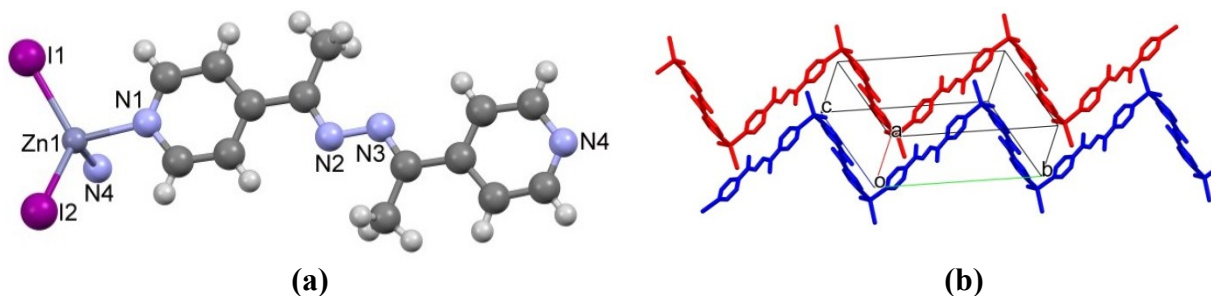


Fig. 3.3. (a) Fragment al lanțului coordinativ din compusul 4; (b) împachetarea lanțurilor în 4.

Compusul $[\text{Cd}(\text{I}_2)(3\text{-bpmhz})_2]_n$ (**6**) cristalizează în sistemul monoclinic, cristalele incolore

aparțin grupului spațial $P2_1/n$ cu ionul de Cd(II) ce ocupă o poziție specială pe un centru de inversie, iar anionul de iod și ligandul *3-bpmhz* ocupă poziții generale. Spre deosebire de compușii **1-5** în care ionii metalici adoptă geometrii tetraedrice, în **6** ionul Cd(II) adoptă o geometrie octaedrică N_4I_2 prin coordinare a patru liganzi *3-bpmhz* bidentați-punte și doi anioni de iod, cu distanțele Cd-N de 2,362(4) și 2,494(3) Å, Cd-I 2,975(3) Å, iar unghiurile de legătură corespunzătoare sunt cuprinse între 87,43(11) ° și 90,05(7) ° (Figura 3.4, a). Ligandul adoptă o conformație semnificativ răsucită, unghiul diedru dintre două inele piridinice fiind de 77,39 °. Unghiul de torsiune C(6)=N(2)-N(3)=C(7) este de 111,2(4) °. În acest compus doi liganzi *3-bpmhz* mediază cationii de Cd adiacenți care conduc la formarea de lanțuri duble coordinative 1D cu distanța între două centre metalice Cd...Cd redusă, egală cu 12,801 Å. Lanțurile coordinative se extind de-a lungul axei *c* și se suprapun de-a lungul axei *b* cu singurele interacțiuni CH(CH₃)...π foarte slabe între lanțuri (Figura 3.4, b). Lipsa culorii cristalelor pentru **6** spre deosebire galbeni-oranj ale **1-5**, cel mai probabil este determinată de devierea puternică de la planaritate a ligandului *3-bpmhz* care duce la suprimarea sistemului de conjugare de-a lungul scheletului ligandului. Cei mai apropiați analogi ai **6** cu aceeași arhitectură a lanțului sunt $[Cd(NCS)_2(3-bpmhz)_2]_n$ incolor [203], $[Zn(3-bpmhz)_2(N_3)_2]_n$ galben și $[Zn(NCS)_2(3-bpmhz)_2]_n$ incolor [204].

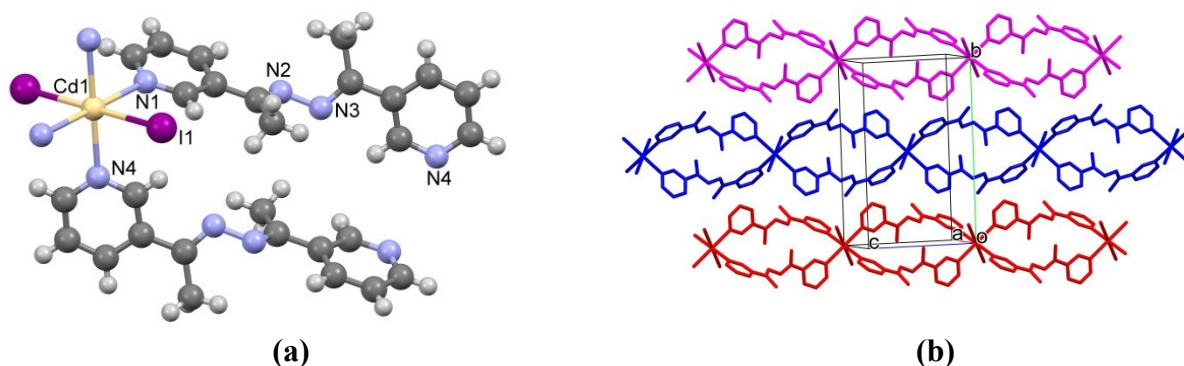


Fig. 3.4. (a) Fragment al lanțului coordinativ din compusul **6**; (b) împachetarea lanțurilor.

3.1.2. Caracterizarea spectroscopică (IR, UV-Vis), analiza termică și proprietățile fotoluminescente

Caracterizarea spectroscopică IR. Au fost înregistrate spectrele IR pentru compușii **1-6** (Figura A3.1). Compoziția relativ simplă a acestor compuși se reflectă în profilurile spectrale pentru fiecare probă ca fiind asemănătoare cu cele ale liganzilor individuali. Compușii **1, 2** și ligandul component *3-bphz* nemetilat prezintă o bandă de valență $\nu(C=N)$ de intensitate medie la valoarea $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$. Pentru liganzii metilați *3-bpmhz*, *4-bpmhz* și compușii acestora **3-6**, această bandă a fost identificată la valoarea $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$, în corespundere cu datele din literatură

[142,202]. Benzile de întindere $\nu(\text{CH})$ pentru $C_{\text{sp}3}$ și $C_{\text{sp}2}$ sunt de intensitate mică și se situează în intervalul $\sim 2850\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ și $3030\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ respectiv. Sunt prezente două, trei benzi $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatice de intensitate medie și joasă, cuprinse în intervalul $\sim 1600\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$. Pentru liganzii metilați și compușii acestora este prezentă o bandă caracteristică vibrației de deformare simetrică a grupei metil $\delta_s(\text{CH}_3)$ la valorile 1358 pentru **3**, 1363 pentru **4** și **5** și 1371 cm^{-1} pentru **6**. Liganzii *p*-substituiți și compușii acestora (**4**, **5**) prezintă o bandă de deformare $\delta(\text{CH})$ foarte intensă la $\sim 826\text{ cm}^{-1}$, iar în cazul liganzilor *m*-substituiți (**1-3** și **6**) sunt două benzi foarte intense cuprinse în intervalul $\sim 815\text{-}690\text{ cm}^{-1}$.

Caracterizarea spectroscopică UV-Vis. Spectrele UV-Vis au fost înregistrate pentru liganzi metilați *4-bpmhz*, *3-bpmhz* și compușii derivați **3-6** (Figura 3.5). Liganzii *4-bpmhz* și *3-bpmhz* prezintă o bandă de absorbție specifică grupării azometinice ($\text{C}=\text{N}$) care corespunde tranzițiilor $n\rightarrow\pi^*$ [205]. Pentru *4-bpmhz*, $\lambda_{\text{max}} = 269\text{ nm}$, $A = 0,88$ u.a. În cazul ligandului *3-bpmhz*, se afișează o bandă de absorbție largă situată în intervalul $\sim 284\text{-}263\text{ nm}$, absorbția maximă $A = 0,81$.

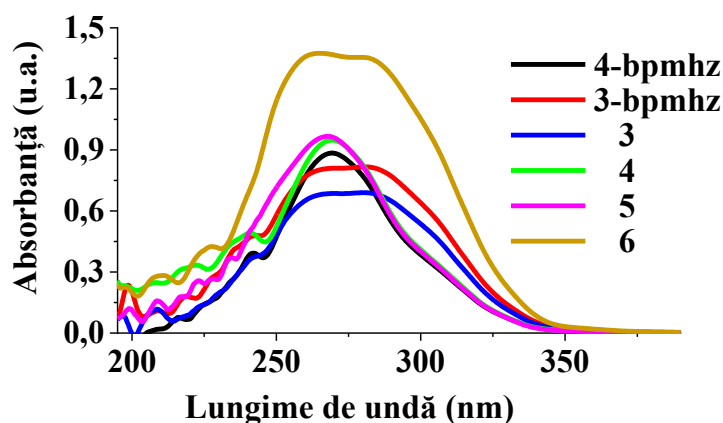


Fig. 3.5. Spectrele electronice în domeniul UV pentru compușii 3-6 și liganzii metilați componenți *4-bpmhz* și *3-bpmhz*.

Compușii **4** și **5**, ce conțin ligandul *4-bpmhz*, prezintă curbe de absorbție similare ligandului. Acest fapt a fost observat și pentru compușii **3** și **6** ce conțin ligandul *3-bpmhz*. Adicional, sunt prezente benzi de absorbție de intensitate joasă la lungimi de undă $\sim 240, 220, 209\text{ nm}$, care pot fi atribuite inelelor heterociclice conjugate, și care rezultă din combinarea tranzițiilor electronice $\pi\text{-}\pi^*$ și $n\text{-}\pi^*$ [206].

Analiza termică. Analiza TG a fost efectuată pentru compușii metilați **3-6** în intervalul de temperatură $20\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ în atmosferă de argon (Figura 3.6). Din curbele TG s-a constatat că compușii care conțin ligandul *4-bpmhz* sunt mai stabili termic decât compușii cu *3-bpmhz*. Compusul $[\text{Zn}(\text{I})_2(3\text{-bpmhz})]_n$ (**3**) este stabil până la temperatura $187\text{ }^\circ\text{C}$, după care pierde

spontan 10% de masă, ulterior în intervalul ~ 290-560 °C înregistrează trei etape de descompunere majore însoțite de o pierdere de masă de 60%. După aceasta procesul descompunerii se desfășoară lent, masa rezidului final constituie 14,3%.

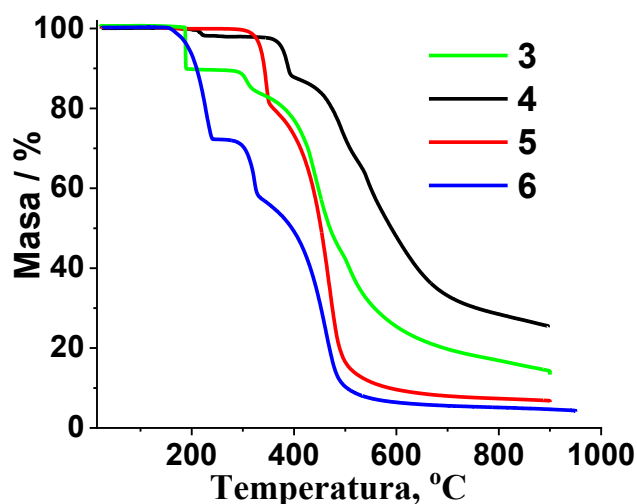


Fig. 3.6. Curbele TG de descompunere pentru compușii 3-6 înregistrate în atmosferă de argon în intervalul de temperatură 20-900 °C.

Compusul $[\text{Zn}(\text{I})_2(4\text{-bpmhz})]_n$ (**4**), este relativ stabil până la ~ 360 °C, după care se înregistrează o pierdere de masă semnificativă de 67% până la temperatura ~ 700 °C. Pe durata încălzirii ulterioare, procesul de descompunere este lent. Spectrul IR înregistrat pentru produsul încălzit la 300 °C este identic cu spectrul compusului sintetizat. Compusul $[\text{Cd}(\text{I})_2(4\text{-bpmhz})]_n$ (**5**), izomorf cu compusul **4**, care se deosebește doar prin cationul metalic, este mai puțin stabil, se descompune începând cu temperatura ~ 300 °C. Din curba DTG se observă doar două etape de pierdere de masă. Prima etapă cuprinde intervalul 300-355 °C cu o pierdere de 20% și a doua etapă 360-530 °C, 67% respectiv. Masa rezidului final constituie 6,4%. Compusul $[\text{Cd}(\text{I})_2(3\text{-bpmhz})_2]_n$ (**6**) prezintă trei etape importante de descompunere. Este stabil termic până la 155 °C, după care pierde din masă până la 240 °C, care conform calculelor corespunde eliminării unei molecule de ligand 3-bpmhz, 27,8 % (28,2% calc.). După aceasta, pe durata încălzirii până la ~ 500 °C înregistrează două etape de descompunere. Produsul rămas de 10% se descompune încet pe durata încălzirii ulterioare.

Proprietățile fotoluminescente. Întrucât liganzii azinici sunt sursele proceselor de emisie în compușii studiați, spectrele de emisie ale *PCi* sunt corelate cu emisia luminoforilor individuali. Spectrele de emisie pentru compușii **1-6** și pentru liganzii componenți au fost înregistrate în stare solidă ($\lambda_{\text{exc}} = 337,1 \text{ nm}$) la temperatura camerei folosind probe cristaline (Figura 3.7). Liganzii individuali 3-bphz, 4-bpmhz și 3-bpmhz relevă benzi de emisie cu maxime la 540, 575 și 583 nm respectiv, ce pot fi atribuite tranzițiilor $\pi^* \cdots \pi$ intraligand. Măsurătorile pentru ligandul 3-bphz și

compușii complecși **1** și **2** relevă faptul că complecșii manifestă intensitate FL mai înaltă decât ligandul individual. Compușii **1** și **2** prezintă maxime de emisie deplasate spre regiunea albastră a spectrului în raport cu ligandul, la valorile 435 și 460 nm respectiv. Este de remarcat că intensitatea de emisie pentru compusul **2** la această lungime de undă este semnificativ mai mare decât maximul de emisie pentru ligand. Profilurile spectrale identice pentru **1** și **2** se corelează cu identitatea structurilor cristaline ale acestor compuși. Din măsurătorile pentru liganzii *4-bpmhz*, *3-bpmhz* și compușii acestora **3-6** observăm că ligandul *4-bpmhz* are o intensitate a semnalului semnificativ mai mare decât izomerul său pozițional, *3-bpmhz*. Spectrele FL au un profil complex, ceea ce indică o suprapunere a mai multor procese radiative. Acești compuși prezintă de la mediu până la slab o emisie largă nestructurată în regiunea galbenă, cu un maxim la 575 nm pentru compusul **3**, 600 nm pentru **4** și **6** și 625 nm pentru **5**, care demonstrează o ușoară deplasare batocromă în comparație cu compușii similari ce conțin ligandul nemetilat. De remarcat, că compusul **6**, se distinge prin intensitatea semnalului fiind cea mai intensă dintre toți compușii. Așadar, folosirea metalelor d^{10} cu înveliș complet de electroni și liganzilor azinici arată ca o modalitate posibilă de ajustare a proprietăților emise ale compușilor coordinativi pentru a primi luminiscenta galbenă.

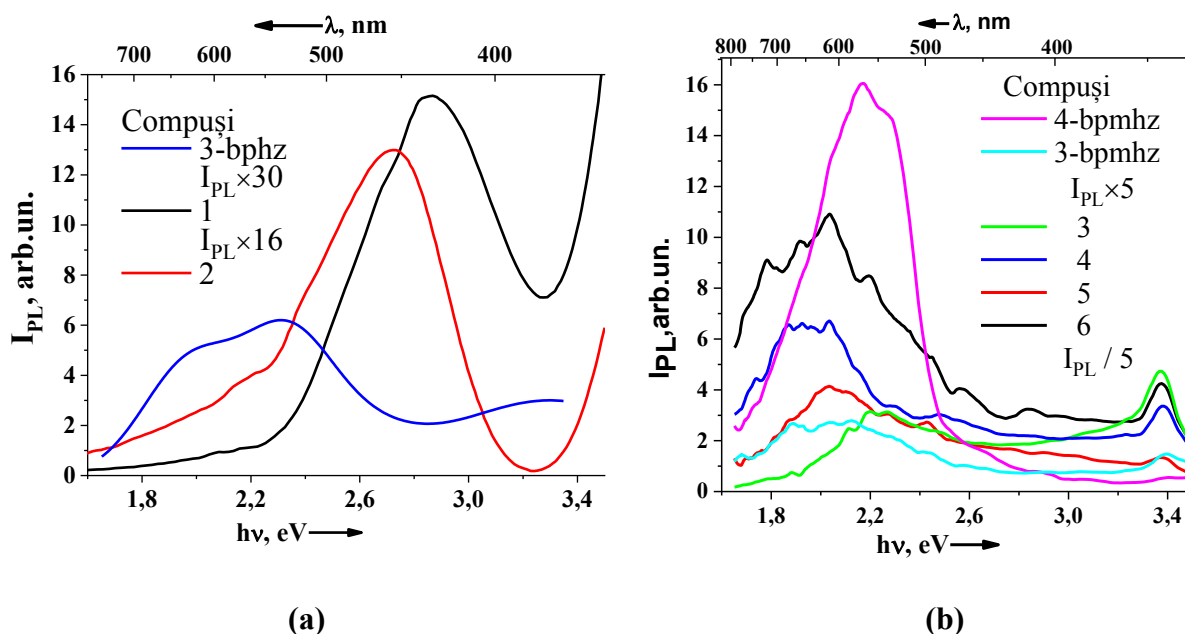


Fig. 3.7. Spectrele comparative FL: (a) pentru compușii 1, 2 și ligandul component 3-bphz; (b) pentru 3-6 și liganzii 4-bpmhz și 3-bpmhz.

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

Anionul azotat în calitate de ligand în chimia coordinativă are o capacitate mai redusă de coordinare în raport cu alte specii, din acest motiv sărurile nitrat sunt deseori utilizate în sinteza compușilor coordinativi pentru a substitui acești anionii cu alți anioni anorganici sau organici doriți. Atunci când sunt folosite doar săruri de azotat și liganzi neutri pentru obținerea combinațiilor complexe, ionii de azotat concurează cu moleculele neutre și moleculele de solvent pentru ocuparea centrelor coordinative ale cationului metalic. Astfel, el poate fi localizat fie în sfera exterioară, sau poate adopta diferite moduri de coordinare, mai des fiind întâlnite modurile monodentat și bidentat-chelat. Ligandul nitrat împreună cu liganzii distanțieri de tipul N,N'-donori sunt cunoscuți pentru construirea blocurilor de construcție în formă de *T* și în formă liniară [207]. În continuare, pentru a extinde și diversifica structurile polimerice au fost înlocuite sărurile de halogenură cu azotații de cadmiu și zinc, în reacție cu aceiași liganzi azinici *3-bphz*, *3-bpmhz*, *4-bpmhz*. În rezultat au fost obținuți cinci *PCi* cu structură diversă (Figura 3.8).

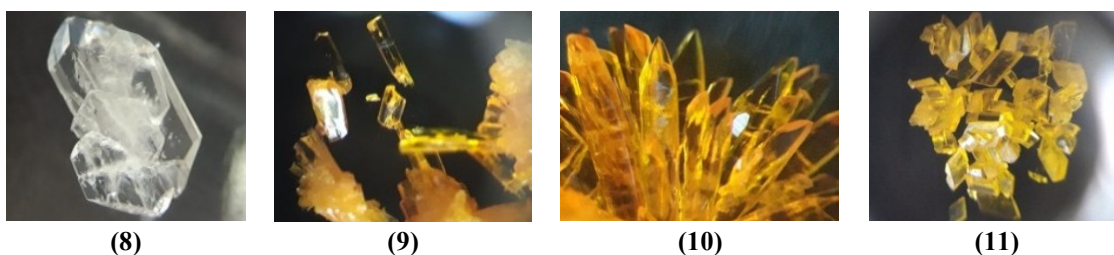
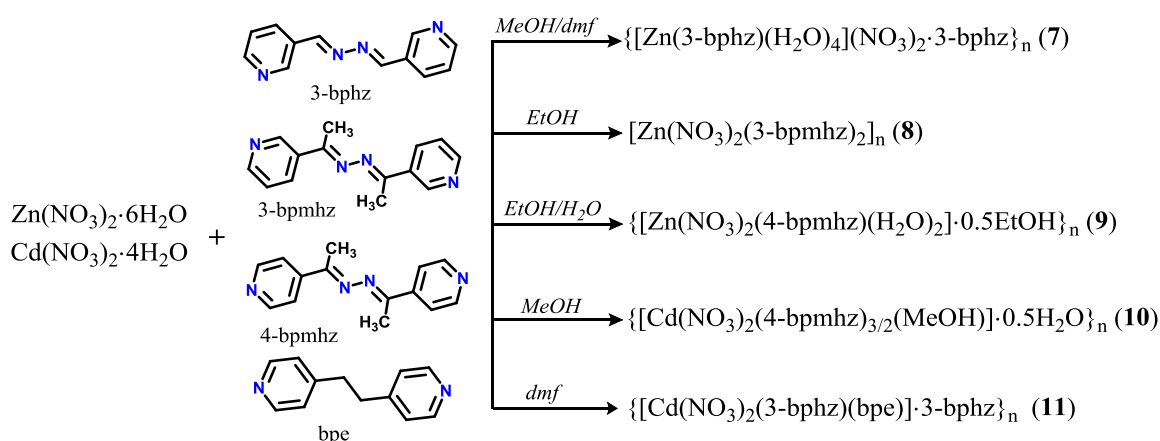


Fig. 3.8. Schema de sinteză a compușilor 7-11 și imaginile unor cristale.

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

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

3.2.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 7-11

Compusul $\{[\text{Zn}(\text{3-bphz})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{3-bphz}\}_n$ (**7**) cristalizează în sistemul triclinic, grupul spațial *P-1* (Tabelul A1). În afară de lanțul polimeric încărcat pozitiv $[\text{Zn}(\text{3-bphz})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$, al cărui fragment este prezentat în Figura 3.9 (a), compusul include în sfera exterioară anioni azotat și molecule *3-bphz* necoordinate.

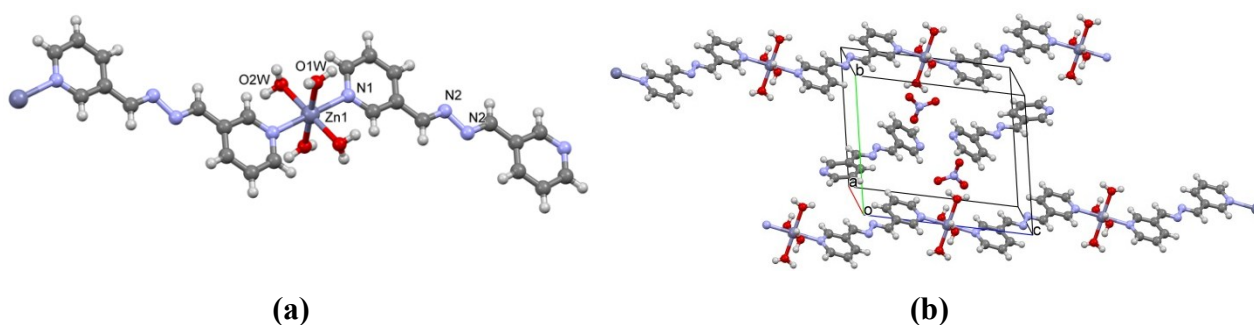


Fig. 3.9. (a) Fragment al lanțului coordinativ din compusul 7; (b) împachetarea lanțurilor coordinative cationice înconjurate de moleculele 3-bphz din sfera exterioară.

Poliedrul de coordinare al metalului în formă de octaedru distorsionat este format din setul de atomi donori N_2O_4 , ce aparțin la patru molecule de apă care definesc planul ecuatorial, și doi liganzi de *3-bphz* orientați aproape perpendicular pe acest plan. Distanța Zn-N este 2,208(2) Å, distanțele Zn-O sunt de 2,036(2) și 2,097(2) Å. În lanțul polimeric, distanța dintre atomii consecutivi de zinc, separați prin ligandul bidentat-punte *3-bphz* este de 14,44 Å. Spre deosebire de ligandul planar centrosimetric coordonat la metal, molecula *3-bphz* din sfera exterioară, care ocupă o poziție generală, adoptă o conformație răsucită cu unghiul diedru dintre fragmentele de piridină de 38,81°. Motivul pentru aceasta ar trebui căutat în arhitectura supramoleculară a cristalului, care este formată din legături de hidrogen de tip $\text{OH}\cdots\text{N}$, cu participarea moleculelor de apă coordonate și a componentelor din sfera exterioară. Moleculele *3-bphz* sunt atașate la lanțul polimeric cationic în modul chelat prin intermediul a două legături de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{N}$

(Figura 3.9, b). La rândul său, anionii azotat din sfera exterioară servesc ca punți de legătură între lanțurile coordinative vecine, de asemenea, datorită participării la formarea legăturilor de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{O}$ cu moleculele de apă coordonate la metal, formând astfel un strat cu legături de hidrogen [189]. Printre analogii compoziționali și structurali ca cei mai apropiați compusului 7 se pot remarca complexul mononuclear $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-bphz})_2]$ [208] și polimerul coordinativ unidimensional $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(3\text{-bphz})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [199].

Compusul incolor $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(3\text{-bpmhz})_2]_n$ (8) cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $P2_1/n$ similar cu $[\text{Cd}(\text{I})_2(3\text{-bpmhz})_2]_n$ (6). Comparația datelor cristalografice (Tabelul A1) și analiza împachetărilor cristaline dezvăluie asemănările și izostructuralitatea lor, deoarece ambii reprezintă PC 1D cu structură liniară de tip lanț-dublu. În 8, poliedrul de coordinare octaedric al $\text{Zn}(\text{II})$ este format din setul de atomi donori N_4O_2 ce provine de la patru liganzi 3-*bpmhz* și doi anioni azotat monodentați cu distanțele Zn-N de 2,118(2) și 2,216(2) Å, Zn-O 2,208(2) Å (Figura 3.10, a). Ligandul adoptă o conformație răsucită cu unghiul diedru de 81,96 ° între două inele piridinice. Unghiul de torsiune $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ este de 107,94 °. Distanța $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ dintre două centre metalice, separate prin liganzi 3-*bpmhz* este egală cu 12,462 Å. Lanțurile polimerice coordinative se extind de-a lungul axei c cu unicele interacțiuni van der Waals între lanțuri (Figura 3.10, b).

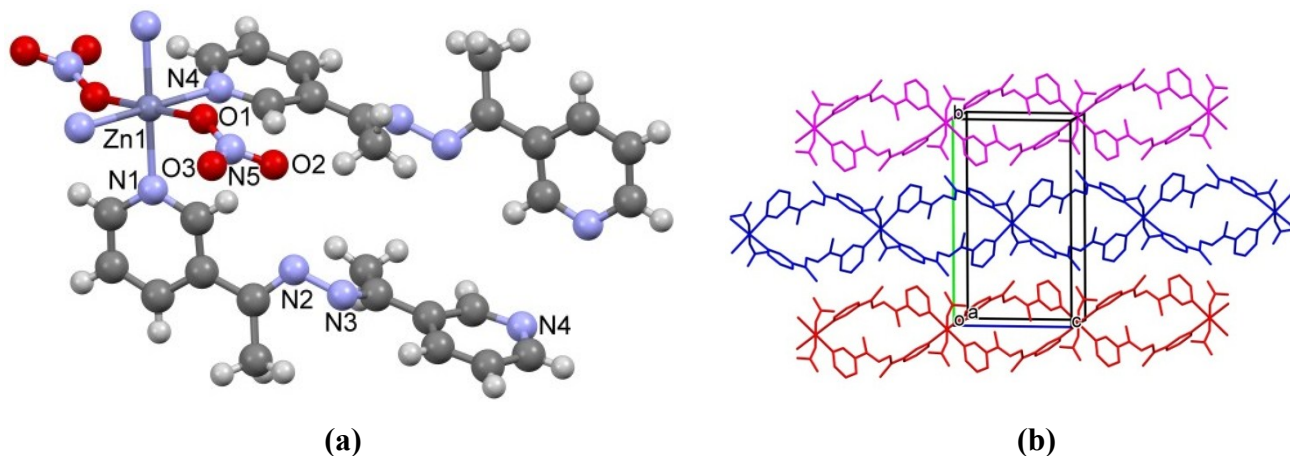


Fig. 3.10. (a) Fragment al lanțului coordinativ în compusul 8 ce reprezintă centrul de coordinare $\text{Zn}(\text{II})$ și liganzii coordinați; (b) împachetarea lanțurilor duble în 8.

Compusul $\{[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(4\text{-bpmhz})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{EtOH}\}_n$ (9) cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $I2/c$ (Tabelul A1). Fiecare centru $\text{Zn}(\text{II})$ adoptă o geometrie de coordinare octaedrică ce conține setul de atomi donori N_2O_4 ce derivă de la doi liganzi 4-*bpmhz* simetric legați, doi anioni azotat și două molecule de apă respectiv (Figura 3.11, a). Lungimile legăturilor dintre metal și atomii donori sunt: Zn-N 2,129(3) Å, Zn-O 2,168(2) Å și Zn-O1W 2,099(2) Å. Formarea lanțurilor liniare se datorează liganzilor 4-*bpmhz* bidentați-punte. Ligandul

centrosimetric *4-bpmhz* își menține conformația plană asigurând separarea $Zn \cdots Zn$ dintre centrele metalice consecutive de 15,412 Å. Lanțurile se extind de-a lungul direcțiilor [011] și [01-1] în cristal, în mod de împachetare *criss-cross* și se suprapun de-a lungul axei cristalografice *a* formând canalele umplute cu solvent etanol (Figura 3.11, b). VAS este de 24,3% (592 Å³) din volumul *CE* [183]. Anionii azotat și moleculele de apă coordonate la metal participă la două legături de hidrogen $OH \cdots O$ formând astfel, o rețea infinită paralelă spre planul *ab* care contribuie la stabilizarea cristalului. Asamblarea identică a unor *PCi* 1D liniari destul de similari $[M(NO_3)_2(H_2O)_2(4-bphz)]_n$, ($M=Zn, Cd$) cu ligandul nemetilat *4-bphz* a fost raportată de către Zhang ș.a. [209]. Autorii au descris acele structuri ca fiind microporoase, cu o mulțime de pori moleculari.

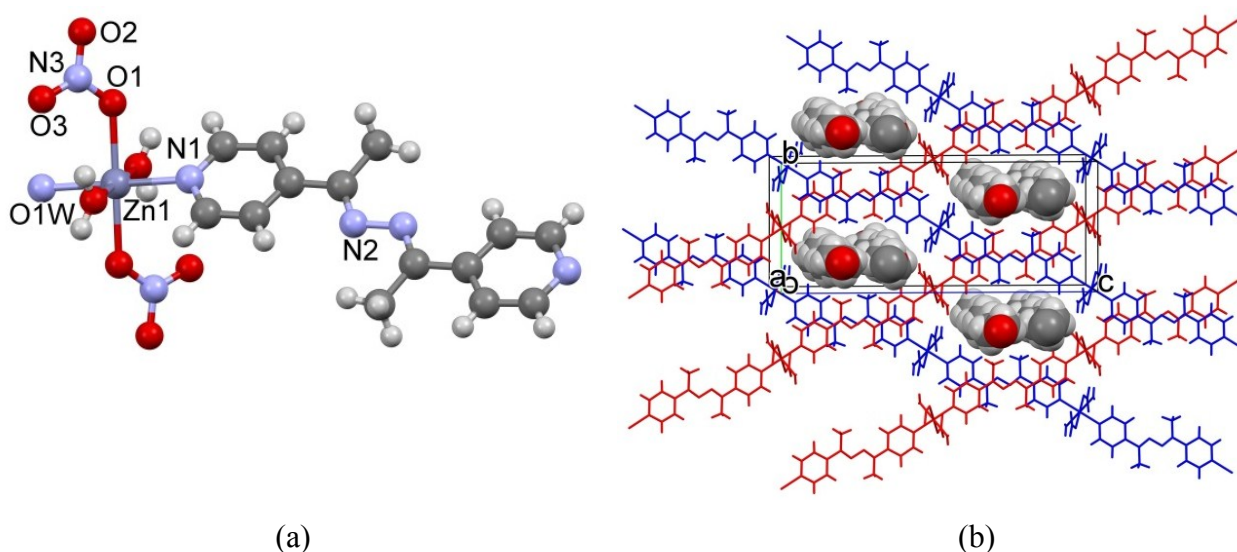


Fig. 3.11. (a) Fragment al lanțului coordinativ din compusul 9; (b) împachetarea lanțurilor liniare în mod *criss-cross* cu prezentarea moleculelor de solvent EtOH.

PC 2D $\{[Cd(NO_3)_2(4-bpmhz)_{3/2}(MeOH)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (10) cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial *C2/c*. Cationul Cd(II) este heptacoordinat și adoptă geometria de coordinare bipiramidă pentagonală N_3O_4 ce rezultă din trei atomi de azot de la trei liganzi *4-bpmhz* bidentați-punte și patru atomi de oxigen ce provin de la doi anioni azotat, unul bidentat-chelat și altul monodentat, și de la o moleculă de MeOH (Figura 3.12, a). Dintre cei trei liganzi *4-bpmhz* care sunt coordinați în formă de T cu cationii Cd(II), doi liganzi sunt cristalografic identici, ocupă poziții generale și adoptă o conformație răsucită cu unghiul diedru dintre două inele piridinice de 71,70°, în timp ce un ligand *4-bpmhz* se află pe un centru de inversie și adoptă o conformație plană. Separația $Cd \cdots Cd$ prin intermediul ligandului planar este de 15,716(3) Å, iar prin ligandul răsucit este 15,856(3) Å. Acești liganzi bidentați-punte asigură extinderea structurii în două direcții perpendiculare, cu formarea unei rețele coordinative 2D de

formă ondulată construită din celule dreptunghiulare cu dimensiunile $15,857 \times 30,824 \text{ \AA}$ amplasate în formă de „parchet” (Figura 3.12, b). Fiecare celulă este formată din șase liganzi *4-bpmhz* și șase centre metalice. Modelul parchet destul de similar a fost raportat de Loye și colab. pentru Co(II) cu 1,2-bis(4-piridil)-etenă în calitate de „T-conector” [210]. În structura cristalului, trei rețele 2D vecine se interpenetreză reciproc, rezultând stratul paralel-planar cu grosimea de $12,889 \text{ \AA}$ și anioni de azotat pe suprafețele lor. Aceste straturi sunt paralele cu planul cristalografic $(-1\ 0\ 1)$ și formează o suprapunere infinită perpendiculară pe acest plan [183].

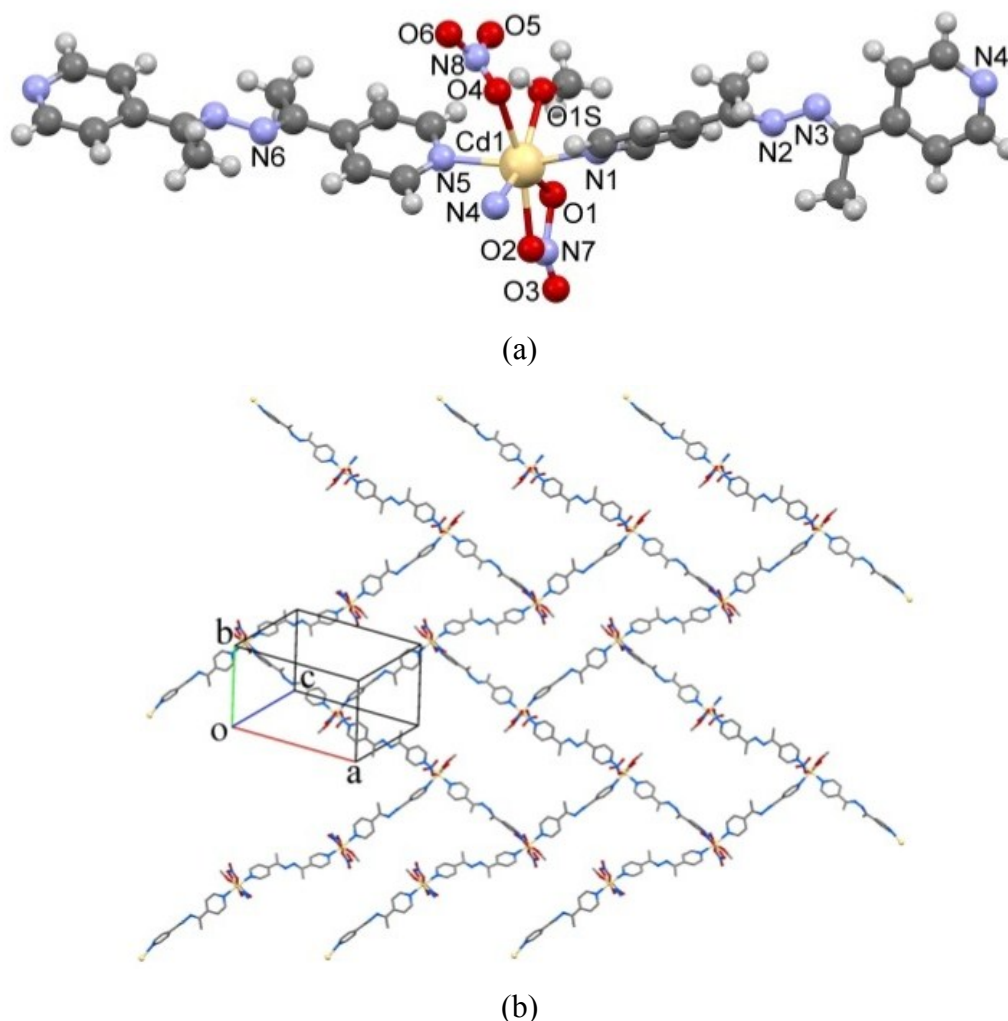


Fig. 3.12. (a) Fragment al rețelei coordinative din compusul 10; (b) imaginea de sus a rețelei coordinative de tip „parchet”.

Utilizarea coliganzilor concurenți N,N'-donori *3-bphz* semirigizi și *bpe* flexibil a condus la extinderea structurii polimerice cu formarea polymerului coordinativ 2D $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(3\text{-bphz})(\text{bpe})] \cdot 3\text{-bphz}\}_n$ (**11**). Compusul cristalizează având cationul Cd(II) ca un singurul cristalografic independent. Unitatea asimetrică a celulei elementare cuprinde o jumătate din cationul Cd(II), o jumătate a ligandului *bpe* și două jumătăți ale celor doi *3-bphz*, coordinați și necoordinați, împreună cu un anion azotat. Cationul Cd(II) adoptă o

geometrie octaedrică distorsionată cu setul de atomi donori N_4O_2 ce derivă de la doi liganzi *bpe*, doi liganzi *3-bphz* și doi liganzi de azotat, situați în poziții *trans* (Figura 3.13, a). Liganzii azotat coordinează în mod monodentat. Doi liganzi organici neutri acționează în modul bidentat-punte și asigură legătura componentelor în stratul elegant al topologiei (4,4') [211] paralel cu planul cristalografic *ac*. În cadrul stratului, separările $Cd \cdots Cd$ sunt de 13,901 și 14,623 Å. Straturile se dispun de-a lungul axei cristalografice *b* și formează canalele în care sunt localizate moleculele oaspete *3-bphz* care sunt organizate în lanțuri practic plane prin câteva interacțiuni slabe intermoleculare. Lanțurile moleculelor oaspete se împachetează aproximativ paralel ($8,7^\circ$) cu pereții formați de liganzii *bpe* coordinați (Figura 3.13, b) și formează coloane de stivuire infinite. Canalele dreptunghiulare care se extind în cristal de-a lungul direcției [10-1], constituie 25,4% sau 232,02 Å³ din volumul *CE* [191].

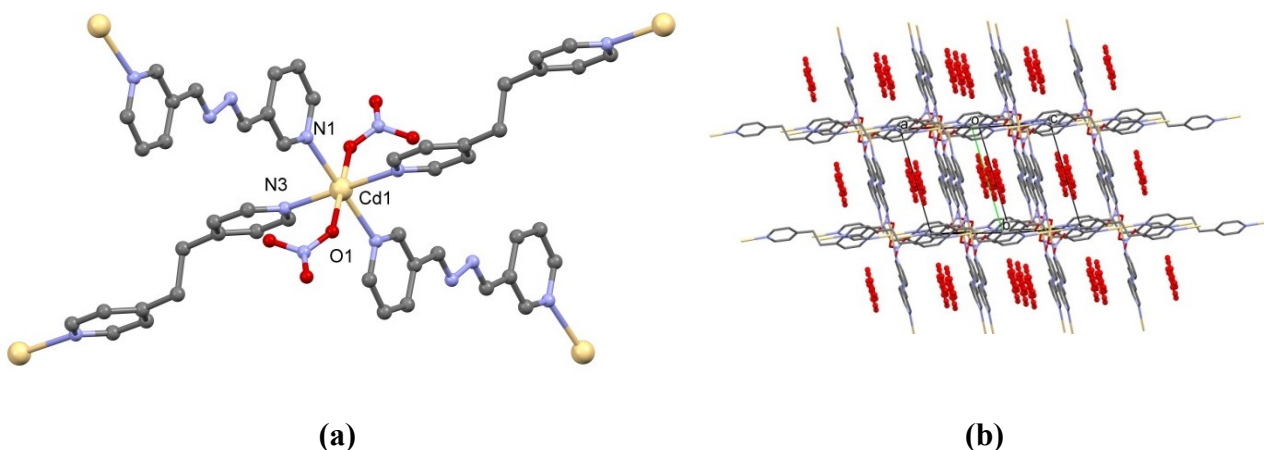


Fig. 3.13. (a) Înconjurarea coordinativă a Cd(II) cu reprezentarea liganzilor în compusul 11; (b) împachetarea straturilor coordinative cu moleculele *3-bphz* acomodate.

3.2.2. Caracterizarea spectroscopică (IR, UV-Vis), analiza termică și proprietățile fotoluminescente

Caracterizarea spectroscopică IR. Spectrele IR confirmă prezența liganzilor organici și anionilor azotat constituenți (Figura A3.2). Sunt bine vizibile benzile de întindere pentru anionii azotat la valorile $\nu_{as}(NO) \sim 1418 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_s(NO) \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelul A3). Pentru **9** banda $\nu(OH)$ 3000-3600 cm^{-1} este largă și intensă ca rezultat al formării legăturilor de hidrogen dintre moleculele EtOH și H₂O componente. Moleculele de apă coordonate la metal prezintă o bandă de intensitate mică $\delta(H_2O)$ la 1654 cm^{-1} pentru **9** și 1666 cm^{-1} pentru **10**.

Caracterizarea spectroscopică UV-Vis. Spectrele UV-Vis au fost înregistrate pentru compușii **9-11** (Figura A3.3) în aceleași condiții ca și pentru compușii **3-6**. Similar, se atestă că curbele UV-Vis înregistrate pentru acești compuși repetă forma curbelor liganzilor azinici *3-*

bpmhz și *4-bpmhz*, rezultate de tranziția $n \rightarrow \pi^*$ specifică grupării cromofore C=N.

Analiza termică. Pentru a estima stabilitatea termică în această serie de compuși a fost realizat studiul TG pentru compușii metilați **8-10** în intervalul de temperatură 20-900 °C în atmosferă de argon (Figura 3.14).

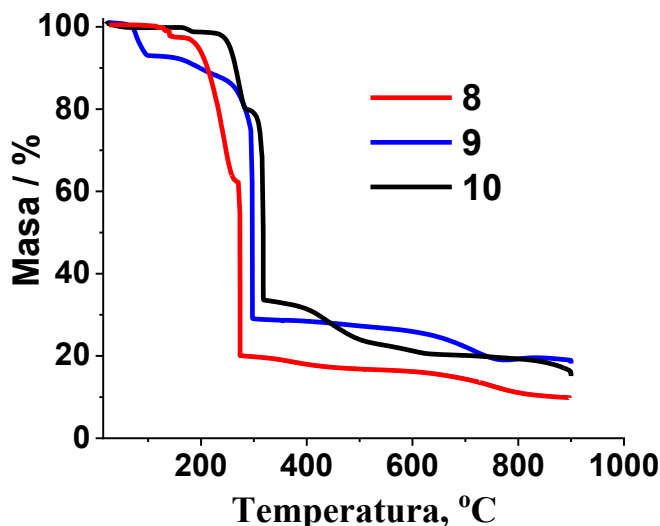


Fig. 3.14. Curbele TG de descompunere pentru compușii 8-10 înregistrate în atmosferă de argon în intervalul de temperatură 20-900 °C.

Analiza curbelor TG relevă faptul că compușii ce conțin anionul azotat, $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(3\text{-bpmhz})_2]_n$ (**8**) $\{[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(4\text{-bpmhz})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{EtOH}\}_n$ (**9**) și $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4\text{-bpmhz})_{3/2}(\text{MeOH})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) sunt mai puțin stabili spre deosebire de compușii care conțin anioni de iod, și se caracterizează printr-o descompunere termică violentă însoțită de o pierdere de masă majoră. Descompunerea compușilor **9** și **10** începe cu eliminarea moleculelor de solvent, EtOH, MeOH și H_2O ; pentru compusul **9**, cuprinde intervalul de temperatură 77-120 °C, însoțită de pierderea masică de 10% (12,1% calc.); iar compusul **10** pierde molecule de solvent în timpul uscării cristalelor la temperatura camerei. În curbele TG sunt vizibile două etape de descompunere violentă pentru acești compuși, provocate de descompunerea anionilor azotat și liganzilor azinici *4-bpmhz* și *3-bpmhz*. În cazul compusului **9**, prima etapă decurge în intervalul 258-261 °C cu pierderea de masă de 18% și a doua etapă 288-292 °C, pierdere de masă 34%. Pentru compusul **10**, 240-285 °C, 18% și 300-318 °C, 47% respectiv. Pentru compusul **8**, 180-266 °C, 34% și 270-276 °C, 42% respectiv.

Proprietățile fotoluminescente. Particularitățile de emisie pentru liganzii *3-bphz*, *4-bpmhz* și *3-bpmhz* au fost descrise în cap. 3.1.2. Măsurătorile relative efectuate pentru compușii **7**, **11** și ligandul constituent *3-bphz* au indicat că compușii manifestă FL mai intensă decât ligandul individual, cu maxime situate la 576 nm pentru **7** și 514 nm pentru **11** (Figura 3.15, a). S-a

observat, că compusul **7** prezintă o intensitate mai joasă decât compusul **11**, dar mai înaltă de ~ 6 ori decât ligandul individual. Intensitatea mai joasă în raport cu **11** ar putea rezulta din moleculele de apă coordonate la metal pentru acest compus. Dacă analizăm spectrele FL în seria liganzilor metilați (Figura 3.15, b) constatăm că cel mai intens maxim de emisie este pentru ligandul *4-bpmhz*, iar compușii în baza lui **9** și **10** prezintă valori de 4 ori mai mici. Tot aici, compușii **9** și **10** prezintă profiluri spectrale similare cu maxime la valorile 607 și 574 nm pentru ambii. Compusul **8** prezintă o curbă similară cu maxim de emisie la 568 nm, dar intensitatea semnalului fiind de 10 ori mai mare decât pentru ligandul individual *3-bpmhz*.

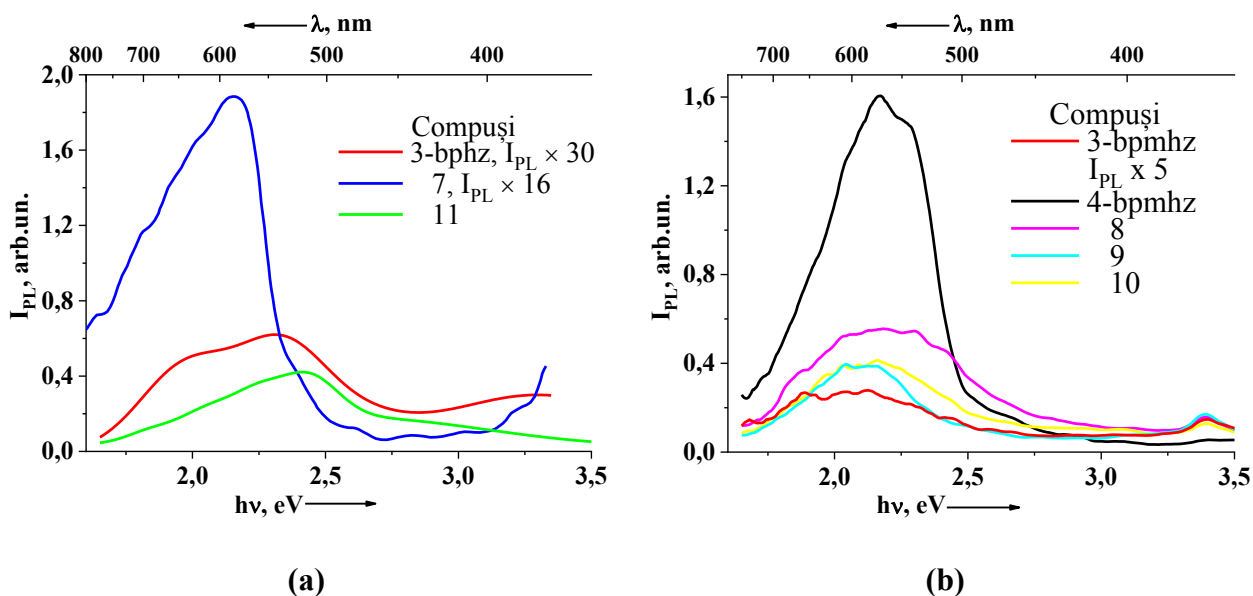


Fig. 3.15. Spectrele comparative FL: (a) pentru compușii 7, 8 și ligandul component 4-bpmhz; (b) pentru 9-11 și liganzii 3-bpmhz și 4-bpmhz.

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

În mod surprinzător, cristalele **6** și **8** care conțin ligandul galben *3-bpmhz* sunt incolore (Figurile 3.1 și 3.8). Această neregularitate are explicație în izomeria conformațională a ligandului *3-bpmhz*. Când ligandul se răsucește de la conformația *transoid* planară la conformația *cisoid* nonplanară în jurul legături N-N, sistemul de conjugare de-a lungul lanțului azinic devine deformat sau întrerupt, ceea ce duce la absența culorii. Compusul **3** cu același ligand, similar cu alți compuși ai Zn(II) și Cd(II) raportați în literatură, sunt de culoare galben-oranj ca ligandul însuși. Cu toate acestea, au fost identificate unele cazuri în care cristalele sunt incolore [203, 204, 212, 213], unde ligandul adoptă o conformație răsucită semnificativ. Această proprietate este caracteristică și ligandului *4-bpmhz*. De exemplu, a fost raportat un compus incolor [Cd(4-bpmhz)(1,4-bdc)]_n în care ligandul *4-bpmhz* de asemenea adoptă o conformație răsucită [149]. Un studiu detaliat despre izomeria conformațională a liganzilor bipyridinici ce alcătuiesc PC 1D a fost descris de Khlobystov și colab. [214]. O căutare sistematică a acestui fenomen în rândul

liganzilor nemetilați nu a identificat nici un exemplu de compuși ai Zn(II) și Cd(II) în care conformația ligandului să conducă la cristale incolore [215, 216]. Este de remarcat faptul că atunci când cristalele incolore **6** și **8** sunt dizolvate în solvent, de ex. *dms**o*, soluția devine galbenă, indicând astfel, că la dizolvare în soluție ligandul cel mai probabil revine la conformația planară obișnuită [183].

3.4. Stabilitatea termocromă și investigația spectroscopică în funcție de temperatură

Wang și Li, în lucrarea despre materiale fluorescente mecanocromice [217], au studiat modul în care proprietățile fotofizice se schimbă sub acțiunea stimulilor mecanici sau termici. A fost arătat că proprietățile fotofizice pot fi afectate foarte mult de împachetarea și conformația moleculară. În acest sens, a fost investigat comportamentul coloristic pentru cristalele incolore **6** și **8** și oranj **4** și **5**, fiind supuse încălzirii. Mai întâi au fost studiate cristalele **6** și **8** (Figura 3.16); au fost încălzite în două etape la un cuptor cu temperatura reglabilă. La prima etapă, compușii au fost încălziți la 110 °C timp de o oră, în rezultat suprafața cristalelor s-a deteriorat cu apariția unei nuanțe galbene. Ulterior, cristalele s-au încălzit încă două ore la această temperatură. În cele din urmă, cristalele compusului **6** au căpătat culoare galbenă, iar **8** culoare albă. În spectrele IR înregistrate pentru aceste cristale după încălzire, s-au observat deosebiri ce țin de deplasarea semnalelor pentru unele benzi spectrale în raport cu spectrele înregistrate până la încălzire, ceea ce denotă că compușii suferă modificări structurale în aceste condiții.

Același experiment a fost realizat cu cristale oranj ale compușilor izomorfi **4** și **5** care conțin ligandul *4-bpmhz* (Figura A3.4). În prima etapă, cristalele compușilor au fost încălzite la 250 °C timp de 1-2 ore. Din imagini se observă că cristalele compusului Zn(II) sunt mai stabile decât cristalele Cd(II). După aceasta, a fost continuată încălzirea până la 300 °C; la această temperatură, compusul **5** se topește și se transformă într-o masă sticloasă neagră, în timp ce cristalele compusului **4** nu suferă modificări. Stabilitatea ridicată a acestui compus este confirmată și de analiza TG (Figura 3.6). Spectrul IR pentru **4** după încălzire la 300 °C nu prezintă deosebiri de spectrul IR înregistrat pentru compusul sintetizat (Figura A3.4). În cazul compusului **5**, după ce este supus timp de o oră la temperatura de 250 °C, spectrul IR nu prezintă deosebiri, iar după ce a fost menținut la 300 °C timp de o oră, produsul de culoare neagră format prezintă deosebiri spectrale esențiale.

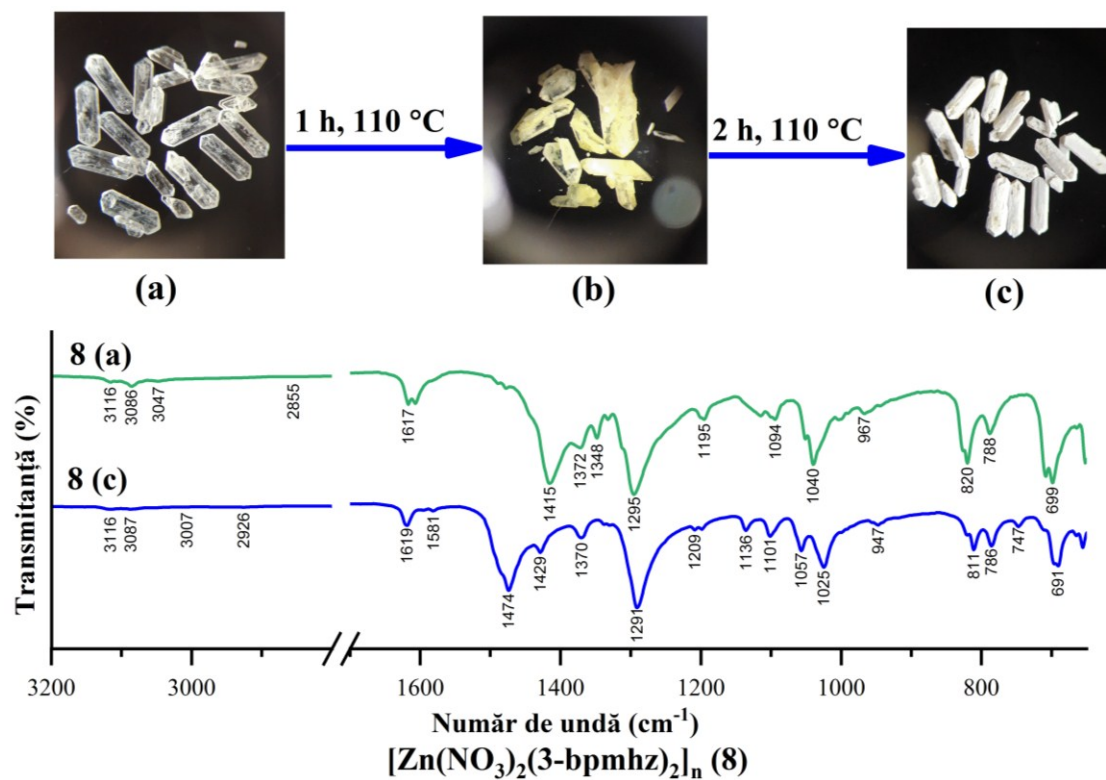
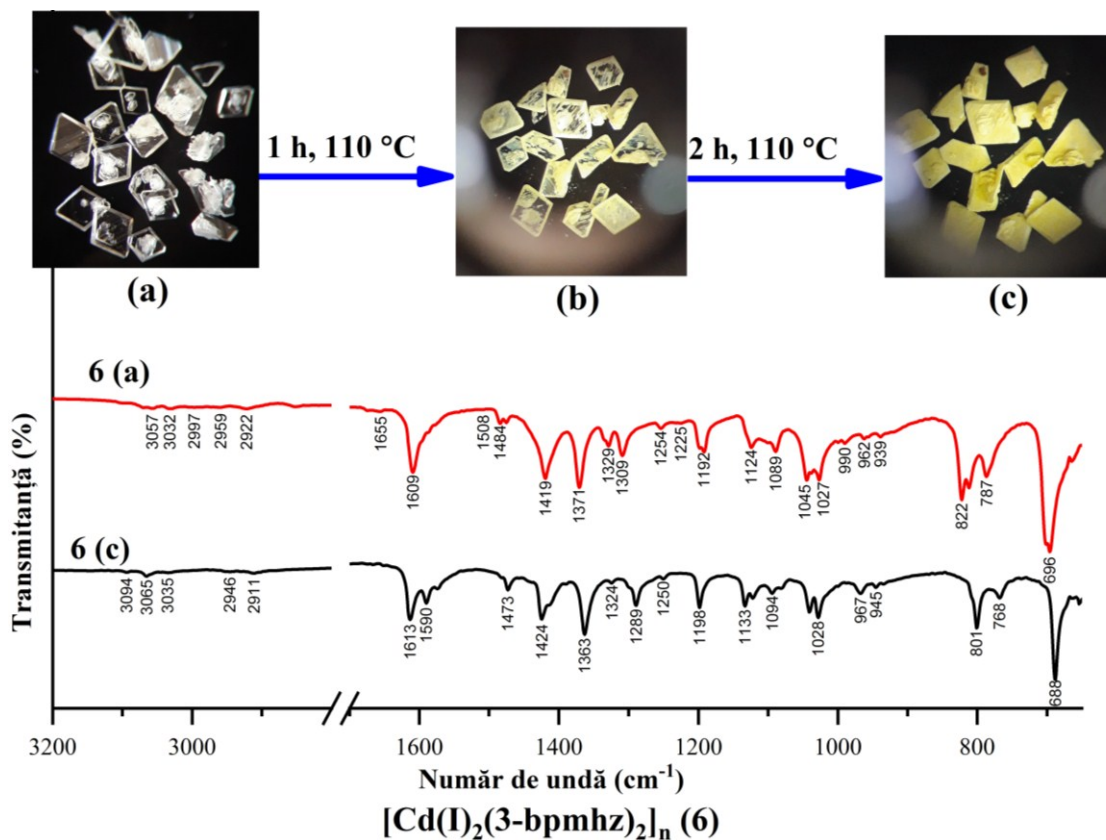
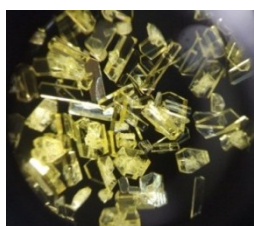
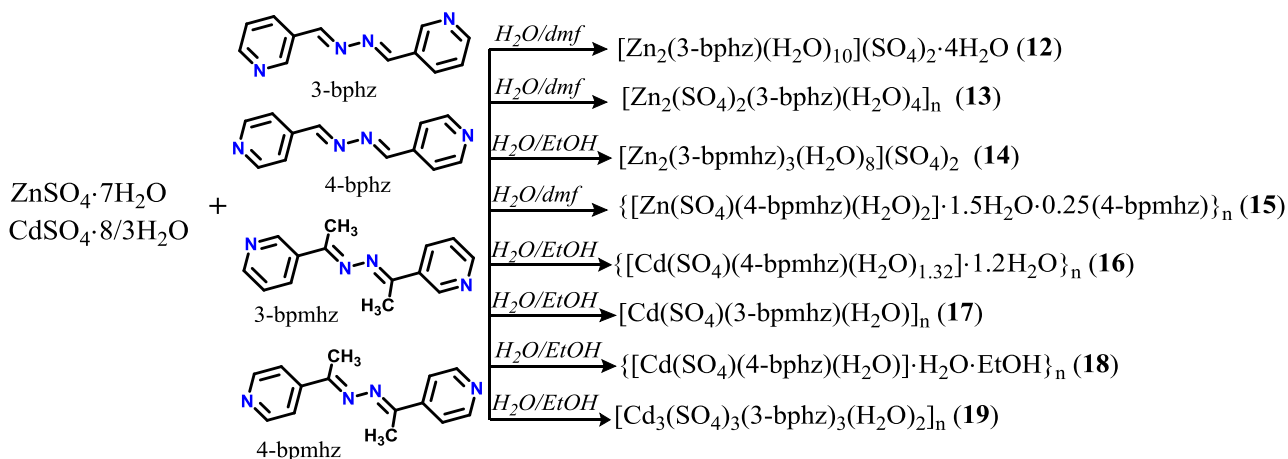


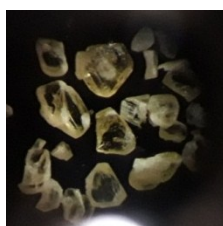
Fig. 3.16. Comportamentul termic al cristalelor compușilor 6 și 8 încălzite la diferite valori de temperatură (a, b și c sunt etapele de încălzire) însoțite de spectrele IR.

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

În cap. 1.7 au fost descrise particularitățile anionului sulfat în calitate de ligand pentru obținerea structurilor cu rețea extinsă. Anionul sulfat este mult mai competitiv în raport cu anionul azotat în generarea și extinderea rețelelor coordinative. Acest fapt rezultă din modurile diverse de coordinare, dar și din capacitatea de a participa cu ușurință la legarea cu ionii metalici. Un alt avantaj important pentru *PCi* derivați de la acest ligand este stabilitatea termică înaltă a sulfatilor care este mult superioară altor categorii de liganzi, inclusiv carboxilaților care sunt cei mai utilizați liganzi pentru obținerea *PCi* poroși. Reacțiile sulfatilor de Zn(II) sau Cd(II) cu liganzii azinici semirigizi *3-bphz*, *4-bphz*, *3-bpmhz* și *4-bpmhz* au dus la obținerea a opt compuși coordinativi ce includ doi compuși discreți și șase *PCi* de diferită dimensionalitate (Figura 3.17). Condițiile sintetice simple ne-au permis să urmărim evoluția rețelelor de coordinare.



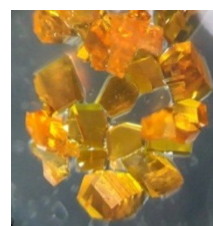
(12)



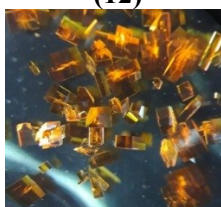
(13)



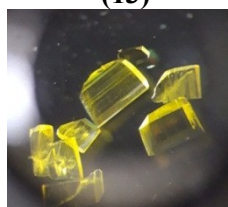
(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)

Fig. 3.17. Schema de sinteză și imaginile cristalelor pentru compușii 12-19.

Compusul $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ cuprinde cationii hexaaquametalici $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, anioni sulfat și molecule de apă din rețea interconectate prin legături de hidrogen [218], deci formarea

matricelor de coordinare de dimensiuni reduse pentru compușii zincului a apărut cel mai probabil prin înlocuirea treptată a moleculelor de apă din nucleul de coordinare al Zn(II) cu liganzi de azină și sulfat. În mod diferit, compusul $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ reprezintă o rețea de coordinare 3D $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ formată din octaedrele CdO_6 interconectate și tetraedrele SO_4 , unde fiecare cation $\text{Cd}(\text{II})$ este legat de patru grupări sulfat și două molecule de apă și fiecare grupă sulfat este legată cu patru ioni de $\text{Cd}(\text{II})$ [165, 219, 220]. Deci, o parte din legăturile coordinative $\text{Cd}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Cd}-\text{O}(\text{SO}_4)$ ar trebui să fie rupte și înlocuite de legăturile coordinative $\text{Cd}-\text{N}$ ale liganzilor azinici acomodați, așa cum se dovedește pentru *PCi* obținuți cu structură 2D și 3D cu topologii de rețea diferite.

3.5.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 12-19

Compusul binuclear $[\text{Zn}_2(3\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**12**) a fost obținut din amestecul de solvenți $\text{H}_2\text{O}/\text{dmf}$ 1:1. Cristalul ionic este construit din cationi binucleari de decaqua Zn(II) centrosimetrici $[\text{Zn}_2(3\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, iar în sfera exterioară se găsește anionul sulfat și molecule de apă de cristalizare (Figura 3.18, a).

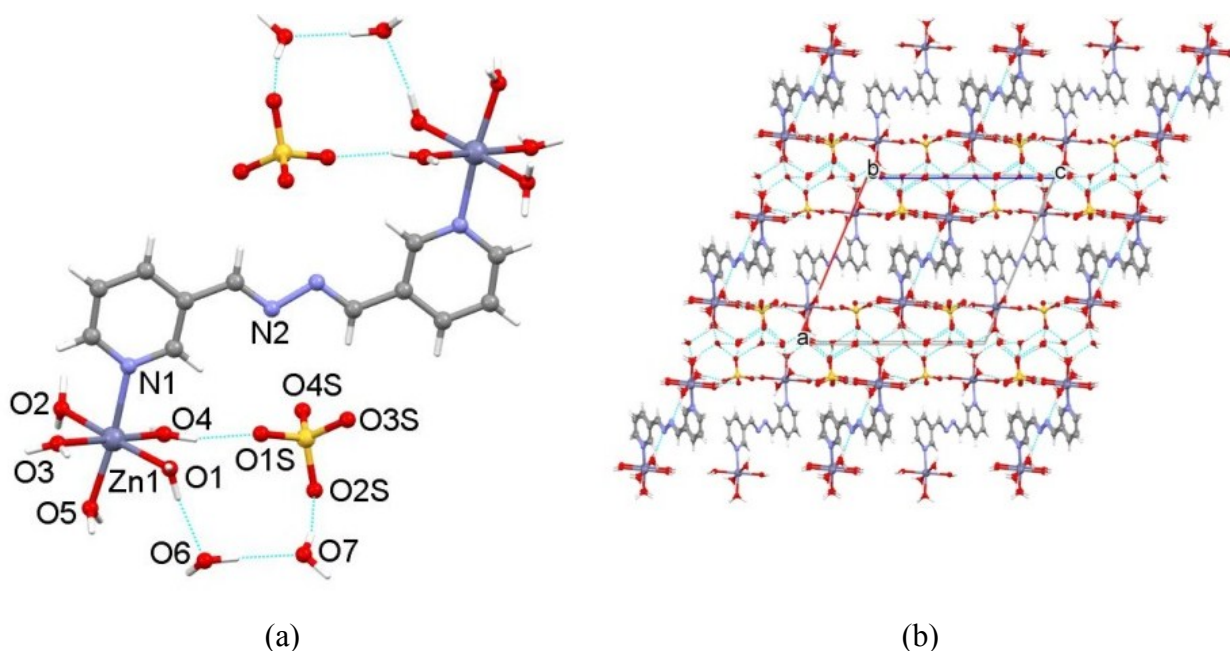


Fig. 3.18. (a) Structura compusului binuclear 12; (b) fragment al împachetării cristaline ce demonstrează funcția de mediere a moleculelor de apă de cristalizare.

Ligandul *3-bphz* substituie o moleculă de apă din sfera de coordinare a sulfatului de Zn(II) hexahidrat, și datorită modului de coordinare bidentat, leagă doi cationi de Zn(II) hidratați, asigurând separarea $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ de 12,7437(5) Å în cationul binuclear. Geometria octaedrică distorsionată a centrelor metalice Zn(II) ce conțin setul de atomi donori NO_5 coincide cu pentaqua(acetonitril-*kN*)zinc(II) 4,6-dihidroxibenzen-1,3-disulfonat trihidrat [221]. Au fost

raportați doar câțiva complecși binucleari similari ai Ln(III), Co(II), Zn(II) și Cu(II) ce conțin ligandul *3-bphz* ca o singură punte [222–224]. Structura cristalului este consolidată de numeroase legături de hidrogen cu participarea moleculelor de apă din sfera interioară și exterioară și a anionilor sulfat. Trei din cei patru atomi de oxigen ai ionului sulfat situați într-un plan, participă, asemănător modului trepid, în contactele directe cation-anion prin intermediul a șase legături de hidrogen $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ în calitate de acceptor [182]. Al patrulea atom de oxigen al ionului sulfat acționează, din nou în modul trepid, ca un acceptor triplu fiind implicat în trei legături de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{O}$ cu două molecule de apă de cristalizare asigurând astfel o rețea densă supramoleculară 3D cu legături de hidrogen (Figura 3.18, b).

Aceeași reacție efectuată în amestecul de solvenți $\text{H}_2\text{O}:\text{dmf}$ (1:3), cu o cantitate redusă de apă, a condus la o rețea coordinativă neutră 2D $[\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2(3\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**13**). Anionii sulfat coordonează direct la metal datorită substituirii a trei molecule de apă din sarea inițială, iar o moleculă de apă a fost substituită de către ligandul *3-bphz*. Similar ca și în **12**, compusul **13** cristalizează în sistemul monoclinic, același grup spațial $P2_1/c$, cu dimensiuni apropiate ale CE (Tabelul A1). Similar ca și în compusul **12**, doar un ligand *3-bphz* coordonează la fiecare cation Zn(II). Unitatea asimetrică conține doi cationi de Zn(II), doi anioni sulfat, două jumătăți de ligand *3-bphz* și patru molecule de apă ca componente a două straturi coordinative cristalografic independente, dar identice din punct de vedere compozițional. Poliedrul de coordonare al fiecărui atom de Zn(II) rămâne octaedric, cu același set de atomi donori NO_5 , menținând două molecule de apă terminale situate în poziția *cis*, și un ligand punte-bidentat *3-bphz*, dar spre deosebire de **12**, este completat de trei anioni sulfat tridentati (Figura 3.19, a).

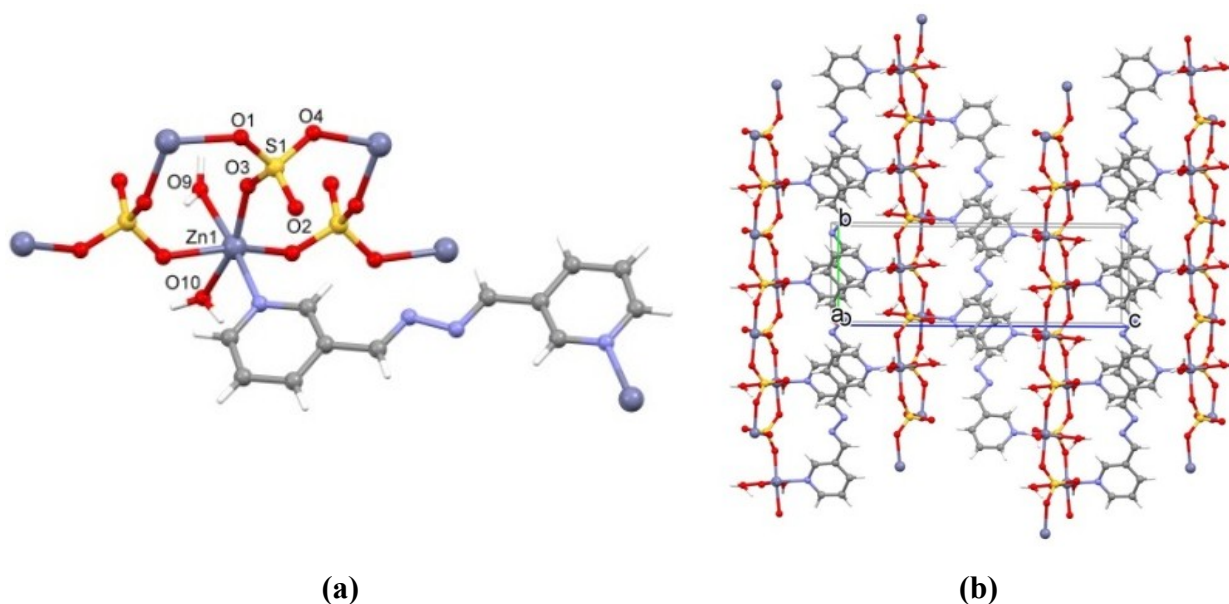
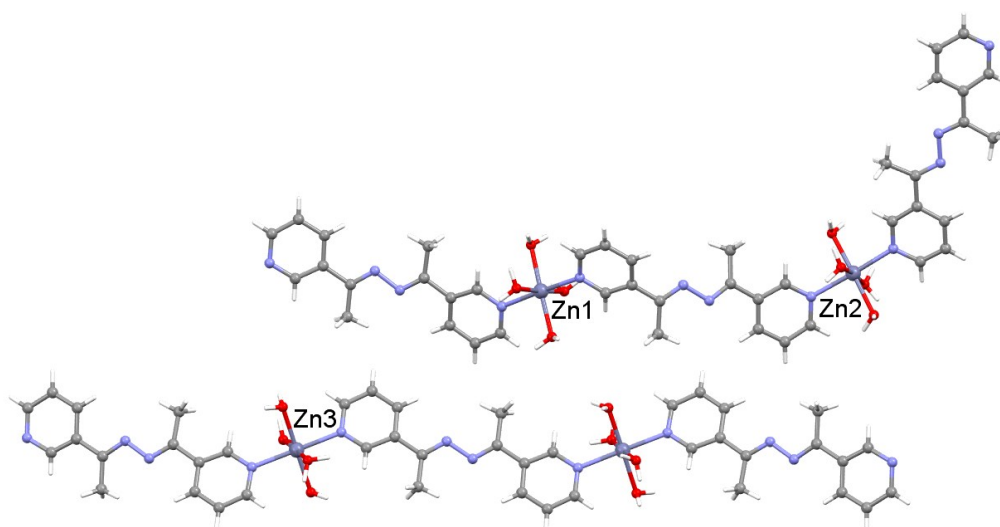


Fig. 3.19. (a) Reprezentarea centrului de coordonare Zn(II) cu liganzii coordinați în 13; (b) imaginea stratului coordinativ.

Fiecare strat coordinativ este construit din aranjamente anorganice și organice, în care matricele anorganice 1D infinite de tip scară $[\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Figura 3.19, b) sunt unite de liganzii piloni *3-bphz*. Distanțele $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ de-a lungul liganzilor centrosimetrice *3-bphz* sunt egale cu 12,785(4) Å și 12,180(4) Å. Datorită funcției punte-tridentată a anionilor sulfat, liganzii *3-bphz* ancorați la atomul de Zn sunt aranjați în coloane *criss-cross*, astfel arhitectura de coordinare arată foarte similară cu cea din **12**. Straturile coordinative alternează de-a lungul axei cristalografice *a*, și se extind în cristal practic paralel cu planul (100). Interconexiunile dintre straturi au loc prin intermediul moleculelor de apă și a anionilor sulfat care sunt implicate în legăturile de hidrogen. Aceste legături de hidrogen puternice dintre straturi împiedică localizarea moleculelor de solvatare în spațiul dintre straturi.

Intermediarul discret $[\text{Zn}_2(3\text{-bpmhz})_3(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2$ (**14**) reprezintă un compus ionic construit din doi cationii binucleari ai Zn(II), $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_8(3\text{-bpmhz})_3]^{4+}$ și anioni sulfat în sfera exterioară, menținuți împreună prin intermediul legăturilor de hidrogen $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$. În oligomerii binucleari încărcăți pozitiv $[\text{Zn}_2(3\text{-bpmhz})_3(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, doi liganzi *3-bpmhz* coordonează la fiecare atom de Zn, unul fiind punte bidentată, iar celălalt se leagă doar monodentat terminal. Un cation $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_8(3\text{-bpmhz})_3]^{4+}$ ocupă poziție generală și are o formă îndoită, celălalt se află pe un centru de inversie și are o formă liniară (Figura 3.20, a). Poliedrele de coordinare octaedrice distorsionate N_2O_4 ale cationilor Zn(II) cristalografic independenți sunt alcătuite din doi liganzi axiali *3-bpmhz* și patru molecule de apă situate în planurile ecuatoriale. Liganzii semirigizi *3-bpmhz* adoptă o conformație planară centrosimetrică, și o conformație distorsionată. În cristal, unitățile cu sarcină sunt interconectate prin intermediul legăturilor de hidrogen $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{O}(\text{SO}_4)$ și $\text{OH}\cdots\text{N}(3\text{-bpmhz})$.



(a)

Fig. 3.20. (a) Structura moleculară a cationilor $[\text{Zn}_2(3\text{-bpmhz})_3(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ din compusul **14**.

Cu ligandul *4-bpmhz*, care este izomerul de poziție a *3-bpmhz*, au fost obținuți doi polimeri coordinativi 2D isostructurali $\{[\text{Zn}(\text{SO}_4)(4\text{-bpmhz})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.25(4\text{-bpmhz})\}_n$ (**15**), și $\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(4\text{-bpmhz})(\text{H}_2\text{O})_{1.32}] \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**16**), ambii cristalizând în sistemul monoclinic, grupul spațial non-centrosimetric $C2$ (Tabelul A1). În **15**, poliedrul de coordinare al Zn(II) posedă o geometrie octaedrică distorsionată N_2O_4 ce provine de la doi liganzi *4-bpmhz* *trans*-coordinați bidentat-punte, două molecule de apă terminale *cis*-orientate și două grupe sulfat bidentat-punte, de asemenea, *cis*-orientate (Figura 3.21, a).

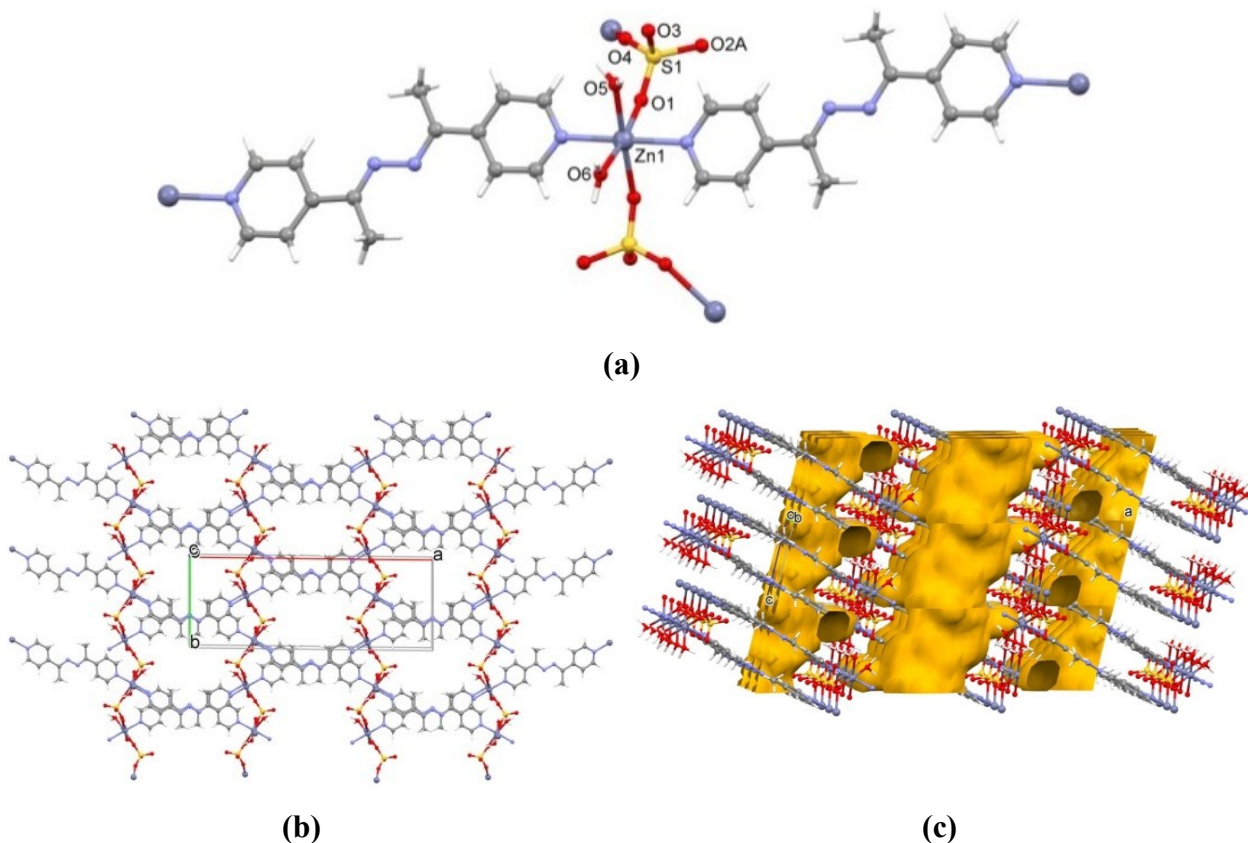


Fig. 3.21. (a) Reprezentarea centrului de coordinare Zn(II) cu liganzi coordinați în 15; (b) imaginea de sus a stratului coordinativ; (c) imaginea laterală a împachetării straturilor coordinative cu indicarea regiunilor accesibile pentru solvent.

Aranjamentul structural anorganic, bazat pe funcția bidentat-punte a grupei sulfat, reprezintă lanțuri elicoidale $[\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ care se extind de-a lungul axei cristalografice b (Figura 3.21, b). De-a lungul axei cristalografice a , interconexiunea dintre nodurile metalice adiacente este asigurată de liganzii *4-bpmhz* bidentati ce adoptă o conformație ușor răsucită, asigurând separarea $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ de 15,410 Å. Liganzii *4-bpmhz* sunt situați în planul stratului, iar anionii sulfat în calitate de punte-bidentată asigură orientarea în mod *criss-cross* a liganzilor vecini cu suprapunerea lor în interiorul stratului și formarea unui aranjament de strat dublu. Straturile se suprapun de-a lungul celei mai scurte axe cristalografice c , fiind interconectate prin legături de

hidrogen $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{O}(\text{SO}_4)$ cu participarea moleculelor de apă din sfera interioară și sfera exterioră. O astfel de împachetare cristalină conduce la formarea de canale regulate de-a lungul axei c umplute cu amestec de molecule apă și urme de *4-bpmhz*, VAS cuprinde 19,0% sau $412,68 \text{ \AA}^3$ din CE (Figura 3.21, c).

Deși compusul $\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(4\text{-bpmhz})(\text{H}_2\text{O})_{1.32}] \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**16**) cristalizează în același grup spațial ca și **15**, monoclinic $C2$, structura cristalului prezintă diferențe notabile, cum ar fi reducerea semnificativă a parametrului axei c , volumului CE și a unghiului monoclinic β (Tabelul A1), care sunt cauzate de dezordinea structurii, manifestată prin două moduri deferite de coordinare a grupelor sulfat. Acest fapt este însoțit, în comparație cu compusul **15**, de reducerea numărului moleculelor de apă coordonate la metal. Deși are o topologie de rețea identică cu **15**, Cd(II) își menține geometria de coordinare octaedrică N_2O_4 idnetică ca și a Zn(II) în **15**. În centrul de coordinare al compusului **16** unele molecule de apă sunt înlocuite aleatoriu de al treilea atom de oxigen al grupei sulfat, care acum acționează în modul tridentat-punte, și nu bidentat-punte ca în **15**. În componenta dezordonată majoră a acestei structuri atomul O4 din grupa sulfat înlocuiește parțial moleculele de apă O2w din centrul de coordinare al metalului (Figura 3.22, a).

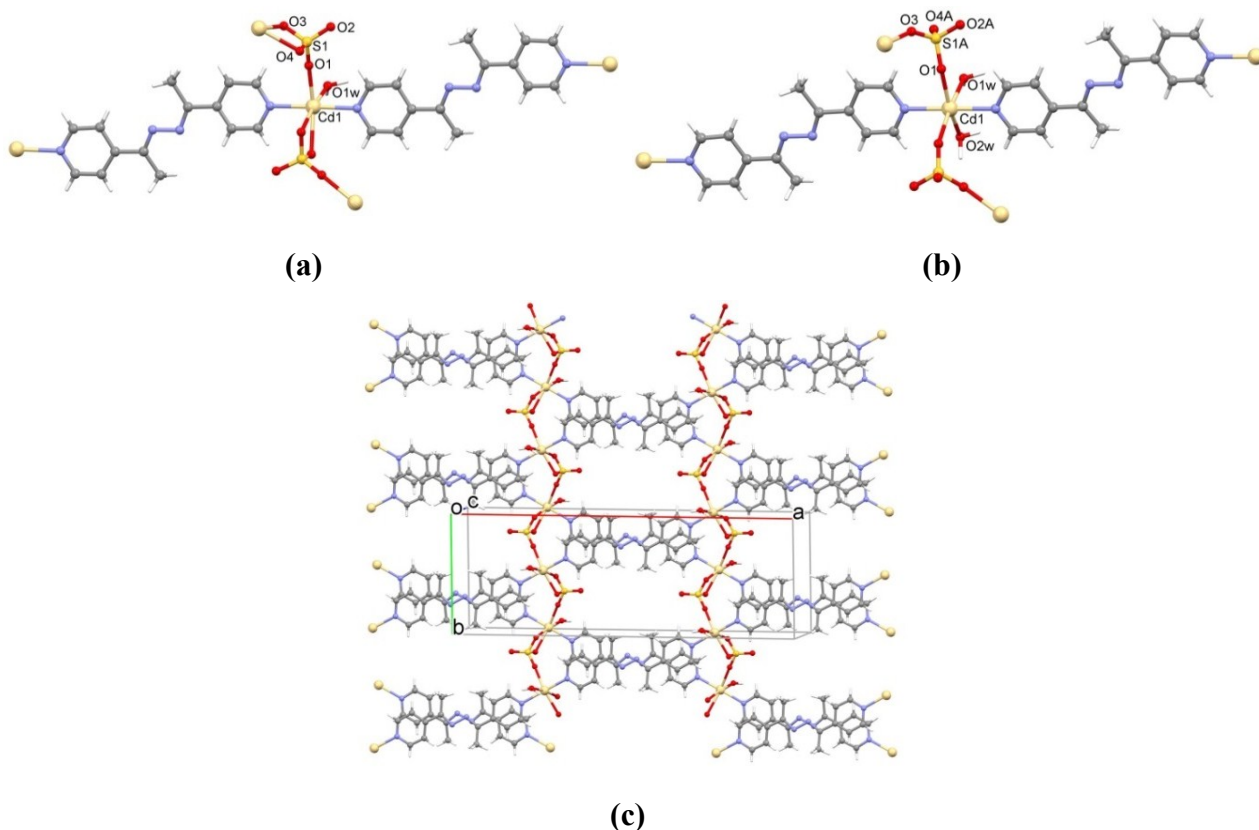


Fig. 3.22. (a) Fragment al componentei majore a $[\text{Cd}(\text{SO}_4)_{0.68}(\text{H}_2\text{O})_n]$ în **16**; (b) fragment al componentei minore a $[\text{Cd}(\text{SO}_4)_{0.32}(\text{H}_2\text{O})_{1.32}]_n$; (c) imaginea stratului coordinativ ce reprezintă doar componenta majoră dezordonată a grupei sulfat.

Componenta minoră, în care doi atomi de oxigen din grupa sulfat coordonează la metal și două molecule de apă *cis*-orientate sunt în centrul de coordinare al metalului, corespunde structurii **15** (Figura 3.22, b). Aranjamentul de bază al stratului de coordinare (Figura 3.22, c) și împachetarea straturilor asigură dezordinea, în timp ce îndepărtarea parțială a moleculelor de apă din rețeaua coordinativă este însoțită de apropierea straturilor adiacente și reducerea VAS cu până la 16,3% sau 332,19 Å³ (19,0% sau 412,68 Å³ în **15**). Este de remarcat, că acești doi PC **15** și **16** sunt izostructurali cu două rețele izotipice ale $\{[M(SO_4)(4\text{-bphz})(H_2O)_2] \cdot 1.5H_2O\}_n$ (M=Zn, Co) [225] în baza ligandului nemetilat *4-bphz*.

PC 3D $[Cd(SO_4)(3\text{-bpmhz})(H_2O)]_n$ (**17**) este la fel non-centrosimetric și cristalizează în grupul spațial polar $P2_1$ (Tabelul A1). Unitatea asimetrică include un cation Cd(II), un anion sulfat, două moleculele neutre de *3-bpmhz* și apă (Figura 3.23, a).

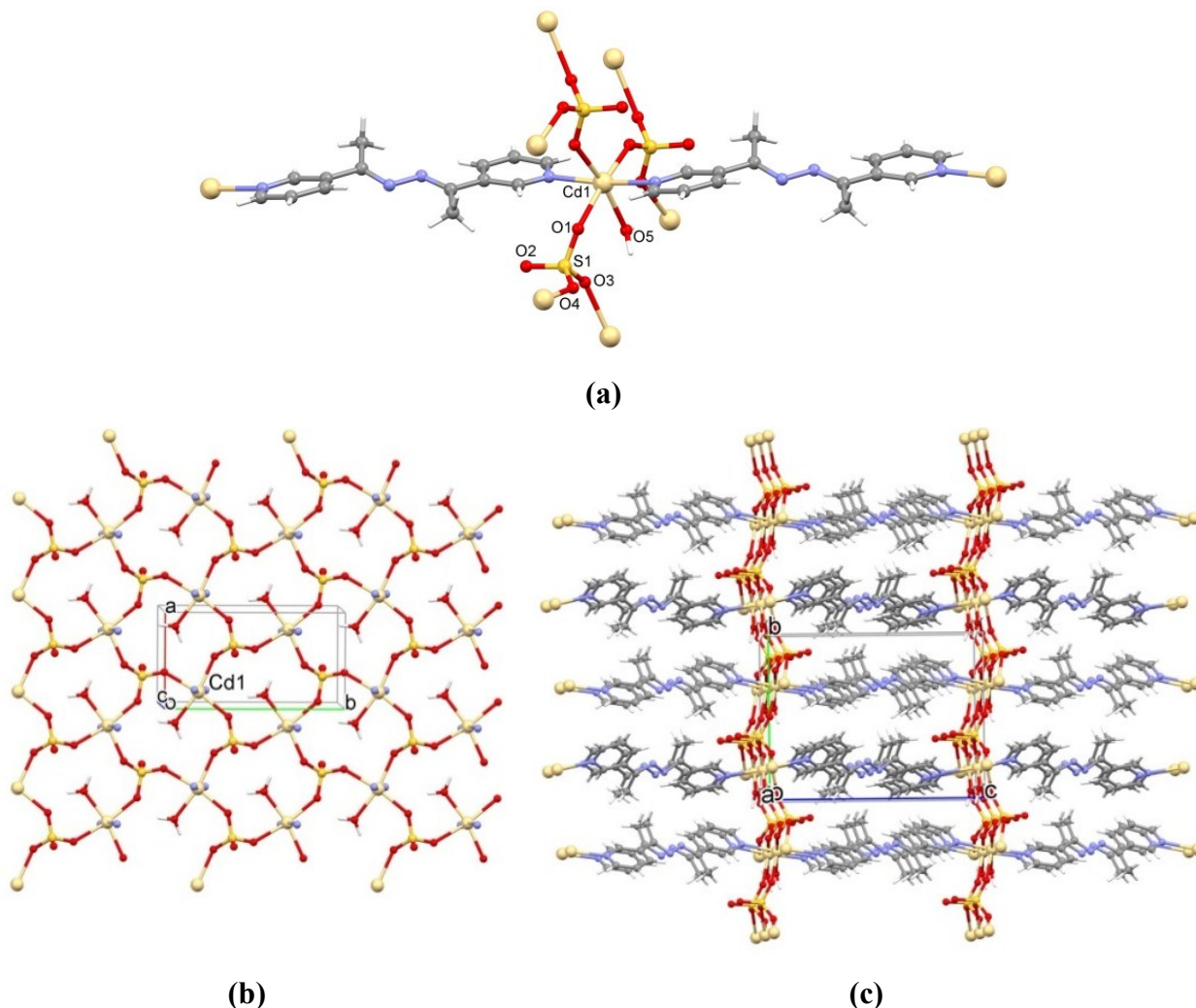


Fig. 3.23. (a) Reprezentarea poliedrului de coordinare al Cd(II) din 17; (b) arhitectura straturilor anorganice $[CdSO_4(H_2O)]_n$; (c) fragment al împachetării cristaline.

Poliedrul de coordinare al cationului metalic Cd(II) reprezintă un octaedru distorsionat format din setul de atomi donori N_2O_4 . Fiecare anion sulfat adoptă un mod de coordinare tridentat-

punte, care leagă trei ioni de Cd(II) pentru a forma o rețea polimerică anorganică 2D (Figura 3.23, b). Rețeaua deschisă 3D este construită din stratul anorganic $[\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})]_n$, care se extinde paralel cu planul de coordinare (001) și din piloni *3-bpmhz* bidentați-punte (Figura 3.23, c) [182]. Stratul anorganic cu topologia (3,3) este identic cu cel din structura $[\text{Cd}(4\text{-abpt})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$, în care *4-abpt* = 4-amino-3,5-bis(4-piridil)-1,2,4-triazol [226]. Pilonii *3-bpmhz* sunt orientați ortogonal stratului anorganic, iar liganzii *3-bpmhz* adoptă o conformație ușor răsucită asigurând distanța interatomică $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ de-a lungul acestui ligand cu 14,568 Å. Aranjamentul practic ortogonal a celor doi liganzi atașați la cationii Cd(II) adiacenți împiedică includerea solvenților în rețeaua cristalină. Chiralitatea rețelelor coordinative **15-17** construite din componentele achirale se datorează efectului cumulativ al anionilor tetraedrici și al geometriilor răsucite ale liganzilor *4-bpmhz* și *3-bpmhz* [225–228].

Cu liganzii nemetilați *4-bphz* și *3-bphz* au fost obținute două rețele coordinative 3D $\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(4\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}\}_n$ (**18**) și $[\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_3(3\text{-bphz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**19**). Topologia de rețea pentru $\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(4\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}\}_n$ (**18**) coincide perfect cu a $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(3\text{-bpmhz})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**17**). Similar, cationul Cd(II) este hexacoordinat, poliedrul de coordinare N_2O_4 rezultă de la doi liganzi *4-bphz*, trei anioni sulfat și o moleculă de apă (Figura 3.24, a), iar cristalul este construit din aceleași straturi anorganice $[\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ legate prin pilonii *4-bphz* (Figura 3.24, b).

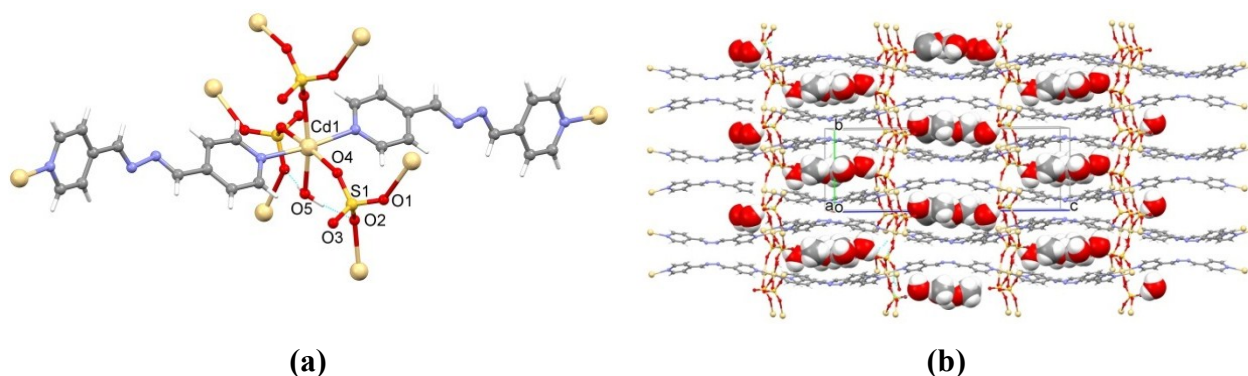


Fig. 3.24. (a) Reprezentarea poliedrului de coordinare Cd(II) din 18; (b) împachetarea cristalină cu evidențierea moleculelor de solvatare.

Cele mai scurte distanțe $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ în stratul anorganic variază de la 5,676 până la 6,422 Å. Ligandul *4-bphz* adoptă o conformație mai distorsionată a catenei cu unghiul diedru dintre inelele piridinice de 50,05 °, acest ligand asigură o distanță interatomică mai lungă $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ de 15,688 Å. Canalele rectangulare se extind de-a lungul axei *a*. Structura prezintă alternanța porilor largi în care sunt localizate molecule de apă și etanol, și de cele înguste goale. VAS în cristal cuprinde ~ 21% sau 382,65 Å³ din volumul *CE*.

Polimerul coordinativ 3D $[\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_3(3\text{-bphz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**19**) cristalizează în sistemul

monoclinic, grupul spațial centrosimetric $I2/c$ (Tabelul A1). Structura acestuia reprezintă o rețea coordinativă densă, fără pori și fără molecule de cristalizare. Unitatea asimetrică cuprinde doi cationi Cd(II), anioni de sulfat, liganzi *3-bphz* și apă în raporturile molare 1,5:1,5:1,5:1. Ambii cationi de Cd(II) adoptă geometrii de coordinare similare, octaedrice N_2O_4 (Figura 3.25, a, b).

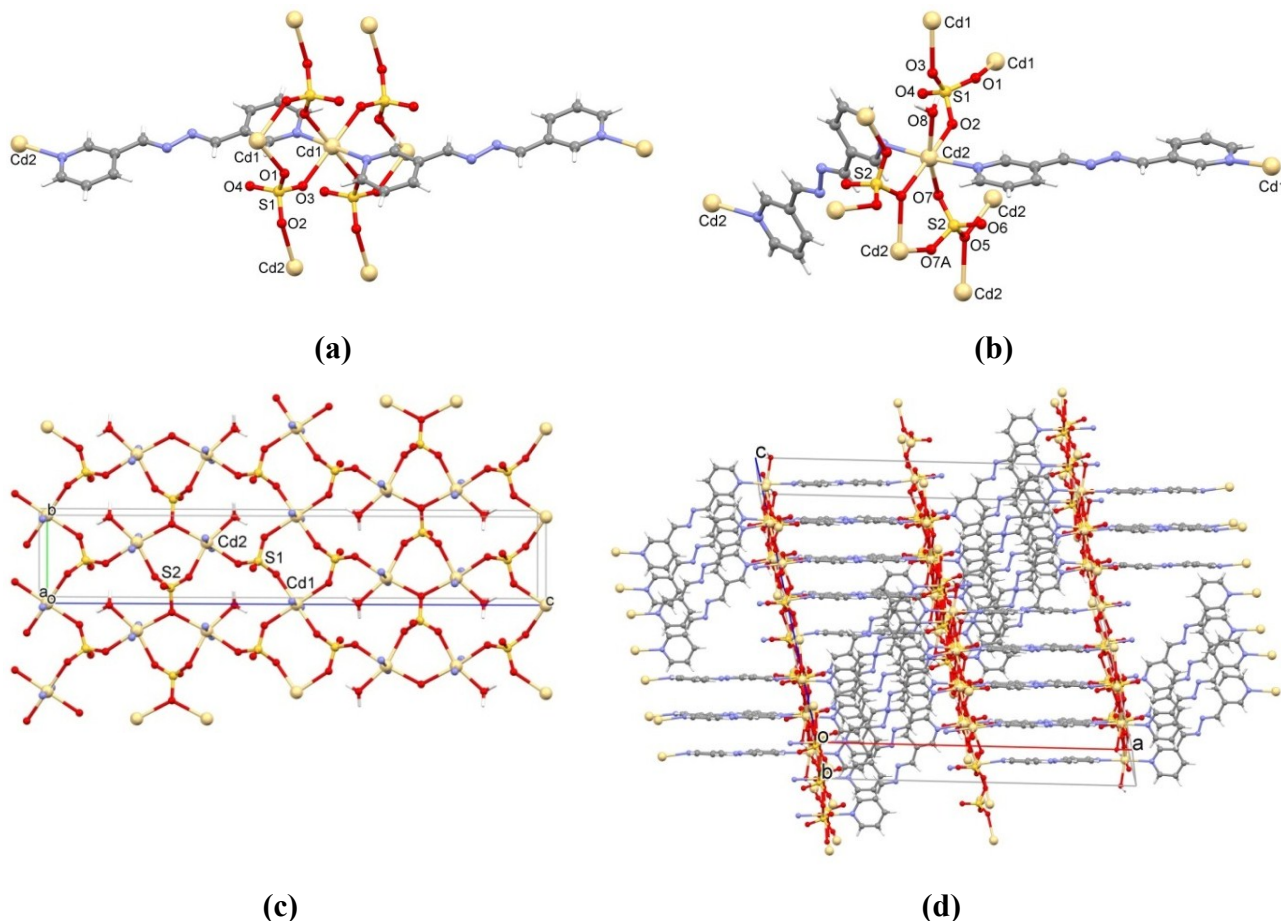


Fig. 3.25. (a) Poliedrul de coordinare al atomilor Cd(1) și (b) Cd(2) în 19; (c) reprezentarea staturilor anorganice $[CdSO_4(H_2O)]_n$; (d) reprezentarea grilei 3D de-a lungul axei b .

În cazul atomului Cd(1), poliedrul de coordinare este format din atomii a doi liganzi *3-bphz* și patru anioni SO_4^{2-} ; în cazul Cd(2) – din a doi liganzi *3-bphz*, trei anioni SO_4^{2-} și unei molecule de apă terminală. Reațeaua închisă 3D este construită din straturile anorganice $[CdSO_4(H_2O)]_n$ mediate de liganzii organici bidentați-punte *3-bphz*. Toți liganzii *3-bphz* sunt practic planari. Stratul anorganic este extins paralel cu planul cristalografic bc (Figura 3.25, c) [182]. În ambii anioni sulfat trei din patru atomi de oxigen participă la coordonarea metalelor și relevă fie moduri de coordinare tridentat-punte, fie tridentat-chelat, care leagă trei sau patru atomi de Cd în jur, destul de asemănător cu modul din $[Cd^{II}(\mu_2-O^2,O',O''-SO_4)(terpy)]_2 \cdot 2H_2O$ ($terpy=2,2':6',2''$ -terpiridină) [167]. Stabilizarea suplimentară a stratului anorganic este asigurată prin intermediul moleculelor de apă coordonate la metal. Distanțele $Cd \cdots Cd$ de-a lungul ligandului sunt 14,507 și 14,415 Å.

3.5.2. Caracterizarea spectroscopică IR și analiza termică a compușilor

Caracterizarea spectroscopică IR. Spectrele IR înregistrate confirmă prezența liganzilor azinici și anionului sulfat în seria compușilor **12-19** (Figura A3.5). În funcție de poziția anionului sulfat, coordonat la metal sau în sfera exterioară, benzile caracteristice grupei sulfat sunt amplasate la valori distincte în spectrul IR. În compușii **13, 17-19**, anionul SO_4^{2-} acționează în mod punte- μ_3 și leagă trei metale. În compușii **15** și **16** anionul sulfat acționează în mod bidentat, punte- μ_2 . De la patru la șase benzi ν_1 și $\nu_3(\text{SO})$, identificate în intervalul $950\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ indică simetria inferioară pentru aceste grupe în acești compuși [229, 230]. În compușii **12** și **14**, cu grupe sulfat necoordinate, se atestă o bandă $\nu_3(\text{SO})$ foarte intensă la 1068 și 1044 cm^{-1} respectiv. În acești compuși simetria anionului T_d se micșorează ca urmare a formării legăturilor de hidrogen în cristal [229, 231]. Acest lucru este demonstrat de prezența unor benzi specifice vibrațiilor ν_1 și ν_3 . În compusul **19**, benzile de alungire caracteristice anionului sulfat $\nu_1(\text{SO})$ și $\nu_3(\text{SO})$ sunt mai diversificate. Spectrul prezintă benzi foarte intense la $1087, 1019\text{ cm}^{-1}$ și intense la 1208 și 977 cm^{-1} . Moleculele de apă coordonate la metal și cele de cristalizare prezintă o bandă largă $\nu(\text{OH})$ în regiunea de $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ pentru toți compușii, indicând formarea legăturilor de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{O}$. De asemenea, benzile suplimentare $\delta(\text{H}_2\text{O})$ de intensitate medie confirmă prezența moleculelor de apă coordonate la metal [229, 232]. Banda azometinică ($\text{C}=\text{N}$) caracteristică liganzilor *3-bphz* și *4-bphz* este vizibilă pentru compușii **12, 13, 18** și **19** la $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$. Pentru compușii **14-17** această bandă se identifică în intervalul $1611\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$. Pentru toți compușii, sunt prezente 2-4 benzi aromatice $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ cuprinse în intervalul $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$. Pentru compușii **12-14, 17** și **19** ce conțin liganzii *3-bphz* și *3-bpmhz* *m*-substituiți, sunt prezente două benzi intense $\delta(\text{CH})$ cuprinse în intervalul $\sim 817\text{-}688\text{ cm}^{-1}$ [231]. Pentru compușii **15, 16** și **18** ce conțin liganzii *4-bphz* și *4-bpmhz* *p*-substituiți, este prezentă o bandă $\delta(\text{CH})$ intensă în regiunea $\sim 834\text{-}819\text{ cm}^{-1}$ și alta mai puțin intensă în regiunea $\sim 764\text{-}689\text{ cm}^{-1}$. În regiunea $3030\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ sunt prezente 2-3 benzi $\nu(\text{CH})$ de intensitate medie.

Analiza termică. Pentru a estima stabilitatea termică în această serie de compuși, **14-19**, au fost înregistrate curbele TG, DTG și DTA în intervalul de temperatură $20\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$ în atmosferă de aer (Figura A3.6). Natura compozițională apropiată în această serie de compuși se reflectă în curbele TG de descompunere, care se afișează cu profiluri asemănătoare (Figura 3.26). În continuare se prezintă intervalele de temperatură la care au fost identificate pierderi de masă semnificative pentru acești compuși. **Compusul 14.** În curba DTG există trei maxime intense la valorile de temperatură $110, 390$ și $605\text{ }^\circ\text{C}$, care descriu trei etape majore de descompunere a compusului. Prima etapă cuprinde intervalul $60\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$ și indică eliminarea moleculelor de H_2O . În intervalul $200\text{-}580\text{ }^\circ\text{C}$ are loc descompunerea ligandului organic *3-*

bpmhz. În intervalul 580-690 °C are loc descompunerea sulfatului de zinc cu formarea oxidului de zinc. Pentru *compusul 15*, îndepărtarea moleculelor de solvent este confirmată de trei benzi în curba DTG: 50-100 °C eliminarea apei de cristalizare (1,5 molecule per complex), 4,3% (5,17% calc.); 100-160 °C eliminarea a două molecule H₂O de coordinare, 8% (7% calc.); 190-320 °C eliminarea moleculelor oaspete *4-bpmhz* (0,25 molecule per formulă), 13,8% (11,4% calc.); 320-620 °C descompunerea ligandului *4-bpmhz*, 42,6% (45,6% calc.). Descompunerea sulfatului de zinc are loc în intervalul 620-690 °C. Masa rezidului final se atribuie oxidului de zinc și constituie 15,85% (15,6% calc.).

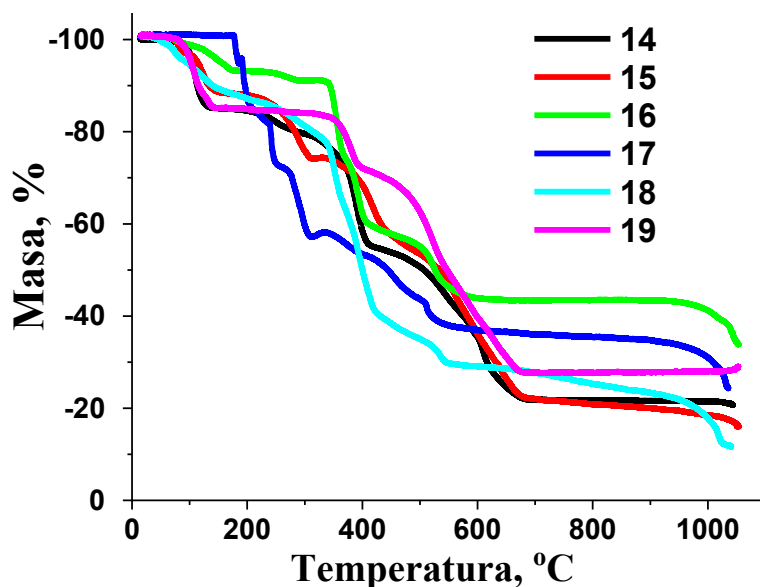


Fig. 3.26. Curbele comparative TG de descompunere a compușilor 14-19.

Pentru *compusul 16*, în intervalul 55-95 °C are loc eliminarea apei de cristalizare, 2% (1,9% calc.); 100-160 °C, eliminarea H₂O de coordinare, 4,2% (calc. 3,8%). Descompunerea oxidativă lentă a ligandului *4-bpmhz* începe la ~ 250 °C, dar o pierdere semnificativă de masă se înregistrează în intervalul 340-620 °C, 50% (50,3% calc.). Masa constantă care rămâne stabilă până la 920 °C conform calculelor este atribuită sulfatului de cadmiu, 43,5% (44% calc.). *Compusul 17*. 20-174 °C, stabil termic. 175-184 °C eliminarea unei molecule de H₂O coordnată, 5% (3,9% calc.). 190-496 °C descompunerea ligandului *3-bpmhz*, 51,5% (51,2% calc.). Masa rezidului rămas este stabilă până la ~ 1000 °C, care conform calculelor este atribuită sulfatului de cadmiu 43,4% (44,8% calc.). *Compusul 18*. Din curba TG se observă că compusul începe să piardă ușor din masă imediat ce este încălzit datorită eliminării moleculelor de EtOH din cavități. În intervalul 30-200 °C există trei maxime în curba DTG ce corespund eliminării moleculelor solvate EtOH, H₂O și moleculelor H₂O coordinate, 13,6% (16,4% calc.). Descompunerea oxidativă lentă a ligandului *4-bphz* începe la ~ 220 °C, dar o pierdere semnificativă de masă este înregistrată în intervalul 320-420 °C, 44,8% (42% calc.). Necoresponderea dintre pierderea de

masă practică și cea teoretică poate fi cauzată de eliminarea moleculelor de solvatare EtOH în timpul uscării cristalelor la temperatura camerei. Masa produsului final de descompunere conform calculelor este atribuită sulfatului de cadmiu, 41,3% (41,6% calc.). *Compusul 19*. În intervalul 20-210 °C compusul este stabil, pierde lent doar 1% din masă. Din curba DTG, nu se atestă nici o bandă care să indice eliminarea moleculelor de apă coordonate (calc. 2.7%). Descompunerea ligandului organic *3-bphz* are loc în intervalul 210-440 °C și cuprinde 3 etape conform curbei DTG, 48% (48,7% calc.). Masa produsului final de descompunere conform calculelor este atribuită sulfatului de cadmiu 43,4% (44,8% calc.).

Unele nepotriviri aritmetice au condiționat realizarea unui studiu termic suplimentar cu scopul identificării produselor de descompunere la anumite etape de încălzire. Pentru aceasta am folosit cantități mai mari de compuși **12**, **14-19** (detalii, Anexa 3).

3.5.3. Desolvatarea și proprietățile fotoluminescente ale compușilor sintetizați și ale formelor activate

Desolvatarea compușilor. Alături de cristalele sintetizate, formele desolvatate ale compușilor **12**, **14**, **15**, **16** și **18** (**12d**, **14d**, **15d**, **16d** și **18d**) au fost pregătite pentru studii comparative ale proprietăților de emisie. Acești compuși au fost desolvatați în vid la temperaturi individuale pentru îndepărtarea moleculelor oaspete. Figura A3.11 prezintă imaginile cristalelor după activare însoțite de spectrele IR corespunzătoare. În spectrele IR ale formelor desolvatate **12d**, **14d**, **15d**, **16d** și **18d**, banda caracteristică grupei OH dispare sau scade în intensitate, indicând eliminarea moleculelor de solvent. De asemenea, banda IR pentru anionul sulfat se afișează cu modificări în spectru după desolvatarea compușilor. De exemplu, pentru compusul **12d** (Figura A3.11, a) odată ce moleculele de apă au fost îndepărtate, indicația că anionul sulfat a format legături directe cu metalul rezultă din scăderea simetriei acestei grupări. Banda ν_3 este divizată în mai multe benzi în intervalul 1250-1000 cm^{-1} și în special a apărut banda intensă la 1246 cm^{-1} . Același efect a fost observat și pentru alte forme desolvatate. Așa cum rezultă din difractogramele PXRD pentru **15/15d** și **16/16d** (Figura A3.12), aceste rețele 2D își mențin cristalinitatea după îndepărtarea delicată a moleculelor oaspete. Pentru a îndepărta moleculele oaspete de apă și *4-bpmhz*, compusul **15**, conform curbei DTG, a fost încălzit la presiune redusă timp de 4 ore la 190 °C, eliminarea ligandului *4-bpmhz*, care s-a sublimat pe pereții vasului în partea superioară, a fost înregistrată vizual și confirmată de spectrul IR. Compusul **16** care conține molecule de apă în cavitățile cristalului a fost încălzit în vid timp de 15 ore la 80 °C. Difractograma PXRD pentru compusul desolvat **15d** a arătat o deplasare nesemnificativă a maximelor către unghiuri 2 θ mai mari (Figura A3.12, (a)). Această deplasare indică o contracție cu creșterea

temperaturii a celui mai lung parametru al *CE*, în acest caz parametrul *a*.

Proprietățile fotoluminescente. În această serie de compuși au fost măsurate proprietățile de emisie pentru **12**, **14-19** și pentru unii compuși desolvați **12d**, **14d**, **15d**, **16d** și **18d** în comparație cu luminoforii azinici componenți. Formele curbelor de emisie pentru toate probele indică superpoziții a câtorva procese de emisie (cel puțin 5 pentru aproape toate probele). Toate probele studiate dezvăluie intensități slabe de luminiscentă în partea vizibilă a spectrului (Figura 3.27).

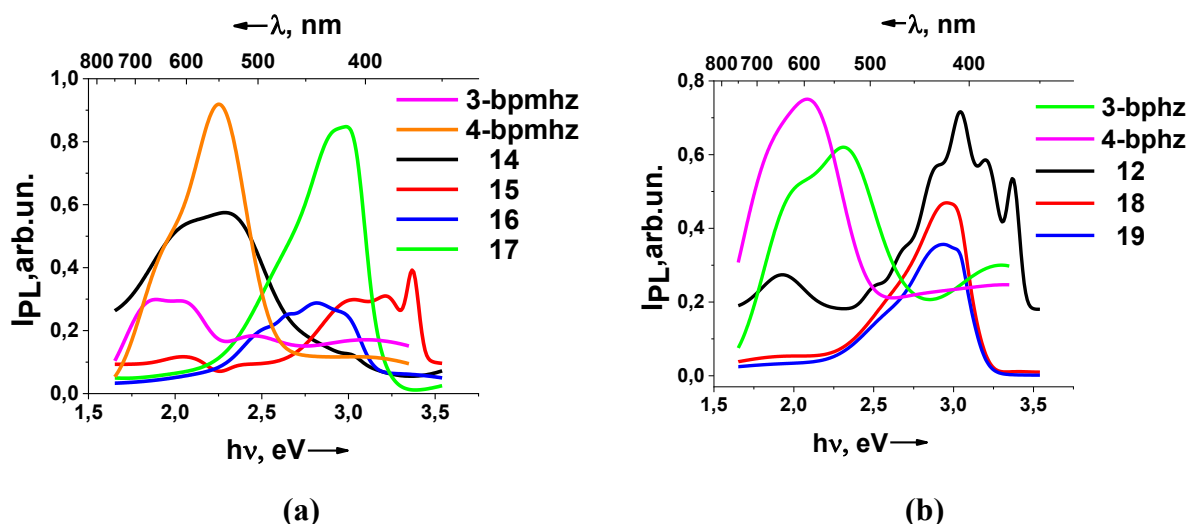


Fig. 3.27. Spectrele FL pentru: a) compușii 14-17 și liganzii componenți 3-bpmhz, 4-bpmhz; b) compușii 12, 18, 19 și liganzii 3-bphz, 4-bphz.

Așa cum am raportat anterior, liganzii individuali emit în partea galbenă a spectrului, 3-*bpmhz* la $\lambda_{em}=663$ nm și 4-*bpmhz* la $\lambda_{em}=551$ nm. Compușii coordinativi studiați emit semnificativ mai slab decât luminoforii organici individuali. Majoritatea compușilor relevă deplasări semnificative spre zona albastru cu maxime de emisie situate la 408 nm pentru **12**, 369 nm pentru **15**, 439 nm pentru **16**, 414 nm pentru **17-19**, în corespundere cu deplasarea în zona albastră înregistrată anterior în polimerii coordinativi cu liganzii nemetilați. Doar pentru **14** poziția maximă de emisie coincide practic cu ligandul pur (Figura 3.27, a), ceea ce indică clar originea emisie pe bază de ligand. Pe baza exemplelor raportate de Zhou și al. [233] și susținut de calcule DFT raportate de Calahorro și al. [195], cel mai probabil, motivul deplasării hipsocrome constă în rigidizarea rețelelor de coordonare **15-19** însoțite de interacțiunile de suprapunere π - π destabilizatoare dintre grupele piridinice a liganzilor azinici vecini, în timp ce lipsa unei deplasări intense spre albastru în **14** se corelează cu lipsa unor astfel de interacțiuni forțate în acest cristal, aceasta este, de asemenea, justificată și de cea mai mică densitate a cristalului pentru **14** în seria compușilor **12-19** (Tabelul A1).

Când trecem de la compuși sintetizați la produșii desolvați, observăm menținerea

formelor curbelor de emisie și creșterea ne semnificativă a intensității la perechile **15/15d**, **16/16d** și **18/18d** cu rețele rigide de coordinare (Figura 3.28).

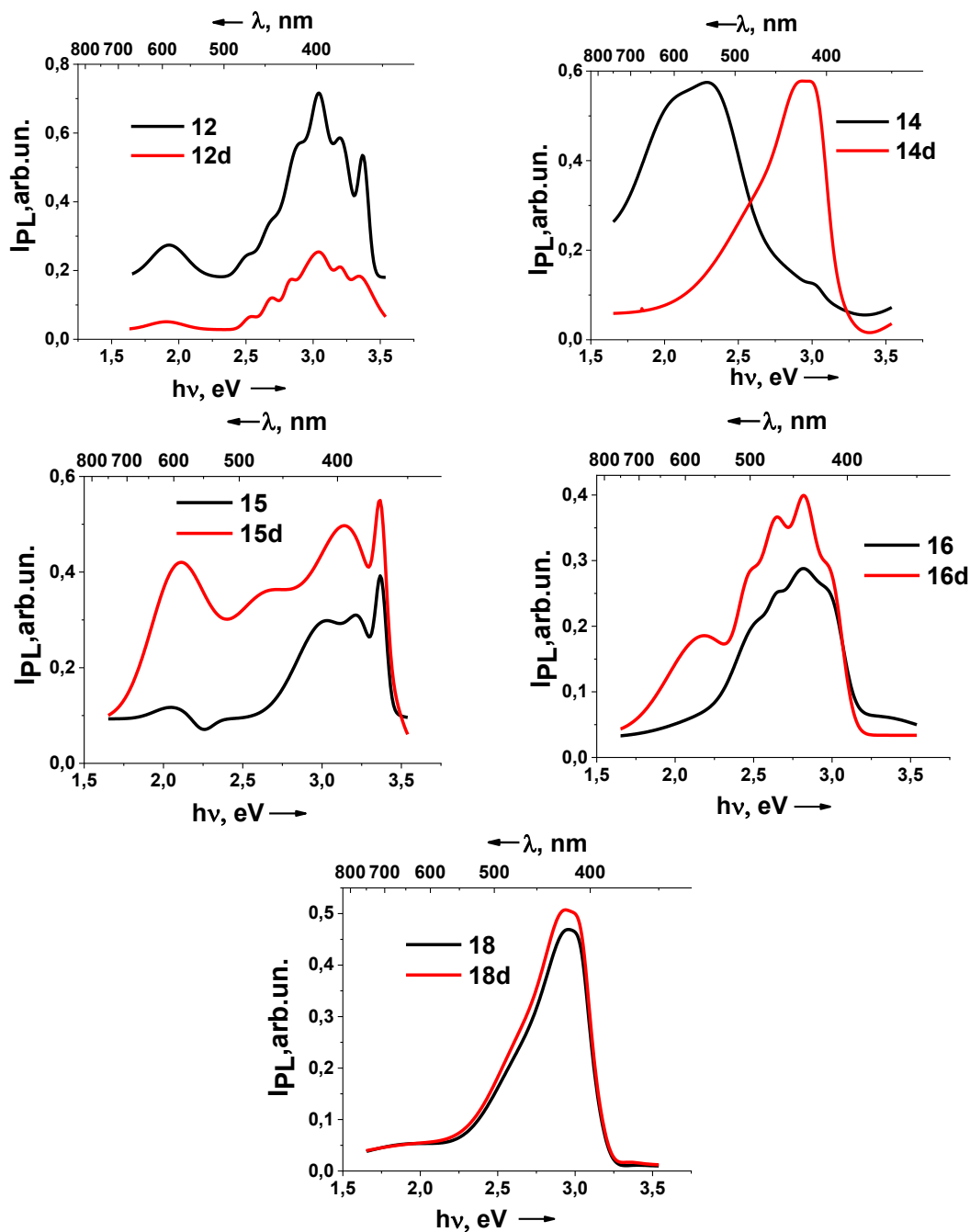


Fig. 3.28. Spectrele comparabile FL pentru compușii sintetizați și formelor desolvate 12/12d, 14/14d, 15/15d, 16/16d și 18/18d.

Pe de altă parte, a fost înregistrată o scădere de un ordin a intensității emisie pentru produsul desolvat **12d**, care se datorează, probabil, eliminării unei cantități semnificative a moleculelor de apă de cristalizare și coordinare, ca factor de stabilizare majoră în rețeaua cristalină a acestui compus. Deplasarea puternică hipsocromă de la $\lambda_{em}=543$ nm până la $\lambda_{em}=420$ nm, a fost înregistrată pentru perechea **14/14d**, care, dimpotrivă, ar putea fi cauzată de rigidizare indusă de

energia rețelei coordinative însoțită de apariția interacțiunilor de suprapunere π - π destabilizatoare dintre grupele piridinice a liganzilor azinici vecini [195, 233].

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

În continuare interesul a fost concentrat pe un linker mai lung și rigid π -conjugat, N¹,N⁴-bis(piridin-4-ilmetilen)-benzen-1,4-diamină (*bda4bPy*), ale cărui proprietăți de luminescență în formă pură și în complecși au fost raportate [234, 235]. Examinarea CSD (versiunea 5.41, noiembrie 2019) a prezentat foarte puține exemple de compuși coordinativi care conțin ligandul *bda4bPy* coordinat la cationii metalici, Pb(II) [235], Zn(II) [236–238] și Co(II) [238]. Sursele raportate au indicat că *PCi* generați de *bda4bPy* pot afișa proprietăți FL intense datorită rigidității structurale [234,235]. Pe de altă parte, Masoomi și colab. săi au raportat o rețea unică 3D [Zn(oba)(*bda4bPy*)_{0.5}]_n·(DMF)_z (TMU-6) (unde oba = 4,4'-oxi-dibenzoat) cu pori mari și activitatea catalitică îmbunătățită obținută prin funcționarea suprafeței porilor din *RMO* cu grupele azine care a permis o interacțiune mai mare între pereții porilor și molecule de substrat [237]. Aceste informații despre *PCi* cu ligandul *bda4bPy* au motivat cercetările noastre și au fost întreprinse încercări de a obține noi *PCi* ai Zn(II) și Cd(II) cu acest ligand. În schimb, au fost obținuți patru compuși coordinativi care conțin ligandul N-((piridin-4-yl)metilen)benzen-1,4-diamina (*bda4Py*) ca produs al solvolizei parțiale a ligandului *bda4bPy* în mediul de reacție (Figura 3.29), adică în conformitate cu exemplele raportate pentru această clasă de molecule organice [134, 239].

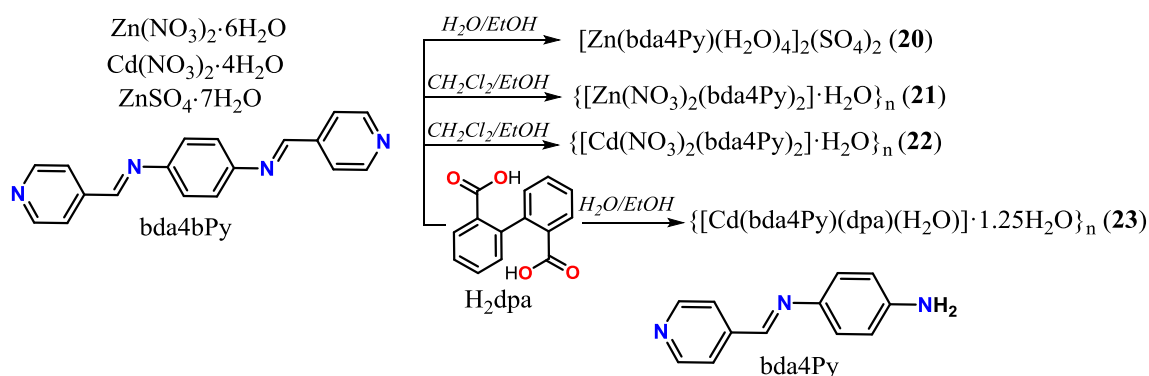


Fig. 3.29. Schema de sinteză a compușilor 20-23.

O situație similară, când reacția a fost însoțită de hidroliza parțială a ligandului a fost documentată pentru izomerul de poziție al *bda4Py*, N-(2-piridilmetilen)benzen-1,4-diamina [239]. Totuși, utilizând diverse procedee de sinteză, s-a reușit obținerea unui polimer coordinativ 3D al Cd(II) în baza ligandului *bda4bPy* și acidului bifenil 4,4'-dicarboxilic, în care ligandul

azometinic nu a suferit solvoliză. Acest compus (**42**) va fi descris în cap. 4.3.

Compusul $[\text{Zn}(\text{bda4Py})(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{SO}_4)_2$ (**20**) prezintă un complex binuclear al Zn(II), în care anionii sulfat se găsesc în sfera externă de coordinare, iar ligandul organic îndeplinește rol de punte. Compușii $\{[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bda4Py})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**21**) și $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{bda4Py})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) sunt izomorfi, se deosebesc doar prin cationul de metal și prezintă structuri polimerice 1D în formă de lanț dublu liniar. Anionii azotat coordinează monodentat la metal, iar ligandul organic are rol de punte. Compusul $\{[\text{Cd}(\text{bda4Py})(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**23**) a fost obținut prin substituirea anionului anorganic din sarea inițială de azotat de cadmiu cu anionul dicarboxilat *dpa*. Ca rezultat, în acest compus ambii liganzi organici îndeplinesc rol de punte, ceea ce a condus la formarea structurii polimerice 2D. Împachetarea rețelelor coordinative în acest compus a asigurat formarea cavitațiilor în care sunt localizate molecule de apă poziționate dezordonat.

3.6.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 20-23

Compusul $[\text{Zn}(\text{bda4Py})(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{SO}_4)_2$ (**20**) cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial centrosimetric *Pbca* (Tabelul A1). Unitatea asimetrică conține cationul Zn(II), anionul sulfat, liganzii *bda4Py* și apă în raport molar de 1:1:1:4. Structura cristalului ionic **20** este construită din aqua-cationi binucleari centrosimetrici, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bda4Py})_2]^{4+}$ și anioni de sulfat în sfera exterioară. În cationul centrosimetric, centrele metalice sunt legate prin doi liganzi *bda4Py* coordinați la metal în modul cap-coadă, cationii Zn(II) posedă o geometrie de coordinare octaedrică distorsionată înconjurată de atomii donori N_2O_4 ce derivă de la doi liganzi *bda4Py* și patru molecule de apă, intervalul distanțelor Zn-O fiind 2,077(3)-2,148(3) Å, distanțele Zn-N sunt de 2,148(3) și 2,241(3) Å (Figura 3.30, a).

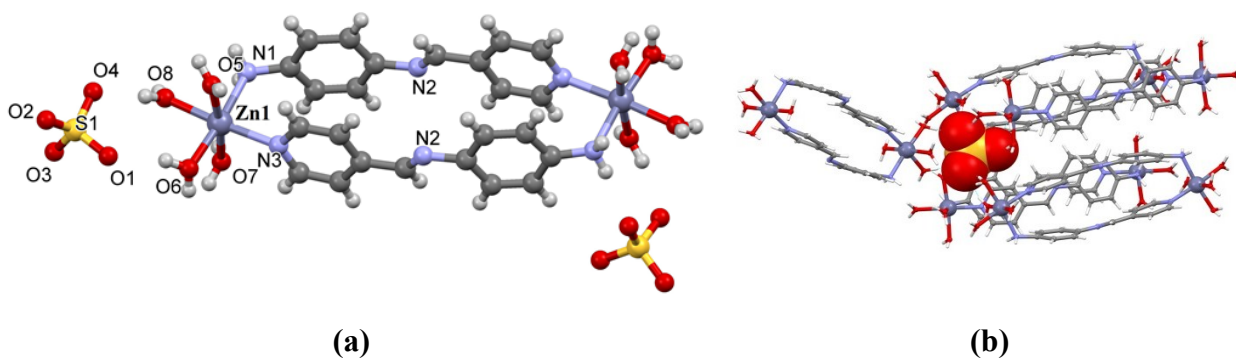


Fig. 3.30. (a) Structura compusului binuclear 20; (b) înconjurarea anionului sulfat în cristal.

Ligandul bidentat-punte *bda4Py* adoptă forma concavă cu unghiul de îndoire dintre inelul de piridină și fenil de 12,77°. Distanța metal-metal în cationul binuclear de-a lungul ligandului este de 13,272(1) Å. Anionii sulfat se afișează în sfera exterioară de coordinare a metalului fiind

legați cu cationul binuclear prin legături de hidrogen $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{O}(\text{SO}_4)^{2-}$ și $\text{NH}(\text{NH}_2)\cdots\text{O}(\text{SO}_4)^{2-}$ cu participarea moleculelor de apă coordonate și a grupei amino a ligandului *bda4Py*. Fiecare cation $\text{Zn}(\text{II})$ este înconjurat de cinci anioni SO_4^{2-} și fiecare anion este încarcerat în căsuțe aqua hidrofile ce aparțin la 5 cationi vecini (Figura 3.30, b); toate cele patru molecule de apă coordonate, grupa amino și anionul sulfat participă la extinderea rețelei până la 3D prin legăturile de hidrogen din cristal.

Compușii $\{[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{bda4Py})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**21**) și $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{bda4Py})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) sunt izomorfi (Tabelul A1), cristalizează în același sistem monoclinic, grupul spațial centrosimetric *P2/c* sub formă de lanțuri polimerice 1D. Datorită asemănărilor din structurile cristaline, doar compusul **21** va fi caracterizat în detaliu. Înconjurarea coordinativă a $\text{Zn}(\text{II})$ din **21** este prezentată în Figura 3.31, a.

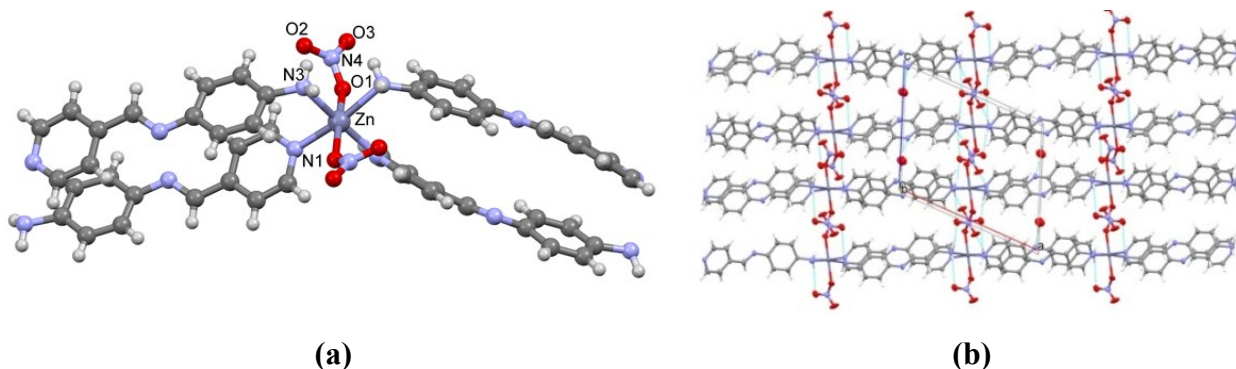


Fig. 3.31. (a) Fragment al lanțului coordinativ în 21; (b) împachetarea lanțurilor coordinative de-a lungul axei *b*.

Cationul metalic adoptă o geometrie octaedrică N_4O_2 ce rezultă de la patru liganzi *bda4Py* și doi anioni azotat. Distanța interatomică Zn-O este de 2,185(2) Å, distanțele Zn-N sunt de 2,137(2) și 2,240(2) Å. Anionul azotat coordonează monodentat terminal; ligandul *bda4Py* coordonează în modul bidentat-punte, prin intermediul atomilor de azot ai inelului piridinic și a grupei amino, asigurând astfel unirea succesivă a atomilor de metal în lanțul polimeric coordinativ (Figura 3.31, b). Deși răsucirea ligandului *bda4Py* în **21**, **22** este un pic mai mare decât în **20**, separarea metal \cdots metal rămâne practic aceeași, în **21** fiind de 13,378 Å, și un pic mai lungă 13,610 Å în **22**. Lanțul coordinativ este extins pe direcția $[2\ 0\ 1]$ în cristal. Gruparea azotat coordonată participă în legăturile de hidrogen $\text{NH}\cdots\text{O}$ între lanțurile coordinative. Acestea sunt adițional interconectate prin intermediul moleculelor de apă de cristalizare cu funcție punte care se află pe axe de ordinul doi.

Compusul $\{[\text{Cd}(\text{bda4Py})(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**23**) cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial non-centrosimetric *Iba2* (Tabelul A1). Cationul $\text{Cd}(\text{II})$ este heptacoordinat și adoptă o geometrie de coordonare bipiramidal-pentagonală distorsionată care este formată de

setul de atomi donori N_2O_5 care derivă de la două grupe carboxilat coordonate chelat a ligandului *dpa*, o moleculă de apă în planul ecuatorial și doi liganzi *bda4Py* în poziții apicale (Figura 3.32, a). Ambii liganzi organici adoptă conformații răsucite, fiecare acționând ca ligand punte. Similar cu **20-22**, în **23** ligandul *bda4Py* coordonează în mod bidentat-punte, prin intermediul atomilor de azot ai inelului piridinic și a grupei amino, asigurând astfel conexiunea succesivă a atomilor de metal de-a lungul axei cristalografice *c*, distanța $Cd \cdots Cd$ prin ligandul *bda4Py* fiind de 14,363 Å; anionul dicarboxilat *dpa* funcționează, de asemenea, ca mediator între cationii $Cd(II)$ succesivi de-a lungul axei cristalografice *a*, asigurând separarea $Cd \cdots Cd$ de 9,119 Å; acești mediatori asigură legătura componentelor în stratul de topologie (4,4') paralel cu planul cristalografic *ac* (Figura 3.32, b).

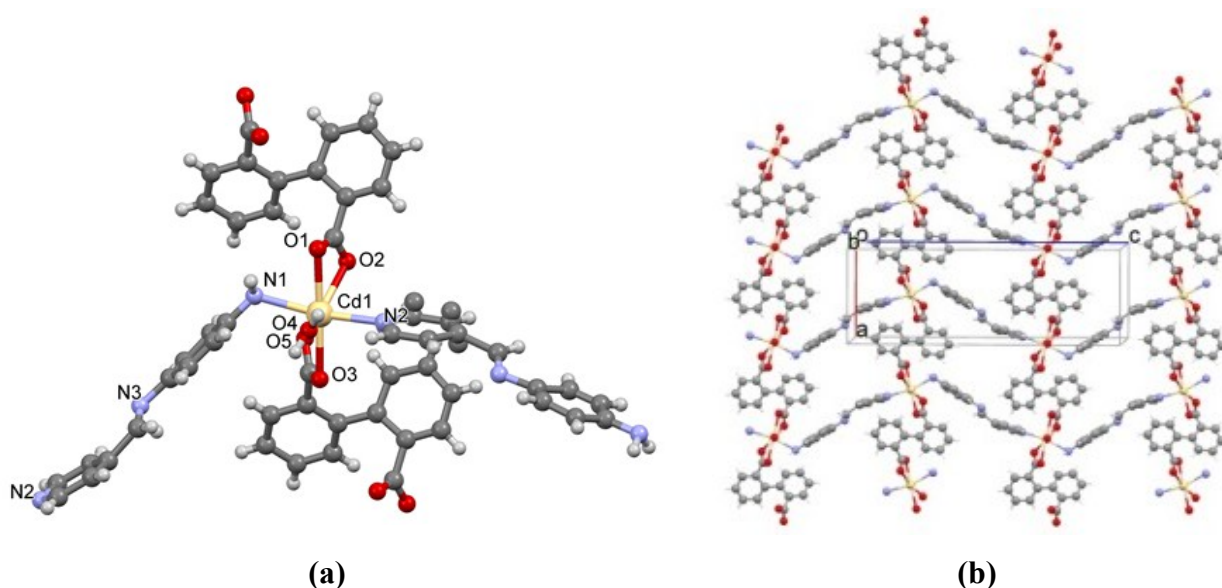


Fig. 3.32. Fragment al rețelei coordinative din 23; (b) reprezentarea straturilor de-a lungul axei cristalografice *b*.

Aici, încorporarea ligandului dicarboxilat voluminos *dpa* reduce numărul de liganzi *bda4Py* coordonați la același ion de metal, de la 4 în **21-22** până la 2 în **23**. Straturile se aranjează câte două de-a lungul axei cristalografice *b* și, fiind interconectate prin legături de hidrogen $OH(H_2O) \cdots O(COO)$, se interpătrund cu formarea unui strat dublu [184]. Spațiul dintre straturile din cristal este ocupat cu moleculele de apă, întrucât împachetarea liberă a straturilor duble asigură formarea canalelor, care se extind de-a lungul axei cristalografice *c* din cristal și constituie 10,4% sau 586 Å³ din volumul *CE* [184]. Încercările de a sintetiza compușii **20-23** pornind direct de la *bda4Py* au fost reușite deocamdată doar pentru compusul **20**. În celelalte amestecuri de reacție, a fost observată oxidarea ligandului indicată de soluțiile turbure de culoare întunecate. De asemenea, se raportează imposibilitatea de a reproduce direct compuși cu ligandul similar, N-(2-piridilmetilen)benzen-1,4-diamină [239–241].

3.6.2. Caracterizarea spectroscopică IR, analiza termică și proprietățile fotoluminescente

Caracterizarea IR. Investigarea spectroscopică IR a compușilor **20-23** confirmă prezența ligandului coordinat *bda4Py* obținut în timpul reacției sintetice (Figura A3.13). În spectrul ligandului individual *bda4Py*, grupa amină se identifică prin benzile specifice $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ 3434 cm^{-1} și $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3307 cm^{-1} . Aceste benzi sunt, de asemenea, prezente în spectrele **20-23**, dar deplasate spre numere de undă mai mici, care cel mai probabil sunt cauzate de coordinarea grupei amino la metal, dar și de formarea legăturilor de hidrogen $\text{NH}\cdots\text{O}$ [231]. Pentru ligandul *bda4Py* sunt caracteristice două benzi $\delta(\text{CH})$ la 833 și 793 cm^{-1} care sunt atribuite inelului aromatic *p*-substituit. Pentru complecși, aceste benzi se identifică în intervalul $840\text{--}782\text{ cm}^{-1}$. În cazul compusului **23**, ce conține ligandul dicarboxilat *o*-substituit, sunt prezente două benzi intense $\delta(\text{CH})$ la 770 și 748 cm^{-1} . Compusul **20**, ce conține anionul SO_4^{2-} necoordinat, afișează în spectru o bandă $\nu_3(\text{SO})$ foarte intensă la 1035 cm^{-1} . Formarea legăturilor de hidrogen dintre anionul sulfat și moleculele de apă, determină micșorarea simetriei grupei SO_4^{2-} [229–231] și apariția unor benzi adiționale particulare de intensitate mai mică. Cantitatea moleculelor de apă în acest compus și legăturile de hidrogen formate este reflectată de banda largă și intensă $\nu(\text{OH})$ din regiunea $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. O bandă suplimentară de intensitate medie, caracteristică moleculelor de apă coordonate $\delta(\text{H}_2\text{O})$ este prezentă la 1667 cm^{-1} [229, 232]. Pentru compușii **21** și **22**, ce conțin anionul NO_3^- coordinat monodentat (simetria C_{2v}) este prezentă o bandă intensă $\nu_3(\text{A}''_1)$ la 988 cm^{-1} pentru **22** și 985 cm^{-1} pentru **21**. Banda $\nu_3(\text{E}')$ este divizată în două benzi: $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ la 1414 cm^{-1} pentru **22** și 1413 cm^{-1} pentru **21**, și $\nu_{\text{s}}(\text{NO})$ la 1316 cm^{-1} , și 1315 cm^{-1} respectiv [232]. Pentru **23**, sunt prezente benzile caracteristice anionului carboxilat $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1530 cm^{-1} și $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1405 cm^{-1} .

Analiza termică. Studiul termic a fost realizat pentru compusul **20** (Figura A3.14) și ligandul individual *bda4Py* [184]. Ligandul *bda4Py* se topește la $208\text{ }^\circ\text{C}$, apoi se descompune oxidativ în două etape. Complexul **20** este stabil până la $53\text{ }^\circ\text{C}$, după care se descompune în 6 etape. Prima etapă cuprinde intervalul $53\text{--}142\text{ }^\circ\text{C}$ caracterizată de un proces endotermic cu pierdere de masă de $\sim 16\%$ (calc. $16,7\%$) atribuită moleculelor de apă coordonate. Următoarele etape de descompunere oxidativă se desfășoară în intervalul $330\text{--}530\text{ }^\circ\text{C}$ implicând descompunerea ligandului organic cu pierdere de masă $\sim 43\%$ (calc. $45,7\%$). Produsul rămas, 41% , poate fi atribuit sulfatului de zinc (calc. $37,5\%$), care se descompune în intervalul $538\text{--}635\text{ }^\circ\text{C}$ cu formarea de SO_3 și ZnO .

Proprietățile fotoluminescente. Proprietățile luminescente pentru compușii **20**, **23** și cromoforul component *bda4Py* au fost cercetate în stare solidă la temperatura camerei. Așa cum se arată în Figura 3.33, ligandul azometinic *bda4Py* prezintă o bandă de emisie cu maxim la 545

nm, care poate fi atribuită tranzițiilor electronice $\pi^*\cdots\pi$ intraligand [242]. Spectrul de luminescență **20** indică prezența unei emisii intense și largi, deplasată batocrom, cu maxim situat în intervalul 620–650 nm; nu a fost înregistrat niciun semnal pronunțat pentru **23**, reducerea emisiei pentru acest compus este cauzată cel mai probabil de dezordinea semnificativă a structurii și prezența golurilor mari în acest solid.

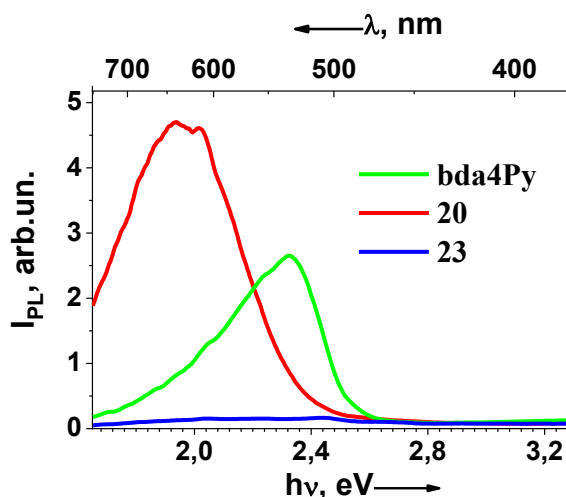


Fig. 3.33. Spectrele FL pentru compușii **20**, **23** și ligandul component *bda4Py*.

3.6.3. Caracterizarea spectroscopică UV-Vis și investigarea stabilității solvolitice ale liganzilor azometinici

Reacțiile solvolitice cu participarea liganzilor azometinici produse în timpul sintezei compușilor ne-au determinat să studiem limitele de stabilitate ale acestor liganzi în funcție de pH-ul soluției și concentrația cationului metalic. Această monitorizare a fost efectuată cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis (Figura 3.34). Toate experimentele au fost realizate la temperatura camerei. Soluțiile au fost preparate în solvent EtOH cu o concentrație a ligandului de $3,3 \times 10^{-5}$ M. Spectrul ligandului *bda4bPy* prezintă patru maxime de absorbție la valorile 202, 234, 279 și 365 nm, în timp ce ligandul *bda4Py* prezintă trei maxime de absorbție la 203, 242 și 386 nm. Acești liganzi relevă o bandă de absorbție specifică ce se atribuie grupării cromofore C=N și corespunde tranziției electronice $n \rightarrow \pi^*$, pentru *bda4bPy* λ_{\max} este la 365 nm și $A = 0,64$, iar pentru *bda4Py* $\lambda_{\max} = 386$ nm, $A = 0,48$ (Figura 3.34, a).

Stabilitatea solvolitică a liganzilor a fost investigată în soluții acide preparate cu HCl de 0,1 M. Pentru aceasta la probele investigate s-a adăugat soluție de HCl 0,1 M, crescând treptat raportul molar dintre acid și cromofor. Spectrele UV-Vis pentru toate soluțiile au fost măsurate după 5 minute de la adăugarea acidului (Figura 3.34, a). Pornind de la raportul molar ligand-acid de 1:0,25, culoarea soluției s-a schimbat de la galben la portocaliu, iar curba înregistrată se conturează cu același profil ca cea a cromoforului *bda4Py*, dar de intensitate mai mică, $A = 0,38$.

Acest lucru atestă transformarea solvolică a cromoforului *bda4bPy* cu formarea cromoforului *bda4Py* ce conține grupa amină liberă. Conform acestor măsurători s-a constatat că compusul *bda4bPy* are o stabilitate solvolică scăzută în mediul acid, astfel încât la raportul molar ligand-acid de 1:3 practic toată cantitatea de compus *bda4bPy* este transformată.

Stabilitatea cromoforilor *bda4bPy* și a *bda4Py* a fost, de asemenea, elucidată în prezența cationilor de Cd(II) (Figura 3.34, b).

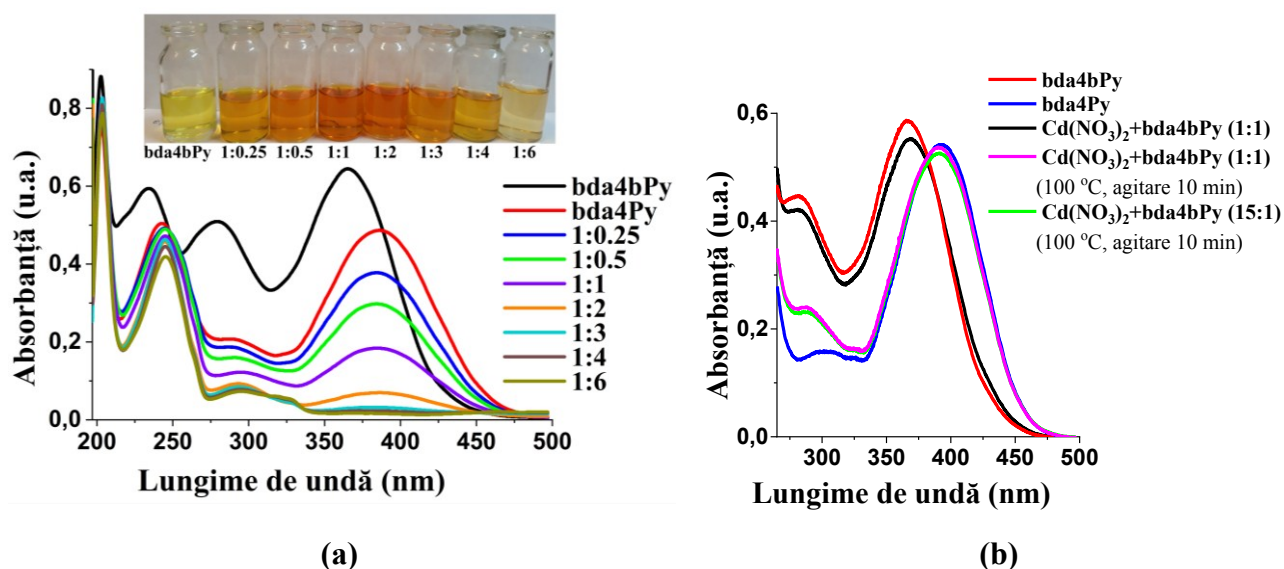


Fig. 3.34. Spectrele UV-Vis pentru liganzii *bda4bPy* și *bda4Py*. (a) Investigarea stabilității solvolitice a liganzilor în mediul acid. Prezentarea culorii soluțiilor ligandului *bda4bPy* la diferite concentrații de acid; (b) investigarea stabilității solvolitice a ligandului *bda4bPy* în soluție de azotat de cadmiu.

Pentru aceasta, azotatul de cadmiu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a fost utilizat în amestec cu ligandul *bda4bPy* în diferite raporturi molare. Toate probele au fost preparate în solvent *dmf*. Pentru înregistrarea curbelor de absorbție, au fost preparate soluții cu concentrația ligandului de $3,3 \times 10^{-5}$ M, variind doar raportul molar de azotat de cadmiu. Mai întâi, s-au înregistrat curbele pentru liganzii individuali *bda4bPy*, $\lambda_{\text{max}} = 366$, $A = 0,60$ și *bda4Py* $\lambda_{\text{max}} = 392$, $A = 0,54$. Apoi a fost măsurată curba pentru soluția amestecului de azotat de cadmiu și *bda4bPy* în raportul molar de 1:1, $\lambda_{\text{max}} = 368$, $A = 0,55$. Comparativ, se observă că curbele pentru ligandul individual *bda4bPy* și amestecul sare-ligand sunt similare, dar la încălzirea soluției amestecului de sare și ligand la temperatura de 100 °C timp de 10 min, culoarea soluției s-a schimbat în portocaliu intens, iar după răcire s-a înregistrat spectrul, $\lambda_{\text{max}} = 390$, $A = 0,53$ (Figura 3.34, b). Valorile obținute sunt caracteristice pentru ligandul *bda4Py* și demonstrează că s-a produs solvoliza ligandului *bda4bPy*. Următoarele soluții au fost măsurate măbind treptat concentrația azotatului de cadmiu, în aceleași condiții de încălzire. Astfel, s-a constatat că creșterea concentrației ionilor metalici Cd(II) nu provoacă solvoliza celei de-a doua grupare azometinică, culoarea soluției se

menține stabilă, portocalie (ultima curbă măsurată, raportul molar Cd(II):ligand de 15:1).

Hidroliza bazelor Schiff este o reacție importantă de interes biochimic și biologic. A fost studiat efectul hidroniului, hidroxidului și ionilor metalici asupra hidrolizei bazelor Schiff [243]. S-a stabilit că ionul metalic poate juca un rol determinant în stabilizarea sau destabilizarea bazei Schiff coordonate [135, 244]. Cationii de Ni(II) și Cu(II) au fost raportați având rol de catalizatori hidrolitici a bazelor Schiff cu formarea concomitentă a complexului metalic cu amina formată [245,246]. Această proprietate se explică prin efectul de chelatare și formarea de cicluri stabile sau mai puțin stabile care implică ionul metalic și atomul de azot al grupării C=N. Ligandul *bda4bPy* nu poate forma cicluri chelate, amplasarea centrelor funcționale în ligand permite coordonarea cu metalul preferențială în modul bidentat-punte sau monodentat. Este de remarcă faptul că stabilitatea legăturii azometinice C=N reprezintă un factor important în sinteza *PCi* cu liganzi punte azometinici. Legăturile azometinice se pot polariza ($>C^+—N^-$), sub influența diferitor specii chimice, astfel încât reacția cu diferiți agenți nucleofili are loc mai ușor [247].

3.7. Concluzii la capitolul 3

1. Reacțiile dintre sărurile anorganice iodură, azotat și sulfat de Zn(II)/Cd(II) cu agenții de coordonare azinici/azometinici au condus la obținerea a trei serii de compuși coordinativi ce conțin anioni anorganici: ioduri (**1-6**), azotați (**7-11, 21, 22**) și sulfați (**12-20**).
2. Identitatea anionului anorganic în calitate de ligand joacă un rol important în extinderea structurii polimerice în aceste combinații complexe. Anionii iodură voluminoși, coordinați monodentat la metal, dirijează coordonarea liganzilor punte azinici doar într-o singură direcție cu formare de lanțuri coordinative. Anionii azotat, de asemenea, nu îndeplinesc rol de punte, dar spre deosebire de seria iodurilor, care generează predominant geometrii tetraedrice, în cazul azotaților sunt preferate geometriile octaedrice și se atestă o tendință spre formarea de rețele coordinative pentru compușii Cd(II). Anionul sulfat în calitate de ligand polidentat a condus la formarea rețelelor 2D și 3D.
3. În unele cazuri împachetarea cristalină a rețelelor sau lanțurilor polimerice duce la formarea cavităților cu molecule de cristalizare incluse. Un rol aparte în modelarea structurilor coordinative revine solventului, astfel solvenții mai polari cum ar fi *dmf* și apa concurează cu speciile chimice mai puțin active din amestecul de reacție și pot împiedica coordonarea liganzilor la metal, respective extinderea structurii polimerice (compușii **7, 12, 14, 20**).
4. Spectrele FTIR înregistrate pentru compuși oferă informații veridice despre natura componentilor și sunt în corespundere cu informațiile oferite de datele cristalografice.

5. Spectrele UV-Vis înregistrate pentru compușii coordinativi repetă formele spectrale ale liganzilor componenți cu maxime de absorbție ce sunt specifice cromoforului azinic.
6. Studiul curbelor termoanalitice a scos în evidență faptul că stabilitatea termică în aceste serii de compuși este dependentă de natura anionului. Astfel, complecșii derivați din sărurile azotate prezintă stabilitate redusă și se descompun violent cu pierdere de masă drastică. În cazul complecșilor de iodură descompunerea este mai lentă și începe la temperaturi mai înalte. Compușii derivați din sărurile sulfat se prezintă a fi cei mai stabili cu profiluri ale curbelor TG mai complexe.
7. A fost elucidată stabilitatea chimică a liganzilor azometinici. S-a demonstrat că ligandul azometinic *bda4bPy* în condițiile de sinteză suferă scindare solvolică a legăturii C=N azometinică și duce la formarea complecșilor stabili cu ligandul derivat *bda4Py*.
8. Activitatea fotoluminescentă în aceste serii de compuși este determinată în principal de liganzii azinici/azometinici și dictată de împachetarea cristalină și amplasarea favorabilă a luminoforilor. Seria iodurilor cu împachetare cristalină compactă și fără solvenți de cristalizare prezintă intensități mai înalte decât liganzii azinici individuali. Pe măsura extinderii structurilor coordinative spre rețele 3D în cazul sulfaților, se constată o scădere semnificativă a emisiei FL, mai joasă decât liganzii luminofori, care are origine în rețeaua cristalină mai puțin densă cu prezența cavitațiilor ce conțin molecule de solvent. Desolvatarea acestor compuși relevă o ușoară creștere a intensității de emisie. Curbele de emisie în seria iodurilor și azotaților prezintă profiluri similare cu maxime în regiunea galbenă a spectrului, iar în cazul sulfaților se constată o deplasare spre regiunea albastră în raport cu liganzii luminofori.
9. A fost elucidată particularitatea cromatică a cristalelor incolore **6** și **8** în baza izomeriei conformaționale a ligandului component.

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

Particularitățile carboxilaților în calitate de liganzi pentru construcția polimerilor coordinativi au fost descrise în cap. 1.7. În capitolul 3 a fost caracterizată funcția unor luminofori azometinici ca mediatori bidentați în rețelele neutre de coordinare hibride, anorganică-organică, a Zn(II) și Cd(II) cu proprietăți luminescente, în care anionii anorganici (nitrat, iodură, sulfat) acționează ca coliganzi și completează poliedrul de coordinare al metalelor [182–184,189]. În această parte a lucrării sunt descriși compușii ce conțin liganzi de tip carboxilat incluși prin substituirea anionilor anorganici din componența sărurilor inițiale.

4.1. Lanțuri polimerice ce conțin ligandul 2-tiofencarboxilat

Alegerea acidului 2-tiofencarboxilic ca coligand util este originară din două puncte principale. Pe de o parte, studiul CSD (versiunea CSD 5.41, noiembrie 2019) pentru acest ligand arată o diversitate de moduri de coordinare, care oferă acces la o varietatea structurală de compuși cum ar fi formele mononucleare ale Zn(II) și Cd(II) [248–250], heterometalice Zn(II)-Eu(III)/Tb(III) [251, 252], complecși și polimeri coordinativi cu liganzi micști în formă de lanț dublu de Ag(I) cu 3-aminopiridină [253], compuși de Cu(II) cu 2-amino-4,6-dimetoxipirimidină [254] sau anion azido N_3^- [255], precum și polimerul coordinativ homoleptic Zn-2-tiofencarboxilat [256]. Pe de altă parte, compușii care conțin acidul 2-tiofencarboxilic demonstrează proprietăți luminescente impresionante [251, 257–259], această însușire fiind importantă cercetării noastre. Pornind de la sărurile de nitrat de Zn(II) sau Cd(II) în reacție cu 2-tiofencarboxilatul de sodiu și patru liganzi azinici *4-bphz*, *4-bpmhz*, *3-bphz* și *3-bpmhz* au fost obținuți șapte *PCi* 1D (Figura 4.1). Compușii **24-30** cristalizează sub formă de panglici de coordinare de tipul scară simplă și dublă. În toți compușii liganzii azinici ca punte bidentată asigură extinderea polimerilor, în timp ce nodurile metalice diferite mono/binucleare demonstrează capacitățile de coordinare ale metalelor care influențiază aranjamentul împachetării cristaline. Distanțele de legătură și unghiurile din poliedrele de coordinare ale metalelor din **24-30** au valorile similare. În toți acești compuși împachetările cristaline sunt reglate în general de forțe intermoleculare slabe. Lanțurile polimerice ale compușilor **24-28** se împachetează în cristal paralel, în timp ce în cristalele compușilor **29** și **30** se împachetează în mod încrucișat cu formarea canalelor mari, în care moleculele oaspete (*4-bpmhz*/apă) servesc drept șabloane de direcționare a structurii în formarea compusului cristalin. Compusul **29** a demonstrat capacitatea de schimb a moleculelor oaspete și schimb cationic.

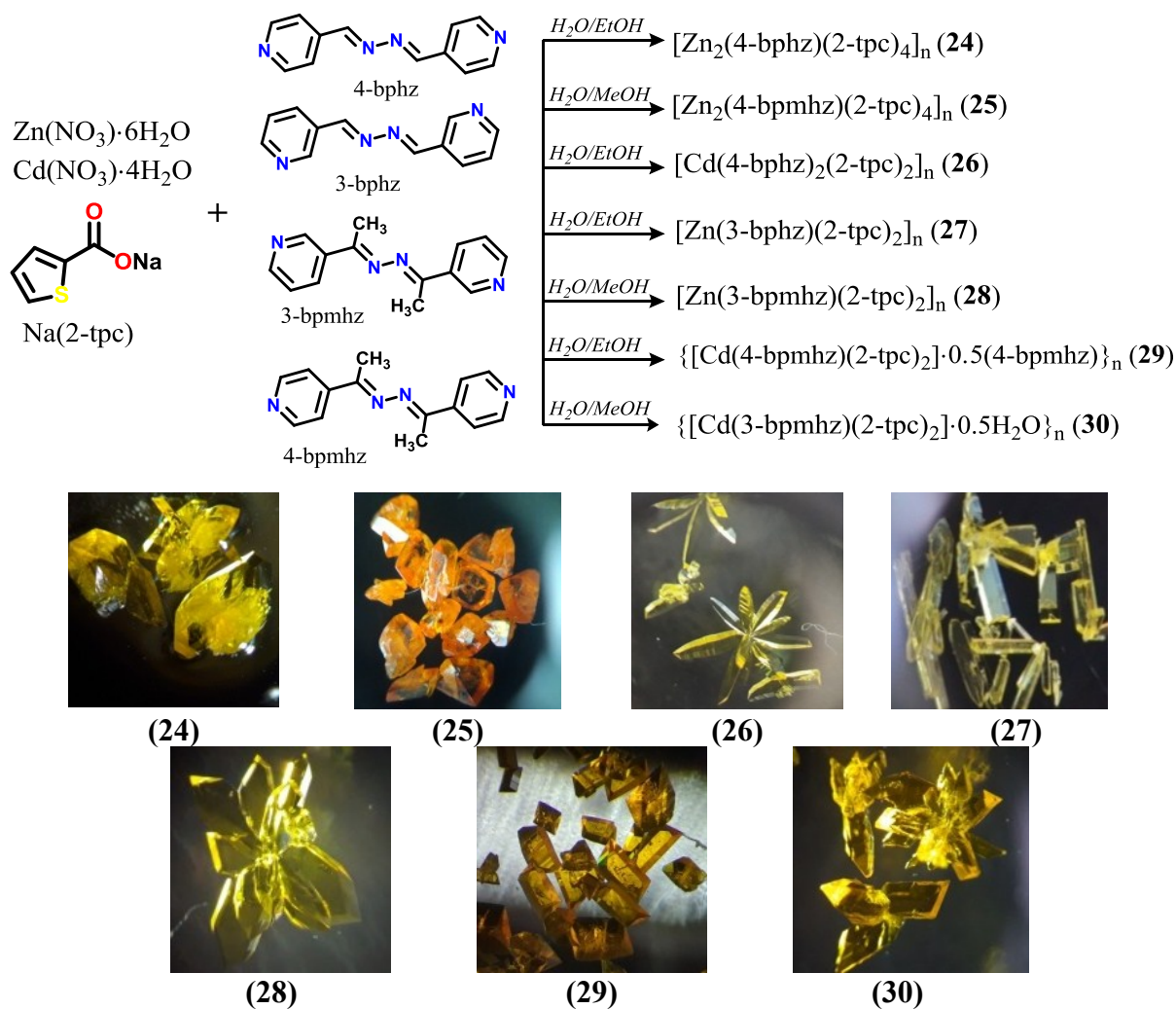


Fig. 4.1. Schema de sinteză și imaginile cristalelor compușilor 24-30.

4.1.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 24-30

Lanțuri simple

Compușii $[\text{Zn}_2(\text{4-bphz})(\text{2-tpc})_4]_n$ (**24**) și $[\text{Zn}_2(\text{4-bpmhz})(\text{2-tpc})_4]_n$ (**25**) sunt izostructurali, amii reprezintă lanțuri liniare, cristalizează în sistemul triclinic, grupul spațial centrosimetric $P-1$, ce conțin un cation $\text{Zn}(\text{II})$, două resturi de 2-tpc și o jumătate din cromoforul $\text{4-bphz}/\text{4-bpmhz}$ în unitățile asimetrice ale CE [190]. În lanțurile liniare, unitățile de construcție binucleare $[\text{M}_2(\text{CO}_2)_4]$ de tip roată cu palete alternează cu liganzii punte $\text{4-bphz}/\text{4-bpmhz}$, în raportul metal:cromofor de 1:0,5 (Figura 4.2, a). În unitățile binucleare centrosimetrice $[\text{M}_2(\text{CO}_2)_4]$ cationii $\text{Zn}(\text{II})$ adoptă geometrii piramidal-tetragonale NO_4 . Unul din resturile 2-tpc este situat practic în planul cromoforului, celălalt – se menține aproape ortogonal la acest plan. Distanțele $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ de-a lungul cromoforilor punte sunt de 15,345(2) în **24** și 15,283(1) Å în **25**. În **24**, lanțurile paralele se extind cu interpenetrarea fragmentele 2-tpc (Figura 4.2, b). În compusul **25**, în care puntea $\text{N,N}'$ este decorată de grupări metil, împachetarea lanțurilor coordinative este aceeași ca în **24** [190]. Au fost raportați PCi 1D similari cu unități de tip roată cu palete, $[\text{Cu}_2(\text{2-tpc})_2]_n$ [190].

$\text{tpc})_4(\text{omp})]_n$ ($\text{omp} = 2\text{-amino-4,6-dimetoxipirimidină}$) [254] și $[\text{Cu}_2(2\text{-tpc})_4(\text{N-Menia})]_n$ ($\text{N-Menia} = \text{N-metilnicotinamidă}$) [260].

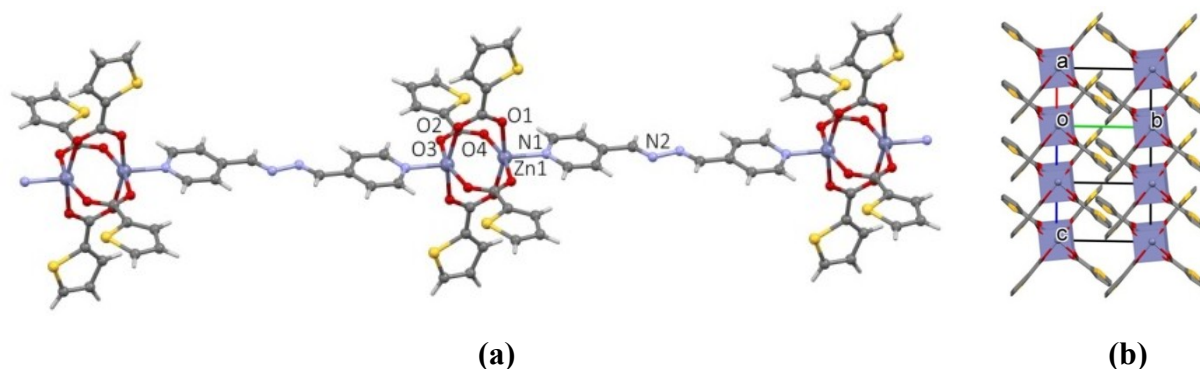


Fig. 4.2. (a) Fragment al lanțului coordinativ din 24; (b) împachetarea componentelor cu prezentarea modului interpenetrat.

Compusul $[\text{Cd}(4\text{-bphz})_2(2\text{-tpc})_2]_n$ (**26**) cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $P2_1/n$ (Tabelul A1) cu atomul Cd(1) ca un singur centru metalic și raportul metal:cromofor de 1:2. Unitatea asimetrică a CE cuprinde cationul Cd(II), două resturi 2-tpc și doi cromofori 4-bphz . Geometria de coordinare a cationului de metal poate fi descrisă ca bipiramidă pentagonală N_3O_4 . În planul bazal al acestei sunt amplasate două resturi 2-tpc bidentat-chelat coordonate și un ligand monodentat 4-bphz , în timp ce două poziții axiale sunt ocupate de doi liganzi 4-bphz coordinați bidentați-punte (Figura 4.3, a).

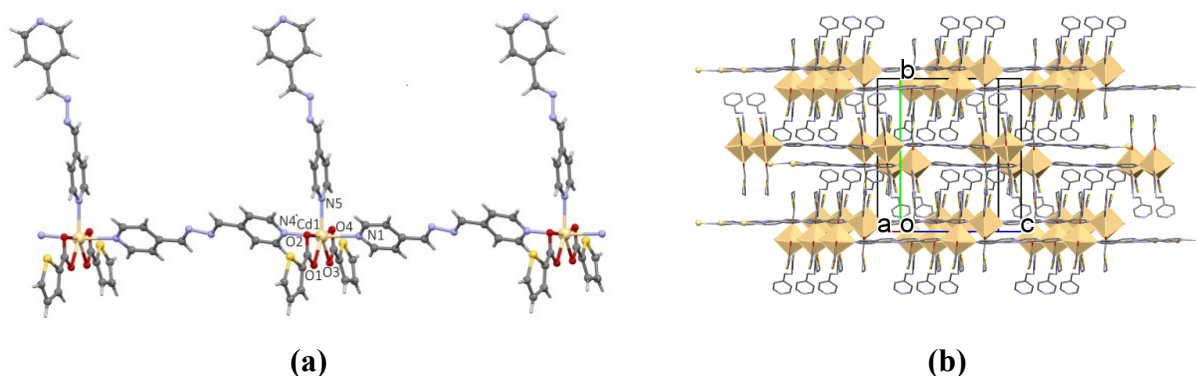


Fig. 4.3. (a) Fragment al lanțului polimeric 26; (b) fragment al împachetării cristaline.

Ligandul terminal 4-bphz , la care un inel de piridină rămâne necoordinat, are formă răsucită indicată de unghiul diedru dintre inelele piridinice de $85,7(1)^\circ$, în timp ce cromoforul cu funcție punte 4-bphz este practic planar, fapt indicat de unghiul diedru dintre inelele piridinice de $5,14(8)^\circ$, asigurând separarea $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ de $16,1527(7) \text{ \AA}$ de-a lungul lanțurilor liniare. De-a lungul axei cristalografice b , lanțurile paralele, legate prin inversare, sunt asociate în perechi prin contacte slabe $\text{CH}\cdots\text{O}$, asigurând alternarea separărilor $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ de $8,224$ și $10,650 \text{ \AA}$. De-a lungul axei a , lanțurile coordinative sunt legate prin intermediul contactelor laterale slabe, în modul

de la margine la margine, formând un strat dublu restricționat de liganzi terminali atașați *4-bphz*. Aceste straturi se împachetează în modul interpenetrat de-a lungul axei *b*, în care se întâlnesc liganzii *4-bphz* monodentați, și se mențin împreună prin contactul ligand-ligand (Figura 4.3, b).

Compusul $[Zn(3-bphz)(2-tpc)_2]_n$ (**27**) cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial non-centrosimetric $Pca2_1$ (Tabelul A1) și reprezintă lanțuri de tip zig-zag cu ionul de Zn(II) ca centru de coordinare și raport metal:cromofor 1:1 (Figura 4.4, a).

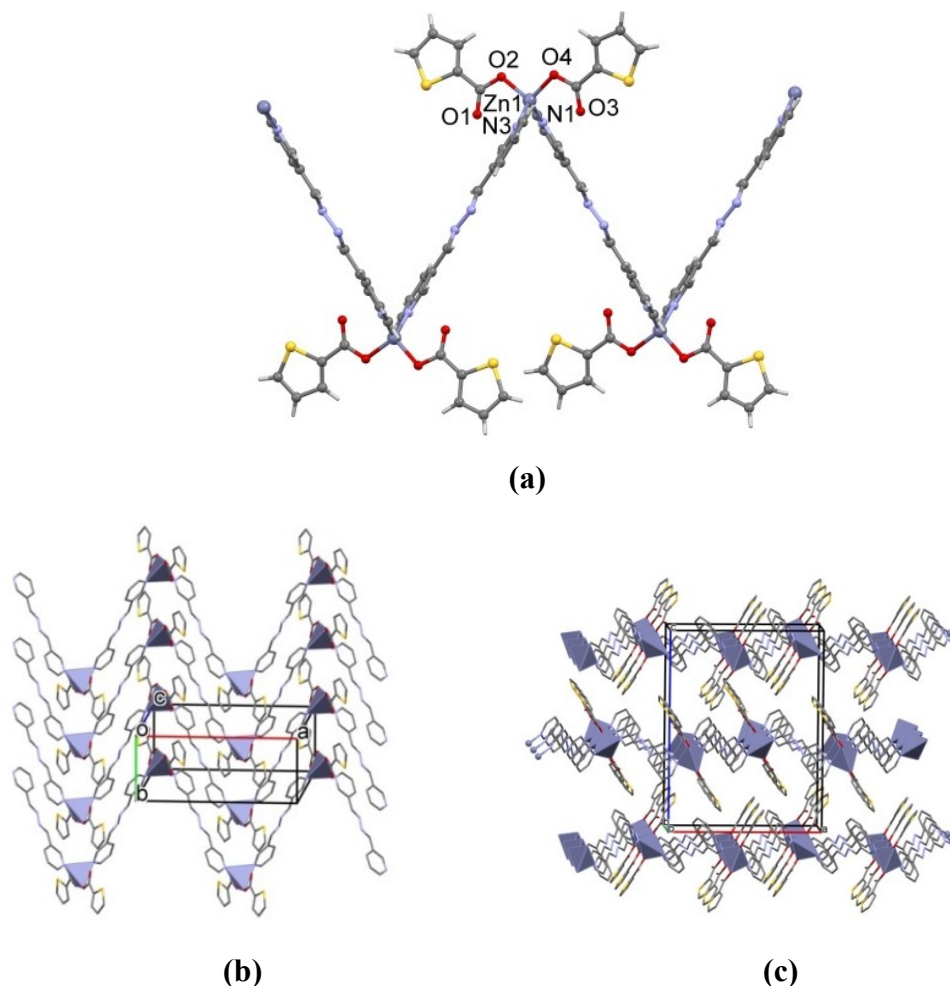


Fig. 4.4 (a) Fragment al lanțului polimeric 27; (b) suprapunerea lanțurilor coordinative; (c) împachetarea cristalină.

Cationul Zn(II) adoptă o geometrie de coordinare tetraedrică ce conține setul de atomi donori N_2O_2 care rezultă de la două resturi *2-tpc* monodentate terminale și doi liganzi *3-bphz* bidentați-punte. Este singurul compus din seria **24-30**, ale cărui resturi *2-tpc* coordinează în mod monodentat. Lanțurile coordinative se extind în cristal de-a lungul axei cristalografice *a*, cu separarea între atomii de metal consecutivi din lanț $Zn \cdots Zn$ de 14,0626(8) Å. Lanțurile se aranjează de-a lungul axei cristalografice *b* cu dispunerea paralelă a liganzilor punte (Figura 4.4, b), asigurând separarea interplanară de 3,345 Å. De-a lungul axei *c* lanțurile se interpenetrează și se mențin prin resturile *2-tpc* orientate în formă de T (Figura 4.4, c).

Lanțuri duble de tip scară

Trei compuși, $[\text{Zn}(3\text{-bpmhz})(2\text{-tpc})_2]_n$ (**28**), $\{[\text{Cd}(4\text{-bpmhz})(2\text{-tpc})_2] \cdot 0.5(4\text{-bpmhz})\}_n$ (**29**), și $\{[\text{Cd}(3\text{-bpmhz})(2\text{-tpc})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**30**), ce conțin cromofori metilați, prezintă lanțuri duble liniare de tip scară asemănătoare, cu unități de construcție binucleare $[\text{M}_2(\text{CO}_2)_4]$ aproape plane și raporturi metal:cromofor de 1:1. Fragmente ale lanțurilor și împachetărilor cristaline sunt prezentate în Figura 4.5, a-d. Compușii cristalizează în grupuri spațiale centrosimetrice, monoclinic $P2_1/c$ pentru **28**, $I2/a$ pentru **29** și triclinic $P-1$ pentru **30** (Tabelul A1). În mod similar, unitățile de construcție binucleare $[\text{M}_2(\text{CO}_2)_4]$ se află pe centrele de inversie, iar geometria de coordonare a fiecărui atom de metal este distorsionată octaedric cu seturile de atomi donori N_2O_4 . În toți compuși un rest 2-tpc coordonează în mod bidentat-chelat, celălalt - în mod bidentat-punte, asigurând distanța metal···metal în unitățile binucleare de 4,1391(6) Å în **28**, 3,9287(6) Å în **29**, iar în **30** în două lanțuri cristalografic independente de 3,9428(8) și 3,996(1) Å. Distanțele metal···metal dintre cromoforii punte sunt de 14,4890(9) Å în **28**, 15,8858(8) Å în **29** și 14,643(1), 14,633(1) Å în **30**. Spre deosebire de **24** și **25**, în **28-30** toate patru resturi de 2-tpc din unitățile metalice binucleare de construcție sunt situate practic în același plan formând un paralelogram cu dimensiunile liniare de aproximativ $10,13 \times 12,89$ Å. Această platformă este aproape ortogonală pe axele lungi ale lanțurilor duble pentru a elimina obstacolele sterice nefavorabile de la grupările metil ale liganzilor. Împachetarea componentelor în cristal din **28** diferă de cea din **29** și **30**. Factorul decisiv este prezența/absența moleculelor oaspete în rețeaua cristalină. În compusul **28**, fără molecule oaspete, lanțurile paralele se propagă de-a lungul axei b cu interpenetrarea fragmentelor 2-tpc în așa fel, încât patru benzi învecinate se întâlnesc prin inelele tiofenului, formând lanțuri elicoidale de-a lungul axei b . Platformele de coordonare voluminoase împiedică apropierea suplimentară a scăriilor rigide orientate paralel, cu toate acestea, în **28** nu s-au găsit goluri accesibile pentru molecule oaspete. În compușii **29** și **30**, lanțurile coordinative se împachetează în modul *criss-cross*, datorită funcțiilor template ale moleculelor oaspete, identificate ca cromofor 4-bpmhz în **29** și molecule de apă în **30**. În **29**, lanțurile legate în mod alternativ de centrele de inversie și de axele de ordinul doi, se suprapun de-a lungul axei cristalografice a , formând aranjarea infinită a luminoforilor 4-bpmhz cu alternarea a două aranjamente paralele. La fel sunt paralele perechile de inele tiofenice legate prin inversie. Canalele de-a lungul axei cristalografice a fiind ocupate de cromoforii 4-bpmhz cuprind 1593 Å^3 sau 25,7% din volumul CE . În compusul **30**, două lanțuri cristalografic independente asigură o împachetare mai eficientă a componentelor cristalului decât în **29**, din nou cu model de aranjare infinit, deși cu aranjarea practic paralelă a inelelor de piridină în interiorul și între panglici, umplute cu moleculele de apă dispersate (Figura 4.5, f). VAS cuprinde 569 Å^3 sau 19,2% din volumul CE .

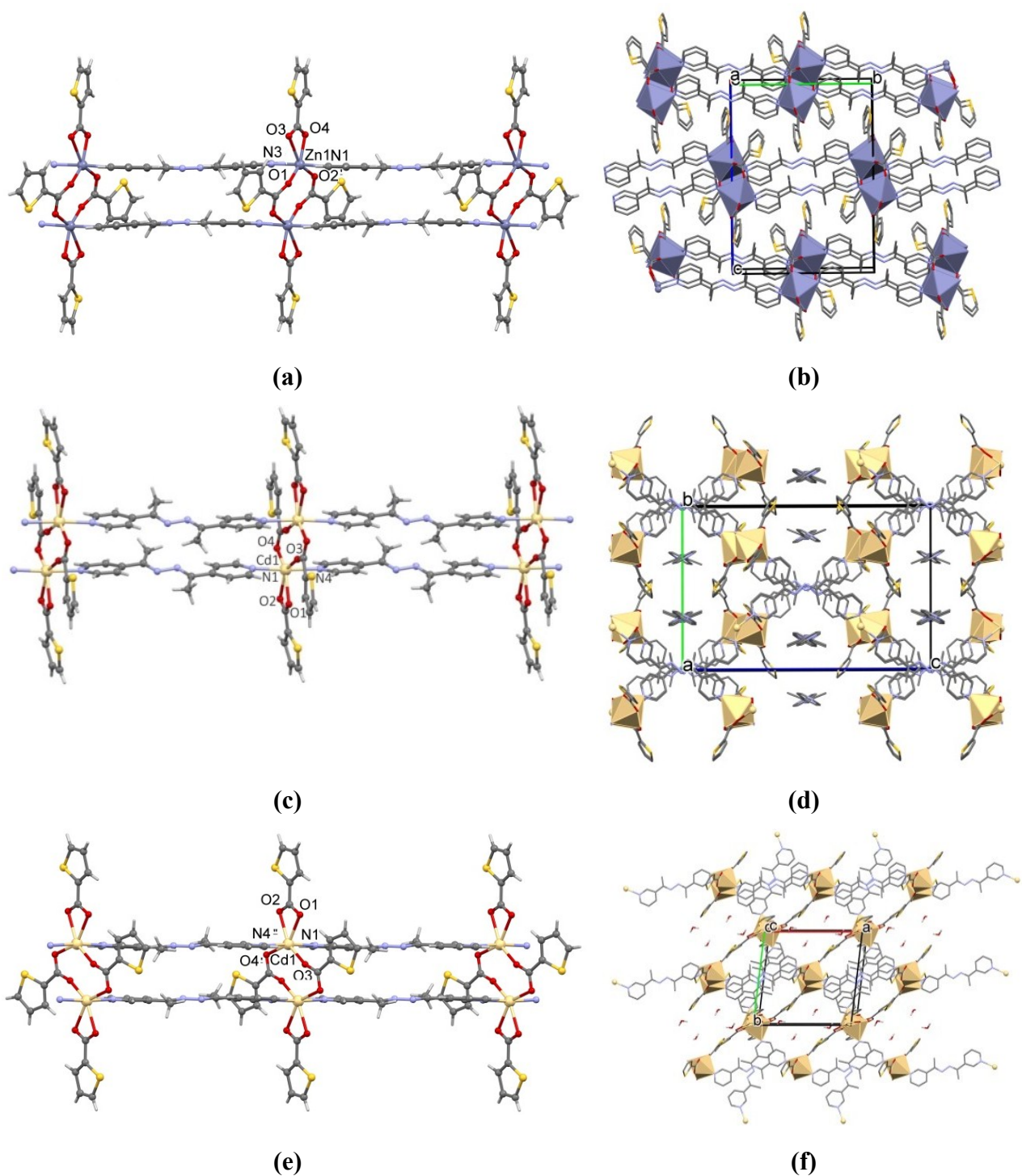


Fig. 4.5. (a) Fragment al lanțului de coordinare din 28; (b) fragment al împachetării cristaline în 28; (c) fragment al lanțului de coordinare din 29; (d) fragment al împachetării cristaline în 29; (e) fragment al unui lanț de coordinare din 30; (f) fragment al împachetării cristaline în 30.

4.1.2. Caracterizarea spectroscopică IR și proprietățile fotoluminescente

Caracterizarea spectroscopică IR. Spectrele IR pentru compușii 24-30 sunt prezentate în Figura A4.1. În funcție de modurile de coordinare a grupei carboxilat, benzile de întindere ν_{as} și ν_s [156] sunt poziționate la valori particulare în spectru. Pentru compușii izostructurali 24 și 25

cu carboxilatul coordinat punte- μ_2 - η^1 : η^1 , benzile $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ și $\nu_s(\text{COO}^-)$ au fost identificate la valorile ~ 1616 și 1388 cm^{-1} . Pentru **29** și **30** (coordinare chelat η^2 și chelat-punte μ_2 - η^2 : η^1) au fost identificate două benzi caracteristice $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 1547 cm^{-1} și $\nu_s(\text{COO}^-) \sim 1386 \text{ cm}^{-1}$. Pentru **28**, modurile chelat η^2 și punte μ_2 - η^1 : η^1 determină apariția a trei benzi specifice, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ la 1587 cm^{-1} și $\nu_s(\text{COO}^-)$ la 1396 și 1380 cm^{-1} . Pentru **26** și **27**, (modul chelat η^2), $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1549$ și $\nu_s(\text{COO}^-) = 1382 \text{ cm}^{-1}$ pentru **26** și $1607, 1360 \text{ cm}^{-1}$ pentru **27** respectiv. Na(2-tpc), conține trei benzi caracteristice intense la valorile $\sim 1520, 1420 \text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrației de întindere a inelului 2-tiofenic substituit, iar banda la $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$, este atribuită întinderii $\nu(\text{CSC}/\text{tiofen})$. Aceste benzi sunt prezente și în spectrele IR ale compușilor. Benzile de deformare $\delta(\text{CH})$ caracteristice inelului aromatic *p*- și *m*-substituit, și inelului 2-tiofenic substituit au fost înregistrate în intervalul $\sim 850\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ și aparțin liganzilor corespunzători. Benzile $\nu(\text{C}=\text{N})$ azometinice, de intensitate diferită, au fost identificate în intervalul $1640\text{-}1605 \text{ cm}^{-1}$. Pentru compușii ce conțin liganzi metilați *4-bpmhz* și *3-bpmhz*, este prezentă o bandă caracteristică intensă $\delta_s(\text{CH}_3)$ în regiunea $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ ce se atribuie vibrației de deformare simetrică a legăturilor metil. Benzile de întindere $\nu(\text{CH})$, de intensitate mică, pentru atomii de carbon C_{sp^3} și C_{sp^2} sunt prezente în intervalul $\sim 3100\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$. Două, trei benzi $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatice, de intensitate medie și joasă, sunt cuprinse în intervalul $\sim 1600\text{-}1470 \text{ cm}^{-1}$ și pot fi suprapuse cu benzile inelului tiofenic.

Proprietățile fotoluminescente. Spectrele FL pentru *PCi 24-30* și liganzii individuali azometinici sunt prezentate în Figura 4.6. Probele relevă o emisie slabă, cu excepția cromoforului *4-bpmhz*. Cele mai semnificative maxime au fost înregistrate în regiunea cu lungimi de undă îndepărtate a spectrului, la 1,7, 2,1, 2,3, 2,6, 2,8 și 3,2 eV pentru toți, cu excepția probelor **27** și **28**, în care se observă redistribuirea intensității FL în regiunea lungimilor de undă scurtă a spectrului. Atunci când comparăm spectrele complexelor izostructurale Zn(II) **24** și **25**, este evident că intensitatea de emisie pentru **24** în baza cromoforului *4-bphz* este mai mare decât cea pentru compusul **25** în baza analogului metilat *4-bpmhz* în întreaga regiunea studiată a spectrului însoțită de diferența de formă a curbilor. Pentru proba **24**, forma curbei de emisie este formată în principal din maxime în regiunea lungimilor de undă lungă a spectrului, 730 nm (1,7 eV), 620 nm (2,0 eV) și 560 nm (2,2 eV). Banda de emisia largă pentru **28** a fost înregistrată în regiunea albastră a spectrului și este formată din maxime la 2,6 eV (475 nm), 2,8 eV (442 nm) și 3,1 eV (400 nm). Atunci când comparăm spectrele FL ale probei Zn(II) **28** și Cd(II) **30** în baza aceluiași ligand *3-bpmhz*, este vizibil că complexul de zinc emite mai puternic. Diminuarea emisiilor pentru **29** și **30** se explică prin natura lor poroasă.

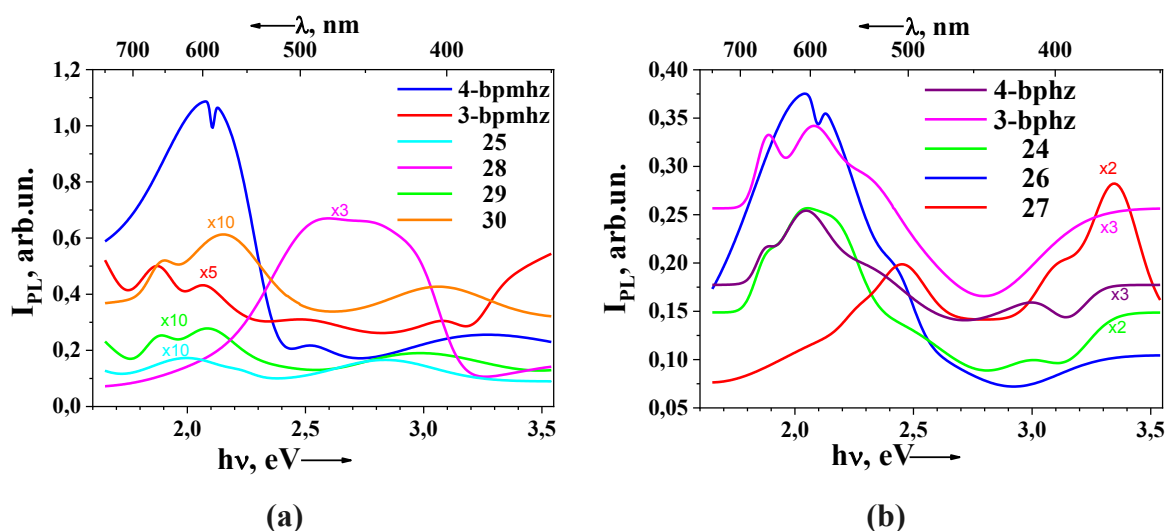


Fig. 4.6. Spectrele FL pentru: (a) compușii 25, 28-30 și liganzii metilați componenți 4-bpmhz, 3-bpmhz; (b) compușii 24, 26 și 27 și liganzii nemetilați 4-bphz, 3-bphz.

4.1.3. Proprietăți de sorbție și capacitatea de schimb cationic ale compusului 29 investigate prin metode spectroscopice

Activarea compusului 29. Structura cristalină a compusului 29 conține canale în care sunt localizate molecule oaspete de ligand 4-bpmhz necoordinat. Eliminarea acestor molecule a condus la obținerea formei activate 29a. Pentru a evacua aceste moleculele, compusul a fost încălzit în vid timp de 6 ore la 195 °C. Eliminarea moleculelor 4-bpmhz din cavități, care s-au sublimat pe pereții balonului în partea superioară (Figura A4.2), a fost înregistrată de spectrul IR. Pierderea de masă după activare este în concordanță cu calculele teoretice, 16,8% (16,44% calc.).

Adsorbția N₂. Izoterma de adsorbție N₂ pentru produsul activat 29a înregistrată la 77 K (Figura 4.7) relevă o izotermă de tipul V și indică o adsorbție neglijabilă pentru N₂, caracteristică pentru sistemele în care interacțiunile adsorbant-adsorbat sunt slabe. Suprafața calculată BET este de 22 m²/g. Distribuția volumului porilor după rază indică prezența mesoporilor, iar volumul total al porilor este, de asemenea, relativ mic, 0,113 cm³/g.

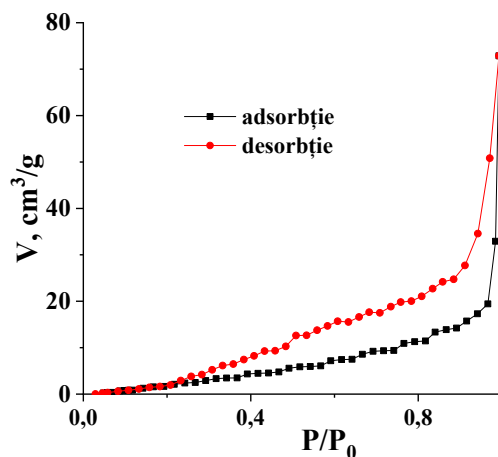


Fig. 4.7. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂ la 77 K pentru 29a.

Proprietățile de sorbție a solvenților. Figura 4.8 (a), (b) prezintă imaginile comparative ale cristalelor sintetizate **29** și formeii activate **29a**, însoțite de spectrele IR corespunzătoare care se afișează cu profiluri similare.

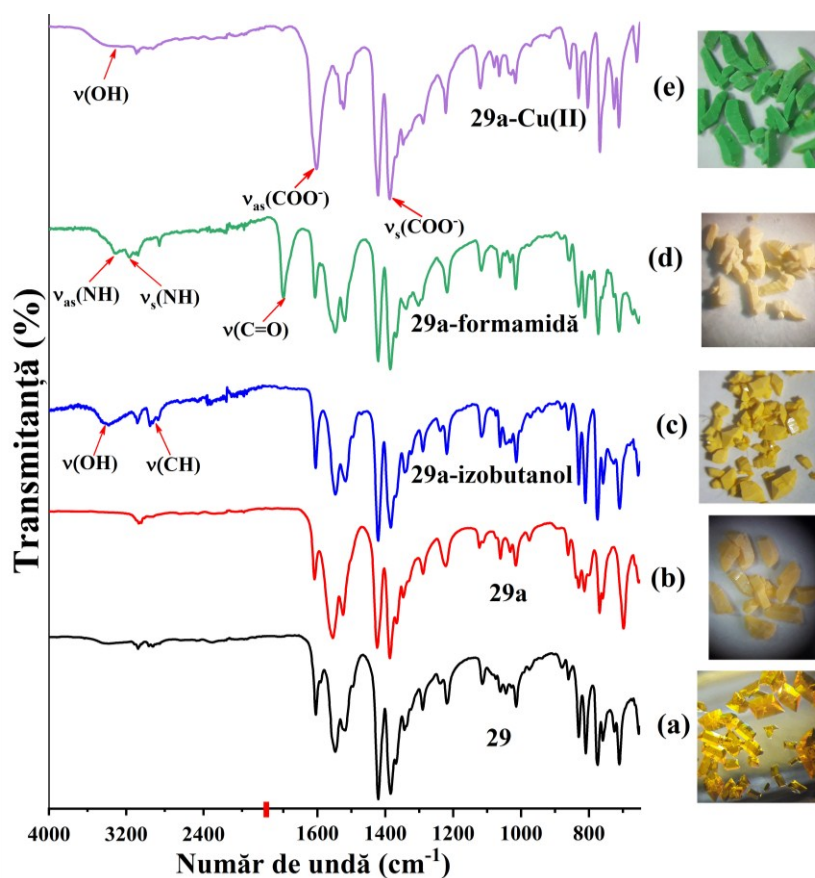


Fig. 4.8. Spectrele IR și imaginile compușilor pentru: (a) **29** sintetizat; (b) produsul activat **29a** în urma eliminării moleculelor oaspete *4-bpmhz*; (c) produsul **29a-izobutanol**, după menținerea cristalelor în solvent izobutanol; (d) produsul **29a-formamidă**, după menținerea cristalelor în solvent formamidă; (e) produsul **29a-Cu(II)**, după menținerea cristalelor în soluție apoasă de Cu(NO₃)₂. (Intervalul 4000-1750 cm⁻¹ este micșorat).

Capacitatea de sorbție a compusului activat **29a** a fost investigată și pentru molecule mici folosind ca oaspeți solvenții formamidă și izobutanol, iar tehnicile spectroscopice FTIR/RMN au elucidat aceste procese. În acest scop, au fost pregătite două probe ce constau în imersarea cristalelor activate **29a** în solvent izobutanol timp de 5 zile, și în solvent formamidă timp de 12 ore. Cristalele au fost apoi uscate la temperatura camerei pe hârtie de filtru. Prezența moleculelor de solvent în cavitățile compusului a fost identificată în spectrele IR și RMN înregistrate. Prezența izobutanolului a fost confirmată de banda v(OH) la 3385 cm⁻¹ și benzile v(CH) la 2952-2871 cm⁻¹ (Figura 4.8, c). În cazul formamidei sunt bine vizibile benzile v(C=O) la 1700 cm⁻¹ și v_{as}(NH), v_s(NH) la 3308 și 3169 cm⁻¹ (Figura 4.8, d). Semnalele pentru noile moleculele oaspete au fost, de asemenea, înregistrate în spectrele RMN ¹³C și ¹H (Figurile A4.3 și A4.4).

Capacitatea de schimb cationic. Sursele raportate au documentat înlocuirile parțiale sau chiar complete ale ionilor metalici din structurile compușilor poroși [261–263]. În special, ionii Cu(II) demonstrează o capacitate înaltă de substituire a cationilor metalici din structurile *RMO*, prin urmare am decis să studiem capacitatea de schimb cationic a formei activate. Pentru aceasta, **29a** a fost introdus în soluția apoasă de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de concentrația 0,2 M timp de două săptămâni. Cristalele și-au schimbat culoarea de la galben-portocaliu la verde, fără a se schimba forma cristalelor în această perioadă (Figura 4.8, (e)). Aceeași procedură întreprinsă pentru compusul **29**, ale cărui canale sunt ocupate cu molecule de ligand *4-bpmhz*, a rezultat cu descompunerea cristalelor într-un timp relativ scurt (5 ore) cu formarea unui sediment verde-portocaliu (Figura 4.9).

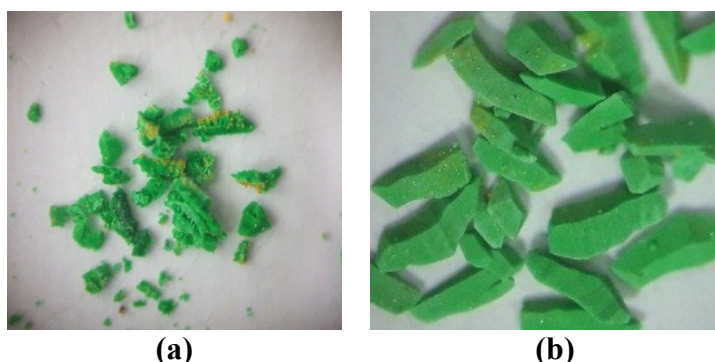


Fig. 4.9. Imaginile comparative ale formelor cristaline după menținere în soluție apoasă de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 M: (a) compusul **29 sintetizat după menținere timp de 5 h; (b) produsul activat **29a** după menținere timp de 2 săptămâni.**

Cantitățile de cadmiu și cupru din produsul modificat post-sinteză **29a-Cu(II)** au fost estimate prin metoda SAA [190]. Pentru măsurare, s-a utilizat 50 mg de **29a-Cu(II)**. Conform liniilor de calibrare s-a determinat că 11,62% constituie cationii de cupru și doar 0,21% cationi de cadmiu, ceea ce rezultă că 98,87% de cationi Cd(II) din produsul **29a** au fost substituiți cu cationi Cu(II) [190]. Spectrul IR (Figura 4.8, (e)) al produsului **29a-Cu(II)** indică că banda $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ a carboxilatului *2-tpc* este deplasată la 1602 cm^{-1} și se suprapune cu banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ a ligandului *4-bpmhz* (pentru **29a** această bandă este la 1554 cm^{-1}) indicând cel mai probabil modificarea modului de coordinare a carboxilatului. De asemenea, banda largă $\nu(\text{OH})$ indică prezența moleculelor de apă în acest produs.

Analiza PXRD. Stabilitatea structurală a compusului **29** în procesele de modificare post-sinteză a fost evaluată utilizând tehnica PXRD. Au fost înregistrate difractogramele PXRD pentru compusul **29**, forma activată **29a**, produsele **29a** ce conțin molecule de solvent incluse și produsul **29a** cationic substituit (Figura 4.10). Compararea acestor difractograme relevă că în toate aceste forme modificate compusul își păstrează cristalinitatea, cu tranziția de fază posibilă pentru **29a** și **29a-Cu(II)** în timp ce produsul **29a-izobutanol** se întoarce la forma cristalină

apropiată de **29**, care cel mai probabil aceasta se datorează compatibilității volumelor moleculare ale moleculelor oaspete de schimb.

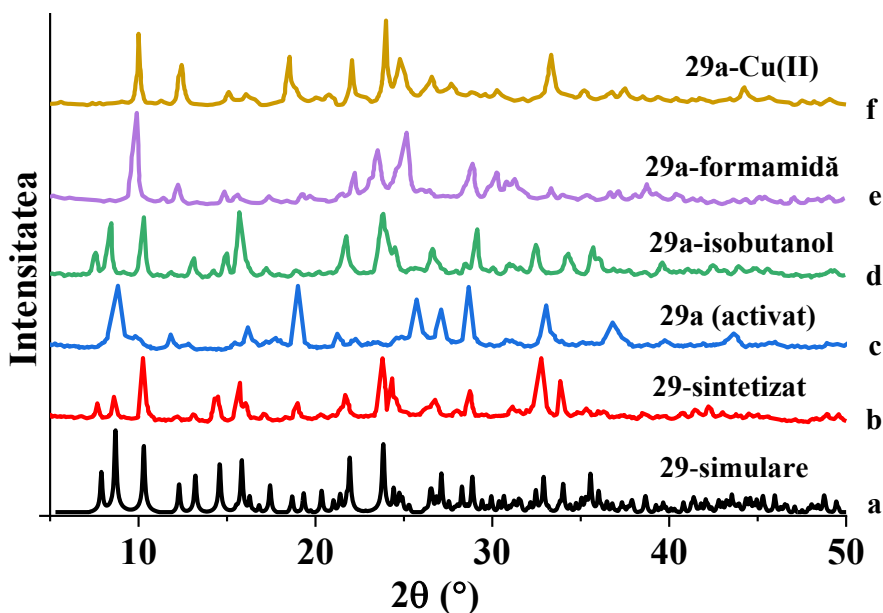


Fig. 4.10. Difractogramele PXRD a compusului **29** și formelor post-sinteză modificate: (a) simulare din datele cristalografice pe monocristal; (b) compusul policristalin sintetizat; (c) **29a** activat după eliminarea moleculelor oaspete; (d) **29a** menținut în izobutanol; (e) **29a** menținut în formamidă; (f) **29a** menținut în soluție apoasă de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Investigația spectroscopică UV-Vis. Transformările post-sinteză pentru **29** au fost, de asemenea, studiate utilizând metoda spectrofotometrică UV-Vis. Au fost înregistrate curbele de absorbție pentru **29**, **29a** și **29a-Cu(II)** (Figura 4.11). Soluțiile pentru analiză au fost pregătite după același procedeu (vezi cap. 2.2). Soluțiile, cu concentrație de $3,3 \times 10^{-5}$ M, au fost preparate cu recalcul, luând în considerare eliminarea moleculelor oaspete de *4-bpmhz* pentru produsul **29a** și înlocuirea cationilor de Cd(II) din produsul **29a-Cu(II)**. Curbele de absorbție măsurate pentru toți acești compuși înregistrează valoarea maximă de absorbție $\lambda_{\text{max}} = 266$ nm, care este specifică ligandului azinic *4-bpmhz*. Pentru compusul **29**, absorbția la această lungime de undă este $A=1,53$. Partea de masă calculată a ligandului *4-bpmhz* în produsul activat **29a**, în conformitate cu formula moleculară este cu 1/3 mai mică decât în compusul sintetizat **29**. Acest lucru este confirmat și de curba **29a** care prezintă o absorbție cu intensitatea $\sim 1/3$ mai joasă, $A=1,08$ (Figura 4.11, a). O valoare apropiată are, de asemenea, curba **29a-Cu(II)**, $A = 1,02$, care indică faptul că produsele **29a** și **29a-Cu(II)** conțin o fracție molară apropiată de ligand *4-bpmhz*. În domeniul vizibil al spectrului, proba verde **29a-Cu(II)** de concentrația 0,05 M are o absorbție maximă la 725 nm (Figura 4.11, b). Figura 4.11, (c) prezintă soluțiile compușilor **29** și **29a-Cu(II)** de aceeași concentrație (0,05 M), unde culoarea verde pal, determinată de cationii Cu(II), este clar evidențiată pentru produsul **29a-Cu(II)**.

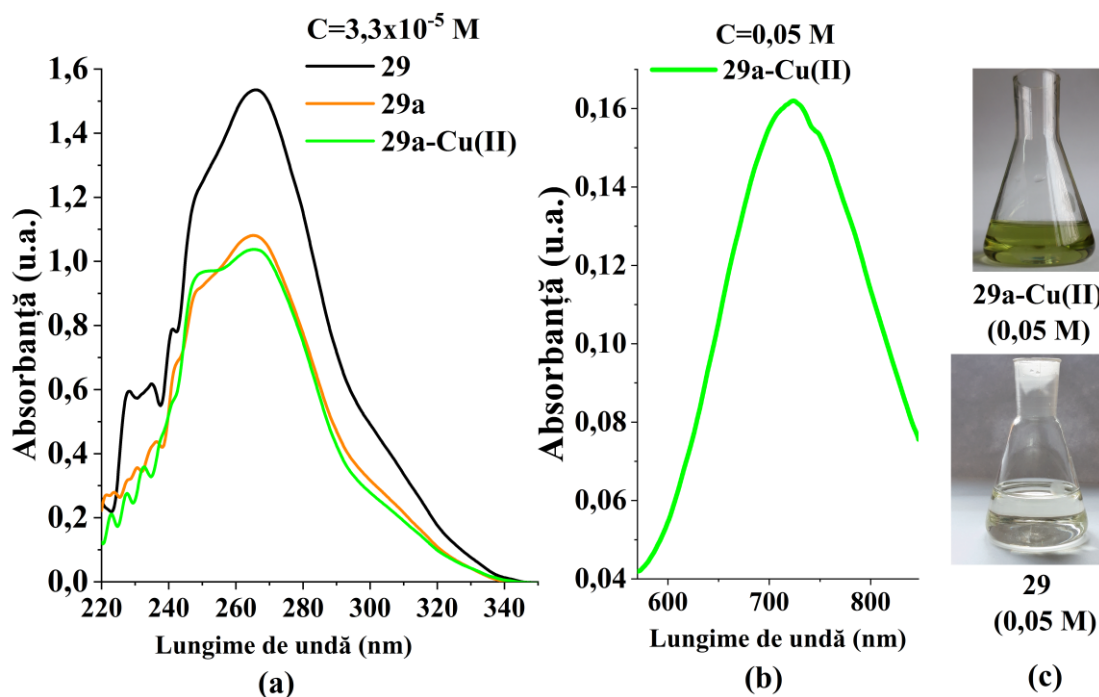


Fig. 4.11. Spectrele electronice de absorbție în domeniul UV-Vis. (a) Curbele soluțiilor pentru compusul 29 și formele modificate 29a și 29a-Cu(II) cu concentrația de $3,3 \times 10^{-5}$ M; (b) curba soluției 29a-Cu(II) cu concentrația de 0,05 M; (c) imaginile comparative ale culorii soluțiilor 29 și 29a-Cu(II) cu concentrația de 0,05 M.

4.2. Polimeri coordinativi ce conțin liganzi mono- și dicarboxilat

În continuare s-a cercetat potențialul diferitor acizi mono- și dicarboxilici în formarea structurilor polimerice pe bază de ligand azinic. Sintezele ce derivă de la precursorii indicați în Figura 4.12 au rezultat cu obținerea a opt *PCi*. Pornind de la cel mai simplu ligand monocarboxilat, acetatul, apoi continuând sintezele cu acidul 2-aminobenzoic au fost obținuți *PCi* **31-33** cu structură 1D. Înlocuind liganzii de monocarboxilat cu dicarboxilat rezultați din acizii sebacic, homoftalic și izoftalic au fost obținuți *PCi* 2D **34-38** [191]. Rolul decisiv al celui de-al doilea grup carboxilic în extinderea structurii este evident din *PC* 1D **33** cu structură de tip lanț dublu împreună cu analogii structurali descriși pe bază de 2-tiofencarboxilat, toți fiind obținuți cu utilizarea acizilor monocarboxilici, și arată ca niște precursori structurali pentru rețelele 2D. Cele cinci rețele izostructurale 2D **34-38** sunt construite în mod similar din structuri cu lanț dublu bazate pe blocuri de construcții metalice $[M_2(CO_2)_4]$ interconectate de liganzii azinici ca piloni dubli. Rețelele 2D găzduiesc molecule de solvent în spațiul intermediar. Împachetarea favorabilă încrucișată a *PC* unidimensional **33** cu includerea moleculelor *dmf* în pori a permis urmărirea proceselor de schimb a solvenților care au avut loc fără degradarea lanțurilor coordinative.

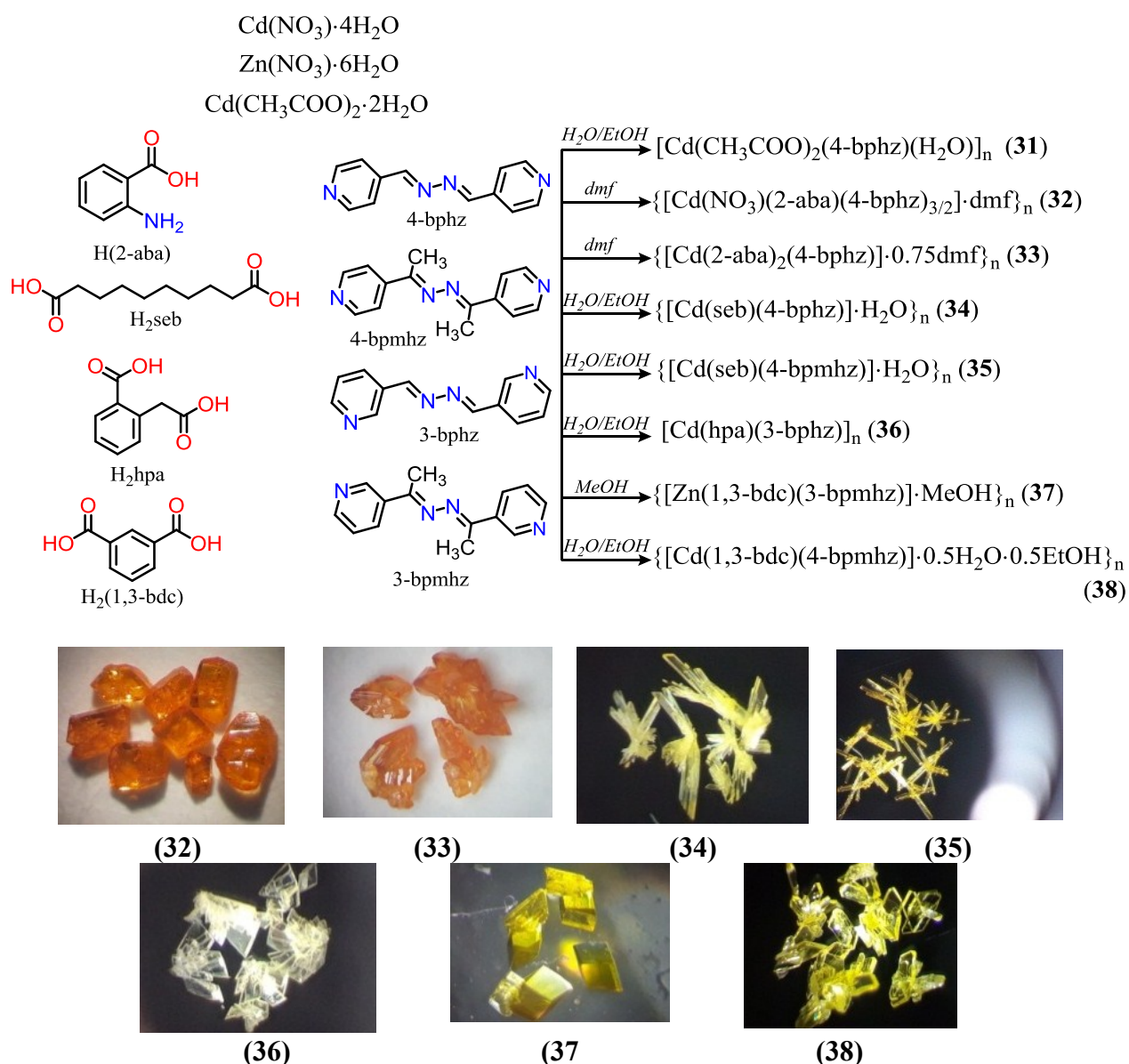


Fig. 4.12. Schema de sinteză a compușilor 31-38 și imaginile cristalelor.

4.2.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 31-38

Polimeri coordinativi 1D

Compușul $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-bphz})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (31) cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial $Pnna$ și reprezintă un PC 1D liniar. Atomul de cadmiu și molecula de apă ocupă poziții pe axa de ordinal doi. Poliedrul de coordinare al atomului de cadmiu este o bipiramidă pentagonală, în care două poziții axiale sunt ocupate de atomii liganzilor *4-bphz*, iar atomii unei molecule de apă și a doi anioni de acetat coordinați într-o manieră bidentat-chelată sunt situați în planul ecuatorial (Figura 4.13, a). În poliedrul de coordinare distanța Cd–N este 2,413(2) Å, distanțele Cd–O sunt în intervalul 2,332(3)–2,439(2) Å. Ligandul *4-bphz* adoptă o formă răsucită cu un unghi diedru între inelele de piridină egal cu 71,64°. Lanțurile coordinative liniare se

extind paralel cu direcția [110] din cristal (Figura 4.13, b), distanța dintre atomii metalici succesivi separați de un ligand punte bidentat *4-bphz* este de 15,94 Å. Asocierea lanțurilor în cristal se realizează prin intermediul legăturilor de hidrogen O–H···O cu participarea moleculelor de apă și a anionilor acetat [189]. Între straturile din cristal apar doar interacțiuni van der Waals. Cel mai apropiat analog al compusului **31** este *PC* $[\text{Zn}_2(4\text{-bphz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2(\text{MeOH})_2]_n$ de tip scară unidimensională, în care biperidina și unul dintre liganzii acetat îndeplinesc funcția de punte bidentată [209].

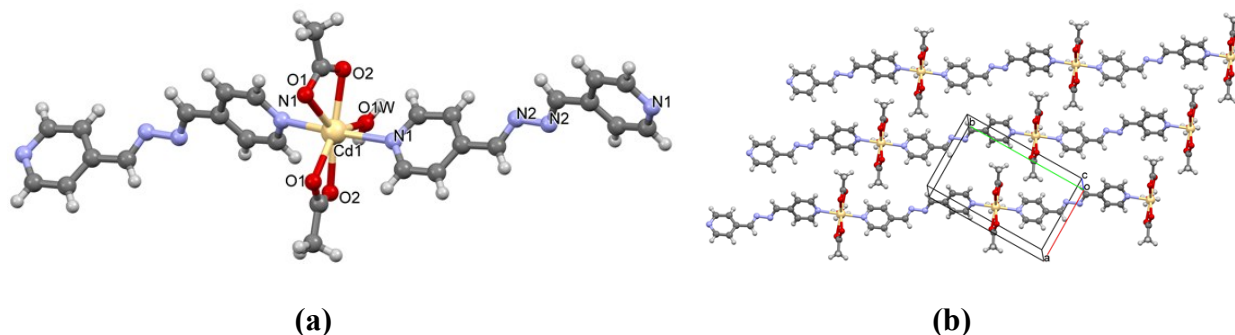


Fig. 4.13. a) Fragment al lanțului coordinativ liniar în 31; b) împachetarea lanțurilor coordinative în cristal.

Doi *PCi* 1D $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)(2\text{-aba})(4\text{-bphz})_{3/2}] \cdot \text{dmf}\}_n$ (**32**), și $\{[\text{Cd}(2\text{-aba})_2(4\text{-bphz})] \cdot 0.75\text{dmf}\}_n$ (**33**), au fost obținuți din aceleași componente inițiale, dar în condiții diferite de sinteză. Compusul **32** cristalizează sub forma unui lanț coordinativ de tip scară cu un singur nod metallic cristalografic independent de Cd(II). Unitatea asimetrică a *CE* cuprinde un cation Cd(II), un anion azotat, un anion *2-aba* și un ligand și jumătate *4-bphz*. Geometria de coordinare bipiramidal-pentagonală N_3O_4 a cationului Cd(II) provine de la un anion nitrat și unul *2-aba* împreună cu un ligand de *4-bphz* în planul ecuatorial și doi liganzi de *4-bphz* situați în poziții *trans*-axiale (Figura 4.14, a). Ambii anioni sunt terminali și coordonează cu metalul în mod chelat. Doi liganzi *4-bphz* adoptă modul de coordinare bidentat-punte, cu toate acestea, doar unul oferă extinderea structurii infinite fiind responsabil pentru lanțul de coordinare, cel de-al doilea funcționează ca o piesă transversală în scara care leagă doi atomi de Cd din lanțurile adiacente. Ambii liganzi *4-bphz* se găsesc în conformație *trans*, asigurând astfel separări Cd···Cd similare de 15,937(1) și 16,131(1) Å de-a lungul scării și transversal (Figura 4.14, b). Lanțurile duble de coordinare care se extind de-a lungul axei cristalografice *c*, se împachetează pe planul *bc* în modul interpenetrat. Împachetarea cristalină este susținută de legăturile de hidrogen intermoleculare slabe. O astfel de împachetare conduce la formarea canalelor de formă ondulantă cu moleculele de *dmf* incluse (Figura 4.14, c). Solventul *dmf* este reținut în canale prin intermediul legăturilor de hidrogen. VAS cuprinde 23% sau 375,7 Å³ din volumul *CE* [191].

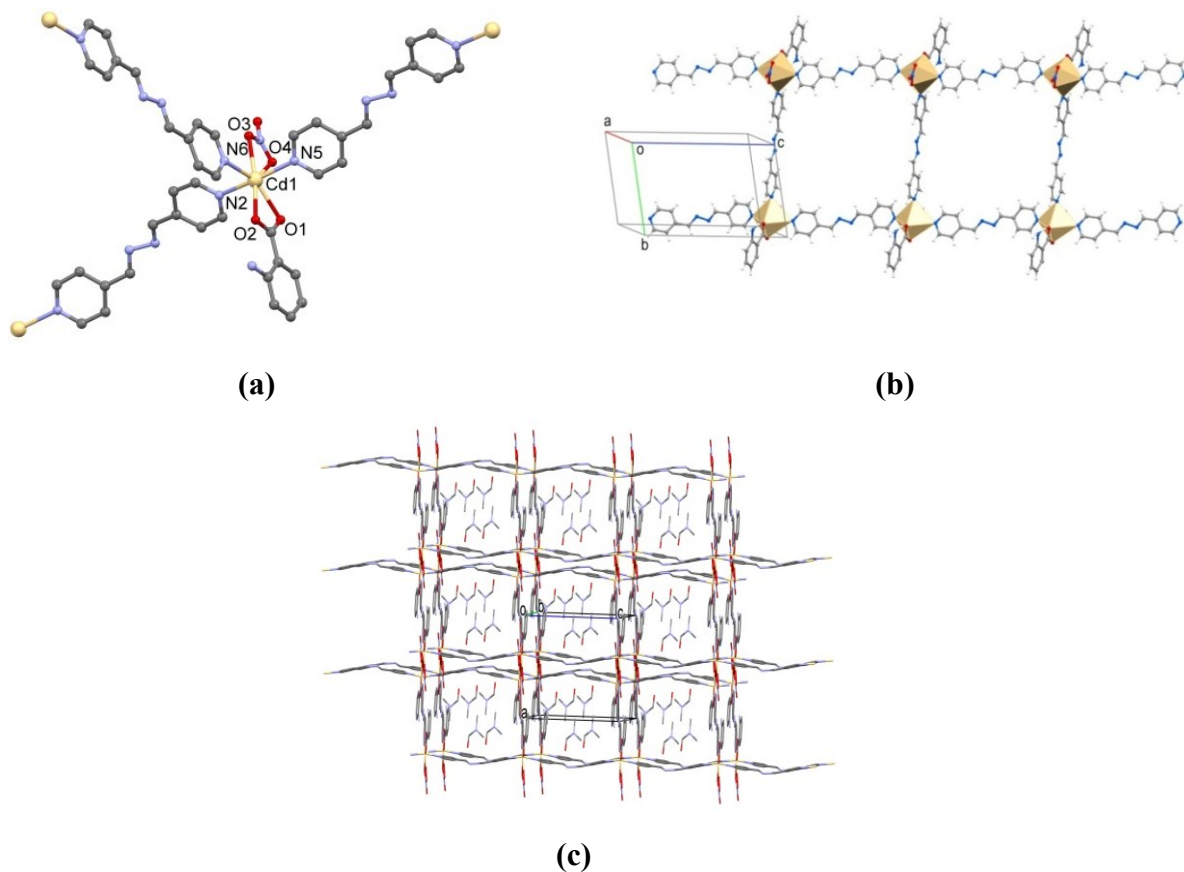


Fig. 4.14. (a) Înconjurarea coordinativă a Cd(II) în 32; (b) fragment al lanțului coordinativ; (c) împachetarea cristalină cu molecule *dmf* incluse.

Poliedrul de coordinare al Cd(II) din **32** este identic cu cel din polimerul coordinativ 1D $[\text{Cd}(4\text{-bphz})_2(2\text{-tpc})_2]_n$ (**26**), în care, totuși, doar unul dintre liganzii azinici funcționează ca un linker bidentat, în timp ce al doilea este terminal și coordinează monodentat.

Compusul $\{[\text{Cd}(2\text{-aba})_2(4\text{-bphz})] \cdot 0.75\text{dmf}\}_n$ (**33**) cristalizează sub forma unui lanț coordinativ de tip scară cu unități binucleare $[\text{Cd}_2(\text{CO}_2)_4]$ ca noduri de construcție metalice. Unitatea asimetrică a *CE* cuprinde doi cationi de Cd(II), patru resturi de *2-aba* și doi liganzi *4-bphz* ca componente a două lanțuri coordinative de tip scară chimic identice, dar cristalografic independente. Fiecare Cd(II) adoptă o geometrie bipiramidal-pentagonală N_2O_5 cu cinci atomi de O de la trei resturi *2-aba* situate ecuatorial și doi atomi de N de la liganzii azinici situați în poziții *trans*-axiale (Figura 4.15, a). Un rest *2-aba* coordinează în mod bidentat-chelat, alte două, legate prin centrul de inversie – în modul bidentat-punte, care asigură distanța $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ în unitățile binucleare centrosimetrice de 3,889 (9) Å și 3,895(9) Å în cele două lanțuri. Distanțele $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ de-a lungul cromoforilor punte *4-bphz* sunt egale cu 15,884(1) Å și 15,858(1) Å în cele două lanțuri. Lanțurile duble se suprapun în cristal în modul de împachetare încrucișat (Figura 4.15, b). Arhitectura lanțurilor coordinative din **33** are o asemănare cu cea a *PCi* 1D obținuți în baza ligandului 2-tiofenecarboxilat descrise în subcapitolul precedent.

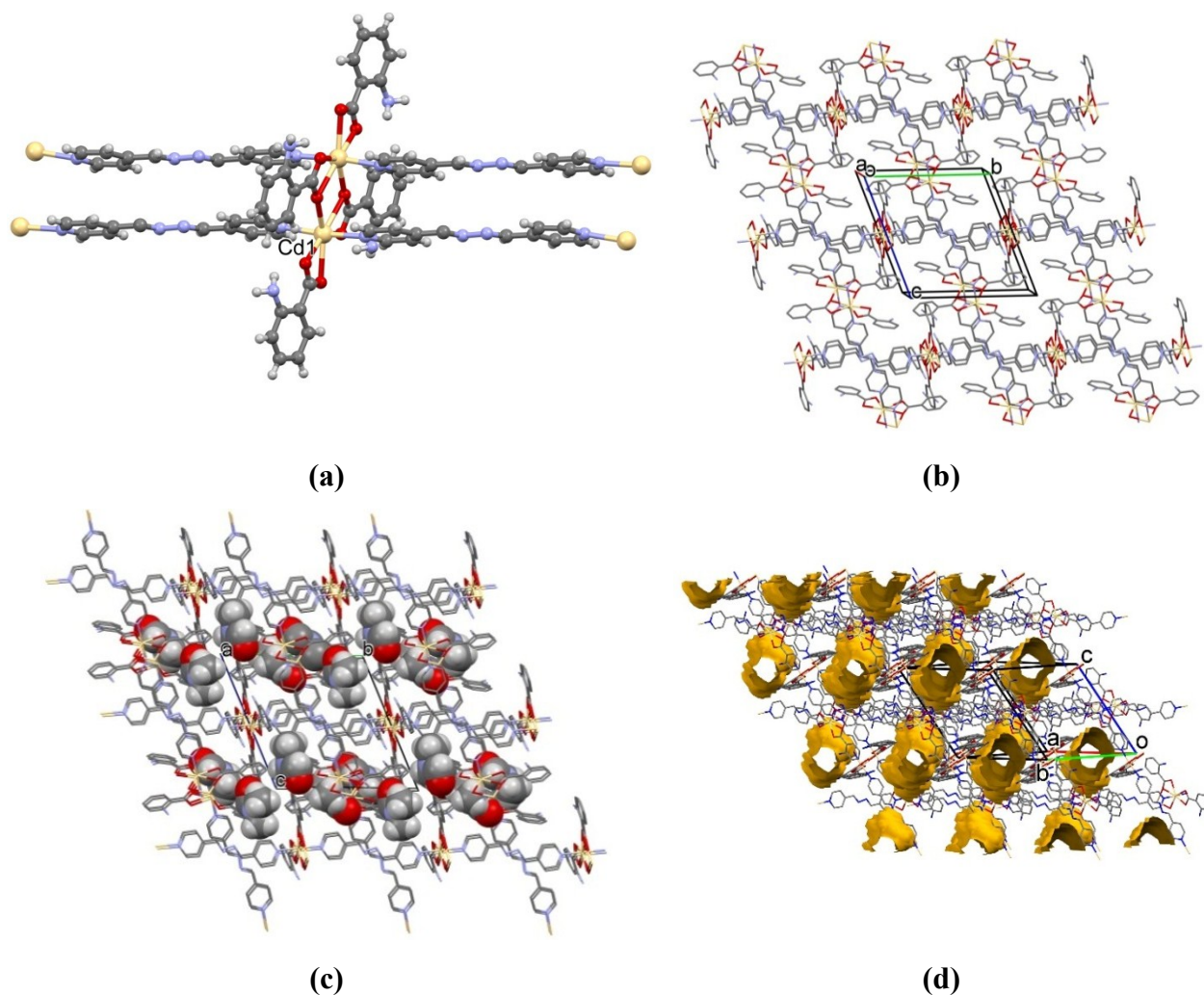


Fig. 4.15. (a) Fragment al lanțului coordinativ din 33; (b) împachetarea lanțurilor; (c) împachetarea cristalină cu indicarea moleculelor de solvatare *dmf* acomodate; (d) cavitățile accesibile solventului în formă de valuri.

În mod identic, asamblarea încrucișată în cristal este guvernată de moleculele *dmf* acomodate în calitate de templat [264]. Împachetarea încrucișată a lanțurilor coordinative are ca rezultat formarea cavităților romboedrice parțial umplute de inelele fenilice ale resturilor *2-aba* orientate în aceste goluri, spațiul suplimentar fiind ocupat de moleculele oaspete *dmf*. Canalele în formă de valuri se extind de-a lungul axei cristalografice *a* și cuprind 18,6% sau 542,6 Å³ din volumul *CE* (Figura 4.15, c, d).

Polimeri coordinativi 2D

Extinderea structurilor cristaline până la *PCi* 2D a fost atinsă prin înlocuirea acidului monocarboxilic 2-aminobenzoic cu acizii dicarboxilici ce includ acidul alifatic sebacic conformațional flexibil, acizii aromatici homoftalic semirigid și acidul izoftalic rigid, în rezultat au fost obținuți cinci compuși {[Cd(seb)(4-bphz)]·H₂O}_n (**34**), {[Cd(seb)(4-bpmhz)]·H₂O}_n (**35**), [Cd(hpa)(3-bphz)]_n (**36**), {[Zn(1,3-bdc)(3-bpmhz)]·MeOH}_n (**37**), și

$\{[\text{Cd}(1,3\text{-bdc})(4\text{-bpmhz})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{EtOH}\}_n$ (**38**) cu rețele coordinative isostructurale 2D și molecule de solvent situate în spațiul dintre straturi. Numai compusul **36** nu conține solvent. Unitățile asimetrice ale *CE* din **34-38** cuprind un cation metalic, un anion dicarboxilat și un ligand azinic. Fragmentele rețelilor de coordinare și împachetările cristaline pentru **34-38** sunt prezentate în Figurile 4.16 și 4.17. În **34** și **35**, care diferă doar prin absența/prezența grupărilor metilice în linkerii azinici, atomul Cd, similar cu **33**, este situat în centrul unei înconjurări bipiramidal pentagonale, are un nucleu de coordinare N_2O_5 , fiind coordinat de trei resturi carboxilat în plan bazal și doi liganzi azinici în poziții axiale (Figura 4.16, a, Tabelul A1). Pentru compușii **36-38**, deși ionii metalici se leagă cu același număr de resturi de carboxilat, numărul legăturilor scurte metal-O este redus, ceea ce a dus la geometrii de coordinare octaedrice distorsionate N_2O_4 (Figurile 4.16, (b); 4.17, (a) și (b); Tabelul A1). Probabil, flexibilitatea conformațională a restului *seb* favorizează o implicare mai eficientă în coordinare a grupei carboxilat în **34** și **35**. Diferitele moduri de coordinare a două grupări carboxilat în **34-38**, chelat și bidentat-punte, au fost confirmate și prin examinarea atentă a vibrațiilor de întindere asimetrice și simetrice în spectrele IR. Straturile de coordinare din **34-38** sunt construite în mod similar, din panglici carboxilate provenite din nodurile binucleare de coordinare ale metalelor $[\text{M}_2(\text{CO}_2)_4]$ și liganzi azinici ca stâlpi dubli care leagă aceste panglici în straturi de coordinare. Distanțele metal...metal din unitățile binucleare variază în intervalul 3,8379(6) Å (**34**) – 4,155(5) Å (**38**) pentru Cd și egale cu 4,1537(5) Å pentru rețeaua bazată pe Zn în **37**. Distanțele metal-metal de-a lungul liganzilor azinici depind de pozițiile atomului de azot piridinic și variază în intervalele 15,761(1)-15,986(1) Å și 14,312(11)-14,579(1) Å pentru liganzii azinici coordinați dreپți sau îndoپți respectiv. Liganzii azinici din **34-37** se găsesc în conformații practic plane și sunt situați în planurile paralele. Cea mai semnificativă abatere de la planaritate relevă ligandul *4-bpmhz* în **38** însoțit de dezordonarea structurii. Sursele raportate au indicat absorbția semnificativă de solvenți și gaze de către sistemele similare [103, 175, 176]. Astfel, specificul împachetării straturilor de coordinare și incluziunea solvenților merită a fi studiată pentru rețelele 2D raportate. Compușii **34-38** au fost obținuți din solvenții protici, fie amestecuri de apă, fie apă-alcool, și au demonstrat absorbții diferite de solvenți. Compușii **34** și **35** cristalizează ambii sub formă de monohidrați. Straturile se aranjează de-a lungul axei cristalografice *b* în **34** și axei *a* în **35** (Figura 4.16, e). În **34**, **35** ambii liganzi sunt situați în planurile straturilor, iar straturile nu se interpătrund. În compusul **36** fără solvenți straturile coordinative (Figura 4.16, f) se întâlnesc prin pereții resturilor de *hpa* care sunt situate paralel cu planul mediu al stratului datorită punții de metilen din fragmentul *hpa*. De asemenea, straturile nu se interpenetrează și nu se mențin împreună decât prin interacțiuni van der Waals.

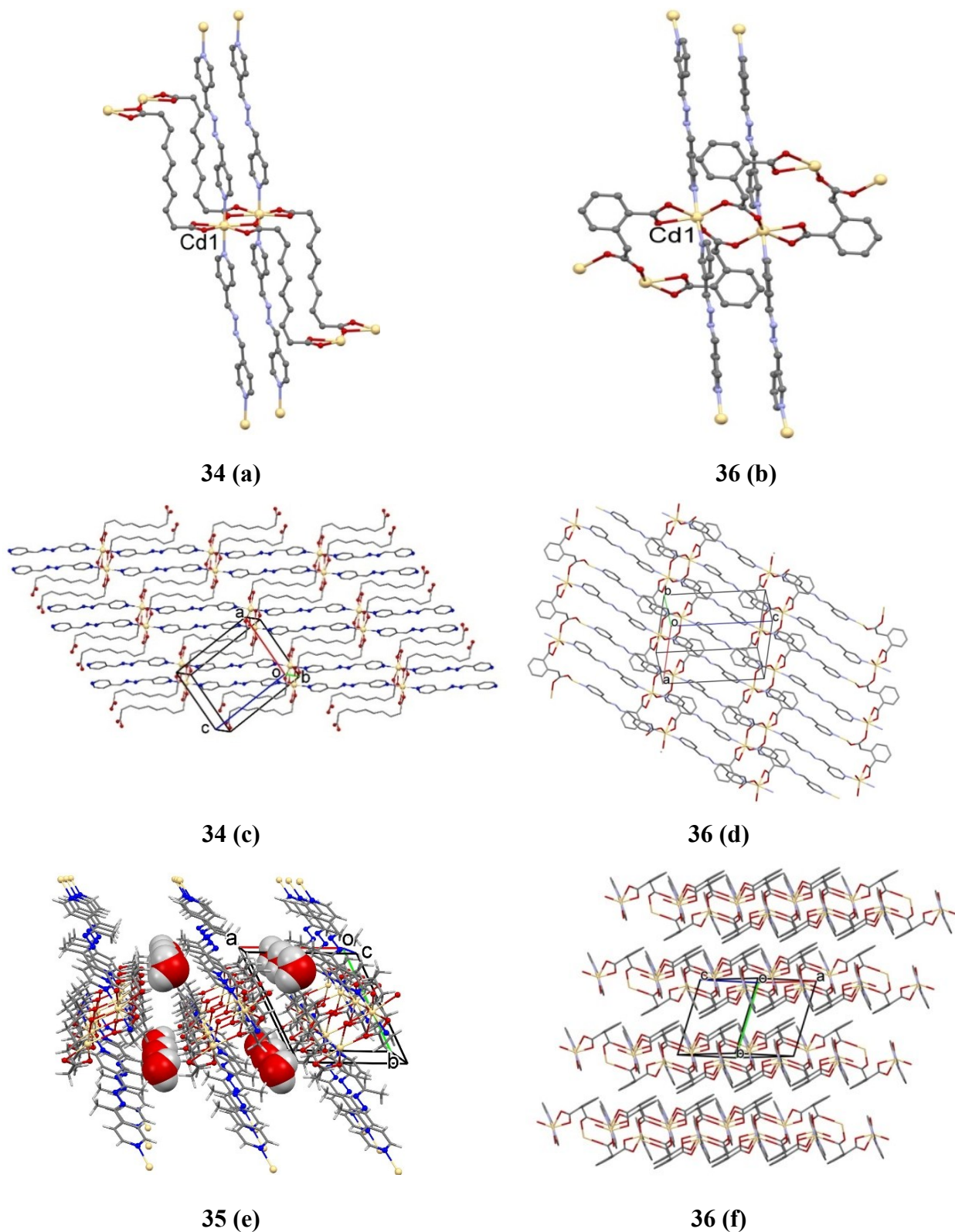
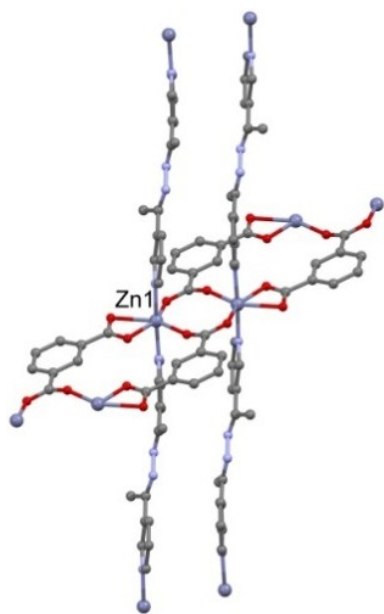
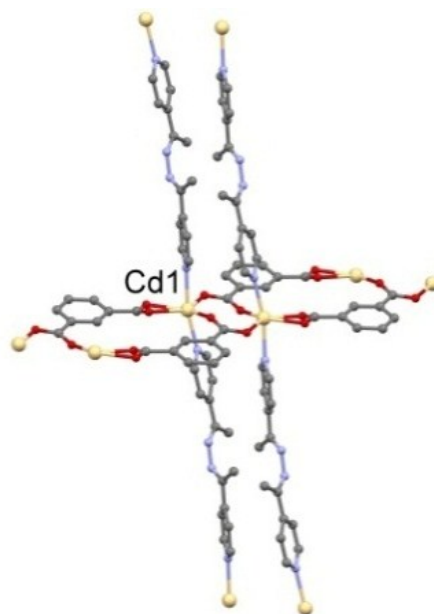


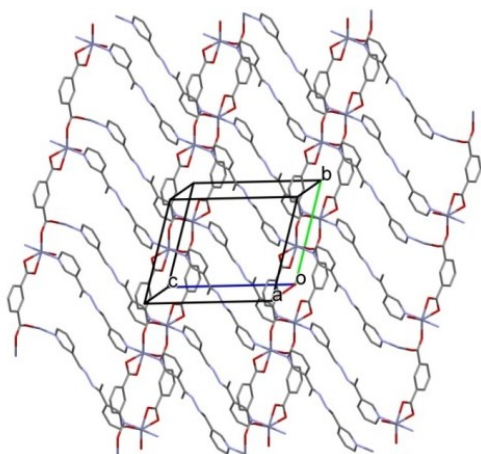
Fig. 4.16. (a), (b) Fragment al rețelei coordinative din 34 și 36; (c), (d) reprezentarea rețelei coordinative în 34 și 36; (e), (f) împachetarea straturilor coordinative în 35 și 36 evidențiind moleculele incluse de apă în 35.



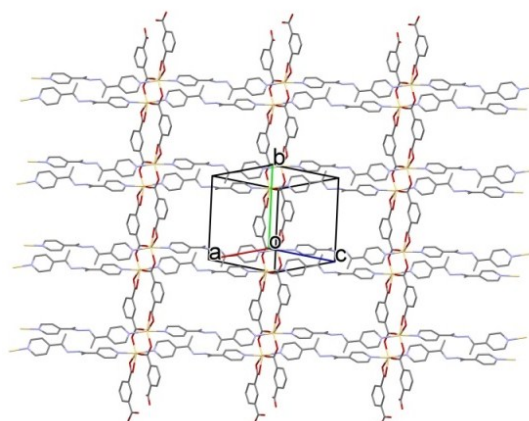
37 (a)



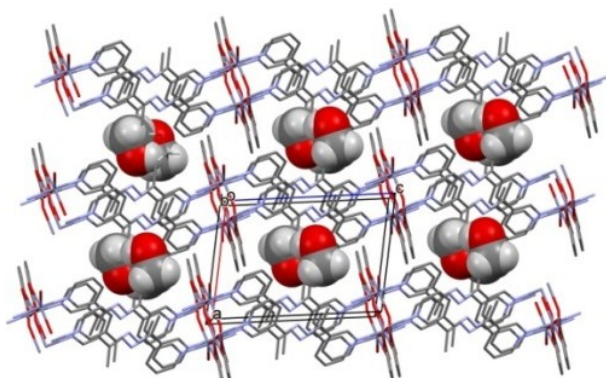
38 (b)



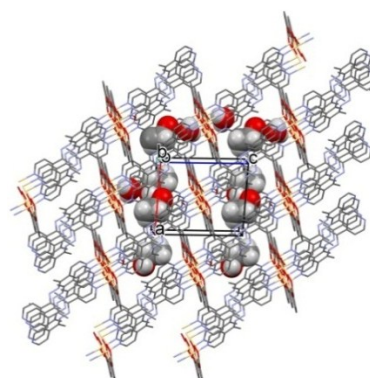
37 (c)



38 (d)



37 (e)



38 (f)

Fig. 4.17. (a), (b) Fragment al rețelei coordinative din 37 și 38; (c), (d) reprezentarea rețelei coordinative în 37 și 38; (e), (f) împachetarea interpenetrată a straturilor evidențiind moleculele incluse MeOH în 37 și EtOH/H₂O în 38.

În **37** și **38** straturile se împachetează în modul interpenetrat datorită aranjamentului perpendicular al *1,3-bdc* pe planurile medii ale straturilor, cu compartimentele dintre pereții dubli paraleli ai resturilor *1,3-bdc* cu molecule de solvent incluse. Înlocuirea ligandului *3-bpmhz* utilizat în **37** cu izomerul său pozițional *4-bpmhz* în **38** este însoțită de creșterea distanței metal...metal într-o singură direcție în rețeaua coordinativă 2D și generează formarea ferestrelor dreptunghiulare în rețeaua de coordinare (Figura 4.17, d). Astfel, coordonarea la metal în formă dreaptă sau îndoită a liganzilor azinici împreună cu liganzii dicarboxilat diferiți după flexibilitate, oferă acces moleculelor de solvent la straturi de coordinare mai mult sau mai puțin dense.

4.2.2. Caracterizarea spectroscopică IR

Spectrele IR pentru compușii **31-38** sunt prezentate în Figura A4.5, și confirmă prezența grupelor carboxilate $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ și $\nu_s(\text{COO}^-)$. Pentru compusul **31** benzile anionului acetat sunt situate la 1555 și 1412 cm^{-1} respectiv. Compușii **32** și **33** se deosebesc după compoziție doar prin prezența grupei azotat în **32**, respectiv spectrele lor prezintă profiluri asemănătoare. Ligandul 2-aminobenzoat adoptă modul de coordinare chelat η^2 în **32** și chelat-punte $\mu_2\text{-}\eta^2$: η^1 în **33**. Pentru ambii, banda $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ este prezentă la 1512 cm^{-1} , iar $\nu_s(\text{COO}^-)$ la 1390 cm^{-1} pentru **32** și 1381 cm^{-1} pentru **33**. Raportul diferit metal-carboxilat din acești doi compuși, 1:1 în **32** și 1:2 în **33** se reflectă în intensitatea benzii ν_s ca fiind mai mică pentru **32**. În același timp pentru anionul NO_3^- din **32** pot fi atribuite benzile $\nu_{as}(\text{NO})$ și $\nu_s(\text{NO})$ la 1417 și 1303 cm^{-1} de intensitate redusă. Moleculele de solvent *dmf* prezintă o bandă intensă $\nu(\text{C=O})$ la 1669 cm^{-1} pentru compusul **33** și mai puțin intensă la 1663 cm^{-1} pentru **32**. Prezența grupelor amino în acești compuși este confirmată de benzile $\nu_{as}(\text{NH})$ la 3445 cm^{-1} în ambii compuși și $\nu_s(\text{NH})$ la 3314 cm^{-1} pentru **32** și 3321 cm^{-1} pentru **33**.

În compușii izostructurali **34** și **35** o grupă din sebacat coordinează chelat η^2 iar alta chelat-punte $\mu_2\text{-}\eta^2$: η^1 și prezintă în spectru două benzi foarte intense $\nu_{as}(\text{COO}) \sim 1541 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_s(\text{COO}) 1416 \text{ cm}^{-1}$ pentru ambii. În **37** și **38** o grupă din isoftalat coordinează chelat η^2 iar alta punte $\mu_2\text{-}\eta^1$: η^1 și prezintă benzile 1549 și 1390 cm^{-1} pentru **37** și 1542, 1382 cm^{-1} pentru **38**. În **36** anionul homoftalat adoptă aceleași moduri de coordinare ca în **37** și **38** cu benzile respective situate la 1551 și 1387 cm^{-1} . Banda caracteristică grupări azometinice $\nu(\text{C=N})$ poate fi identificată în intervalul $\sim 1633\text{--}1608 \text{ cm}^{-1}$. Benzile $\nu(\text{C=C})$ aromatice pot fi identificate în intervalul $\sim 1610\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$ și sunt individuale pentru fiecare compus. Benzile de întindere $\nu(\text{CH})$ pentru atomii de carbon C_{sp3} și C_{sp2} sunt prezente în intervalul $\sim 3110\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$. În **34** și **35** ce conțin fragmentul alifatic C_8H_{16} , benzile $\nu(\text{CH})$ sunt semnificativ mai intense. Benzile de deformare $\delta(\text{CH})$ neplanare caracteristice inelului aromatic *para*-, *meta*- și *orto*-substituit au fost înregistrate în

intervalul $\sim 850\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ și pot fi identificate la valori specifice fiecărui compus, în funcție de liganzii componenți. Pentru **35**, **37** și **38** este prezentă o bandă intensă în regiunea $\sim 1368\text{ cm}^{-1}$ ce se atribuie vibrației de deformare simetrică a grupării metil $\delta_s(\text{CH}_3)$ din liganzii metilați *4-bpmhz* și *3-bpmhz*. Moleculile de solvatare H_2O din compușii **31**, **34**, **35** și **38** afișează în spectru benzi largi $\nu(\text{OH})$ în regiunea $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ și $\delta(\text{H}_2\text{O})$ la 1662 cm^{-1} pentru **35**.

4.2.3. Desolvatarea, proprietățile de adsorbție, capacitatea de schimb ale moleculelor oaspete și proprietățile fotoluminescente

Formele desolvate **32d**, **33d**, **37d** și **38d** au fost obținute prin încălzirea compușilor sintetizați la temperaturi individuale la baia de glicerină și presiune redusă timp de 10 ore. Figura 4.18, 4.19 prezintă imaginile cristalelor sintetizate și desolvate însoțite de spectrele IR, care confirmă eliminarea moleculelor de solvent.

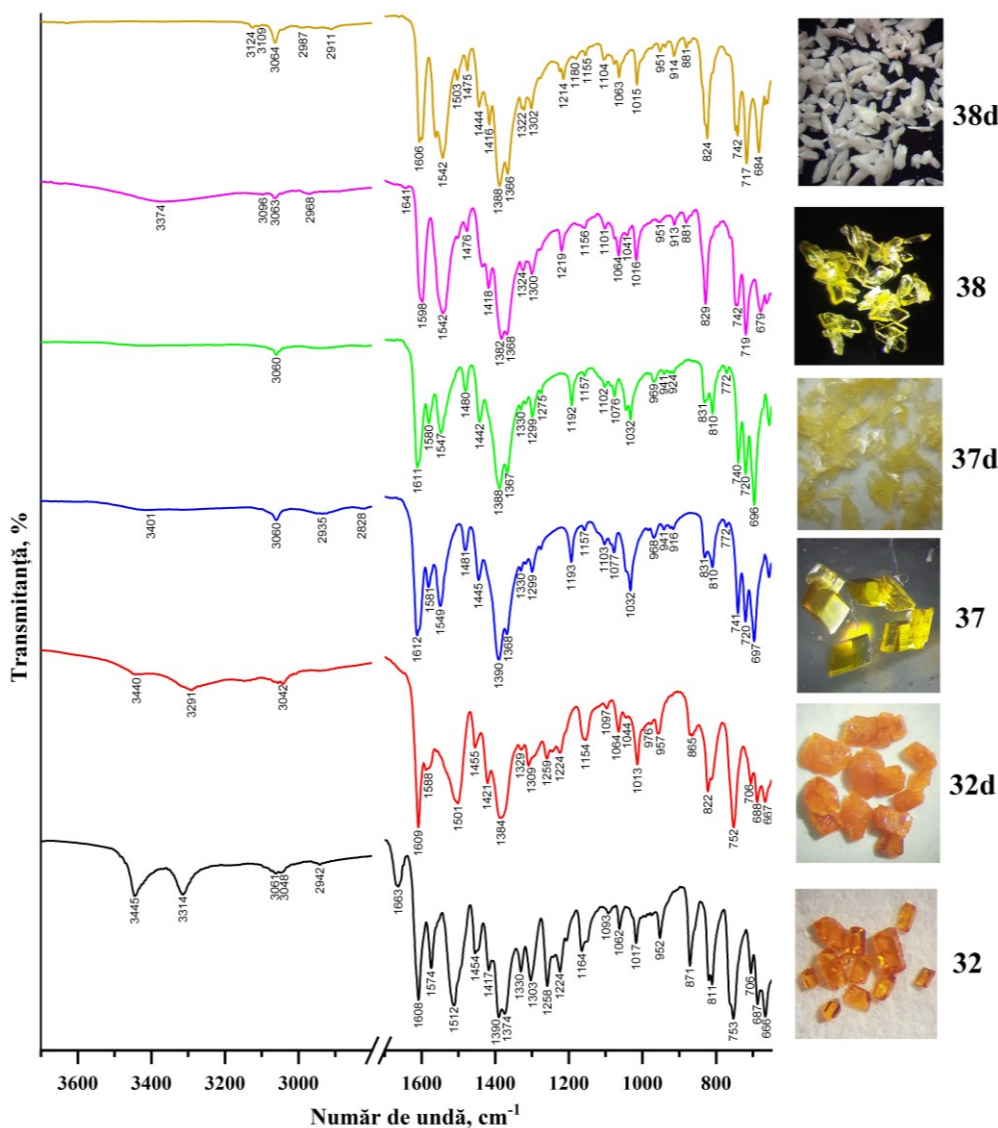


Fig. 4.18. Spectrele IR și imaginile cristalelor pentru compușii sintetizați și formele desolvate **32/32d**, **37/37d** și **38/38d**.

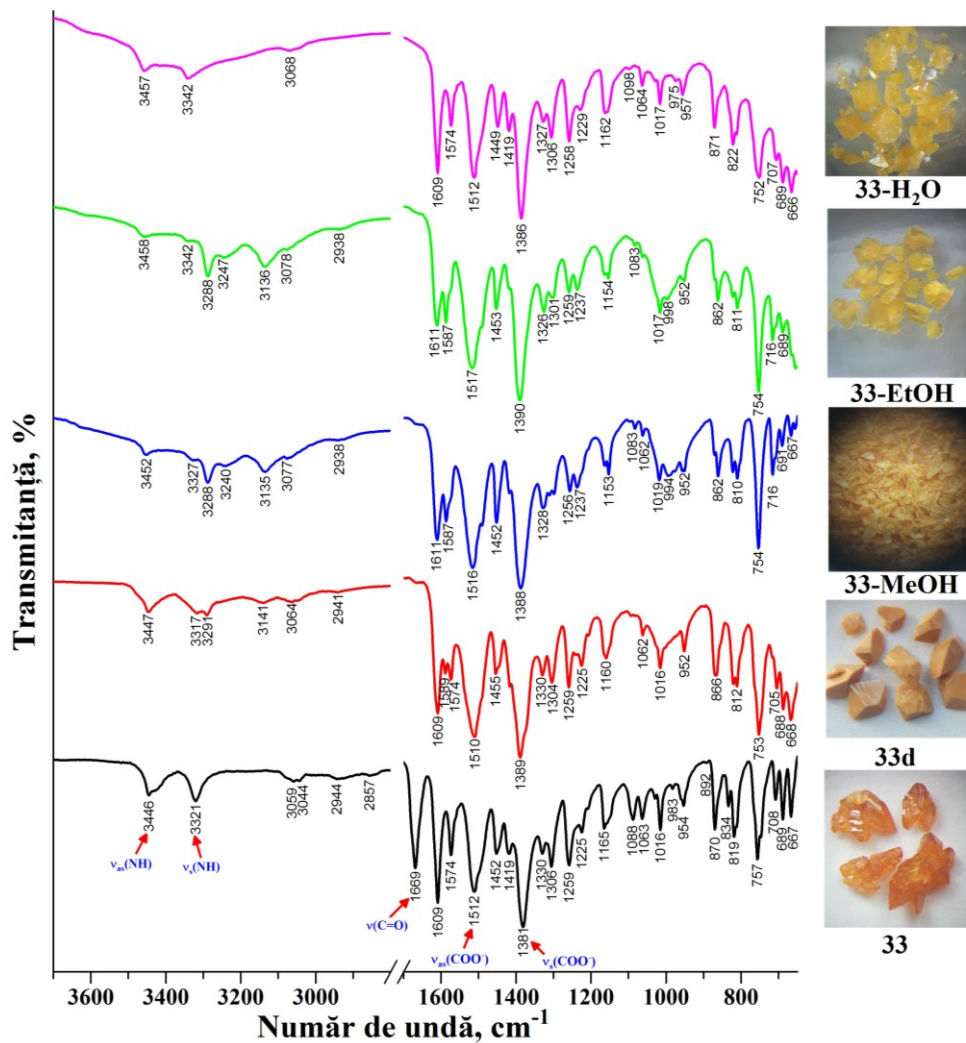


Fig. 4.19. Spectrele IR și imaginile cristalelor pentru compusul 33 și produsele modificate 33d, 33-MeOH, 33-EtOH și 33-H₂O.

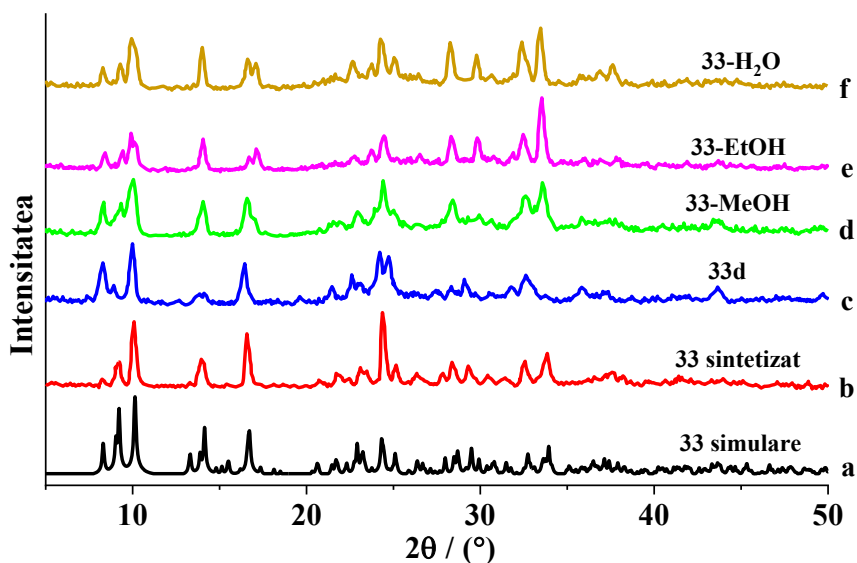


Fig. 4.20. Difractogramele PXRD pentru compusul 33: (a) simulare; (b) sintetizat; (c) desolvatat; (d) după menținere în solvent MeOH; (e) după menținere în solvent EtOH; (f) după menținere în solvent H₂O.

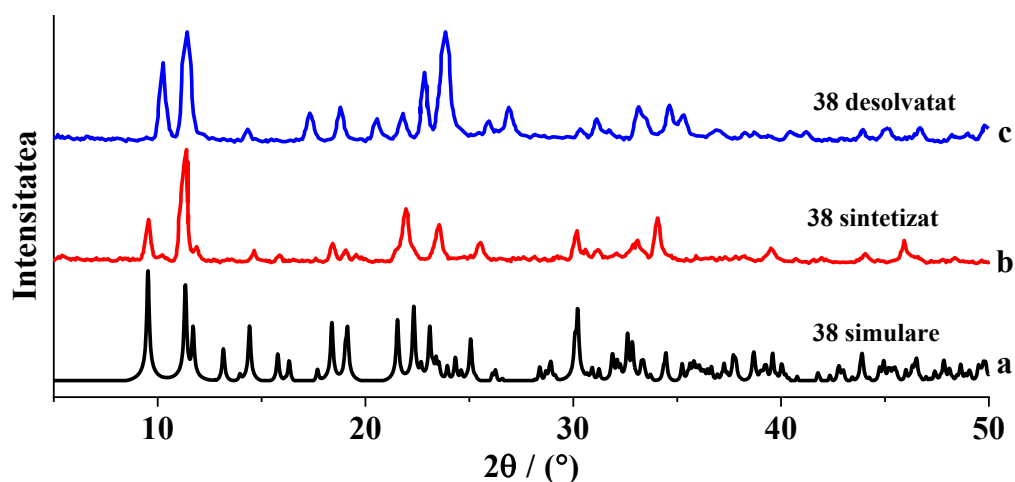


Fig. 4.21. Difractogramele PXRD pentru compusul 38: (a) simulare; (b) sintetizat; (c) desolvat.

Compusul **32** a fost desolvat la 170 °C. Cristalele **32d** și-au păstrat forma, au pierdut transparența, iar culoarea portocalie s-a intensificat. Eliminarea moleculelor *dmf* este demonstrată de dispariția benzii $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la 1663 cm^{-1} (Figura 4.18). Compusul **33** a fost desolvat la 150 °C. Cristalele și-au păstrat forma și cristalinitatea (Figurile 4.19, 4.20). Ca și în **32d** banda pentru *dmf* $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la 1669 cm^{-1} a dispărut în **33d**. Cristalele compusului **37** desolvate la 100 °C se descompun în plăci subțiri, transparente. În cazul compusului **38**, cristalele încălzite la 120 °C au devenit albe, iar pe durata încălzirii se distrug cu păstrarea cristalinității (Figura 4.18, 4.21). Acest lucru este în conformitate cu unele exemple raportate pentru sistemele relative [175].

Împachetarea încrucișată a lanțurilor duble în compusul **33** a dus la formarea de canale în care sunt localizate moleculele oaspete *dmf*. Acest compus are o structură similară cu *PC 1D* $\{[\text{Cd}(4\text{-bpmhz})(2\text{-tpc})_2] \cdot 0.5(4\text{-bpmhz})\}_n$ (**29**), care a demonstrat capacitatea de a substitui moleculele oaspete. Această proprietate a fost investigată și pentru compusul **33**. În acest scop, cristalele compusului **33** au fost imersate în solvenții MeOH, EtOH și H₂O. Modificările post-sinteză au fost examinate prin spectroscopia IR și analiza PXRD (Figura 4.19 și 4.20). După introducerea cristalelor în MeOH, la scurt timp a avut loc deteriorarea lor cu formarea unui produs policristalin oranj, **33-MeOH** (Figura 4.19). După menținerea în soluție timp de 5 min, acest produs a fost izolat, iar spectrul IR înregistrat, a indicat în mod clar că moleculele *dmf* au fost substituite cu molecule MeOH. Banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ a dispărut din spectru, iar moleculele MeOH pot fi identificate de banda largă $\nu(\text{OH})$ din regiunea $\sim 3500\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ și banda $\nu(\text{C}-\text{O})$ la 994 cm^{-1} (Figura 4.19). De asemenea, s-a înregistrat modificarea benzilor grupelor amino și carboxilat, cauzate probabil de formarea legăturilor de hidrogen cu moleculele de solvent incluse. Aceleași observații, de substituție a moleculelor *dmf*, au fost înregistrate în cazul

produselor **33-EtOH** și **33-H₂O**, doar că schimbul de solvenți are loc mai lent și cristalele sunt mai stabile. După o oră de menținere a cristalelor în soluție, s-a înregistrat spectrele IR și pentru aceste produse. Compararea difractogramelor PXRD indică că compusul își păstrează cristalinitatea după aceste modificări (Figura 4.20). Figura A4.6 ilustrează schimbul de solvenți în compusul **33**. Aceleași experimente au fost realizate și cu cristalele compusului **32**. Surprinzător, acestea s-au dovedit a fi destul de stabile în acești solvenți, chiar după 10 zile de menținere în soluție, cristalele își păstrează forma și transparența, iar spectrele IR înregistrate nu atestă schimbul moleculelor *dmf*.

Pentru formele activate **33d** și **38d**, au fost înregistrate izotermele de adsorbție N₂ la 77 K. Acestea prezintă o formă de tip V și indică adsorbția neglijabilă a gazului (Figura A4.7) cel mai probabil datorită efectelor cinetice și de temperatură și interacțiunilor slabe a N₂ cu pereții rețelei [27].

Proprietățile fotoluminescente. Au fost înregistrate spectrele FL pentru compușii sintetizați **31-38**, formele desolvatate **32d**, **33d**, **37d**, **38d** și formele post-modificate ale compusului **33**. Diferiți *PCi* au prezentat spectre de emisie unice. Formele curbelor de emisie pentru toate probele indică superpoziții ale mai multor procese de emisie (Figura 4.22) cu maxime înregistrate la 1,9 (650 nm), 2,08 (595 nm), 2,2 (563 nm), 2,45 (515 nm), 2,8 (442 nm) și 3,15 eV (390 nm), ale căror intensități variază de la o probă la alta. Cea mai mare intensificare a emisie a fost observată în cazul compusului **31**, cu vârful dominant la 2,43 eV (510 nm). Intensitatea dominantă a maximului la 2,43 eV (510 nm) scade în ordinea **31** → **37** → **34** → **33** → **38** → **36**.

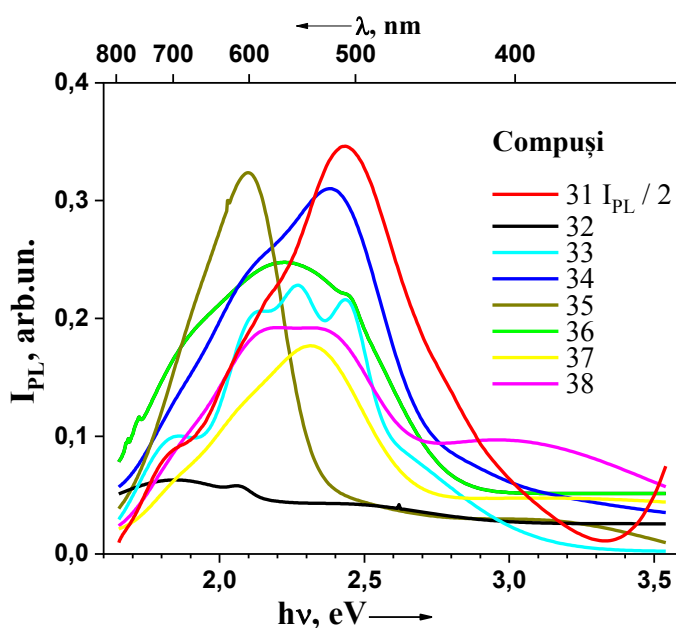


Fig. 4.22. Spectrele FL pentru compușii 31-38.

Când trecem de la compuși sintetizați la formele lor desolvatate, observăm reținerea formelor spectrelor FL pentru **32/32d**, **33/33d** și **37/37d** și redistribuirea vârfurilor de emisie pentru **38/38d**, însoțită de creșterea semnificativă în intensitate a emisiilor pentru formele desolvatate (Figura 4.23), care permit sugerarea acestor sisteme ca senzori pentru molecule mici. Deoarece intensitatea principală a emisiilor pentru toate eșantioanele este concentrată în intervalul 500-600 nm, acestea pot fi considerate ca materiale utile pentru obținerea unor surse de iluminat galbene și galbene-verzi prietenoase din punct de vedere fiziologic.

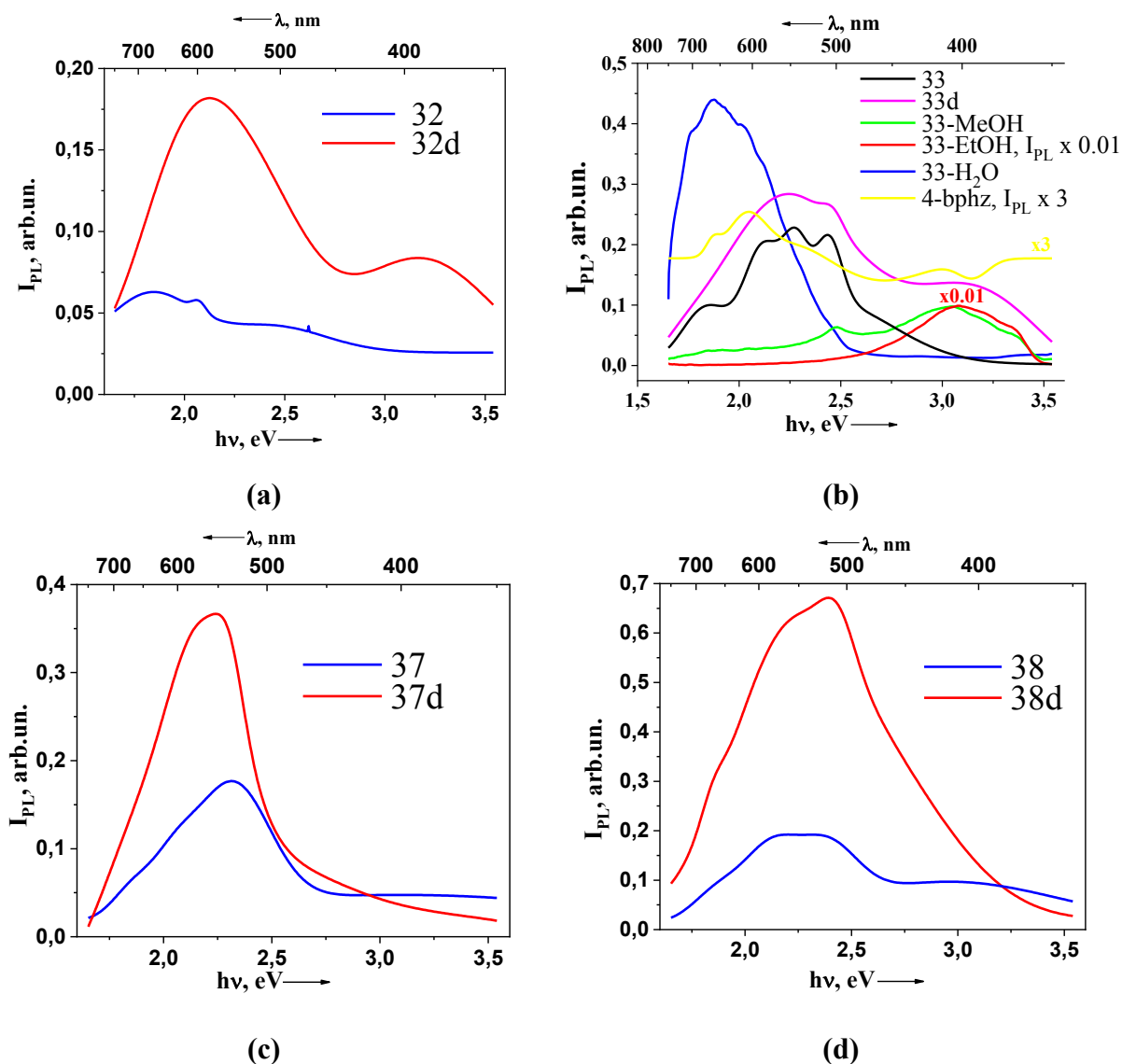


Fig. 4.23. Spectrele comparabile FL pentru compușii sintetizați și formele modificate: (a) 32/32d; (b) 33/33d/33-MeOH/33-EtOH/33-H₂O; (c) 37/37d; (d) 38/38d.

Un interes mai sporit pentru studiul FL a prezentat compusul **33**, deoarece acesta a demonstrat capacitatea de a realiza schimbul de molecule oaspete din cavitățile structurii. În acest sens au fost înregistrate și spectrele FL pentru formele post-modificate ale compusului **33**

(Figura 4.23, b). Surprinzător, spectrele de emisie prezintă deosebiri distinctive, care relevă sensibilitatea acestui compus la substituirea moleculelor oaspete din cavitățile acestuia. Toate curbele prezintă maxime de intensitate mai înalte decât ale ligandului azinic *4-bphz* care pot fi atribuite tranziției π - π^* . După forma curbelor se poate observa că compusul **33** și forma desolvată **33d** prezintă profiluri similare, cu maxime situate preponderent în regiunea galben-verde a spectrului înregistrate la valorile 1,85 (670 nm), 2,13 (582 nm), 2,26 (548 nm), 2,43 (510 nm) eV pentru compusul sintetizat și 2,26 (548 nm), 2,43 (510 nm) și 3,08 eV (402 nm) pentru forma desolvată. De asemenea, profiluri similare a curbelor se atestă și în cazul formelor cu solvenți substituiți **33-MeOH** și **33-EtOH**, dar cu maxime deplasate în regiunea violetă a spectrului, la valoarea aproximativă 3,08 eV (402 nm) pentru ambele. Este de remarcat că produsul **33-EtOH** prezintă o intensitate FL semnificativ mai înaltă decât celelate probe, ceea ce indică că compusul manifestă selectivitate pentru moleculele de etanol. În cazul produsului **33-H₂O** s-a înregistrat o deplasare a benzii de emisie în direcția opusă a spectrului vizibil, spre regiunea roșie. Valoarea maximă de emisie se găsește la 1,87 eV (663 nm) și este de două ori mai intensă decât pentru compusul **33** care conține molecule de *dmf*. Aceste măsurători relevă că compusul prezentat manifestă proprietăți luminescente și poate fi utilizat în domeniul senzorilor pentru detectarea moleculelor oaspete de dimensiuni mici prin mecanismul de substituție a moleculelor de dimetilformamidă din cavitățile compusului.

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

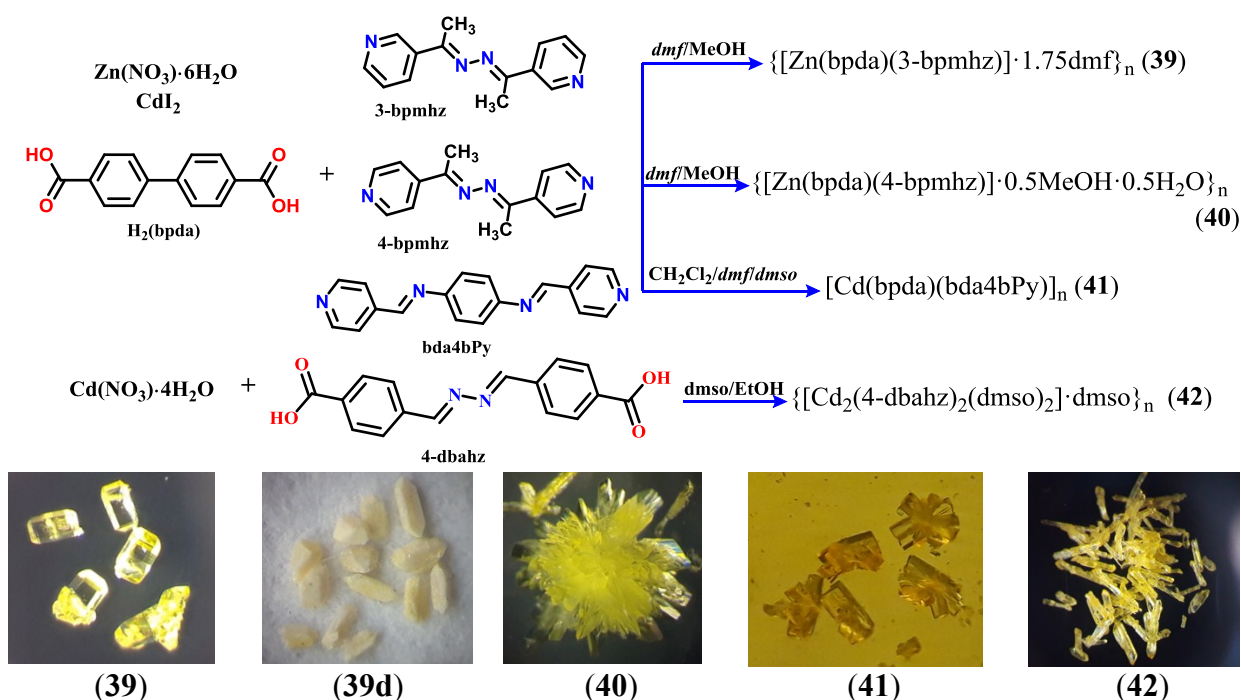


Fig. 4.24. Schema de sinteză și imaginile cristalelor pentru compușii 39-42 și a compusului desolvat 39d.

Selectarea liganzilor dicarboxilici distanțieri oferă posibilitatea obținerii structurilor cu cavități largi. În continuare, utilizarea acidului bifenil 4,4'-dicarboxilic în comun cu liganzii azinici metilați *3-bpmhz*, *4-bpmhz* și azometinic *bda4bPy* au condus la obținerea a trei *PCi* 3D conform schemei din Figura 4.24. Cu ligandul azinic dicarboxilic sintetizat *4-dbahz* a fost obținut un *PC* 3D al Cd(II).

4.3.1. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 39-42

PC 3D $\{[\text{Zn}(\text{bpda})(3\text{-bpmhz})]\cdot 1.75\text{dmf}\}_n$ (**39**) cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ centrosimetric. Unitatea asimetrică a *CE* include un atom Zn(1), un rest bpda^{2-} , două jumătăți de ligand *3-bpmhz* și două molecule *dmf* dezordonate. Cationul Zn(II) adoptă o geometrie de coordinare tetraedrică N_2O_2 (Figura 4.25, a).

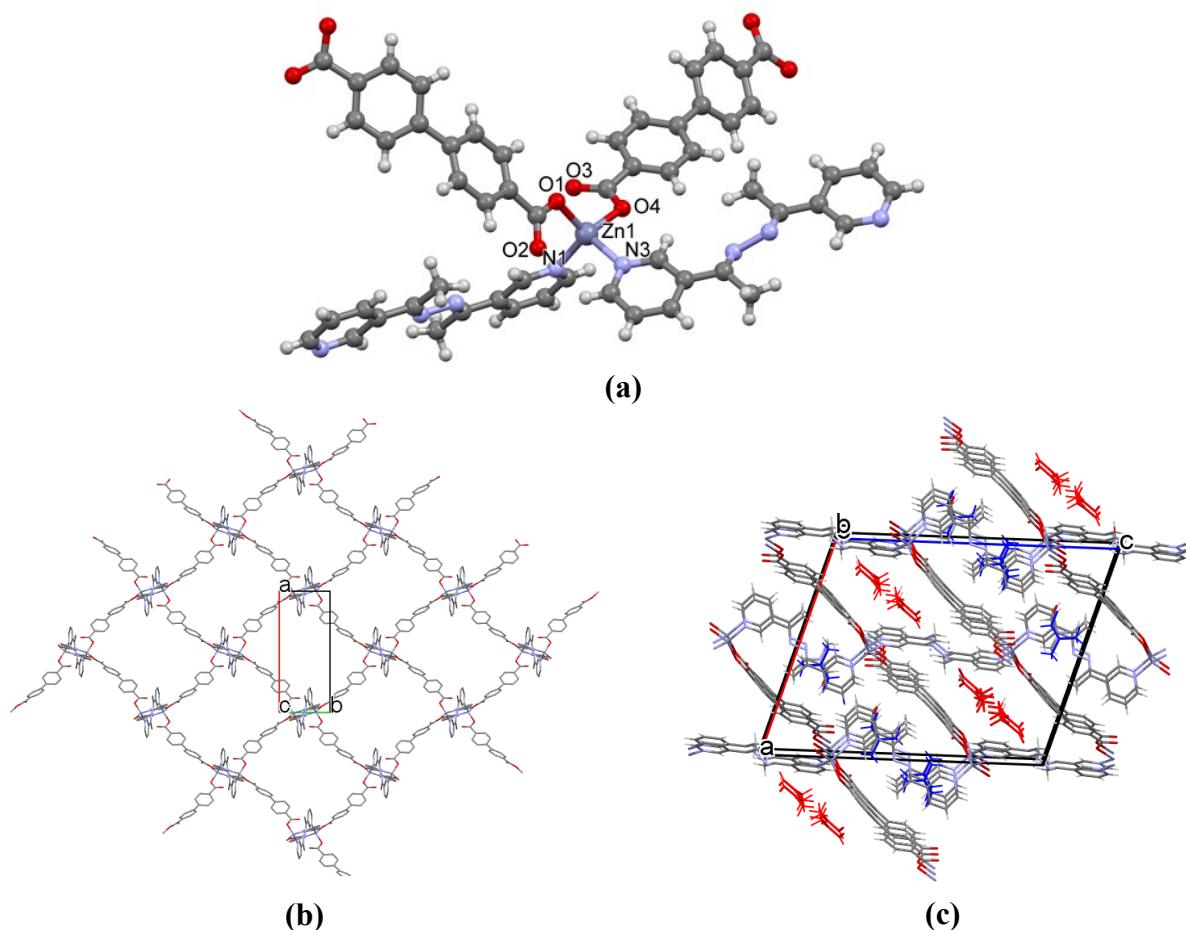


Fig. 4.25. (a) Cationul metallic Zn(II) și înconjurarea coordinativă din compusul 39; (b) fragment al rețelei 3D; (c) împachetarea rețelelor evidențiind moleculele *dmf* incluse.

Liganzii *bpda* și *3-bpmhz* coordonează la metal în modurile bis-monodentat-punte. Doi liganzi centrosimetrici *3-bpmhz* sunt planari, în timp ce restul de *bpda*, situat în poziție generală, are o formă răsucită cu unghiul diedru dintre inelele aromatice de $38,51^\circ$. Distanțele $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ între liganzii *3-bpmhz* sunt egale cu $12,1798(9)$ și $12,1962(9)$ Å (Figura 4.25, b), iar între resturile

bpda sunt 15,056(1) Å. Rețeaua de tip diamant are o topologie rutilă cu golurile care constituie 26,1% (842,74 Å³) din volumul *CE* și fiind ocupate de molecule de solvent *dmf* (Figura 4.25, c).

PC 3D {[Zn(*bpda*)(4-*bpmhz*)]·0.5MeOH·0.5H₂O}_n (**40**) cristalizează în grupul spațial triclinic *P-1* (Tabelul A1). Unitatea asimetrică a *CE* cuprinde un cation Zn(II), două jumătăți de resturi *bpda*, un ligand 4-*bpmhz* și molecule de solvent în sfera externă (MeOH și H₂O) care alternează în canale. Blocul de construcție metalic este reprezentat de unitatea binucleară metal-carboxilată [Zn₂(CO₂)₄] furnizată de patru liganzi *bpda* centrosimetrici. Cationul Zn(II) are o geometrie de coordonare octaedrică N₂O₄ distorsionată furnizată în planul ecuatorial de trei resturi de *bpda*, unul coordonat în modul monodentat și altele două – bidentat-punte (Figura 4.26, a). În grila dreptunghiulară 2D Zn-carboxilat distanțele Zn···Zn separați de *bpda* sunt de 14,430 și 15,180 Å (Figura 4.26, b). Ligandul 4-*bpmhz* este într-o conformație semnificativ răsucită cu unghiul interplanar dintre inelele fenilice de 70,48 °. Liganzii 4-*bpmhz* se poziționează perpendicular pe stratul de metal-carboxilat asigurând o rețea coordinativă dreptunghiulară cu ferestrele de 15,180 × 15,474 Å. Astfel de canale dreptunghiulare mari oferă posibilități de interpenetrare care au dus la VAS nesemnificativ de 113,83 Å³ (8%) (Figura 4.26, c).

PC 3D [Cd(*bpda*)(*bda4bPy*)]_n (**41**) cristalizează în grupul spațial monoclinic *P2/c* (Tabelul A1) și unitatea asimetrică a *CE* cuprinde un atom de metal Cd(1), două jumătăți de resturi *bpda* și un ligand *bda4bPy* (Figura 4.26, d). În rețeaua de coordonare 3D, unitatea de construcție metalică este un cluster binuclear centrosimetric al Cd(II) [Cd₂(CO₂)₄], în care fiecare atom de Cd(1) adoptă geometria bipiramidal-pentagonală N₂O₅ (Tabelul A1) provenită de la trei resturi *bpda* în planul ecuatorial și doi liganzi *bda4bPy* în poziții axiale. O grupă carboxilat coordonează într-un mod chelat, alte două - în modul chelat-punte. În nucleul binuclear distanța Cd···Cd este de 3,857 (1) Å. Resturile *bpda* sunt în conformații răsucite cu unghiurile interplanare dintre inelele fenilice de 6,55 și 23,82 ° în fiecare dintre ele. Acești liganzi asigură rețeaua de coordonare 2D metal-carboxilat (Figura 4.26, e) cu celulele rombice având dimensiunile liniare de 11,815(3) × 27,492(5) Å calculate prin distanțele Cd···Cd. Pilonii dubli de *bda4bPy* se poziționează perpendicular pe acest plan și asigură formarea structurii 3D, distanțele Cd···Cd de-a lungul axei *b* cristalografice fiind de 20,063(2) Å. Golurile reprezintă 39,7% sau 1723,6 Å³ din volumul *CE* și interpenetrarea rețelelor a dus la alternarea rândurilor de canale largi și înguste (Figura 4.26, f). Densitatea electronică nesemnificativă rămasă nu a permis modelarea solventului în goluri (Tabelul A1).

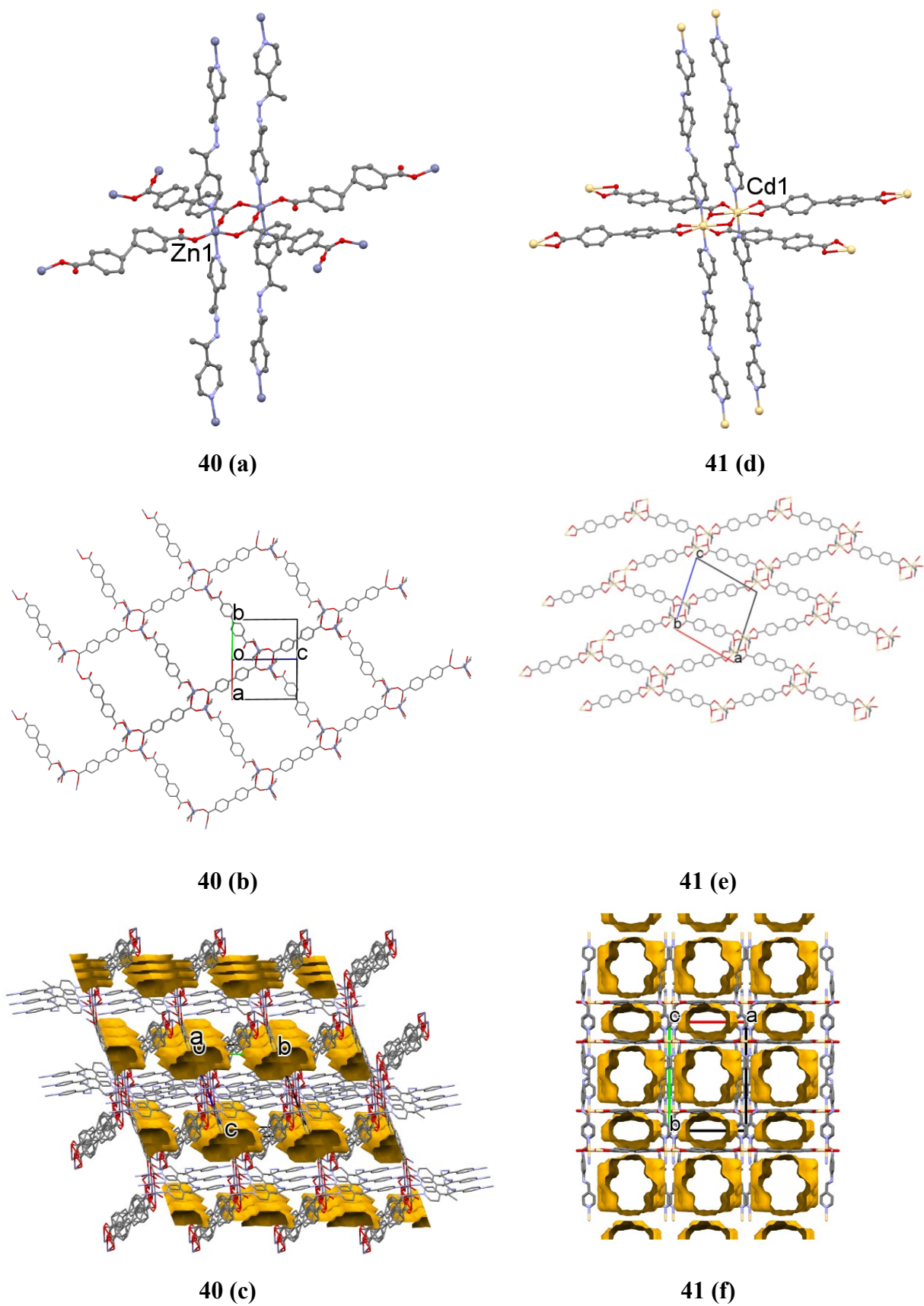


Fig. 4.26. (a), (d) Reprezentarea nodului binuclear Zn(II) din 40 și Cd(II) din 41; (b), (e) fragment al rețelei 2D Zn-carboxilat în 40 și Cd-carboxilat în 41; (c), (f) imaginea rețelelor 3D cu indicarea suprafețelor accesibile solventului.

Un ligand nou azinic dicarboxilic 1,2-bis(acid benzoic-4-ilmetilen)hidrazină (*4-dbahz*) a fost obținut în urma reacției de condensare dintre 4-carboxibenzaldehida și sulfatul de hidrazină. Monocristale adecvate pentru difracția cu raze X au fost obținute din solventul *dms*o obținând solvatul *4-dbahz:dms*o. Două molecule centrosimetrice de *4-dbahz* cristalografic unice (Tabelul A1) sunt caracterizate de scheletele plane extinse cu lungimea de ~ 15,5 Å. Ele formează panglici prin intermediul legăturilor de hidrogen cu moleculele cristalizate de solvent *dms*o (Figura 4.27, a, b).

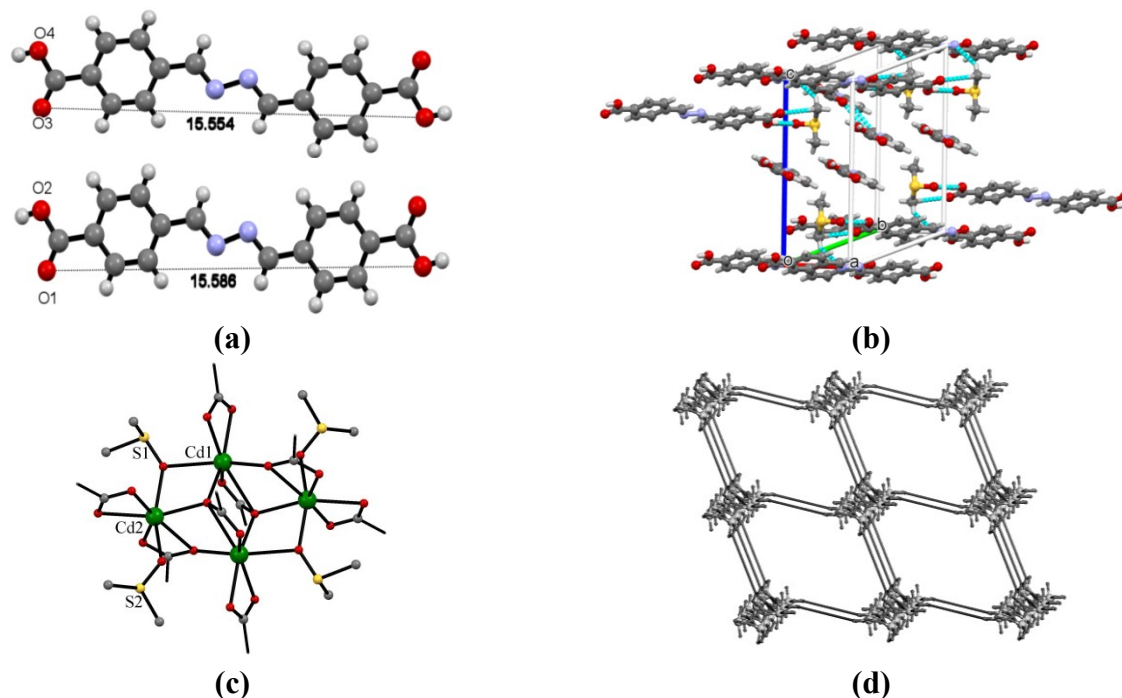


Fig. 4.27. (a) Structura ligandului *4-dbahz* în compusul solvatat *4-dbahz:dms*o; (b) împachetarea ligandului *4-dbahz* în cristal; (c) structura clusterului tetranuclear $[Cd_4(COO)_8]$ în compusul **42; (d) structura rețelei 3D.**

Reacția dintre *4-dbahz* și $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ în amestecul de solvenți *dms*o:EtOH a rezultat cu obținerea unui PC 3D cu compoziția $\{[Cd_2(4-dbahz)_2(dms)_2] \cdot dms\}_n$ (**42**). Compusul cristalizează în sistemul triclinic (Tabelul A1). Rețeaua coordinativă este construită din clusteri tetranucleari centrosimetrice $[Cd_4(COO)_8]$ cu distanțele $Cd \cdots Cd$ de 3,93, 3,98 și 6,62 Å (Figura 4.27, c). Fiecare atom de metal adoptă o geometrie de coordinare bipiramidal-pentagonală O_7 ce derivă de la patru liganzi *4-dbahz* și o moleculă de *dms*o punte pentru Cd1, iar pentru Cd2 de la trei liganzi *4-dbahz* și două molecule *dms*o coordonate în mod punte și monodentat. Clusterii conectați prin liganzii *4-dbahz* au condus la o rețea 3D de tipul α -Po (Figura 4.27, d).

4.3.2. Caracterizarea spectroscopică IR și proprietățile fotoluminescente

Caracterizarea spectroscopică IR. Spectrele IR pentru compușii **39-42** și produsul desolvatat **39d** sunt prezentate în Figura A4.8, și confirmă prezența grupelor carboxilate

$\nu_{as}(\text{COO})$ și $\nu_s(\text{COO})$ coordonate la metal. Valorile specifice pentru fiecare compus sunt prezentate în Tabelul A4.1. Pentru compusul **39** și produsul desolvatat **39d** banda $\nu_s(\text{COO})$ este situată la valori mai mici a numerelor de undă (\sim cu 20 cm^{-1}) în raport cu restul compușilor, care se datorează modului de coordinare monodentat a grupei carboxilat în acest compus. Prezența moleculelor *dmf* este demonstrată de banda intensă $\nu(\text{C}=\text{O})$ la 1669 cm^{-1} , iar în forma desolvată **39d** această bandă lipsește și confirmă eliminarea moleculelor de solvent din canalele compusului **39**. Desolvatarea compusului a fost realizată la baia de glicerină, încălzind cristalele la temperatura $180 \text{ }^\circ\text{C}$ la presiune redusă timp de 5 h. Benzile $\nu(\text{C}=\text{N})$ azometinice în compușii **41** și **42** sunt vizibile la valorile 1608 și 1622 cm^{-1} respectiv, iar în compușii **39**, **39d** și **40** nu sunt vizibile, deoarece se suprapun cu benzile grupării carboxilat.

Proprietățile fotoluminescente. Au fost înregistrate spectrele FL pentru compușii sintetizați **39-42**, liganzii *bda4bPy*, *4-dbahz* și compusul desolvatat **39d** (Figura 4.28). Comparând curbele de emisie pentru compușii **39-42** se constată că **39** înregistrează cel mai înalt semnal cu un maxim de emisie situat în regiunea violetă a spectrului la $3,06 \text{ eV}$ (405 nm), iar forma desolvată **39d** își menține forma curbei cu o scădere în intensitate de ~ 5 ori în raport cu **39**. În cazul compusului **40**, ce conține ligandul azinic *4-bpmhz*, maximum de emisie de la $2,22 \text{ eV}$ (551 nm) coincide cu cel al ligandului ceea ce demonstrează emisia pe bază de ligand. Liganzii *bda4bPy* și *4-dbahz* prezintă profiluri spectrale similare cu un maxim de emisie înregistrat la $2,4 \text{ eV}$ (508 nm). Compușii **41** și **42** afișează profiluri spectrale asemănătoare liganzilor componenți *bda4bPy* și *4-dbahz*, dar cu maxime de emisie deplasate spre regiunea albastră a spectrului la $2,8 \text{ eV}$ (442 nm).

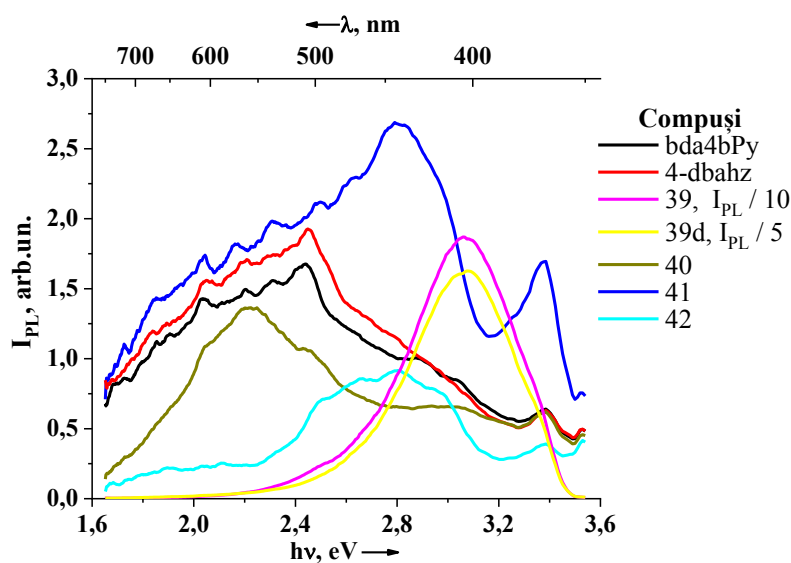


Fig. 4.28. Spectrele FL pentru liganzii *bda4bPy*, *4-dbahz*, compușii **39/39d-42**.

4.4. Concluzii la capitolul 4

1. Înlocuirea anionilor anorganici cu anioni de tipul carboxilaților a rezultat cu obținerea a 20 de *PCi* diverși. Numărul grupelor *mono-* sau *di-*carboxilat, și capacitatea coordinativă a ionului metalic au determinat, în comun cu liganzii azinici/azometinici coordinați bidentat-punte dimensionalitatea și topologia polimerilor coordinativi formați.
2. În compușii ce conțin liganzi cu o singură grupă carboxilat, se formează lanțuri unice sau lanțuri duble de tip scară ce conțin blocuri de construcții metalice $[M_2(CO_2)_4]$ interconectate de liganzii azinici. În compușii cu liganzi dicarboxilat, cea de-a doua grupă carboxilat conectează lanțurile duble și conduce la formarea rețelelor 2D. Compusul 3D **39** prezintă o rețea de tip diamant cu geometrie tetraedrică a cationului metalic. În compușii **40** și **41** coordinarea punte a ligandului bifenil dicarboxilat la cationii metalici conduce la formarea rețelei de coordinare 2D alcătuită similar din blocuri de construcție $[M_2(CO_2)_4]$. Aceste rețele metal-carboxilat sunt interconectate de liganzii piloni N,N'-donori ce asigură formarea rețelelor 3D. În compusul **42**, în baza ligandului azinic dicarboxilat, grupele carboxilat și cationii Cd(II) formează clusteri tetranucleari $[Cd_4(COO)_8]$ care sunt interconectați de acești liganzi cu formarea rețelei 3D
3. Pentru unii compuși, împachetarea încrucișată a lanțurilor duble în polimerii coordinativi 1D a condus la formarea canalelor cu molecule de cristalizare incluse, în rețelele 2D molecule de solvatare se localizează între straturi, iar împachetarea rețelelor 3D, de asemenea, a rezultat cu formarea cavitațiilor cu solvent de cristalizare.
4. Spectrele FTIR înregistrate pentru compuși oferă informații veridice despre natura componentilor și sunt în corespundere cu informațiile oferite de datele cristalografice.
5. Pentru *PCi* 1D **29** și **33** cu structură similară a fost demonstrată capacitatea selectivă de sorbție și schimb a moleculelor oaspete. În compusul **29** a fost înregistrat schimbul cationilor de Cd(II) cu cationi Cu(II).
6. Analiza comparativă a spectrelor FL în șirul compușilor carboxilat relevă emisii joase care au origine în împachetările cristaline nefavorabile pentru emisia FL. Spectrele compușilor desolvatați elucidează reținerea profilurilor spectrale sau redistribuirea poziției vârfurilor de emisie însoțită de creșterea semnificativă în intensitate ceea ce permite sugerarea acestor sisteme ca senzori pentru molecule mici sau surse de iluminat galbene și galbene-verzi. Compusul **33** manifestă sensibilitate fotoluminescentă în procesul de schimb a moleculelor oaspete. (Cerere de brevet de invenție, Nr. 6732).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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

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

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

BIBLIOGRAFIE

1. LI, Bin, WEN, H.-M., CUI, Y., ZHOU, W., QIAN, G., CHEN, B. Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials. In: *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, nr. 40, pp. 8819-8860. ISSN 1521-4095.
2. LIU, Jian, THALLAPALLY, P.K., MCGRAIL, B.P., BROWN, D.R., LIU, Jun. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks. In: *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, nr. 6, pp. 2308-2322. ISSN 1460-4744.
3. LI, J.-R., SCULLEY, J., ZHOU, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. In: *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, nr. 2, pp. 869-932. ISSN 0009-2665.
4. LEONG, W.L., VITTAL, J.J. One-Dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in Structures, Properties, and Applications. In: *Chemical Reviews*, 2011, vol. 111, nr. 2, pp. 688-764. ISSN 0009-2665.
5. LI, C.-P., CHEN, J., LIU, C.-S., DU, M. Dynamic structural transformations of coordination supramolecular systems upon exogenous stimulation. In: *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, nr. 14, pp. 2768-2781. ISSN 1364-548X.
6. CHEN, C.-T., SUSLICK, K.S. One-dimensional coordination polymers: Applications to material science. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 1993, vol. 128, nr. 1, pp. 293-322. ISSN 0010-8545.
7. SCHNEEMANN, A., BON, V., SCHWEDLER, I., SENKOVSKA, I., KASKEL, S., FISCHER, R.A. Flexible metal–organic frameworks. In: *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, nr. 16, pp. 6062-6096. ISSN 1460-4744.
8. SOLDATOV, D.V. Soft organic and metal-organic frameworks with porous architecture: From wheel-and-axle to ladder-and-platform design of host molecules. In: *Journal of Chemical Crystallography*, 2006, vol. 36, nr. 11, pp. 747-768. ISSN 1572-8854.
9. CROITOR, L., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, A.V., KULIKOVA, O., ZELENTSOV, V.I., DATSKO, T., FONARI, M.S. 1,2-Cyclohexanedionedioxime as a useful co-ligand for fabrication of one-dimensional Zn(II) and Cd(II) coordination polymers with wheel-and-axle topology and luminescent properties. In: *CrystEngComm*, 2012, vol. 14, nr. 10, pp. 3750-3758. ISSN 1466-8033.
10. CHISCA, D., CROITOR, L., PETUHOV, O., KULIKOVA, O.V., VOLODINA, G.F., COROPCEANU, E.B., MASUNOV, A.E., FONARI, M.S. Tuning structures and emissive properties in a series of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers containing dicarboxylic acids and nicotinamide pillars. In: *CrystEngComm*, 2018, vol. 20, nr. 4, pp. 432-447. ISSN 1466-8033.
11. WANG, Z., COHEN, S.M. Tandem Modification of Metal–Organic Frameworks by a

- Postsynthetic Approach. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, vol. 47, nr. 25, pp. 4699-4702. ISSN 1521-3773.
12. LUSTIG, W.P., LI, J. Luminescent metal–organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, vol. 373, pp. 116-147. ISSN 0010-8545.
 13. ZHENG, S.-L., CHEN, X.-M. Recent Advances in Luminescent Monomeric, Multinuclear, and Polymeric Zn(II) and Cd(II) Coordination Complexes. In: *Australian Journal of Chemistry*, 2004, vol. 57, nr. 8, pp. 703-712. ISSN 1445-0038.
 14. YAM, V.W.-W., LO, K.K.-W. Luminescent polynuclear d¹⁰ metal complexes. In: *Chemical Society Reviews*, 1999, vol. 28, nr. 5, pp. 323-334.
 15. METELITSA, A.V., BURLOV, A.S., BEZUGLYI, S.O., BORODKINA, I.G., BREN, V.A., GARNOVSKII, A.D., MINKIN, V.I. Luminescent complexes with ligands containing C=N bond. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2006, vol. 32, nr. 12, pp. 858-868. ISSN 1608-3318.
 16. MISHRA, A., KIM, H., LEE, S.C., MIN, J., LEE, M.H., CHI, K.-W. Cadmium(II) and zinc(II) coordination polymers built with an ethynyl backbone containing an unsymmetrical amide ligand: Syntheses, crystal structures, and photoluminescent properties. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2013, vol. 405, pp. 77-82. ISSN 0020-1693.
 17. WANG, Y., ZHANG, X., ZHAO, Y., ZHANG, S., LI, S., JIA, L., DU, L., ZHAO, Q. Three Novel Zn-Based Coordination Polymers: Synthesis, Structure, and Effective Detection of Al³⁺ and S²⁻ Ions. In: *Molecules*, 2020, vol. 25, nr. 2, pp. 382.
 18. NATARAJAN, S., MANDAL, S. Open-Framework Structures of Transition-Metal Compounds. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, vol. 47, nr. 26, pp. 4798-4828. ISSN 1521-3773.
 19. HAGRMAN, D., HAMMOND, R.P., HAUSHALTER, R., ZUBIETA, J. Organic/Inorganic Composite Materials: Hydrothermal Syntheses and Structures of the One-, Two-, and Three-Dimensional Copper(II) Sulfate–Organodiamine Phases [Cu(H₂O)₃(4,4'-bipyridine)(SO₄)]·2H₂O, [Cu(bpe)₂][Cu(bpe)(H₂O)₂(SO₄)₂]·2H₂O, and [Cu(bpe)(H₂O)(SO₄)] (bpe = trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene). In: *Chemistry of Materials*, 1998, vol. 10, nr. 8, pp. 2091-2100. ISSN 0897-4756.
 20. HAGRMAN, P.J., HAGRMAN, D., ZUBIETA, J. Organic–Inorganic Hybrid Materials: From “Simple” Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, vol. 38, nr. 18, pp. 2638-2684. ISSN 1521-3773.
 21. ROBIN, A.Y., FROMM, K.M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What

- they are, why and how they are made. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, vol. 250, nr. 15, pp. 2127-2157. ISSN 0010-8545.
22. DA SILVA, C.M., DA SILVA, D.L., MODOLO, L.V., ALVES, R.B., DE RESENDE, M.A., MARTINS, C.V.B., DE FÁTIMA, Â. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. In: *Journal of Advanced Research*, 2011, vol. 2, nr. 1, pp. 1-8. ISSN 2090-1232.
 23. WESLEY JEEVADASON, A., KALIDASA MURUGAVEL, K., NEELAKANTAN, M.A. Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, vol. 36, pp. 220-227. ISSN 1364-0321.
 24. BERHANU, A.L., GAURAV, MOHIUDDIN, I., MALIK, A.K., AULAKH, J.S., KUMAR, V., KIM, K.-H. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, vol. 116, pp. 74-91. ISSN 0165-9936.
 25. OIYE, É.N., RIBEIRO, M.F.M., KATAYAMA, J.M.T., TADINI, M.C., BALBINO, M.A., ELEOTÉRIO, I.C., MAGALHÃES, J., CASTRO, A.S., SILVA, R.S.M., JÚNIOR, J.W. da C., DOCKAL, E.R., OLIVEIRA, M.F. Electrochemical Sensors Containing Schiff Bases and their Transition Metal Complexes to Detect Analytes of Forensic, Pharmaceutical and Environmental Interest. A Review. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2019, vol. 49, nr. 6, pp. 488-509. ISSN 1040-8347.
 26. CIURTIN, D.M., DONG, Y.-B., SMITH, M.D., BARCLAY, T., ZUR LOYE, H.-C. Two Versatile N,N'-Bipyridine-Type Ligands for Preparing Organic-Inorganic Coordination Polymers: New Cobalt- and Nickel-Containing Framework Materials. In: *Inorganic Chemistry*, 2001, vol. 40, nr. 12, pp. 2825-2834. ISSN 0020-1669.
 27. HALDER, A., BHATTACHARYA, B., HAQUE, F., GHOSHAL, D. Structural Diversity in Six Mixed Ligand Zn(II) Metal-Organic Frameworks Constructed by Rigid and Flexible Dicarboxylates and Different N,N' Donor Ligands. In: *Crystal Growth & Design*, 2017, vol. 17, nr. 12, pp. 6613-6624. ISSN 1528-7483.
 28. IHDE, A.J. *The Development of Modern Chemistry*. Courier Corporation, 1984. 880 p. ISBN 978-0-486-64235-2.
 29. Y. SHIBATA. In: *Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo*. 1916, vol. 37, pp. 1-17.
 30. J. C. J. BAILAR. *Preparative Inorganic Reactions*. ed. W. L. Jolly, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1964. vol. 1, pp. 1-27.
 31. YAGHI, O.M., LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1995, vol. 117, nr. 41, pp. 10401-10402. ISSN 0002-7863.

32. BATTEN, S.R., CHAMPNESS, N.R., CHEN, X.-M., GARCIA-MARTINEZ, J., KITAGAWA, S., ÖHRSTRÖM, L., O'KEEFFE, M., SUH, M.P., REEDIJK, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). In: *Pure and Applied Chemistry*, 2013, vol. 85, nr. 8, pp. 1715-1724. ISSN 0033-4545, 1365-3075.
33. ÖHRSTRÖM, L. Terminology for Coordination Polymers and MOFs. In: *ChemViews*, 2013, ISSN 21903735.
34. Batten, S.R.; Neville, S.M.; Turner, D.R. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*; Royal Society of Chemistry, 2009; ISBN 978-0-85404-837-3.
35. KITAGAWA, S., KITAURA, R., NORO, S. Functional Porous Coordination Polymers. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43, nr. 18, pp. 2334-2375. ISSN 1521-3773.
36. JANIÁK, C. Engineering coordination polymers towards applications. In: *Dalton Transactions*, 2003, vol. 0, nr. 14, pp. 2781-2804. DOI 10.1039/B305705B.
37. JANIÁK, C., VIETH, J.K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). In: *New Journal of Chemistry*, 2010, vol. 34, nr. 11, pp. 2366-2388. ISSN 1369-9261.
38. MOULTON, B., ZAWOROTKO, M.J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. In: *Chemical Reviews*, 2001, vol. 101, nr. 6, pp. 1629-1658. ISSN 0009-2665.
39. ZAWOROTKO, M. Superstructural diversity in two dimensions: crystal engineering of laminated solids. In: *Chemical Communications*, 2001, vol. 0, nr. 1, pp. 1-9.
40. YAGHI, O.M., KALMUTZKI, M.J., DIERCKS, C.S. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. John Wiley & Sons, 2019. 509 p. ISBN 978-3-527-34502-1.
41. SEO, J., SAKAMOTO, H., MATSUDA, R., KITAGAWA, S. Chemistry of Porous Coordination Polymers Having Multimodal Nanospace and Their Multimodal Functionality. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, nr. 1, pp. 3-20.
42. BARNETT, S.A., CHAMPNESS, N.R. Structural diversity of building-blocks in coordination framework synthesis—combining M(NO₃)₂ junctions and bipyridyl ligands. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, vol. 246, nr. 1, pp. 145-168. ISSN 0010-8545.
43. GANGU, K.K., MADDILA, S., MUKKAMALA, S.B., JONNALAGADDA, S.B. A review on contemporary Metal–Organic Framework materials. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2016, vol. 446, pp. 61-74. ISSN 0020-1693.
44. CAO, L., WANG, T., WANG, C. Synthetic Strategies for Constructing Two-Dimensional Metal–Organic Layers (MOLs): A Tutorial Review. In: *Chinese Journal of Chemistry*, 2018,

- vol. 36, nr. 8, pp. 754-764. ISSN 1614-7065.
45. ZHU, H., LIU, D. The synthetic strategies of metal–organic framework membranes, films and 2D MOFs and their applications in devices. In: *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, nr. 37, pp. 21004-21035. ISSN 2050-7496.
 46. BLAKE, A.J., CHAMPNESS, N.R., HUBBERSTEY, P., LI, W.-S., WITHERSBY, M.A., SCHRÖDER, M. Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, vol. 183, nr. 1, pp. 117-138. ISSN 0010-8545.
 47. CHEN, Q.-Y., LI, Y., ZHENG, F.-K., ZOU, W.-Q., WU, M.-F., GUO, G.-C., WU, A.-Q., HUANG, J.-S. A 3D-diamond-like tetrazole-based Zn(II) coordination polymer: Crystal structure, nonlinear optical effect and luminescent property. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, vol. 11, nr. 9, pp. 969-971. ISSN 1387-7003.
 48. KARABACH, Y.Y., GUEDES DA SILVA, M.F.C., KOPYLOVICH, M.N., GIL-HERNÁNDEZ, B., SANCHIZ, J., KIRILLOV, A.M., POMBEIRO, A.J.L. Self-Assembled 3D Heterometallic CuII/FeII Coordination Polymers with Octahedral Net Skeletons: Structural Features, Molecular Magnetism, Thermal and Oxidation Catalytic Properties. In: *Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 49, nr. 23, pp. 11096-11105. ISSN 0020-1669.
 49. EDDAOUDI, M., MOLER, D.B., LI, H., CHEN, B., REINEKE, T.M., O'KEEFFE, M., YAGHI, O.M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. In: *Accounts of Chemical Research*, 2001, vol. 34, nr. 4, pp. 319-330. ISSN 0001-4842.
 50. MacGillivray, L.R. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*; John Wiley & Sons, 2010; ISBN 978-1-118-03516-0.
 51. ERDONG, D.X.L.J.W. The Study of Adsorption of Hydrogen on Zeolites. In: *Progress in Chemistry*, 2010, vol. 22, nr. 01, pp. 248. ISSN 1005-281X.
 52. SAFAEI, M., FOROUGHI, M.M., EBRAHIMPOOR, N., JAHANI, S., OMIDI, A., KHATAMI, M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, vol. 118, pp. 401-425. ISSN 0165-9936.
 53. LEE, Y.-R., KIM, J., AHN, W.-S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. In: *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, vol. 30, nr. 9, pp. 1667-1680. ISSN 1975-7220.
 54. DUAN, C., YU, Y., XIAO, J., ZHANG, X., LI, L., YANG, P., WU, J., XI, H. Water-based routes for synthesis of metal-organic frameworks: A review. In: *Science China Materials*, 2020, vol. 63, nr. 5, pp. 667-685. ISSN 2199-4501.
 55. REMYA, V.R., KURIAN, M. Synthesis and catalytic applications of metal–organic

- frameworks: a review on recent literature. In: *International Nano Letters*, 2019, vol. 9, nr. 1, pp. 17-29. ISSN 2228-5326.
56. MACGILLIVRAY, L.R., LUKEHART, C.M. *Metal-Organic Framework Materials*. Wiley, 2014. 592 p. ISBN 978-1-118-93158-5.
 57. ALBALAD, J., XU, H., GÁNDARA, F., HAOUAS, M., MARTINEAU-CORCOS, C., MAS-BALLESTÉ, R., BARNETT, S.A., JUANHUIX, J., IMAZ, I., MASPOCH, D. Single-Crystal-to-Single-Crystal Postsynthetic Modification of a Metal–Organic Framework via Ozonolysis. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2018, vol. 140, nr. 6, pp. 2028-2031. ISSN 0002-7863.
 58. MARSHALL, R.J., GRIFFIN, S.L., WILSON, C., FORGAN, R.S. Single-Crystal to Single-Crystal Mechanical Contraction of Metal–Organic Frameworks through Stereoselective Postsynthetic Bromination. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2015, vol. 137, nr. 30, pp. 9527-9530. ISSN 0002-7863.
 59. LI, W.-Y., YANG, S., LI, Y.-A., LI, Q.-Y., GUAN, Q., DONG, Y.-B. Synthesis of an MOF-based Hg²⁺-fluorescent probe via stepwise post-synthetic modification in a single-crystal-to-single-crystal fashion and its application in bioimaging. In: *Dalton Transactions*, 2019, vol. 48, nr. 44, pp. 16502-16508. ISSN 1477-9234.
 60. LI, J., FAN, Y., REN, Y., LIAO, J., QI, C., JIANG, H. Development of Isostructural Porphyrin–Salen Chiral Metal–Organic Frameworks through Postsynthetic Metalation Based on Single-Crystal to Single-Crystal Transformation. In: *Inorganic Chemistry*, 2018, vol. 57, nr. 3, pp. 1203-1212. ISSN 0020-1669.
 61. MOLAVI, H., ESKANDARI, A., SHOJAEI, A., MOUSAVI, S.A. Enhancing CO₂/N₂ adsorption selectivity via post-synthetic modification of NH₂-UiO-66(Zr). In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, vol. 257, pp. 193-201. ISSN 1387-1811.
 62. ABDELHAMEED, R.M., CARLOS, L.D., SILVA, A.M.S., ROCHA, J. Engineering lanthanide-optical centres in IRMOF-3 by post-synthetic modification. In: *New Journal of Chemistry*. 2015, vol. 39, nr. 6, pp. 4249-4258. ISSN 1369-9261.
 63. ZHANG, Z., XIAN, S., XIA, Q., WANG, H., LI, Z., LI, J. Enhancement of CO₂ Adsorption and CO₂/N₂ Selectivity on ZIF-8 via Postsynthetic Modification. In: *AIChE Journal*, 2013, vol. 59, nr. 6, pp. 2195-2206. ISSN 1547-5905.
 64. SALAHSHOURNIA, B., HAMADI, H., NOBAKHT, V. Engineering a Cu-MOF Nano-Catalyst by using Post-Synthetic Modification for the Preparation of 5-Substituted 1H-Tetrazoles. In: *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, vol. 32, nr. 8, pp. e4416. ISSN 1099-0739.
 65. YADOLLAHI, M., HAMADI, H., NOBAKHT, V. Tandem magnetization and post-synthetic

- metal ion exchange of metal–organic framework: Synthesis, characterization and catalytic study. In: *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, vol. 33, nr. 4, pp. e4819. ISSN 1099-0739.
66. ALINEZHAD, H., GHASEMI, S., CHERAGHIAN, M. MOF nano porous-supported C-S cross coupling through one-pot post-synthetic modification. In: *Journal of Organometallic Chemistry*. 2019, vol. 898, pp. 120867. ISSN 0022-328X.
67. GARCÍA, H., NAVALÓN, S. *Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis*. John Wiley & Sons, 2018. 536 p. ISBN 978-3-527-34313-3.
68. BURROWS, A.D., FROST, C.G., MAHON, M.F., RICHARDSON, C. Post-Synthetic Modification of Tagged Metal–Organic Frameworks. In: *Angewandte Chemie*, 2008, vol. 120, nr. 44, pp. 8610-8614. ISSN 1521-3757.
69. GOTO, Y., SATO, H., SHINKAI, S., SADA, K. “Clickable” Metal–Organic Framework. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, nr. 44, pp. 14354-14355. ISSN 0002-7863.
70. KIM, M., GARIBAY, S.J., COHEN, S.M. Microwave-Assisted Cyanation of an Aryl Bromide Directly on a Metal–Organic Framework. In: *Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 50, nr. 3, pp. 729-731. ISSN 0020-1669.
71. BURROWS, A.D., COHEN, S.M. Postsynthetic modification of coordination networks. In: *CrystEngComm*, 2012, vol. 14, nr. 12, pp. 4095. ISSN 1466-8033.
72. YIN, Z., WAN, S., YANG, J., KURMOO, M., ZENG, M.-H. Recent advances in post-synthetic modification of metal–organic frameworks: New types and tandem reactions. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, vol. 378, pp. 500-512. ISSN 0010-8545.
73. VOLKRINGER, C., COHEN, S.M. Generating Reactive MILs: Isocyanate- and Isothiocyanate-Bearing MILs through Postsynthetic Modification. In: *Angewandte Chemie*, 2010, vol. 122, nr. 27, pp. 4748-4752. ISSN 1521-3757.
74. COSTA, J.S., GAMEZ, P., BLACK, C.A., ROUBEAU, O., TEAT, S.J., REEDIJK, J. Chemical Modification of a Bridging Ligand Inside a Metal–Organic Framework while Maintaining the 3D Structure. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 2008, nr. 10, pp. 1551-1554. ISSN 1099-0682.
75. SAVONNET, M., BAZER-BACHI, D., BATS, N., PEREZ-PELLITERO, J., JEANNEAU, E., LECOCQ, V., PINEL, C., FARRUSSENG, D. Generic Postfunctionalization Route from Amino-Derived Metal–Organic Frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2010, vol. 132, nr. 13, pp. 4518-4519. ISSN 0002-7863.
76. WANG, Z., COHEN, S.M. Postsynthetic Covalent Modification of a Neutral Metal–Organic Framework. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, nr. 41, pp.

12368-12369. ISSN 0002-7863.

77. JIANG, D., KEENAN, L.L., BURROWS, A.D., EDLER, K.J. Synthesis and post-synthetic modification of MIL-101(Cr)-NH₂ via a tandem diazotisation process. In: *Chemical Communications*, 2012, vol. 48, nr. 99, pp. 12053-12055. ISSN 1364-548X.
78. BERNT, S., GUILLERM, V., SERRE, C., STOCK, N. Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid. In: *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, nr. 10, pp. 2838-2840. ISSN 1364-548X.
79. INGLESÓN, M.J., BARRIO, J.P., GUILBAUD, J.-B., KHIMYAK, Y.Z., ROSSEINSKY, M.J. Framework functionalisation triggers metal complex binding. In: *Chemical Communications*. 2008, nr. 23, pp. 2680-2682. ISSN 1364-548X.
80. DAU, P.V., KIM, M., COHEN, S.M. Site-selective cyclometalation of a metal–organic framework. In: *Chemical Science*, 2013, vol. 4, nr. 2, pp. 601-605. ISSN 2041-6539.
81. SMART, P., MASON, C.A., LOADER, J.R., MEIJER, A.J.H.M., FLORENCE, A.J., SHANKLAND, K., FLETCHER, A.J., THOMPSON, S.P., BRUNELLI, M., HILL, A.H., BRAMMER, L. Zipping and Unzipping of a Paddlewheel Metal–Organic Framework to Enable Two-Step Synthetic and Structural Transformation. In: *Chemistry – A European Journal*, 2013, vol. 19, nr. 11, pp. 3552-3557. ISSN 1521-3765.
82. MANOS, M.J., KYPRIANIDOU, E.J., PAPAEFSTATHIOU, G.S., TASIOPOULOS, A.J. Insertion of Functional Groups into a Nd³⁺ Metal–Organic Framework via Single-Crystal-to-Single-Crystal Coordinating Solvent Exchange. In: *Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 51, nr. 11, pp. 6308-6314. ISSN 0020-1669.
83. DERIA, P., BURY, W., HUPP, J.T., FARHA, O.K. Versatile functionalization of the NU-1000 platform by solvent-assisted ligand incorporation. In: *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, nr. 16, pp. 1965-1968. ISSN 1364-548X.
84. LAN, A., LI, K., WU, H., OLSON, D.H., EMGE, T.J., KI, W., HONG, M., LI, J. A Luminescent Microporous Metal–Organic Framework for the Fast and Reversible Detection of High Explosives. In: *Angewandte Chemie*, 2009, vol. 121, nr. 13, pp. 2370-2374. ISSN 1521-3757.
85. PRASAD, T.K., HONG, D.H., SUH, M.P. High Gas Sorption and Metal-Ion Exchange of Microporous Metal–Organic Frameworks with Incorporated Imide Groups. In: *Chemistry – A European Journal*, 2010, vol. 16, nr. 47, pp. 14043-14050. ISSN 1521-3765.
86. VALENZANO, L., CIVALLERI, B., CHAVAN, S., BORDIGA, S., NILSEN, M.H., JAKOBSEN, S., LILLERUD, K.P., LAMBERTI, C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. In: *Chemistry of Materials*, 2011, vol. 23, nr. 7, pp. 1700-1718. ISSN 0897-4756.

87. AMELOOT, R., AUBREY, M., WIERS, B.M., GÓMORA-FIGUEROA, A.P., PATEL, S.N., BALSARA, N.P., LONG, J.R. Ionic Conductivity in the Metal-Organic Framework UiO-66 by Dehydration and Insertion of Lithium *tert*-Butoxide. In: *Chemistry - A European Journal*, 2013, vol. 19, nr. 18, pp. 5533-5536. ISSN 09476539.
88. LARABI, C., QUADRELLI, E.A. Titration of $Zr_3(\mu-OH)$ Hydroxy Groups at the Cornerstones of Bulk MOF UiO-67, $[Zr_6O_4(OH)_4(\text{biphenyldicarboxylate})_6]$, and Their Reaction with $[AuMe(PMe_3)]$. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 2012, nr. 18, pp. 3014-3022. ISSN 1099-0682.
89. REN, Y.-X., XIAO, S.-S., LI, L.-C., ZHENG, X.-J. Three-dimensional bpe-pillared layer architectures of metal 2-sulfoterephthalate complexes with a unique 2,3,4-connected topological network: Isomorphism, polymorphism and characterization. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, vol. 16, pp. 8-11. ISSN 1387-7003.
90. JIANG, J.-J., PAN, M., LIU, J.-M., WANG, W., SU, C.-Y. Assembly of Robust and Porous Hydrogen-Bonded Coordination Frameworks: Isomorphism, Polymorphism, and Selective Adsorption. In: *Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 49, nr. 21, pp. 10166-10173. ISSN 0020-1669.
91. BABURIN, I.A., BLATOV, V.A., CARLUCCI, L., CIANI, G., PROSERPIO, D.M. Interpenetrated Three-Dimensional Networks of Hydrogen-Bonded Organic Species: A Systematic Analysis of the Cambridge Structural Database. In: *Crystal Growth & Design*, 2008, vol. 8, nr. 2, pp. 519-539. ISSN 1528-7483.
92. NATARAJAN, P., BAJPAI, A., VENUGOPALAN, P., MOORTHY, J.N. Pseudopolymorphism of a Highly Adaptable Tetraarylpyrene Host that Exhibits Abundant Solid-State Guest Inclusion. In: *Crystal Growth & Design*, 2012, vol. 12, nr. 12, pp. 6134-6143. ISSN 1528-7483.
93. MARIANO, L. dos S., ROSA, I.M.L., DE CAMPOS, N.R., DORIGUETTO, A.C., DIAS, D.F., DO PIM, W.D., VALDO, A.K.S.M., MARTINS, F.T., RIBEIRO, M.A., DE PAULA, E.E.B., PEDROSO, E.F., STUMPF, H.O., CANO, J., LLORET, F., JULVE, M., MARINHO, M.V. Polymorphic Derivatives of NiII and CoII Mesocates with 3D Networks and “Brick and Mortar” Structures: Preparation, Structural Characterization, and Cryomagnetic Investigation of New Single-Molecule Magnets. In: *Crystal Growth & Design*, 2020, vol. 20, nr. 4, pp. 2462-2476. ISSN 1528-7483.
94. BANERJEE, R. *Functional Supramolecular Materials: From Surfaces to MOFs*. Royal Society of Chemistry, 2017. 461 p. ISBN 978-1-78262-540-7.
95. MOHAPATRA, S., SATO, H., MATSUDA, R., KITAGAWA, S., MAJI, T.K. Highly rigid and stable porous Cu(I) metal-organic framework with reversible single-crystal-to-single-

- crystal structural transformation. In: *CrystEngComm*, 2012, vol. 14, nr. 12, pp. 4153-4156. ISSN 1466-8033.
96. GAO, Y., LIU, K., KANG, R., XIA, J., YU, G., DENG, S. A comparative study of rigid and flexible MOFs for the adsorption of pharmaceuticals: Kinetics, isotherms and mechanisms. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol. 359, pp. 248-257. ISSN 0304-3894.
97. LI, J.-R., KUPPLER, R.J., ZHOU, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. In: *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, nr. 5, pp. 1477-1504. ISSN 1460-4744.
98. CHEN, Z., LI, Penghao, ZHANG, X., LI, Peng, WASSON, M.C., ISLAMOGLU, T., STODDART, J.F., FARHA, O.K. Reticular Access to Highly Porous acs-MOFs with Rigid Trigonal Prismatic Linkers for Water Sorption. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2019, vol. 141, nr. 7, pp. 2900-2905. ISSN 0002-7863.
99. HENKE, S., SCHNEEMANN, A., WÜTSCHER, A., FISCHER, R.A. Directing the Breathing Behavior of Pillared-Layered Metal-Organic Frameworks via a Systematic Library of Functionalized Linkers Bearing Flexible Substituents. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, nr. 22, pp. 9464-9474. ISSN 0002-7863.
100. HAHM, H., YOO, K., HA, H., KIM, M. Aromatic Substituent Effects on the Flexibility of Metal-Organic Frameworks. In: *Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 55, nr. 15, pp. 7576-7581. ISSN 0020-1669.
101. KESKIN, S., KIZILEL, S. Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, nr. 4, pp. 1799-1812. ISSN 0888-5885.
102. CAO, Z., CHEN, L., LI, S., YU, M., LI, Z., ZHOU, K., LIU, C., JIANG, F., HONG, M. A Flexible Two-Fold Interpenetrated Indium MOF Exhibiting Dynamic Response to Gas Adsorption and High-Sensitivity Detection of Nitroaromatic Explosives. In: *Chemistry – An Asian Journal*, 2019, vol. 14, nr. 20, pp. 3597-3602. ISSN 1861-471X.
103. KANOO, P., MOSTAFA, G., MATSUDA, R., KITAGAWA, S., MAJI, T.K. A pillared-bilayer porous coordination polymer with a 1D channel and a 2D interlayer space, showing unique gas and vapor sorption. In: *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, nr. 28, pp. 8106-8108. ISSN 1364-548X.
104. YANG, J., YU, Q., ZHAO, Q., LIANG, J., DONG, J., LI, J. Adsorption CO₂, CH₄ and N₂ on two different spacing flexible layer MOFs. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol. 161, pp. 154-159. ISSN 1387-1811.
105. HALDAR, R., MATSUDA, R., KITAGAWA, S., GEORGE, S.J., MAJI, T.K. Amine-

- Responsive Adaptable Nanospaces: Fluorescent Porous Coordination Polymer for Molecular Recognition. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, nr. 44, pp. 11772-11777. ISSN 1521-3773.
106. LIN, Z.-J., LÜ, J., HONG, M., CAO, R. Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications. In: *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, nr. 16, pp. 5867-5895. ISSN 1460-4744.
 107. GONG, C., GUO, H., ZENG, X., XU, H., ZENG, Q., ZHANG, J., XIE, J. Flexible and rigid dicarboxylic acids enable the assembly of achiral and chiral 3D Co(II) metal–organic frameworks. In: *Dalton Transactions*, 2018, vol. 47, nr. 20, pp. 6917-6923. ISSN 1477-9234.
 108. KANOO, P., GURUNATHA, K.L., MAJI, T.K. Versatile functionalities in MOFs assembled from the same building units: interplay of structural flexibility, rigidity and regularity. In: *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, nr. 7, pp. 1322-1331. ISSN 1364-5501.
 109. HOU, K.-L., BAI, F.-Y., XING, Y.-H., WANG, J.-L., SHI, Z. A novel family of 3D photoluminescent lanthanide–bta–flexible MOFs constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and different spanning of dicarboxylate acid ligands. In: *CrystEngComm*, 2011, vol. 13, nr. 11, pp. 3884-3894. ISSN 1466-8033.
 110. HE, Y., SHANG, J., GU, Q., LI, G., LI, J., SINGH, R., XIAO, P., A. WEBLEY, P. Converting 3D rigid metal–organic frameworks (MOFs) to 2D flexible networks via ligand exchange for enhanced CO₂/N₂ and CH₄/N₂ separation. In: *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, nr. 79, pp. 14716-14719. DOI 10.1039/C5CC05867H.
 111. LEE, J.H., KIM, T.K., SUH, M.P., MOON, H.R. Solvent-induced single-crystal to single-crystal transformation of a Zn₄O-containing doubly interpenetrated metal–organic framework with a pcu net. In: *CrystEngComm*, 2015, vol. 17, nr. 46, pp. 8807-8811. ISSN 1466-8033.
 112. YAO, Q., SU, J., CHEUNG, O., LIU, Q., HEDIN, N., ZOU, X. Interpenetrated metal–organic frameworks and their uptake of CO₂ at relatively low pressures. In: *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, nr. 20, pp. 10345-10351. ISSN 1364-5501.
 113. INAMUDDIN, BODDULA, R., AHAMED, M.I., ASIRI, A.M. *Applications of Metal-Organic Frameworks and Their Derived Materials*. John Wiley & Sons, 2020. 496 p. ISBN 978-1-119-65098-0.
 114. ORTIZ, O.L., RAMÍREZ, L.D. *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Properties, Types, and Applications*. Nova Science Publishers, 2011. 307 p. ISBN 978-1-61470-899-5.
 115. ZHANG, Y., YANG, X., ZHOU, H.-C. Synthesis of MOFs for heterogeneous catalysis via linker design. In: *Polyhedron*, 2018, vol. 154, pp. 189-201. ISSN 0277-5387.

116. LI, Xinle, VAN ZEELAND, R., MALIGAL-GANESH, R.V., PEI, Y., POWER, G., STANLEY, L., HUANG, W. Impact of Linker Engineering on the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks Containing Pd(II)–Bipyridine Complexes. In: *ACS Catalysis*, 2016, vol. 6, nr. 9, pp. 6324-6328.
117. KLEIST, W., JUTZ, F., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A. Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks as Catalysts for the Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Oxide and CO₂. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 2009, nr. 24, pp. 3552-3561. ISSN 1099-0682.
118. HUANG, Y.-B., LIANG, J., WANG, X.-S., CAO, R. Multifunctional metal–organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions. In: *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, nr. 1, pp. 126-157. DOI 10.1039/C6CS00250A.
119. CHEN, B. *Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2017. 280 p. ISBN 978-1-5489-5740-7.
120. ALLENDORF, M.D., BAUER, C.A., BHAKTA, R.K., HOUK, R.J.T. Luminescent metal–organic frameworks. In: *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, nr. 5, pp. 1330-1352. ISSN 1460-4744.
121. YIN, H.-Q., YIN, X.-B. Metal–Organic Frameworks with Multiple Luminescence Emissions: Designs and Applications. In: *Accounts of Chemical Research*, 2020, vol. 53, nr. 2, pp. 485-495. ISSN 0001-4842.
122. PAMEI, M., PUZARI, A. Luminescent transition metal–organic frameworks: An emerging sensor for detecting biologically essential metal ions. In: *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2019, vol. 19, pp. 100364. ISSN 2352-507X.
123. SOHN, H., SAILOR, M.J., MAGDE, D., TROGLER, W.C. Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Photoluminescent Polymers Containing Metalloles. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, nr. 13, pp. 3821-3830. ISSN 0002-7863.
124. OVENS, J.S., LEZNOFF, D.B. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic Cu[AuX₂(CN)₂]₂ (X = Cl, Br) Coordination Polymer Materials. In: *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27, nr. 5, pp. 1465-1478. ISSN 0897-4756.
125. KHATUA, S., GOSWAMI, S., BISWAS, S., TOMAR, K., JENA, H.S., KONAR, S. Stable Multiresponsive Luminescent MOF for Colorimetric Detection of Small Molecules in Selective and Reversible Manner. In: *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27, nr. 15, pp. 5349-5360. ISSN 0897-4756.
126. KRENO, L.E., LEONG, K., FARHA, O.K., ALLENDORF, M., VAN DUYNE, R.P., HUPP, J.T. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. In: *Chemical*

Reviews, 2012, vol. 112, nr. 2, pp. 1105-1125. ISSN 0009-2665.

127. LU, Z.-Z., ZHANG, R., LI, Y.-Z., GUO, Z.-J., ZHENG, H.-G. Solvatochromic Behavior of a Nanotubular Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, nr. 12, pp. 4172-4174. ISSN 0002-7863.
128. CUI, J., LI, Y., GUO, Z., ZHENG, H. A porous metal–organic framework based on Zn₆O₂ clusters: chemical stability, gas adsorption properties and solvatochromic behavior. In: *Chemical Communications*, 2012, vol. 49, nr. 6, pp. 555-557. ISSN 1364-548X.
129. SUN, Chun-Yi, WANG, X.-L., QIN, C., JIN, J.-L., SU, Z.-M., HUANG, P., SHAO, K.-Z. Solvatochromic Behavior of Chiral Mesoporous Metal–Organic Frameworks and Their Applications for Sensing Small Molecules and Separating Cationic Dyes. In: *Chemistry – A European Journal*, 2013, vol. 19, nr. 11, pp. 3639-3645. ISSN 0947-6539.
130. CHEN, B., YANG, Y., ZAPATA, F., LIN, G., QIAN, G., LOBKOVSKY, E.B. Luminescent Open Metal Sites within a Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. In: *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, nr. 13, pp. 1693-1696. ISSN 1521-4095.
131. DU, Jian-Long, ZHANG, X.-Y., LI, C.-P., GAO, J.-P., HOU, J.-X., JING, X., MU, Y.-J., LI, L.-J. A bi-functional luminescent Zn(II)-MOF for detection of nitroaromatic explosives and Fe³⁺ ions. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 257, pp. 207-213. ISSN 0925-4005.
132. YAO, R.-X., CUI, X., JIA, X.-X., ZHANG, F.-Q., ZHANG, X.-M. A Luminescent Zinc(II) Metal–Organic Framework (MOF) with Conjugated π -Electron Ligand for High Iodine Capture and Nitro-Explosive Detection. In: *Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 55, nr. 18, pp. 9270-9275. ISSN 0020-1669.
133. MOSS, G.P., SMITH, P. a. S., TAVERNIER, D. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). In: *Pure and Applied Chemistry*, 1995, vol. 67, nr. 8-9, pp. 1307-1375. ISSN 0033-4545, 1365-3075.
134. CORDES, E.H., JENCKS, W.P. On the Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1962, vol. 84, nr. 5, pp. 832-837. ISSN 0002-7863.
135. LINDOY, L.F. Metal-ion control in the synthesis of Schiff base complexes. In: *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 1971, vol. 25, nr. 3, pp. 379. ISSN 0009-2681.
136. BHATTACHARYA, B., HALDER, A., PAUL, L., CHAKRABARTI, S., GHOSHAL, D. Eye-Catching Dual-Fluorescent Dynamic Metal–Organic Framework Senses Traces of Water: Experimental Findings and Theoretical Correlation. In: *Chemistry – A European Journal*, 2016, vol. 22, nr. 42, pp. 14998-15005. ISSN 1521-3765.

137. DODDS, C.A., HOBDAY, C.L., KENNEDY, A.R., MCKELLAR, S.C., SMILLIE, K., WALLS, A. Ag(I) bipyridyl coordination polymers containing functional anions. In: *New Journal of Chemistry*, 2017, vol. 41, nr. 4, pp. 1574-1581. ISSN 1369-9261.
138. HALDER, A., BHATTACHARYA, B., SEN, R., GHOSHAL, D. Structural Diversity in Zn(II) Coordination Polymers Constructed by Linear N,N'-Donor Linker and Different Pseudohalides: Sorption Study and Luminescent Properties. In: *ChemistrySelect*, 2017, vol. 2, nr. 20, pp. 5783-5792. ISSN 2365-6549.
139. YE, J., XU, H., LI, X., XU, Z. New metal-organic frameworks constructed by 2,5-bis(3-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene and dicarboxylic ligands: Enhanced photocatalytic effect. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2016, vol. 66, pp. 36-40. ISSN 1387-7003.
140. PAL, A., CHAND, S., ELAHI, S.M., DAS, M.C. A microporous MOF with a polar pore surface exhibiting excellent selective adsorption of CO₂ from CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ gas mixtures with high CO₂ loading. In: *Dalton Transactions*, 2017, vol. 46, nr. 44, pp. 15280-15286. ISSN 1477-9234.
141. SERVATI-GARGARI, M., MAHMOUDI, G., BATTEN, S.R., STILINOVIĆ, V., BUTLER, D., BEAUVAIS, L., KASSEL, W.S., DOUGHERTY, W.G., VANDERVEER, D. Control of Interpenetration in Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks by Modification of Hydrogen Bonding Capability of the Organic Bridging Subunits. In: *Crystal Growth & Design*, 2015, vol. 15, nr. 3, pp. 1336-1343. ISSN 1528-7483.
142. WANG, Xiaoxiao, XU, H., HAN, Y., LI, Y., SHENG, C., XU, Z., XU, J., WANG, M. Selective catalytic properties determined by the molecular skeleton: Two new isostructural coordination polymers[$\{M(H_2O)_5\}_2(\mu\text{-}4\text{-bpdh})(\text{oba})\}_\infty$ (M=Co, Ni). In: *Inorganica Chimica Acta*, 2017, vol. 461, pp. 15-20. ISSN 0020-1693.
143. MASOOMI, M.Y., BAGHERI, M., MORSALI, A., JUNK, P.C. High photodegradation efficiency of phenol by mixed-metal-organic frameworks. In: *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, vol. 3, nr. 7, pp. 944-951. ISSN 2052-1553.
144. WANG, Jiajia, WANG, X., XU, H., ZHAO, X., ZHENG, Z., XU, Z. A Zinc(II) Porous Metal-Organic Framework and Its Morphologically Controlled Catalytic Properties in the Knoevenagel Condensation Reaction. In: *ChemPlusChem*, 2017, vol. 82, nr. 9, pp. 1182-1187. ISSN 2192-6506.
145. MAHMOUDI, G., GURBANOV, A.V., RODRÍGUEZ-HERMIDA, S., CARBALLO, R., AMINI, M., BACCHI, A., MITORAJ, M.P., SAGAN, F., KUKUŁKA, M., SAFIN, D.A. Ligand-Driven Coordination Sphere-Induced Engineering of Hybride Materials Constructed from PbCl₂ and Bis-Pyridyl Organic Linkers for Single-Component Light-Emitting Phosphors.

- In: *Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 56, nr. 16, pp. 9698-9709. ISSN 0020-1669.
146. KENNEDY, A.R., WATERSON, F.R.N. 4,4'-(Azino-di-methyl-ene)-dipyridinium chloranilate di-chloro-methane disolvate. In: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 2003, vol. 59, nr. 11, pp. o613-o615. ISSN 0108-2701.
 147. DEY, R., BHATTACHARYA, B., PACHFULE, P., BANERJEE, R., GHOSHAL, D. Flexible dicarboxylate based pillar-layer metal organic frameworks: differences in structure and porosity by tuning the pyridyl based N,N' linkers. In: *CrystEngComm*, 2014, vol. 16, nr. 11, pp. 2305-2316. ISSN 1466-8033.
 148. MAHMOUDI, G., MORSALI, A. Three new HgII metal–organic polymers generated from 1,4-bis(n-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2009, vol. 362, nr. 9, pp. 3238-3246. ISSN 0020-1693.
 149. BHATTACHARYA, B., MAITY, D.K., MONDAL, R., COLACIO, E., GHOSHAL, D. Two Series of Isostructural Coordination Polymers with Isomeric Benzenedicarboxylates and Different Azine Based N,N'-Donor Ligands: Syntheses, Characterization and Magnetic Properties. In: *Crystal Growth & Design*, 2015, vol. 15, nr. 9, pp. 4427-4437. ISSN 1528-7483.
 150. UGALE, B., NAGARAJA, C.M. Construction of 2D interwoven and 3D metal–organic frameworks (MOFs) of Cd(II): the effect of ancillary ligands on the structure and the catalytic performance for the Knoevenagel reaction. In: *RSC Advances*, 2016, vol. 6, nr. 34, pp. 28854-28864. ISSN 2046-2069.
 151. JOHARIAN, M., MORSALI, A., TEHRANI, A.A., CARLUCCI, L., PROSERPIO, D.M. Water-stable fluorinated metal–organic frameworks (F-MOFs) with hydrophobic properties as efficient and highly active heterogeneous catalysts in aqueous solution. In: *Green Chemistry*, 2018, vol. 20, nr. 23, pp. 5336-5345. ISSN 1463-9270.
 152. FURUKAWA, H., CORDOVA, K.E., O'KEEFFE, M., YAGHI, O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. In: *Science* [en línea], 2013, vol. 341, nr. 6149. ISSN 0036-8075, 1095-9203.
 153. PAZ, F.A.A., KLINOWSKI, J., VILELA, S.M.F., TOMÉ, J.P.C., CAVALEIRO, J.A.S., ROCHA, J. Ligand design for functional metal–organic frameworks. In: *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, nr. 3, pp. 1088-1110. ISSN 1460-4744.
 154. STAVILA, V., DAVIDOVICH, R.L., GULEA, A., WHITMIRE, K.H. Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: Chemistry and structure. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, vol. 250, nr. 21, pp. 2782-2810. ISSN 0010-8545.
 155. UEMURA, K., YAMASAKI, Y., ONISHI, F., KITA, H., EBIHARA, M. Two-Step

- Adsorption on Jungle-Gym-Type Porous Coordination Polymers: Dependence on Hydrogen-Bonding Capability of Adsorbates, Ligand-Substituent Effect, and Temperature. In: *Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 49, nr. 21, pp. 10133-10143. ISSN 0020-1669.
156. HU, M.-L., MORSALI, A., ABOUTORABI, L. Lead(II) carboxylate supramolecular compounds: Coordination modes, structures and nano-structures aspects. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, vol. 255, nr. 23, pp. 2821-2859. ISSN 0010-8545.
157. OTERO, V., SANCHES, D., MONTAGNER, C., VILARIGUES, M., CARLYLE, L., LOPES, J.A., MELO, M.J. Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, vol. 45, nr. 11-12, pp. 1197-1206. ISSN 1097-4555.
158. CHOUDHURY, A., KRISHNAMOORTHY, J., RAO, C.N.R. An approach to the synthesis of organically templated open-framework metal sulfates by the amine-sulfate route. In: *Chemical Communications*. 2001, nr. 24, pp. 2610-2611. ISSN 1364-548X.
159. LAROUI, H., INGERSOLL, S.A., LIU, H.C., BAKER, M.T., AYYADURAI, S., CHARANIA, M.A., LAROUI, F., YAN, Y., SITARAMAN, S.V., MERLIN, D. Dextran Sodium Sulfate (DSS) Induces Colitis in Mice by Forming Nano-Lipocomplexes with Medium-Chain-Length Fatty Acids in the Colon. In: *PLOS ONE*, 2012, vol. 7, nr. 3, pp. e32084. ISSN 1932-6203.
160. HE, C., GOMEZ, V., SPINGLER, B., LIPPARD, S.J. Monodentate-Bridged Phosphodiester and Sulfate Complexes: Structural Insights into the Biological Activation of Phosphodiesterases, Sulfate, and Sulfate Esters. In: *Inorganic Chemistry*, 2000, vol. 39, nr. 19, pp. 4188-4189. ISSN 0020-1669.
161. ZHU, M., NORTHRUP, P., SHI, C., BILLINGE, S.J.L., SPARKS, D.L., WAYCHUNAS, G.A. Structure of Sulfate Adsorption Complexes on Ferrihydrite. In: *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, vol. 1, nr. 1, pp. 97-101. DOI 10.1021/ez400052r.
162. MORIYAMA, J., NISHIGUCHI, H., ISHIHARA, T., TAKITA, Y. Metal Sulfate Catalyst for CCl_2F_2 Decomposition in the Presence of H_2O . In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, nr. 1, pp. 32-36. ISSN 0888-5885.
163. OGIWARA, N., INUKAI, M., ITAKURA, T., HORIKE, S., KITAGAWA, S. Fast Conduction of Organic Cations in Metal Sulfate Frameworks. In: *Chemistry of Materials*, 2016, vol. 28, nr. 11, pp. 3968-3975. ISSN 0897-4756.
164. LU, W.-G., ZHONG, D.-C., JIANG, L., LU, T.-B. Lanthanide Coordination Polymers Constructed from Imidazole-4,5-Dicarboxylate and Sulfate: Syntheses, Structural Diversity, and Photoluminescent Properties. In: *Crystal Growth & Design*, 2012, vol. 12,

nr. 7, pp. 3675-3683. ISSN 1528-7483.

165. PAUL, A.K., SANYAL, U., NATARAJAN, S. Use of Polyazaheterocycles in the Assembly of New Cadmium Sulfate Frameworks: Synthesis, Structure, and Properties. In: *Crystal Growth & Design*, 2010, vol. 10, nr. 9, pp. 4161-4175. ISSN 1528-7483.
166. GONZÁLEZ GUILLÉN, A., OSZAJCA, M., LUBERDA-DURNAŚ, K., GRYL, M., BARTKIEWICZ, S., MINIEWICZ, A., LASOCHA, W. Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Organic–Inorganic Hybrid Layered Materials: A Solvent-Free Ligand-Controlled Dimensionality Approach Based on Metal Sulfates and Aromatic Diamines. In: *Crystal Growth & Design*, 2018, vol. 18, nr. 9, pp. 5029-5037. ISSN 1528-7483.
167. TAMASI, G., CINI, R. Study of binary and ternary metal complexes containing the sulfato ligand: molecular models for selected non-catalytic sites in sulfurylase. In: *Dalton Transactions*. 2003, nr. 14, pp. 2928-2936. ISSN 1477-9234.
168. PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C., MANESSI-ZOUPA, E., ESCUER, A., PERLEPES, S.P. The sulfate ligand as a promising “player” in 3d-metal cluster chemistry. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2009, vol. 362, nr. 3, pp. 634-650. ISSN 0020-1693.
169. SUN, Ya-guang, WANG, S., LI, K., GAO, E.-J., XIONG, G., GUO, M., XU, Z., TIAN, Y.-W. Three 3d–4f heterometallic coordination polymers based on polydentate ligand and sulfate: Synthesis, crystal structure and photoluminescent properties. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, vol. 28, pp. 1-6. ISSN 1387-7003.
170. RAO, C.N.R., BEHERA, J.N., DAN, M. Organically-templated metal sulfates, selenites and selenates. In: *Chemical Society Reviews*, 2006, vol. 35, nr. 4, pp. 375-387. ISSN 1460-4744.
171. DU, M., LI, C.-P., LIU, C.-S., FANG, S.-M. Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, vol. 257, nr. 7, pp. 1282-1305. ISSN 0010-8545.
172. YIN, Z., ZHOU, Y.-L., ZENG, M.-H., KURMOO, M. The concept of mixed organic ligands in metal–organic frameworks: design, tuning and functions. In: *Dalton Transactions*, 2015, vol. 44, nr. 12, pp. 5258-5275. ISSN 1477-9234.
173. DERIA, P., YU, J., SMITH, T., BALARAMAN, R.P. Ground-State versus Excited-State Interchromophoric Interaction: Topology Dependent Excimer Contribution in Metal–Organic Framework Photophysics. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2017, vol. 139, nr. 16, pp. 5973-5983. ISSN 0002-7863.
174. ANDRUH, M. Compartmental Schiff-base ligands—a rich library of tectons in designing magnetic and luminescent materials. In: *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, nr. 11, pp. 3025-3042. ISSN 1364-548X.

175. HIJIKATA, Y., HORIKE, S., SUGIMOTO, M., SATO, H., MATSUDA, R., KITAGAWA, S. Relationship between Channel and Sorption Properties in Coordination Polymers with Interdigitated Structures. In: *Chemistry – A European Journal*, 2011, vol. 17, nr. 18, pp. 5138-5144. ISSN 0947-6539.
176. HORIKE, S., TANAKA, D., NAKAGAWA, K., KITAGAWA, S. Selective guest sorption in an interdigitated porous framework with hydrophobic pore surfaces. In: *Chemical Communications*, 2007, vol. 0, nr. 32, pp. 3395-3397. DOI 10.1039/B703502K.
177. PAL, A., CHAND, S., SENTHILKUMAR, S., NEOGI, S., DAS, M.C. Structural variation of transition metal coordination polymers based on bent carboxylate and flexible spacer ligand: polymorphism, gas adsorption and SC-SC transmetallation. In: *CrystEngComm*, 2016, vol. 18, nr. 23, pp. 4323-4335. ISSN 1466-8033.
178. BHATTACHARYA, B., HALDAR, R., MAITY, D.K., MAJI, T.K., GHOSHAL, D. Pillared-bilayer porous coordination polymers of Zn(II): enhanced hydrophobicity of pore surface by changing the pillar functionality. In: *CrystEngComm*, 2015, vol. 17, nr. 18, pp. 3478-3486. ISSN 1466-8033.
179. PARSHAMONI, S., TELANGAE, J., KONAR, S. Regulation of the pore size by shifting the coordination sites of ligands in two MOFs: enhancement of CO₂ uptake and selective sensing of nitrobenzene. In: *Dalton Transactions*, 2015, vol. 44, nr. 48, pp. 20926-20935. ISSN 1477-9234.
180. JING, Y., HAITAO, X., JINGSI, Q., ZHEN-LIANG, X. Layered metal–organic framework [Zn₂(bpda)(chdc)₂]_∞ for aqueous encapsulation and sensitization of visible-emitting rare-earth cations. In: *Materials Letters*, 2016, vol. 168, pp. 203-206. ISSN 0167-577X.
181. KENNEDY, A.R., BROWN, K.G., GRAHAM, D., KIRKHOUSE, J.B., KITTNER, M., MAJOR, C., MCHUGH, C.J., MURDOCH, P., SMITH, W.E. Chromophore containing bipyridyl ligands. Part 1: supramolecular solid-state structure of Ag(I) complexes. In: *New Journal of Chemistry*, 2005, vol. 29, nr. 6, pp. 826-832. ISSN 1369-9261.
182. LOZOVAN, V., KRAVTSOV, V.Ch., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, Anatolii V., KULIKOVA, O.V., COSTRIUCOVA, N.V., FONARI, M.S. Water-sulfate anion interplay in the evolution of solid state architectures and emission properties of Zn and Cd coordination networks with four azine ligands. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, vol. 286, pp. 121312. ISSN 0022-4596.
183. LOZOVAN, V., CH. KRAVTSOV, V., GORINCIOI, E., ROTARU, A., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, N., FONARI, M.S. Chromism, positional, conformational and structural isomerism in a series of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers based on methylated

- azine N,N'-donor linkers. In: *Polyhedron*, 2020, vol. 180, pp. 114411. ISSN 02775387.
184. **LOZOVAN, V.**, CH. KRAVTSOV, V., COROPCEANU, E.B., ROTARU, P., SIMINEL, A.V., FONARI, M.S. Binuclear and polymeric Zn(II) and Cd(II) coordination compounds with chromophore N-((pyridin-4-yl)methylene)benzene-1,4-diamine obtained in situ: Preparation, structural and spectroscopic study. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2019, vol. 491, pp. 42-51. ISSN 0020-1693.
185. SHELDRIK, G.M. A short history of SHELX. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 2008, vol. 64, nr. 1, pp. 112-122. ISSN 0108-7673.
186. SHELDRIK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. In: *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2015, vol. 71, nr. 1, pp. 3-8. ISSN 2053-2296.
187. MACRAE, C.F., BRUNO, I.J., CHISHOLM, J.A., EDGINGTON, P.R., MCCABE, P., PIDCOCK, E., RODRIGUEZ-MONGE, L., TAYLOR, R., STREEK, J. van de, WOOD, P.A. Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. In: *Journal of Applied Crystallography*, 2008, vol. 41, nr. 2, pp. 466-470. ISSN 0021-8898.
188. SPEK, A.L. Structure validation in chemical crystallography. In: *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 2009, vol. 65, nr. 2, pp. 148-155. ISSN 0907-4449.
189. **LOZOVAN, V.**, COROPCEANU, E.B., BOUROSH, P.N., MICU, A., FONARI, M.S. Coordination Polymers of Zn and Cd Based on Two Isomeric Azine Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Luminescence Properties. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, vol. 45, nr. 1, pp. 11-21. ISSN 1070-3284, 1608-3318.
190. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.Ch., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, Nikita, KULIKOVA, O.V., COSTRIUCOVA, N.V., FONARI, M.S. Seven Zn(II) and Cd(II) 1D coordination polymers based on azine donor linkers and decorated with 2-thiophenecarboxylate: Syntheses, structural parallels, Hirshfeld surface analysis, and spectroscopic and inclusion properties. In: *Polyhedron*, 2020, vol. 188, pp. 114702. ISSN 0277-5387.
191. KRAVTSOV, V.C., **LOZOVAN, V.**, SIMINEL, N., COROPCEANU, E.B., KULIKOVA, O.V., COSTRIUCOVA, N.V., FONARI, M.S. From 1D to 2D Cd(II) and Zn(II) Coordination Networks by Replacing Monocarboxylate with Dicarboxylates in Partnership with Azine Ligands: Synthesis, Crystal Structures, Inclusion, and Emission Properties. In: *Molecules*, 2020, vol. 25, nr. 23, pp. 5616.
192. MORSALI, A., HASHEMI, L. *Main Group Metal Coordination Polymers: Structures and Nanostructure*, Wiley, 2017. 272 p. ISBN 978-1-119-37076-5.
193. MANNA, B., SINGH, S., GHOSH, S.K. Guest driven structural transformation studies of a luminescent metal–organic framework. In: *Journal of Chemical Sciences*, 2014, vol. 126,

nr. 5, pp. 1417-1422. ISSN 0973-7103.

194. MANNA, B., SINGH, S., KARMAKAR, A., DESAI, A.V., GHOSH, S.K. Selective Anion Exchange and Tunable Luminescent Behaviors of Metal–Organic Framework Based Supramolecular Isomers. In: *Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 54, nr. 1, pp. 110-116. ISSN 0020-1669.
195. CALAHORRO, A.J., SEBASTIÁN, E.S., SALINAS-CASTILLO, A., SECO, J.M., MENDICUTE-FIERRO, C., FERNÁNDEZ, B., RODRÍGUEZ-DIÉGUEZ, A. Effect of π – π stacking interactions on the emission properties of cadmium metal–organic frameworks based on 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene. In: *CrystEngComm*, 2015, vol. 17, nr. 19, pp. 3659-3666. ISSN 1466-8033.
196. FAN, Y.-H., WANG, J.-L., BAI, Y., DANG, D.-B., ZHAO, Y.-Q. Two copper coordination polymers with pyridine imine-based ligand: Synthesis, crystal structure and luminescent properties. In: *Synthetic Metals*, 2012, vol. 162, nr. 13, pp. 1126-1132. ISSN 0379-6779.
197. LOZOVAN, V., KRAVTSOV, V., COROPCEANU, E., FONARI, M. Coordination network based on $\{Cd_4\}$ node and new linker 4,4'-(hydrazine-1,2-diylidenebis(methanylylidene)) dibenzoic acid. In: *9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, Ediția a 9-a, 25-28 sept. 2018. Chișinău, Moldova: IFA, p. 136. ISBN 978-9975-142-35-9.
198. ERXLEBEN, A. Structures and properties of Zn(II) coordination polymers. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, vol. 246, nr. 1, pp. 203-228. ISSN 0010-8545.
199. WANG, Q., LIANG, B., ZHANG, J.-Y., PAN, M., KANG, B.-S., SU, C.-Y. Syntheses and Crystal Structures of Linear and Zig-zag 1D Coordination Polymers with Schiff-base N,N'-Type Ligands. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2007, vol. 633, nr. 13-14, pp. 2463-2469. ISSN 00442313, 15213749.
200. MAHMOUDI, G., MORSALI, A., HUNTER, A.D., ZELLER, M. Mercury(II) coordination polymers generated from 1,4-bis(2 or 3 or 4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene ligands. In: *CrystEngComm*, 2007, vol. 9, nr. 8, pp. 704-714. ISSN 1466-8033.
201. MAHMOUDI, G., MORSALI, A. Mercury(II) iodide coordination polymers generated from polyimine ligands. In: *Polyhedron*, 2008, vol. 27, nr. 3, pp. 1070-1078. ISSN 0277-5387.
202. NIU, W.-J., WANG, J.-L., BAI, Y., DANG, D.-B. Two one-dimensional d^{10} -metal coordination polymers based on polydentate Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structure and luminescent properties. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, vol. 91, pp. 61-66. ISSN 1386-1425.
203. DANG, D.-B., GUO, X.-Y., BAI, Y., GAO, H., ZHANG, G.-Q. Synthesis, Crystal

- Structure, and Luminescent Properties of One Cadmium(II) Coordination Polymer with Mixed Imine-based Bidentate Schiff-Base and Thiocyanate Ligands. In: *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2010, vol. 40, nr. 3, pp. 195-199. ISSN 1553-3174.
204. KHANPOUR, M., MORSALI, A. Solid state crystal-to-crystal transformation from a monomeric structure to 1-D coordination polymers on anion exchange,. In: *CrystEngComm*, 2009, vol. 11, nr. 12, pp. 2585-2587. ISSN 1466-8033.
205. MUHAMAD, S. First Photolysis of Benzidine Schiff Base in Non Aqueous Solvents. In: *International Journal of Chemistry*, 2011, vol. 3, nr. 1, pp. p142. ISSN 1916-9698.
206. HUGHES, E.B., JELLINEK, H.H.G., AMBROSE, B.A. Pyridine. Ultraviolet Absorption Spectrum and Dissociation Constant. In: *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1949, vol. 53, nr. 3, pp. 410-414. ISSN 0092-7023.
207. DONG, Y.-B., LAYLAND, R.C., SMITH, M.D., PSCHIRER, N.G., BUNZ, U.H.F., ZUR LOYE, H.-C. Syntheses and Characterizations of One-Dimensional Coordination Polymers Generated from Cadmium Nitrate and Bipyridine Ligands. In: *Inorganic Chemistry*, 1999, vol. 38, nr. 13, pp. 3056-3060. ISSN 0020-1669.
208. PAULIN, S., KELLY, P., WILLIAMS, K.B., GOFORTH, A.M., SMITH, M.D., PETERSON JR, L.R., ZUR LOYE, H.-C. catena-Poly[[diaqua-dinitratozinc(II)]bis-(μ -1,4-di-3-pyridyl-2,3-diaza-1,3-butadiene)]. In: *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2007, vol. 63, nr. 2, pp. m420-m422. ISSN 1600-5368.
209. ZHANG, G., YANG, G., MA, J.S. Anion Control of the Self-Assembly of One-Dimensional Molecular Ladders vs Three-Dimensional Cross-like Arrays Based on a Bidentate Schiff Base Ligand. In: *Crystal Growth & Design*, 2006, vol. 6, nr. 8, pp. 1897-1902. ISSN 1528-7483.
210. DONG, Y.-B., LAYLAND, R.C., PSCHIRER, N.G., SMITH, M.D., BUNZ, U.H.F., ZUR LOYE, H.-C. New Crystalline Frameworks Formed from 1,2-Bis(4-pyridyl)ethyne and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$: Interpenetrating Molecular Ladders and an Unexpected Molecular Parquet Pattern from T-Shaped Building Blocks. In: *Chemistry of Materials*, 1999, vol. 11, nr. 6, pp. 1413-1415. ISSN 0897-4756.
211. CARLUCCI, L., CIANI, G., PROSERPIO, D.M., MITINA, T.G., BLATOV, V.A. Entangled Two-Dimensional Coordination Networks: A General Survey. In: *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, nr. 15, pp. 7557-7580. ISSN 0009-2665.
212. MAITY, D.K., BHATTACHARYA, B., HALDER, A., GHOSHAL, D. Tuned synthesis of two coordination polymers of Cd(II) using substituted bent 3-pyridyl linker and succinate:

- structures and their applications in anion exchange and sorption properties. In: *Dalton Transactions*, 2015, vol. 44, nr. 48, pp. 20999-21007. ISSN 1477-9234.
213. DONG, Y.-B., SMITH, M.D., ZUR LOYE, H.-C. New Inorganic/Organic Coordination Polymers Generated from Bidentate Schiff-Base Ligands. In: *Inorganic Chemistry*, 2000, vol. 39, nr. 21, pp. 4927-4935. ISSN 0020-1669.
214. KHLOBYSTOV, A.N., BLAKE, A.J., CHAMPNESS, N.R., LEMENOVSKII, D.A., MAJOUGA, A.G., ZYK, N.V., SCHRÖDER, M. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, vol. 222, nr. 1, pp. 155-192. ISSN 0010-8545.
215. SINGH, D., NAGARAJA, C.M. Auxiliary Ligand-Assisted Structural Variation of Cd(II) Metal–Organic Frameworks Showing 2D → 3D Polycatenation and Interpenetration: Synthesis, Structure, Luminescence Properties, and Selective Sensing of Trinitrophenol. In: *Crystal Growth & Design*, 2015, vol. 15, nr. 7, pp. 3356-3365. ISSN 1528-7483.
216. ZHOU, J., DU, L., QIAO, Y.-F., HU, Y., LI, B., LI, L., WANG, X.-Y., YANG, J., XIE, M.-J., ZHAO, Q.-H. Intriguing Architectures Generated from 1,4-Bis(3- or 4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene with Aromatic Dicarboxylates: Syntheses, Crystal Structures, and Properties. In: *Crystal Growth & Design*, 2014, vol. 14, nr. 3, pp. 1175-1183. ISSN 1528-7483.
217. WANG, C., LI, Z. Molecular conformation and packing: their critical roles in the emission performance of mechanochromic fluorescence materials. In: *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, vol. 1, nr. 11, pp. 2174-2194. ISSN 2052-1537.
218. ANDERSON, J.L., PETERSON, R.C., SWAINSON, I.P. Combined neutron powder and X-ray single-crystal diffraction refinement of the atomic structure and hydrogen bonding of goslarite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). In: *Mineralogical Magazine*, 2005, vol. 69, nr. 3, pp. 259-271. ISSN 0026-461X, 1471-8022.
219. CAMINITI, R., JOHANSSON, G., SEIP, R., WEIDLEIN, J., SPAHIU, K. A Refinement of the Crystal Structure of the Cadmium Sulfate $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. In: *Acta Chemica Scandinavica*, 1981, vol. 35a, pp. 451-455. ISSN 0904-213X.
220. MURPHY, P.D., GERSTEIN, B.C. Principal components of the cadmium-113 shielding tensors in cadmium sulfate hydrates: a nuclear magnetic resonance study of cadmium coordinated with oxygen. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1981, vol. 103, nr. 12, pp. 3282-3286. ISSN 0002-7863.
221. XIE, B.-Y., HUANG, W., ZHANG, Y., YANG, R.-Q., XIE, Y.-R. Penta-aqua-(acetonitrile- κN)zinc(II) 4,6-dihydroxy-benzene-1,3-disulfonate trihydrate. In:

- Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2010, vol. 66, nr. 3, pp. m341-m341. ISSN 1600-5368.
222. NAGHIPOUR, A., KHANPOUR, M., NOTASH, B. Sonochemical Syntheses and Structural Elucidation of New Dinuclear Lanthanum (III) Complex: Precursors for La₂O₃ Nanostructure. In: *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2016, vol. 46, nr. 12, pp. 1865-1870. ISSN 1553-3174.
223. DEY, S., IKBAL, S.A., RATH, S.P. Self-assembly of cobalt(II) and zinc(II) tetranitrooctaethylporphyrin via bidentate axial ligands: synthesis, structure, surface morphology and effect of axial coordination. In: *New Journal of Chemistry*, 2014, vol. 38, nr. 4, pp. 1458-1470. ISSN 1369-9261.
224. BEDDOE, S.V.F., FITZPATRICK, A.J., PRICE, J.R., MALLO, N., BEVES, J.E., MORGAN, G.G., KITCHEN, J.A., KEENE, T.D. A Bridge Too Far: Testing the Limits of Polypyridyl Ligands in Bridging Soluble Subunits of a Coordination Polymer. In: *Crystal Growth & Design*, 2017, vol. 17, nr. 12, pp. 6603-6612. ISSN 1528-7483.
225. BISHT, K.K., SURESH, E. Spontaneous Resolution to Absolute Chiral Induction: Pseudo-Kagomé Type Homochiral Zn(II)/Co(II) Coordination Polymers with Achiral Precursors. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2013, vol. 135, nr. 42, pp. 15690-15693. ISSN 0002-7863.
226. CHEN, N., LI, M.-X., YANG, P., HE, X., SHAO, M., ZHU, S.-R. Chiral Coordination Polymers with SHG-Active and Luminescence: An Unusual Homochiral 3D MOF Constructed from Achiral Components. In: *Crystal Growth & Design*, 2013, vol. 13, nr. 6, pp. 2650-2660. ISSN 1528-7483.
227. CROITOR, L., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, A.V., KRAVTSOV, V.Ch., FONARI, M.S. Polymeric Zn(II) and Cd(II) Sulfates with Bipyridine and Dioxime Ligands: Supramolecular Isomerism, Chirality, and Luminescence. In: *Crystal Growth & Design*, 2011, vol. 11, nr. 8, pp. 3536-3544. ISSN 1528-7483.
228. CROITOR, L., COROPCEANU, E.B., MASUNOV, A.E., RIVERA-JACQUEZ, H.J., SIMINEL, A.V., FONARI, M.S. Mechanism of Nonlinear Optical Enhancement and Supramolecular Isomerism in 1D Polymeric Zn(II) and Cd(II) Sulfates with Pyridine-4-aldoxime Ligands. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, nr. 17, pp. 9217-9227. ISSN 1932-7447.
229. ADLER, H.H., KERR, P.F. Variations in infrared spectra, molecular symmetry and site symmetry of sulfate minerals. In: *American Mineralogist*. 1965, vol. 50, nr. 1-2, pp. 132-147. ISSN 0003-004X.

230. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2008. 350 p. ISBN 978-0-470-40579-6.
231. BELLAMY, L. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Springer Netherlands, 1975. 433p. ISBN 978-0-412-13850-8.
232. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2009. 400p. ISBN 978-0-470-40587-1.
233. WEI, Z., GU, Z.-Y., ARVAPALLY, R.K., CHEN, Y.-P., MCDUGALD, R.N., IVY, J.F., YAKOVENKO, A.A., FENG, D., OMARY, M.A., ZHOU, H.-C. Rigidifying Fluorescent Linkers by Metal–Organic Framework Formation for Fluorescence Blue Shift and Quantum Yield Enhancement. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, nr. 23, pp. 8269-8276. ISSN 0002-7863.
234. SEK, D., SIWY, M., BIJAK, K., GRUCELA-ZAJAC, M., MALECKI, G., SMOLAREK, K., BUJAK, L., MACKOWSKI, S., SCHAB-BALCERZAK, E. Comparative Studies of Structural, Thermal, Optical, and Electrochemical Properties of Azines with Different End Groups with Their Azomethine Analogues toward Application in (Opto)Electronics. In: *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 117, nr. 40, pp. 10320-10332. ISSN 1089-5639.
235. RAD-YOUSEFNIA, N., SHAABANI, B., KUBICKI, M., ZAKERHAMIDI, M.S., GRZESKIEWICZ, A.M. 2D holodirected lead(II) halide coordination polymers based on rigid N,N'-bis(4-pyridylmethylidene) phenylene-1,4-diamine ligand: Syntheses, crystal structures, NBO studies and luminescence properties. In: *Polyhedron*, 2017, vol. 129, pp. 38-45. ISSN 0277-5387.
236. DISKIN-POSNER, Y., PATRA, G.K., GOLDBERG, I. Supramolecular assembly of metalloporphyrins in crystals by axial coordination through amine ligands. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 2001, nr. 19, pp. 2775-2782. ISSN 1364-5447.
237. MASOOMI, M.Y., BEHESHTI, S., MORSALI, A. Mechano-synthesis of new azine-functionalized Zn(II) metal–organic frameworks for improved catalytic performance. In: *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, nr. 40, pp. 16863-16866. ISSN 2050-7496.
238. ZAHEDI, M., SHAABANI, B., AYGÜN, M., KAZAK, C. Construction of one dimensional Co(II) and Zn(II) coordination polymers based on expanded N,N'-donor ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2018, vol. 469, pp. 461-468. ISSN 0020-1693.
239. SHAVALEEV, N.M., BELL, Z.R., ACCORSI, G., WARD, M.D. Syntheses and structures of mononuclear $\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NN})\}$ 'complex ligands' with a pendant imino–pyridine

- binding site, and preparation of some heterodinuclear Re(I)–lanthanide(III) complexes. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2003, vol. 351, pp. 159-166. ISSN 0020-1693.
240. CHANDA, N., MONDAL, B., PURANIK, V.G., LAHIRI, G.K. Ruthenium monoterpyridine complexes incorporating α,α' -diimine based ancillary functions. Synthesis, crystal structure, spectroelectrochemical properties and catalytic aspect. In: *Polyhedron*, 2002, vol. 21, nr. 20, pp. 2033-2043. ISSN 0277-5387.
241. MARJANI, K., ASGARIAN, J., MOUSAVI, M., AMANI, V. Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of Zinc(II) and Mercury(II) Complexes of *N*-(Pyridin-2-ylmethylene)benzene-1,4-diamine. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, vol. 635, nr. 11, pp. 1633-1637. ISSN 00442313, 15213749.
242. DONG, Y.-W., FAN, R.-Q., WANG, X.-M., WANG, P., ZHANG, H.-J., WEI, L.-G., CHEN, W., YANG, Y.-L. (E)-N-(Pyridine-2-ylmethylene)arylamine as an Assembling Ligand for Zn(II)/Cd(II) Complexes: Aryl Substitution and Anion Effects on the Dimensionality and Luminescence Properties of the Supramolecular Metal–Organic Frameworks. In: *Crystal Growth & Design*, 2016, vol. 16, nr. 6, pp. 3366-3378. ISSN 1528-7483.
243. PRABHU D.V., LAXMESHVAR N.B. Effect of Transition Metal Ions on the Hydrolysis of the Methyl Derivatives of Salicylanil. In: *Asian J. Chem.*, 1997, vol. 9 (1), pp. 70–74.
244. DASH, A.C., NANDA, R.K. Reactions of coordinated ligands. I. Kinetics and mechanism of hydrolysis of N-salicylideneaniline in the presence of metal ions. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1969, vol. 91, nr. 25, pp. 6944-6947. ISSN 0002-7863.
245. DAS, M., LIVINGSTONE, S.E. Metal chelates of dithiocarbazic acid and its derivatives. IX. Metal chelates of ten new schiff bases derived from S-methyldithiocarbazate. In: *Inorganica Chimica Acta*, 1976, vol. 19, pp. 5-10. ISSN 0020-1693.
246. HO, R.K.Y., LIVINGSTONE, S.E. Metal complexes of Schiff bases derived from Thiophen-2-aldehyde. In: *Australian Journal of Chemistry*, 1965, vol. 18, nr. 5, pp. 659-671. ISSN 1445-0038.
247. KOEHLER, K., SANDSTROM, W., CORDES, E.H. Concerning the Mechanism of the Hydrolysis and Aminolysis of Schiff Bases. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1964, vol. 86, nr. 12, pp. 2413-2419. ISSN 0002-7863.
248. LU, Y., XU, W., HU, K., JIN, S., SUN, L., LIU, B., WANG, D. Synthesis and structural characterizations of nine non-covalent-bonded Zn²⁺, and Cd²⁺ supramolecules based on 3,5-dimethylpyrazole and carboxylates. In: *Polyhedron*, 2019, vol. 159, pp. 408-425. ISSN 0277-5387.
249. PALANISAMI, N., RAJAKANNU, P., MURUGAVEL, R. Non-covalently aggregated

- zinc and cadmium complexes derived from substituted aromatic carboxylic acids: Synthesis, spectroscopy, and structural studies. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2013, vol. 405, pp. 522-531. ISSN 0020-1693.
250. TAŞ, M., TOPAL, S., ÇAMUR, S., YOLCU, Z., ÇELİK, Ö. Structural elucidation of novel mixed ligand complexes of 2-thiophene carboxylic acid $[M(TCA)_2(H_2O)_x(im)_2]$ [$x=2$ M: Mn(II), Co(II) or Cd(II), $x=0$ Cu(II)]. In: *Main Group Metal Chemistry*, 2014, vol. 37, nr. 1-2, pp. 39-47. ISSN 0792-1241, 2191-0219.
251. YIN, M.-C., YUAN, L.-J., AI, C.-C., WANG, C.-W., YUAN, E.-T., SUN, J.-T. Synthesis, structure and luminescence properties of europium and zinc ionic complexes. In: *Polyhedron*, 2004, vol. 23, nr. 4, pp. 529-536. ISSN 0277-5387.
252. YIN, M., SUN, J. Synthesis and characterization of two tetranuclear heterometallic Tb(III)–Zn(II) complexes. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 2005, vol. 58, nr. 4, pp. 335-342. ISSN 0095-8972.
253. DU, Jun, SUN, X., HE, Y., YU, Y., ZHENG, X., TIAN, L., LIU, Z. The proton conductivities of two silver-thiophene-2-carboxylate coordination polymer and the relationship between the dimensionality and property. In: *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, vol. 32, nr. 11, pp. e4517. ISSN 1099-0739.
254. KARTHIKEYAN, A., THOMAS MUTHIAH, P., PERDIH, F. Supra-molecular architectures in CoII and CuII complexes with thio-phen-2-carboxyl-ate and 2-amino-4,6-di-meth-oxy-pyrimidine ligands. In: *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2016, vol. 72, nr. 5, pp. 442-450. ISSN 2053-2296.
255. TANGOULIS, V., PANAGOULIS, D., RAPTOPOULOU, C.P., DENDRINOUSAMARA, C. Low-dimensional copper(II) complexes triply bridged with azide/carboxylate/DMSO showing very strong ferromagnetic interaction and influence of dipolar fields at low temperatures: a quantum Monte Carlo magnetic study. In: *Dalton Transactions*. 2008, nr. 13, pp. 1752-1760. ISSN 1477-9234.
256. CAGNIN, F., CASTELLANO, E.E., DAVOLOS, M.R. Synthesis and structural characterization of a new polymeric zinc(II) complex with thiophene-2-carboxylic acid. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, vol. 63, nr. 13, pp. 2278-2285. ISSN 0095-8972.
257. YUAN, L., YIN, M., YUAN, E., SUN, J., ZHANG, K. Syntheses, structures and luminescence of Europium α -thiophene carboxylates coordination polymer and supramolecular compound. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2004, vol. 357, nr. 1, pp. 89-94. ISSN 0020-1693.
258. RIDENOUR, J.A., CAHILL, C.L. Nine isomorphous lanthanide–uranyl f–f bimetallic materials

- with 2-thiophenecarboxylic acid and terpyridine: structure and concomitant luminescent properties. In: *CrystEngComm*, 2018, vol. 20, nr. 34, pp. 4997-5011. ISSN 1466-8033.
259. BATRICE, R.J., ADCOCK, A.K., CANTOS, P.M., BERTKE, J.A., KNOPE, K.E. Synthesis and Characterization of an Isomorphous Lanthanide-Thiophenemonocarboxylate Series (Ln = La–Lu, except Pm) Amenable to Color Tuning. In: *Crystal Growth & Design*, 2017, vol. 17, nr. 9, pp. 4603-4612. ISSN 1528-7483.
260. KUCHANTANIN, V., MONCOL, J., MROZIŃSKI, J., KALIŃSKA, B., PADĚLKOVÁ, Z., ŠVOREC, J., SEGL'A, P., MELNÍK, M. Study of copper(II) thiophenecarboxylate complexes with N-methylnicotinamide. In: *Polyhedron*, 2013, vol. 50, nr. 1, pp. 546-555. ISSN 0277-5387.
261. DAS, S., KIM, H., KIM, K. Metathesis in Single Crystal: Complete and Reversible Exchange of Metal Ions Constituting the Frameworks of Metal–Organic Frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, nr. 11, pp. 3814-3815. ISSN 0002-7863.
262. DINČA, M., LONG, J.R. High-Enthalpy Hydrogen Adsorption in Cation-Exchanged Variants of the Microporous Metal–Organic Framework $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, nr. 36, pp. 11172-11176. ISSN 0002-7863.
263. PAPAIOI, E., DOUVALI, A., RAPTİ, S., SKLİRİ, E., ARMATAS, G.S., PAPAEFSTATHİOU, G.S., WANG, X., HUANG, Z.-F., KAZIANNIS, S., KOSMİDİS, C., HATZİDİMİTRİOU, A.G., LAZARİDES, T., MANOS, M.J. A microporous Mg^{2+} MOF with cation exchange properties in a single-crystal-to-single-crystal fashion. In: *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, vol. 4, nr. 3, pp. 530-536. ISSN 2052-1553.
264. KUMAR, N., WANG, S.-Q., MUKHERJEE, S., BEZRUKOV, A.A., PATYK-KAŻMIERCZAK, E., O'NOLAN, D., KUMAR, A., YU, M.-H., CHANG, Z., BU, X.-H., ZAWOROTKO, M.J. Crystal engineering of a rectangular sql coordination network to enable xylenes selectivity over ethylbenzene. In: *Chemical Science*, 2020, vol. 11, nr. 26, pp. 6889-6895. ISSN 2041-6539.

ANEXE

Anexa 1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 1-42.

Tabelul A1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 1-42.

| Compusul | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|--|---|--|--|---|---|--|
| CCDC, Nr. depozit | 1812635 | 1812636 | 1940492 | 1940493 | 1940491 | 1940490 | 1812634 |
| Formula chimică | C ₁₂ H ₁₀ I ₂ N ₄ Zn | C ₁₂ H ₁₀ CdI ₂ N ₄ | C ₁₄ H ₁₄ I ₂ N ₄ Zn | C ₁₄ H ₁₄ I ₂ N ₄ Zn | C ₁₄ H ₁₄ CdI ₂ N ₄ | C ₂₈ H ₂₈ CdI ₂ N ₈ | C ₃₆ H ₃₈ N ₁₄ O ₁₀ Zn |
| Mr | 529,41 | 576,44 | 557,46 | 557,46 | 604,49 | 842,78 | 892,17 |
| Singonia | Ortorombic | Ortorombic | Ortorombic | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic | Triclinic |
| Grupul spațial | <i>Pnma</i> | <i>Pnma</i> | <i>Pnma</i> | <i>P2₁/n</i> | <i>P2₁/n</i> | <i>P2₁/n</i> | <i>P-1</i> |
| <i>a</i> (Å) | 8,5990(7) | 8,5789(3) | 8,1140(3) | 6,9997(8) | 7,3537(3) | 8,3257(2) | 7,4374(7) |
| <i>b</i> (Å) | 15,7232(14) | 15,7532(7) | 15,8774(5) | 18,3085(12) | 17,5832(6) | 17,2318(6) | 11,1666(7) |
| <i>c</i> (Å) | 11,4567(12) | 11,7425(5) | 13,2775(4) | 14,3436(9) | 14,6230(4) | 10,8395(4) | 12,8277(9) |
| <i>α</i> (grad) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 102,093(6) |
| <i>β</i> (grad) | 90 | 90 | 90 | 101,921(9) | 102,270(3) | 97,302(3) | 93,377(7) |
| <i>γ</i> (grad) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 94,644(7) |
| <i>V</i> (Å ³) | 1549,0(3) | 1586,95(11) | 1710,53(10) | 1798,5(3) | 1847,59(11) | 1542,50(9) | 1035,13(15) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 | 1 |
| <i>D</i> (calc) (mg/m ³) | 2,270 | 2,413 | 2,165 | 2,059 | 2,173 | 1,815 | 1,431 |
| <i>μ</i> (mm ⁻¹) | 5,563 | 5,259 | 5,044 | 4,797 | 4,522 | 2,741 | 0,666 |
| <i>F</i> (000) | 984 | 1056 | 1048 | 1048 | 1120 | 812 | 462 |
| Nr. de reflexii colectate /unice | 2842/2842 | 3348/1447 | 3730/1641 | 6086/6086 | 6590/3420 | 5536/2848 | 5780/3835 |
| Reflexe [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | 1406 | 1228 | 1377 | 2023 | 2644 | 2364 | 3106 |
| Parametrii fițați | 92 | 92 | 102 | 191 | 192 | 180 | 290 |
| GOF | 0,922 | 1,038 | 0,969 | 0,968 | 1,065 | 1,013 | 0,967 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | 0,0534, 0,1156 | 0,0271, 0,0568 | 0,0276, 0,0554 | 0,0670, 0,1368 | 0,0335, 0,0613 | 0,0301, 0,0614 | 0,0459, 0,1059 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (pentru toate reflexele) | 0,1093, 0,1237 | 0,0358, 0,0605 | 0,0370, 0,0586 | 0,1816, 0,1478 | 0,0505, 0,0661 | 0,0415, 0,0660 | 0,0621, 0,1148 |

Tabelul A1 (continuare).

| Compusul | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|--|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| CCDC, Nr. depozit | 1940495 | 1940496 | 1940494 | 2022954 | 1946732 | 1946733 | 1946739 |
| Formula chimică | $C_{28}H_{28}N_{10}O_6Zn$ | $C_{15}H_{21}N_6O_{8,50}Zn$ | $C_{22}H_{25,5}CdN_8O_{7,50}$ | $C_{36}H_{32}CdN_{12}O_6$ | $C_{12}H_{38}N_4O_{22}S_2Zn_2$ | $C_6H_9N_2O_6SZn$ | $C_{42}H_{58}N_{12}O_{16}S_2Zn_2$ |
| Mr | 665,97 | 486,75 | 634,40 | 841,13 | 785,32 | 302,58 | 1181,86 |
| Singonia | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic | Triclinic | Monoclinic | Monoclinic | Ortorombic |
| Grupul spațial | $P2_1/n$ | $I2/c$ | $C2/c$ | $P-1$ | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ | $Pbca$ |
| a (Å) | 8,5712(3) | 7,4726(2) | 23,971(4) | 9,5960(7) | 15,5404(6) | 16,013(3) | 11,7386(4) |
| b (Å) | 17,3275(6) | 11,5998(3) | 10,991(3) | 10,0623(8) | 6,40645(16) | 6,4153(9) | 16,3101(5) |
| c (Å) | 10,1744(4) | 28,1718(9) | 23,143(4) | 10,2938(8) | 16,1748(6) | 19,818(7) | 79,9436(18) |
| α (grad) | 90 | 90 | 90 | 66,957(8) | 90 | 90 | 90 |
| β (grad) | 97,142(3) | 94,630(3) | 116,12(2) | 88,604(7) | 112,824(4) | 110,31(3) | 90 |
| γ (grad) | 90 | 90 | 90 | 87,270(7) | 90 | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 1499,34(9) | 2433,98(13) | 5475(2) | 913,58(14) | 1484,26(9) | 1909,3(9) | 15305,8(8) |
| Z | 2 | 4 | 8 | 1 | 2 | 8 | 4 |
| D (calc) (mg/m ³) | 1,475 | 1,328 | 1,539 | 1,529 | 1,757 | 2,105 | 1,539 |
| μ (mm ⁻¹) | 0,879 | 1,058 | 0,855 | 0,662 | 1,851 | 2,808 | 1,102 |
| $F(000)$ | 688 | 1004 | 2572 | 428 | 812 | 1224 | 7368 |
| Nr. de reflexii colectate /unice | 5566/2784 | 4592/2256 | 9430/5067 | 4900/3196 | 4724/2604 | 5593/3299 | 29525/13788 |
| Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] | 2312 | 1840 | 2536 | 2927 | 2275 | 2317 | 9506 |
| Parametrii fițați | 206 | 151 | 426 | 287 | 260 | 307 | 1047 |
| GOF | 1,052 | 1,052 | 0,944 | 1,040 | 1,065 | 1,046 | 1,128 |
| R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] | 0,0432, 0,1143 | 0,0415, 0,1426 | 0,0706, 0,1600 | 0,0357, 0,0799 | 0,0287, 0,0691 | 0,1142, 0,3279 | 0,0906, 0,1912 |
| R_1, wR_2 (pentru toate reflexele) | 0,0538, 0,1206 | 0,0524, 0,1511 | 0,1414, 0,2022 | 0,0414, 0,0837 | 0,0355, 0,0732 | 0,1520, 0,3507 | 0,1247, 0,2071 |

Tabelul A1 (continuare).

| Compusul | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|--|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| CCDC, Nr. depozit | 1946736 | 1946737 | 1946738 | 1946734 | 1946735 | 1893503 | 1893504 |
| Formula chimică | $C_{17,5}H_{24,5}N_5O_{7,50}SZn$ | $C_{14}H_{19,04}CdN_4O_{6,52}S$ | $C_{14}H_{16}CdN_4O_5S$ | $C_{14}H_{20}CdN_4O_7S$ | $C_{36}H_{34}Cd_3N_{12}O_{14}S_3$ | $C_{24}H_{38}N_6O_{16}S_2Zn_2$ | $C_{24}H_{24}N_8O_7Zn$ |
| Mr | 535,87 | 492,15 | 464,77 | 500,80 | 1292,13 | 861,46 | 601,88 |
| Singonia | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic | Ortorombic | Monoclinic |
| Grupul spațial | <i>C2</i> | <i>C2</i> | <i>P2₁</i> | <i>P2₁/n</i> | <i>I2/c</i> | <i>Pbca</i> | <i>P2/c</i> |
| <i>a</i> (Å) | 28,870(2) | 29,8591(8) | 5,6884(2) | 5,6803(3) | 27,0498(11) | 9,6998(6) | 13,7846(17) |
| <i>b</i> (Å) | 10,4862(6) | 10,0210(3) | 10,5861(4) | 10,5055(6) | 5,2957(2) | 9,7516(6) | 8,2108(8) |
| <i>c</i> (Å) | 7,4612(5) | 6,8629(5) | 13,7576(5) | 30,513(2) | 30,7101(13) | 36,092(2) | 11,7428(15) |
| β (grad) | 104,537(6) | 96,429(4) | 93,440(4) | 93,491(5) | 104,296(4) | 90 | 111,784(13) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2186,5(3) | 2040,59(18) | 826,96(5) | 1817,5(2) | 4263,0(3) | 3413,9(3) | 1234,2(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 2 | 4 | 4 | 4 | 2 |
| <i>D</i> (calc) (mg/m ³) | 1,587 | 1,602 | 1,867 | 1,830 | 2,013 | 1,676 | 1,620 |
| μ (mm ⁻¹) | 1,272 | 1,210 | 1,481 | 1,363 | 1,714 | 1,608 | 1,059 |
| <i>F</i> (000) | 1082 | 989 | 464 | 1008 | 2552 | 1776 | 620 |
| Nr. de reflexii colectate /unice | 4089/3051 | 3824/3048 | 3238/2345 | 3665/3665 | 6920/3951 | 7026/2992 | 3108/3108 |
| Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | 2239 | 2541 | 2237 | 3161 | 3413 | 2354 | 2456 |
| Parametrii fițați | 346 | 295 | 228 | 252 | 333 | 256 | 192 |
| GOF | 0,997 | 1,069 | 1,071 | 1,132 | 1,024 | 1,065 | 0,937 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | 0,0550, 0,0929 | 0,0613, 0,1617 | 0,0284, 0,0643 | 0,0649, 0,1335 | 0,0278, 0,0511 | 0,0441, 0,0847 | 0,0310, 0,0663 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (pentru toate reflexele) | 0,0791, 0,1094 | 0,0740, 0,1775 | 0,0308, 0,0657 | 0,0766, 0,1389 | 0,0356, 0,0552 | 0,0615, 0,0917 | 0,0420, 0,0682 |

Tabelul A1 (continuare).

| Compusul | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|---|---|--|--|--|---|---|
| CCDC, Nr. depozit | 1893505 | 1893506 | 1997049 | 1997051 | 1997048 | 1997054 | 1997052 |
| Formula chimică | C ₂₄ H ₂₄ CdN ₈ O ₇ | C ₂₆ H _{23,50} CdN ₃ O _{6,25} | C ₃₂ H ₂₂ N ₄ O ₈ S ₄ Zn ₂ | C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₈ S ₄ Zn ₂ | C ₃₄ H ₂₆ CdN ₈ O ₄ S ₂ | C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₄ S ₂ Zn | C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O ₄ S ₂ Zn |
| Mr | 648,91 | 590,38 | 849,51 | 877,57 | 787,15 | 529,88 | 557,93 |
| Singonia | Monoclinic | Ortorombic | Triclinic | Triclinic | Monoclinic | Ortorombic | Monoclinic |
| Grupul spațial | <i>P2/c</i> | <i>Iba2</i> | <i>P-1</i> | <i>P-1</i> | <i>P2₁/n</i> | <i>Pca2₁</i> | <i>P2₁/c</i> |
| <i>a</i> (Å) | 14,0355(10) | 9,1187(9) | 9,1359(9) | 7,8664(4) | 10,6084(3) | 16,2882(7) | 8,5567(3) |
| <i>b</i> (Å) | 8,1396(4) | 23,567(3) | 10,2173(9) | 10,6753(6) | 20,3823(5) | 6,5813(3) | 14,4890(6) |
| <i>c</i> (Å) | 12,0004(9) | 26,202(4) | 11,2253(9) | 12,4681(8) | 16,1527(5) | 21,4220(9) | 19,4228(10) |
| <i>α</i> (grad) | 90 | 90 | 98,526(7) | 108,909(5) | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> (grad) | 112,033(8) | 90 | 108,158 | 97,778(5) | 106,643(3) | 90 | 95,879(3) |
| <i>γ</i> (grad) | 90 | 90 | 115,093 | 111,412(5) | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1270,84(16) | 5631,0(13) | 852,44(15) | 883,09(10) | 3346,27(18) | 2296,37(16) | 2395,33(18) |
| <i>Z</i> | 2 | 8 | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 |
| <i>D</i> _{calc} (mg/m ³) | 1,696 | 1,393 | 1,655 | 1,650 | 1,562 | 1,533 | 1,547 |
| <i>μ</i> (mm ⁻¹) | 0,921 | 0,818 | 1,709 | 1,653 | 0,829 | 1,288 | 1,239 |
| <i>F</i> (000) | 656 | 2388 | 430 | 446 | 1592 | 1080 | 1144 |
| Nr. de reflexii colectate /unice | 2651/2651 | 5792/3407 | 4556/2982 | 5595/3189 | 11296/5909 | 5278/3493 | 8932/4349 |
| Reflexe [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | 1914 | 1857 | 2437 | 2744 | 4632 | 3066 | 3178 |
| Parametrii fitați | 193 | 360 | 312 | 307 | 516 | 385 | 318 |
| GOF | 1,042 | 1,010 | 1,031 | 1,057 | 1,003 | 1,035 | 1,045 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | 0,0460, 0,1290 | 0,0683, 0,1507 | 0,0352, 0,0728 | 0,0342, 0,0818 | 0,0415, 0,0905 | 0,0319, 0,0705 | 0,0467, 0,1111 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (pentru toate reflexele) | 0,0678, 0,1353 | 0,1290, 0,1832 | 0,0477, 0,0792 | 0,0429, 0,0878 | 0,0598, 0,0993 | 0,0407, 0,0745 | 0,0730, 0,1242 |

Tabelul A1 (continuare).

| Compusul | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 |
|--|---------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|--|------------------------|------------------------|
| CCDC, Nr. depozit | 1997050 | 1997053 | 1812637 | 2022947 | 2022948 | 2022949 | 2022950 |
| Formula chimică | $C_{31}H_{27}CdN_6O_4S_2$ | $C_{48}H_{42}Cd_2N_8O_9S_4$ | $C_{16}H_{18}CdN_4O_5$ | $C_{28}H_{27}CdN_9O_6$ | $C_{28,25}H_{27,25}CdN_{6,75}O_{4,75}$ | $C_{22}H_{28}CdN_4O_5$ | $C_{24}H_{32}CdN_4O_5$ |
| Mr | 724,10 | 1227,93 | 458,74 | 697,98 | 649,21 | 540,88 | 568,93 |
| Singonia | Monoclinic | Triclinic | Ortorombic | Triclinic | Triclinic | Triclinic | Triclinic |
| Grupul spațial | $I2/a$ | $P-1$ | $Pnna$ | $P-1$ | $P-1$ | $P-1$ | $P-1$ |
| a (Å) | 14,4222(4) | 14,6326(9) | 8,4218(3) | 10,2003(7) | 15,0892(8) | 10,0768(8) | 10,0126(6) |
| b (Å) | 16,8312(5) | 14,6431(8) | 13,5348(5) | 10,3387(4) | 15,8585(7) | 10,1625(7) | 11,3491(7) |
| c (Å) | 26,2099(10) | 14,6935(6) | 16,5056(5) | 15,9371(10) | 15,8843(7) | 12,7653(7) | 12,8116(8) |
| α (grad) | 90 | 108,053(4) | 90 | 77,209(5) | 60,650(5) | 106,911(5) | 97,992(5) |
| β (grad) | 102,903(3) | 93,092(4) | 90 | 88,096(5) | 65,928(5) | 91,992(5) | 97,620(5) |
| γ (grad) | 90 | 94,756(5) | 90 | 84,390(5) | 65,649(5) | 109,708(7) | 114,365(6) |
| V (Å ³) | 6201,7(4) | 2972,5(3) | 1881,42(11) | 1631,03(17) | 2915,2(3) | 1164,57(15) | 1283,84(15) |
| Z | 8 | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 2 |
| D (calc) (mg/m ³) | 1,551 | 1,372 | 1,620 | 1,421 | 1,479 | 1,542 | 1,472 |
| μ (mm ⁻¹) | 0,886 | 0,909 | 1,194 | 0,717 | 0,797 | 0,977 | 0,891 |
| $F(000)$ | 2936 | 1236 | 920 | 708 | 1318 | 552 | 584 |
| Nr. de reflexii colectate /unice | 10841/5627 | 21620/21620 | 4007/1654 | 10619/5723 | 18829/10524 | 6319/4061 | 8185/4767 |
| Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] | 4241 | 11403 | 1281 | 4776 | 7267 | 3182 | 4057 |
| Parametrii fițați | 486 | 734 | 122 | 431 | 785 | 341 | 310 |
| GOF | 1,058 | 0,972 | 1,000 | 0,991 | 1,088 | 0,960 | 1,040 |
| R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] | 0,0383, 0,0879 | 0,0556, 0,1405 | 0,0288, 0,0764 | 0,0404, 0,0852 | 0,0657, 0,1634 | 0,0464, 0,0916 | 0,0340, 0,0669 |
| R_1, wR_2 (pentru toate reflexele) | 0,0580, 0,0964 | 0,1043, 0,1494 | 0,0426, 0,0849 | 0,0506, 0,0915 | 0,1006, 0,1806 | 0,0651, 0,1035 | 0,0438, 0,0708 |

Tabelul A1 (continuare).

| Compusul | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 4-dbahz |
|--|---|--|---|--|---|---|--|--|
| CCDC, Nr. depozit | 2022951 | 2022952 | 2022953 | | | | | |
| Formula chimică | C ₂₁ H ₁₆ CdN ₄ O ₄ | C ₂₃ H ₂₂ N ₄ O ₅ Zn | C ₂₃ H ₂₂ CdN ₄ O ₅ | C _{33,25} H _{34,25} N _{5,75} O _{5,75} Zn | C ₂₈ H ₂₅ N ₄ O _{5,50} Zn | C ₃₂ H ₂₂ CdN ₄ O ₄ | C ₇₄ H ₇₀ Cd ₄ N ₈ O ₂₁ S ₅ | C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₅ S |
| Mr | 500,78 | 499,81 | 546,84 | 671,78 | 570,89 | 638,93 | 2017,28 | 374,40 |
| Singonia | Triclinic | Triclinic | Triclinic | Monoclinic | Triclinic | Monoclinic | Triclinic | Triclinic |
| Grupul spațial | <i>P</i> -1 | <i>P</i> -1 | <i>P</i> -1 | <i>P</i> ₂ / <i>n</i> | <i>P</i> -1 | <i>P</i> ₂ / <i>c</i> | <i>P</i> -1 | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> (Å) | 7,9286(5) | 9,1741(5) | 9,8636(6) | 18,9937(15) | 9,6199(5) | 14,420(2) | 10,3508(9) | 6,2395(5) |
| <i>b</i> (Å) | 10,2530(7) | 10,0959(6) | 10,3856(5) | 7,6023(4) | 12,0773(12) | 20,063(2) | 11,285(2) | 10,2472(8) |
| <i>c</i> (Å) | 13,8228(7) | 12,7739(6) | 11,9413(8) | 23,4484(12) | 13,7241(13) | 15,311(3) | 18,379(2) | 14,9215(11) |
| α (grad) | 94,035(5) | 103,514(5) | 101,408(5) | 90 | 68,700(9) | 90 | 89,945(1) | 77,020(7) |
| β (grad) | 100,886(5) | 95,606(4) | 92,074(5) | 107,301(7) | 74,026(6) | 101,493(18) | 77,727(1) | 88,152(6) |
| γ (grad) | 111,823(6) | 104,631(5) | 104,721(5) | 90 | 89,746(6) | 90 | 75,732(1) | 73,862(7) |
| <i>V</i> (Å ³) | 1012,12(12) | 1097,52(11) | 1154,90(13) | 3232,7(4) | 1420,1(2) | 4340,8(12) | 2030,04 | 892,56 |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 | 4 | 2 | 4 | 1 | 2 |
| <i>D</i> (calc) (mg/m ³) | 1,643 | 1,512 | 1,573 | 1,380 | 1,335 | 0,978 | 1,650 | 1,393 |
| μ (mm ⁻¹) | 1,114 | 1,162 | 0,987 | 0,812 | 0,909 | 0,532 | 1,237 | 0,213 |
| <i>F</i> (000) | 500 | 516 | 552 | 1400 | 590 | 1288 | 1010 | 392 |
| Nr. de refl. colect. /unice | 5443/3563 | 7355/4062 | 7156/4281 | 12978/5813 | 9083/5280 | 15496/7803 | 12613/71416 | 6006/ 3319 |
| Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | 3126 | 3428 | 3619 | 3135 | 3659 | 3273 | 3613 | 2108 |
| Parametrii fitați | 271 | 323 | 423 | 434 | 420 | 422 | 494 | 254 |
| GOF | 1,008 | 1,077 | 1,087 | 0,951 | 1,014 | 0,955 | 1,018 | 0,998 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | 0,0322, 0,0575 | 0,0370, 0,0839 | 0,0489, 0,1161 | 0,0638, 0,1155 | 0,0634, 0,1376 | 0,1054, 0,2569 | 0,1104 0,2644 | 0,0558 0,1112 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (pt toate reflex.) | 0,0397, 0,0615 | 0,0480, 0,0898 | 0,0609, 0,1242 | 0,1306, 0,1441 | 0,0963, 0,1569 | 0,2253, 0,3154 | 0,1905 0,3191 | 0,0954 0,1313 |

Anexa 2. Materiale suplimentare la capitolul 2

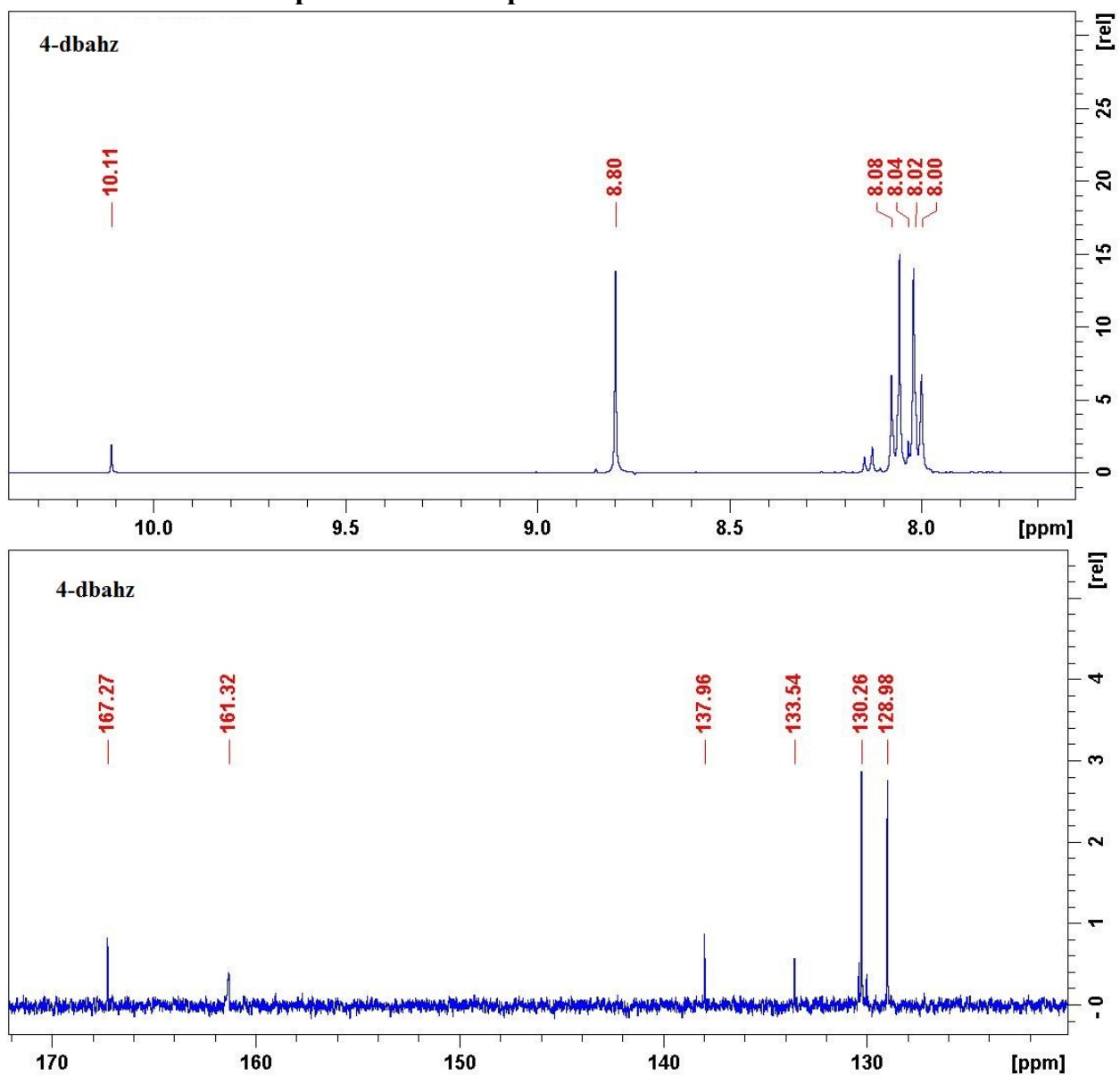


Fig. A2.1. Spectrele RMN ^1H și ^{13}C pentru ligandul 4-dbahz.

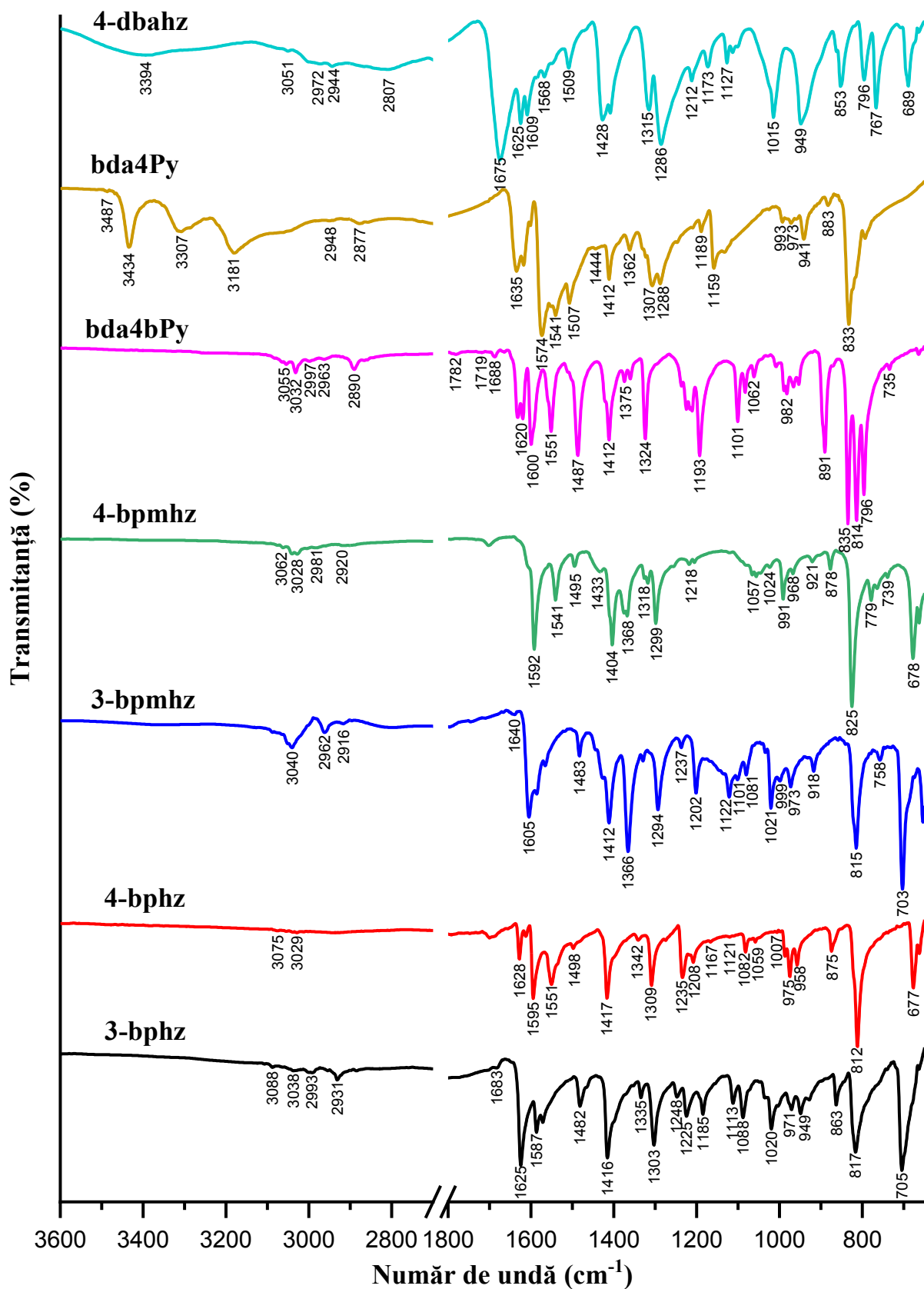


Fig. A2.2. Spectrele IR pentru liganzii azinici/azometinici utilizați în sinteza compușilor coordinativi (regiunile 4000-3600 cm⁻¹ și 2700-1800 cm⁻¹ sunt înlăturate).

Anexa 3. Materiale suplimentare la capitolul 3

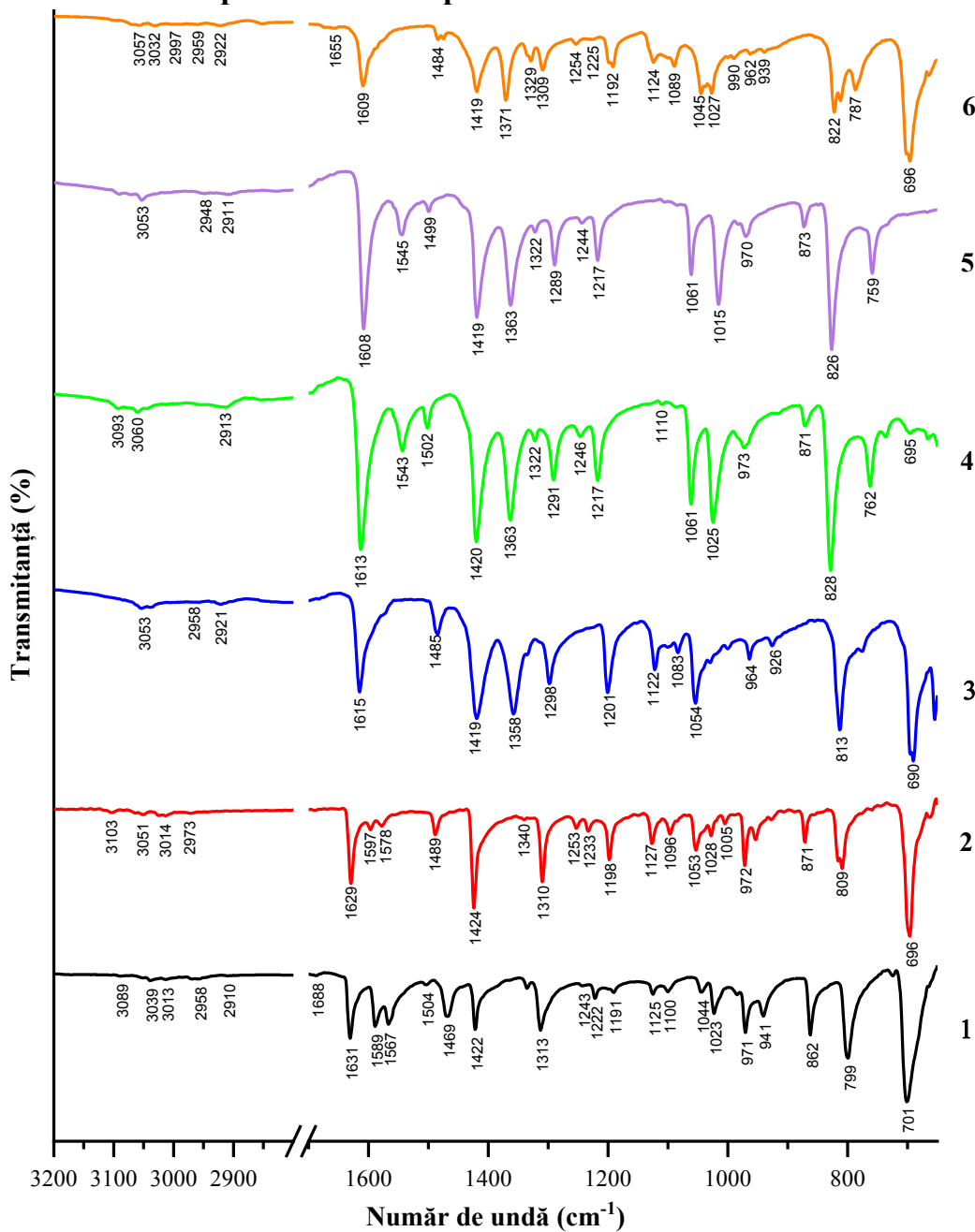


Fig. A3.1. Spectrele IR pentru compușii 1-6 (regiunile 4000-3200 cm⁻¹ și 2800-1700 cm⁻¹ sunt înlăturate).

Tabelul A3. Principalele grupe funcționale și valorile IR (cm⁻¹) pentru compușii 7-11.

| | $\nu_{as}(\text{NO})$ | $\nu_s(\text{NO})$ | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ | $\nu(\text{CH})$ | $\nu(\text{OH})$ |
|-----------|-----------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| 7 | 1419 | 1299 | 1627 | 1597, 1579, 1488 | 3021, 3039, 3085 | 3500-2800 |
| 8 | 1415 | 1295 | 1617 | 1599, 1580, 1477 | 3116, 3086, 3047 | — |
| 9 | 1416 | 1306 | 1613 | 1597, 1579, 1547 | 3039, 2937 | 3000-3600 |
| 10 | 1418 | 1294 | 1609 | 1598, 1581, 1544 | 3074, 2971 | 3000-3600 |
| 11 | 1418 | 1300 | 1628 | 1610, 1586, 1561, 1501, 1482 | 3039, 2937 | — |

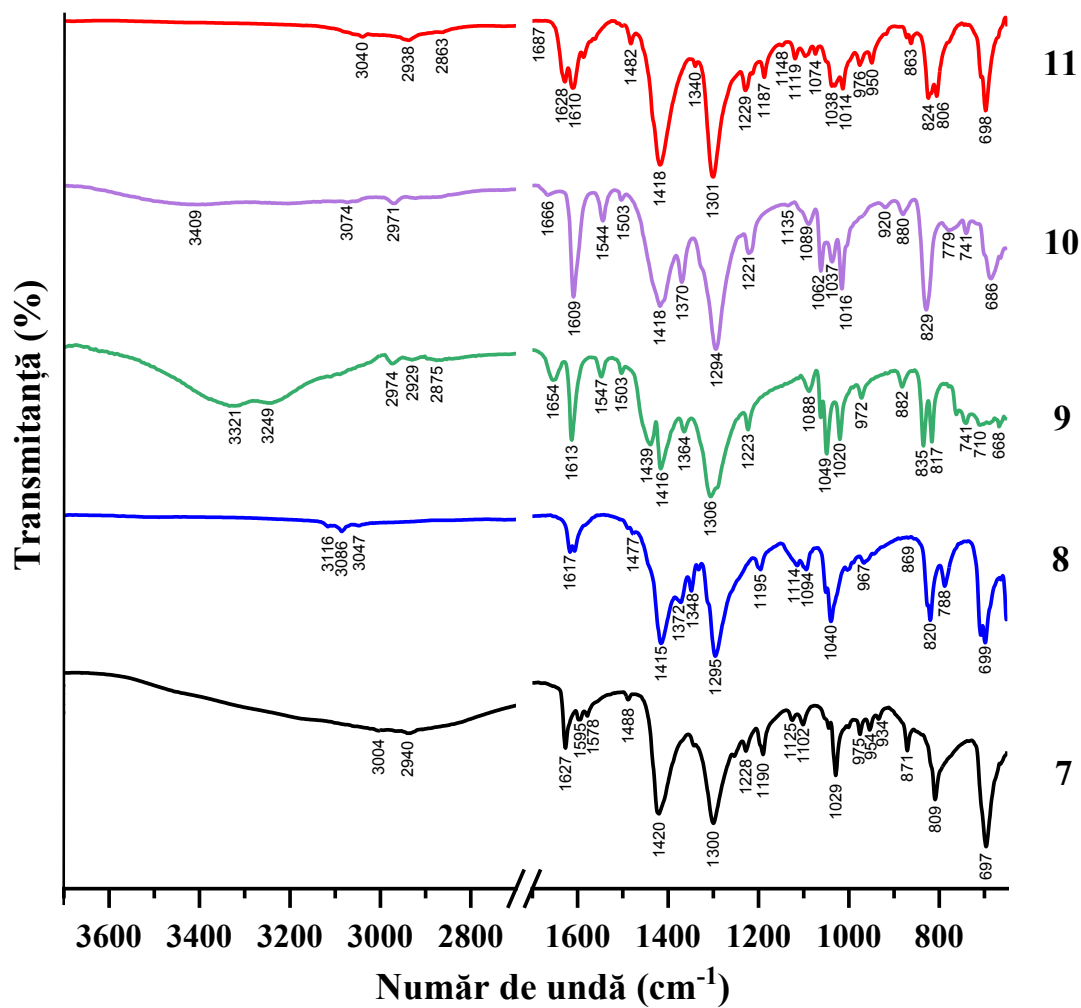


Fig. A3.2. Spectrele IR pentru compușii 7-11 (regiunile $4000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ și $2700\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ sunt înlăturate).

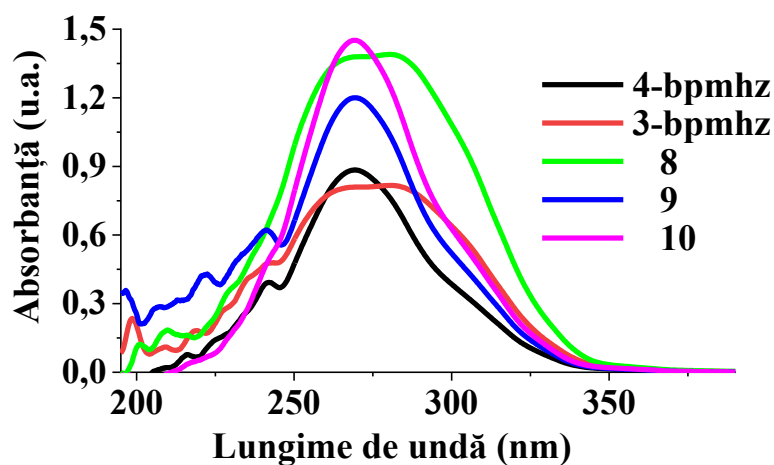


Fig. A3.3. Spectrele electronice în domeniul UV pentru compușii 8-10 și liganzii metilați componenți 4-bpmhz și 3-bpmhz.

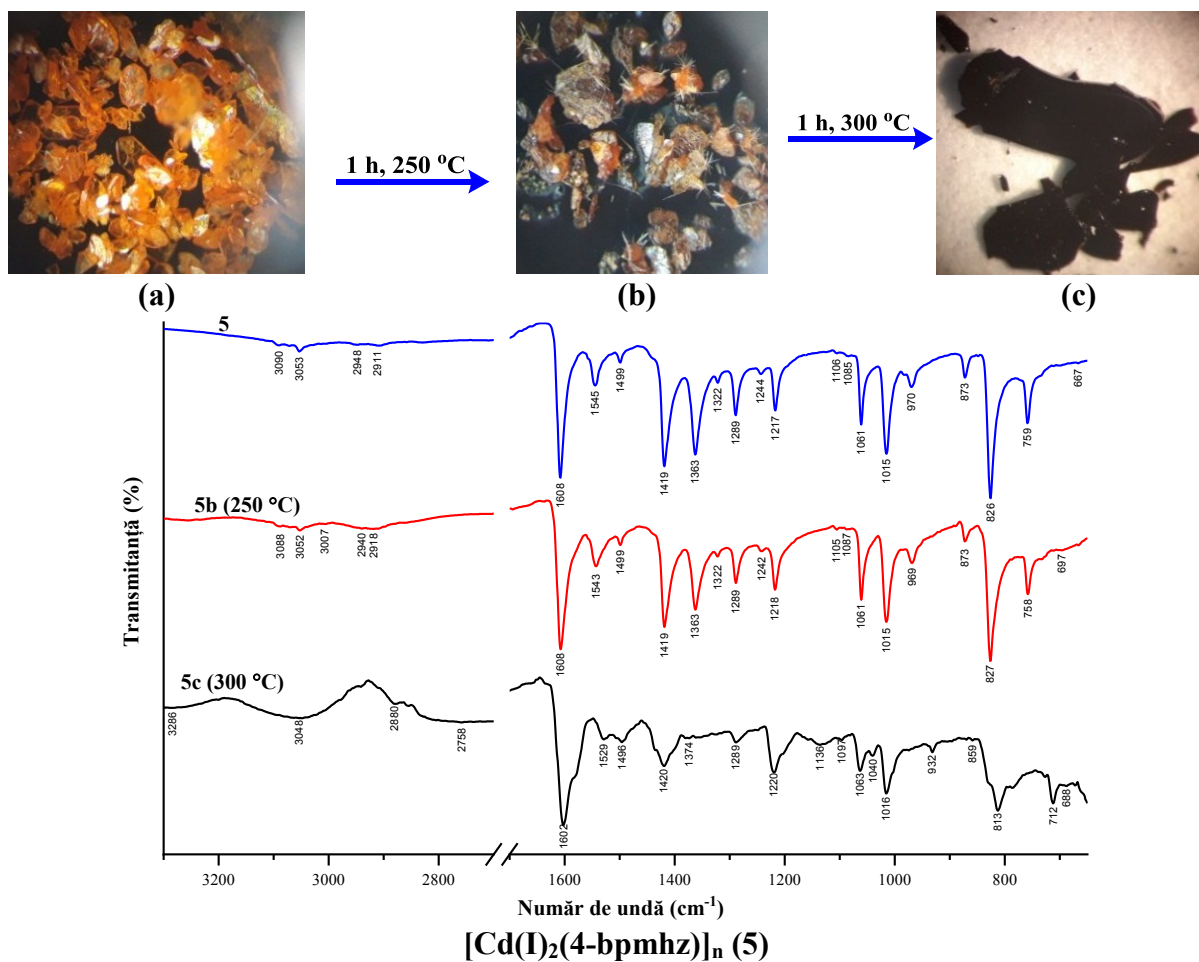
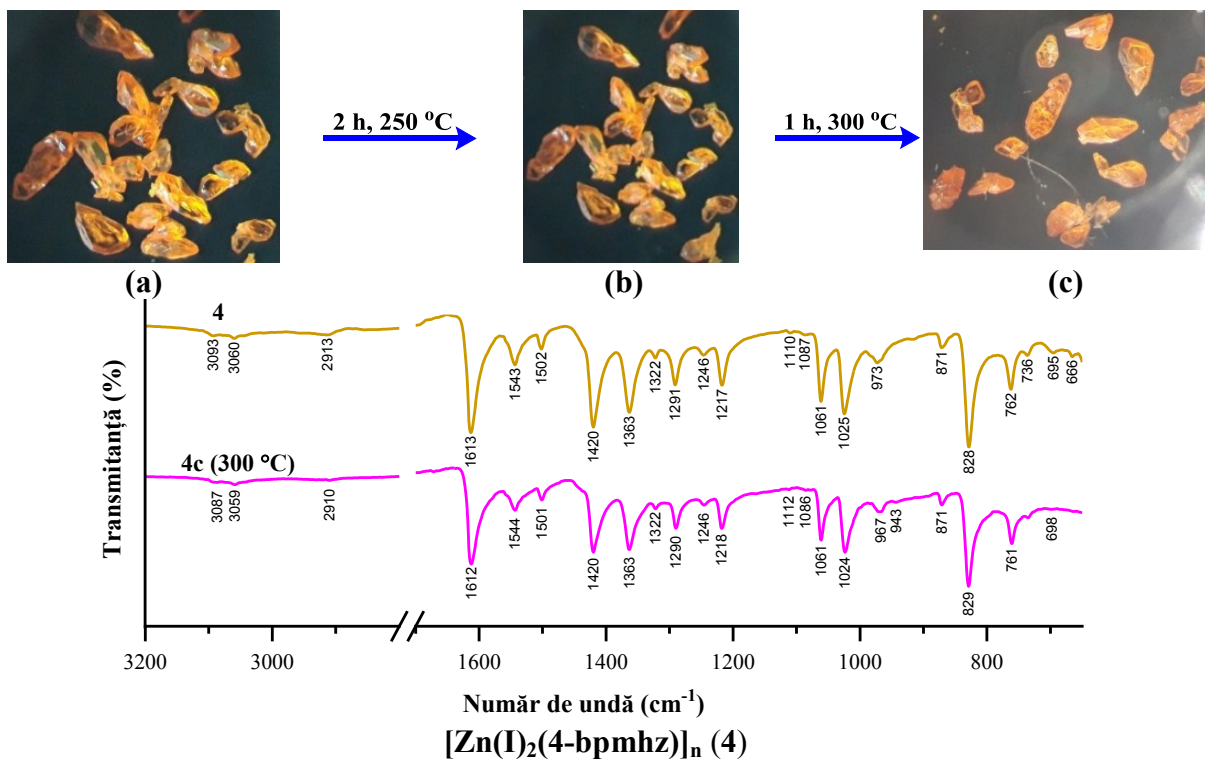


Fig. A3.4. Comportamentul termic al cristalelor compușilor 4 și 5 încălzite la diferite valori de temperatură (a, b și c sunt etapele de încălzire) însoțite de spectrele IR.

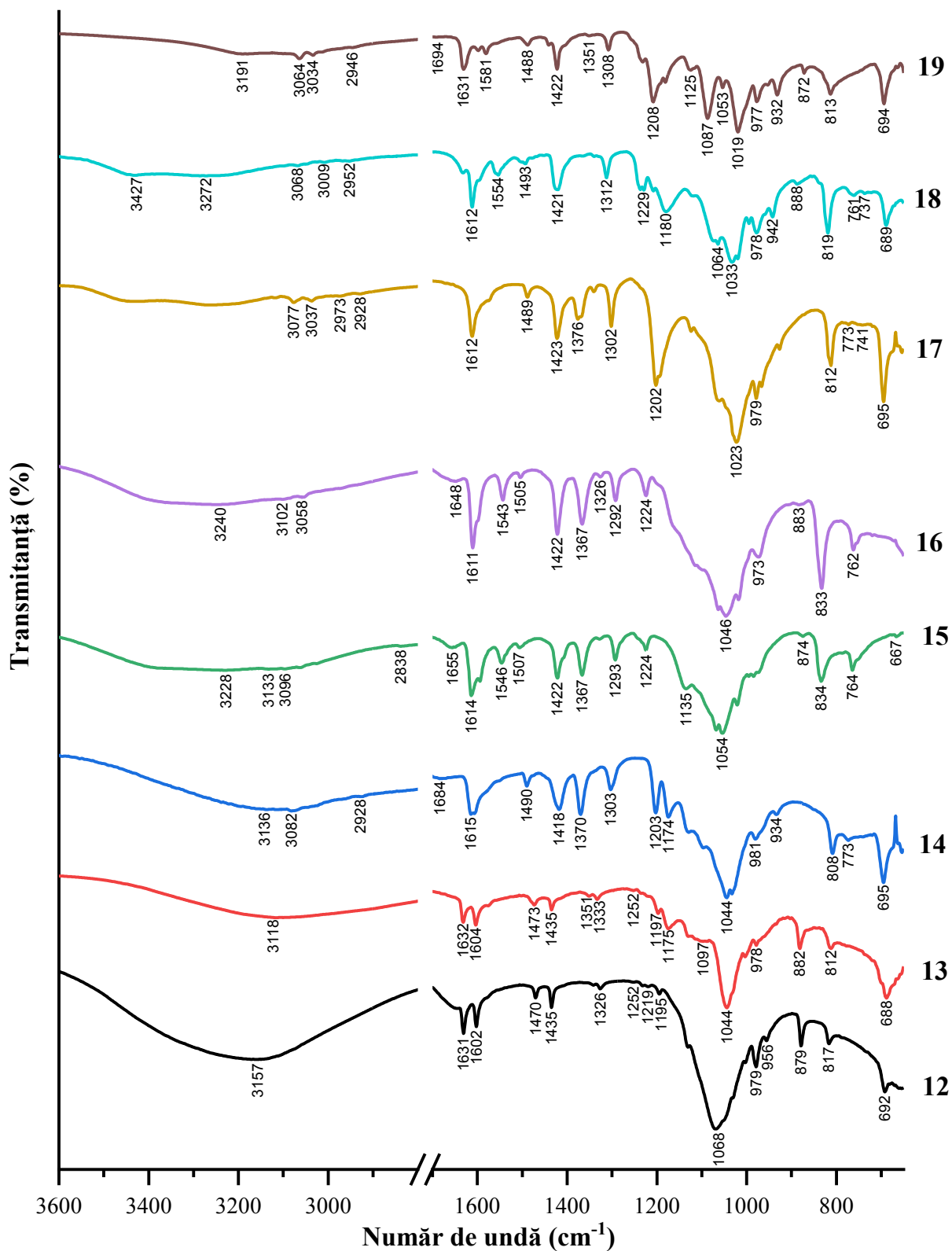
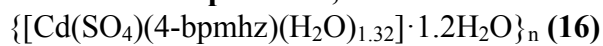
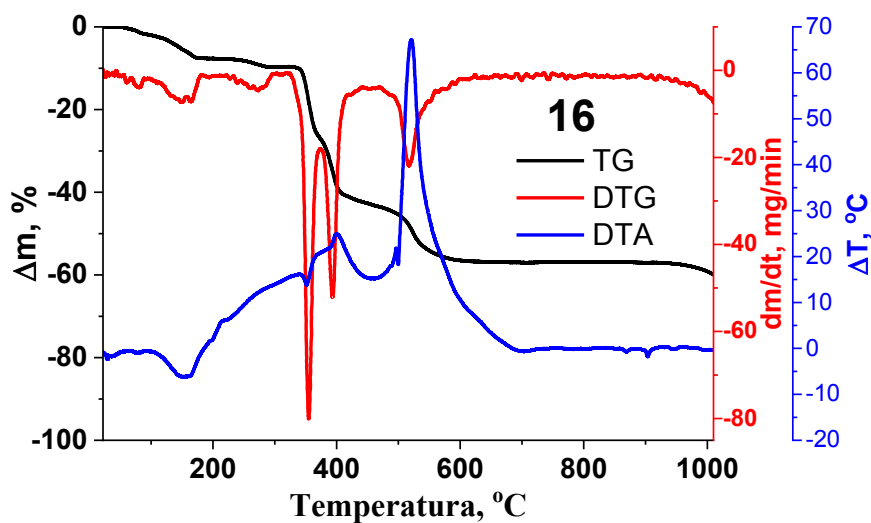
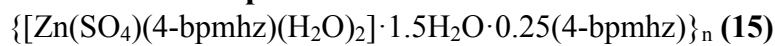
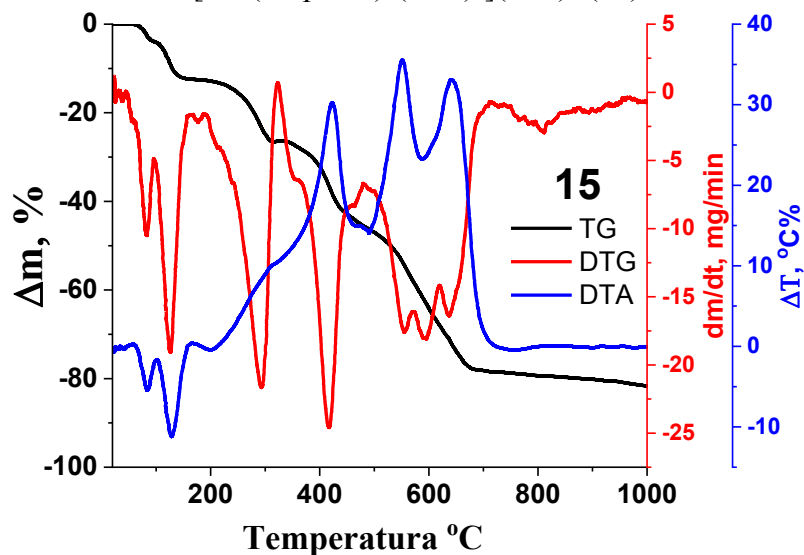
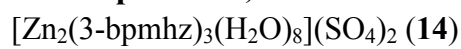
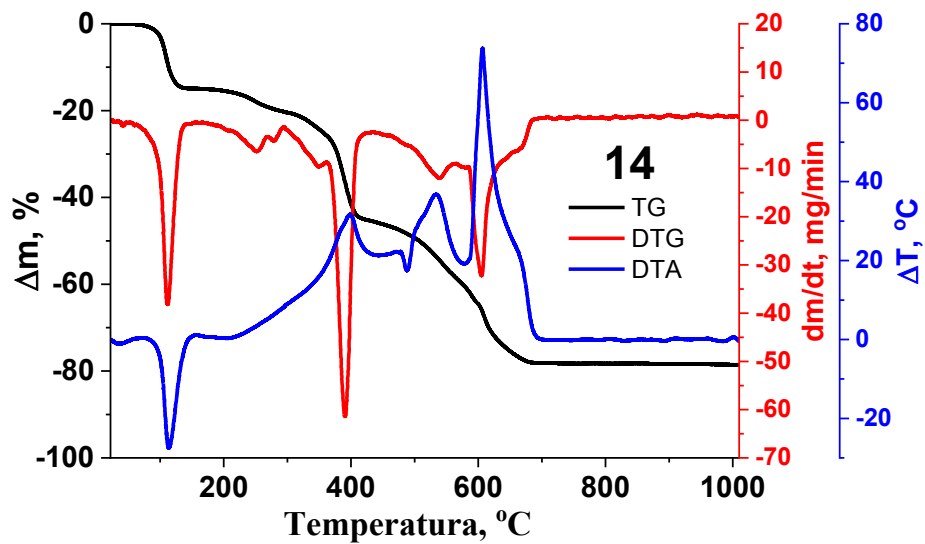
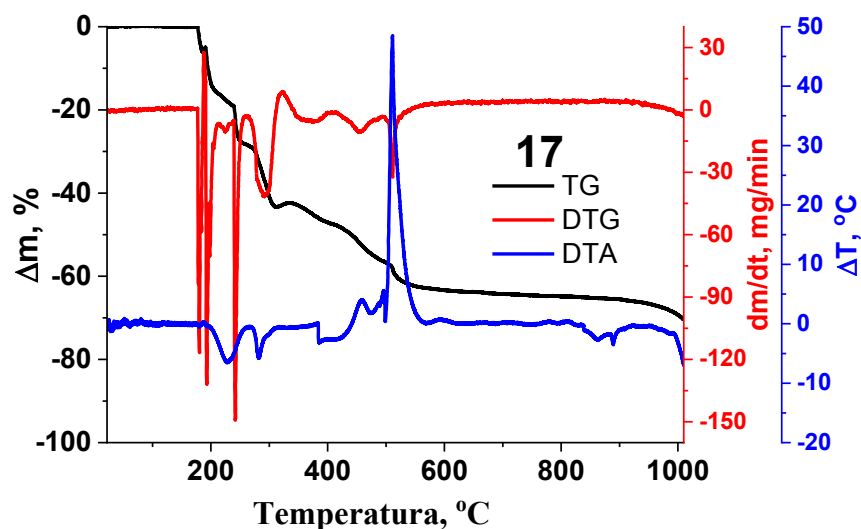
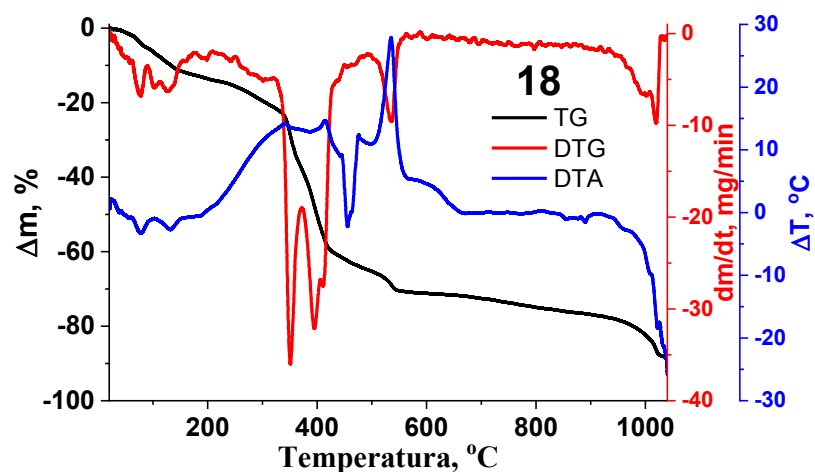


Fig. A3.5. Spectrele IR ale compușilor 12-19 (regiunile 4000-3600 cm⁻¹ și 2800-1700 cm⁻¹ sunt înlăturate).

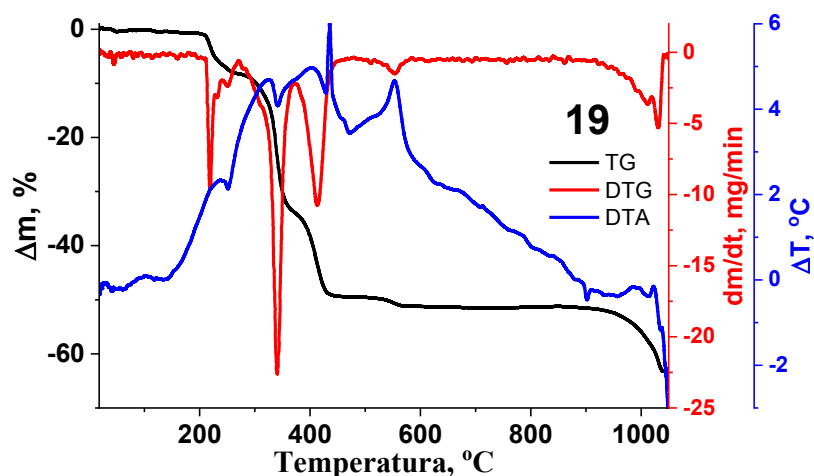




[Cd(SO₄)(3-bpmhz)(H₂O)] (17)



{[Cd(SO₄)(4-bphz)(H₂O)]·H₂O·EtOH}_n (18)



[Cd₃(SO₄)₃(3-bphz)₃(H₂O)₂]_n (19)

Fig. A3.6. Curbele termoanalitice (TG, DTG și DTA) pentru compușii 14-19 înregistrate în aer cu rata încălzirii de 10 °C min⁻¹ în intervalul 20–1050 °C.

Studiul termic suplimentar

Descompunerea compușilor a fost examinată în trei etape de încălzire, 500 °C, 800 °C și 1000 °C înregistrând pentru fiecare etapă imaginile resturilor de descompunere (Figura A3.7), spectrele IR (Figura A3.8) și difractogramele PXRD (Figurile A3.9 și A3.10). Fiecare probă a fost plasată într-o capsulă de porțelan și încălzită în cuptorul cu mufă cu 10 °C min⁻¹.

Din spectrele IR, la etapa încălzirii 500 °C, se evidențiază o bandă intensă la ~ 1050 cm⁻¹ caracteristică anionului sulfat (Figura A3.8, a). După încălzirea la 800 °C, produsele reziduale au devenit de culoare albă (Figura 3.7). În cazul compușilor Zn(II) la această etapă, analizele PXRD au arătat formarea unui amestec de oxid de zinc și produs amorf. Ulterior, după încălzirea la 1000 °C, a fost identificat doar oxidul de zinc (Figura A3.9, a). În cazul compușilor Cd(II), la stadiul de 800 °C, din spectrele IR înregistrate, se atestă că banda caracteristică anionului sulfat este divizată în patru benzi la valorile ~ 1180, 1105, 1030 și 993 cm⁻¹ (Figura A3.8, b). Difractogramele PXRD pentru probele **17** și **19** la această etapă indică amestecuri de produse cristaline și amorfe neidentificate (Figura A3.9, b). După încălzirea ulterioară a compușilor cu cadmiu până la 1000 °C s-a format o masă amorfă puternic aderentă la fundul capsulei de porțelan (Figura A3.7). Analiza PXRD a produsului **19** la această etapă indică prezența unei mase amorfe (Figura A3.10(c)), iar din spectrul IR al produsului **16** este încă vizibilă banda caracteristică anionului sulfat la 1073 cm⁻¹ (Figura A3.8, c).

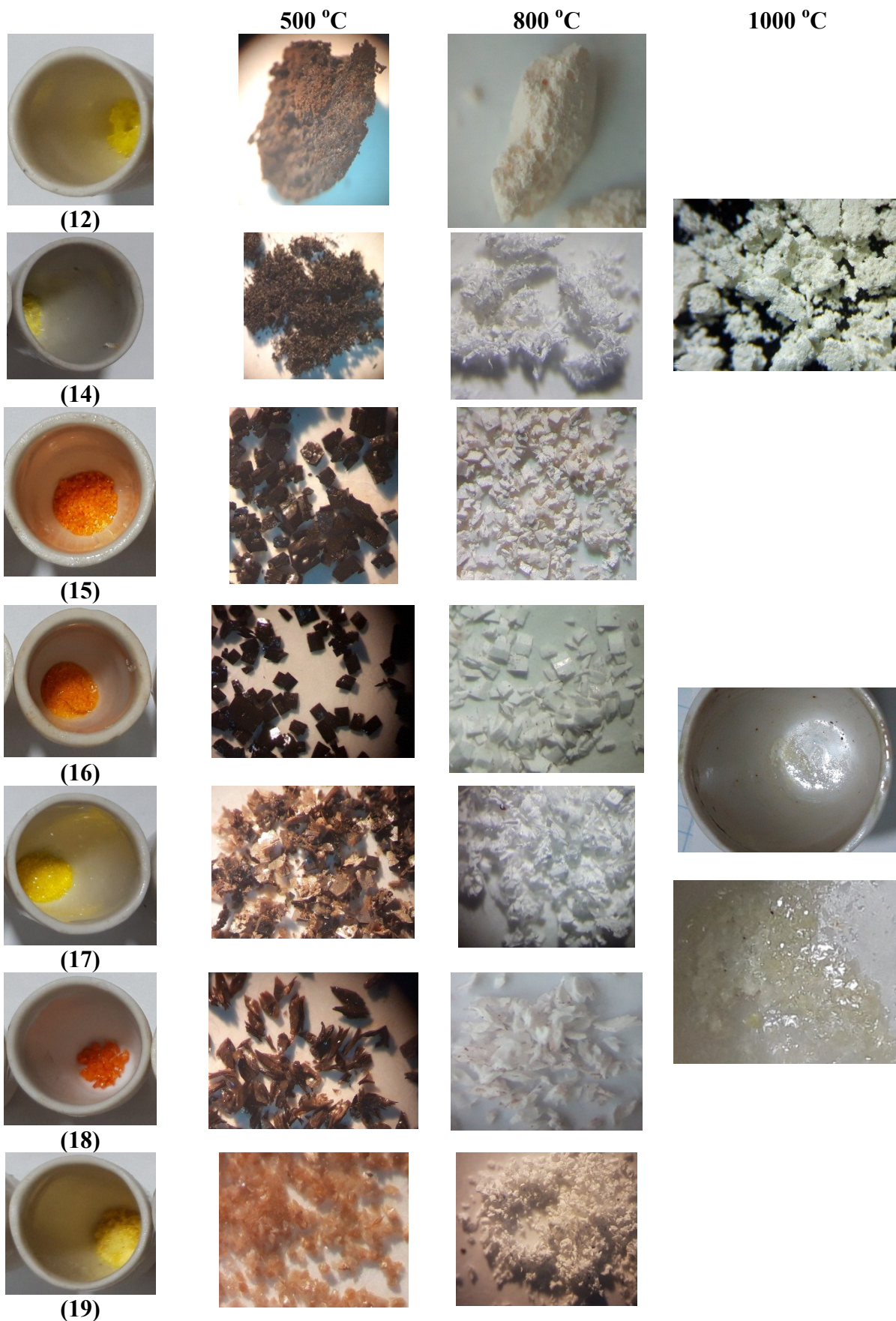


Fig. A3.7. Imaginile produselor rămase după descompunerea în trei etape (500 °C, 800 °C și 1000 °C) a compușilor 12, 14-19.

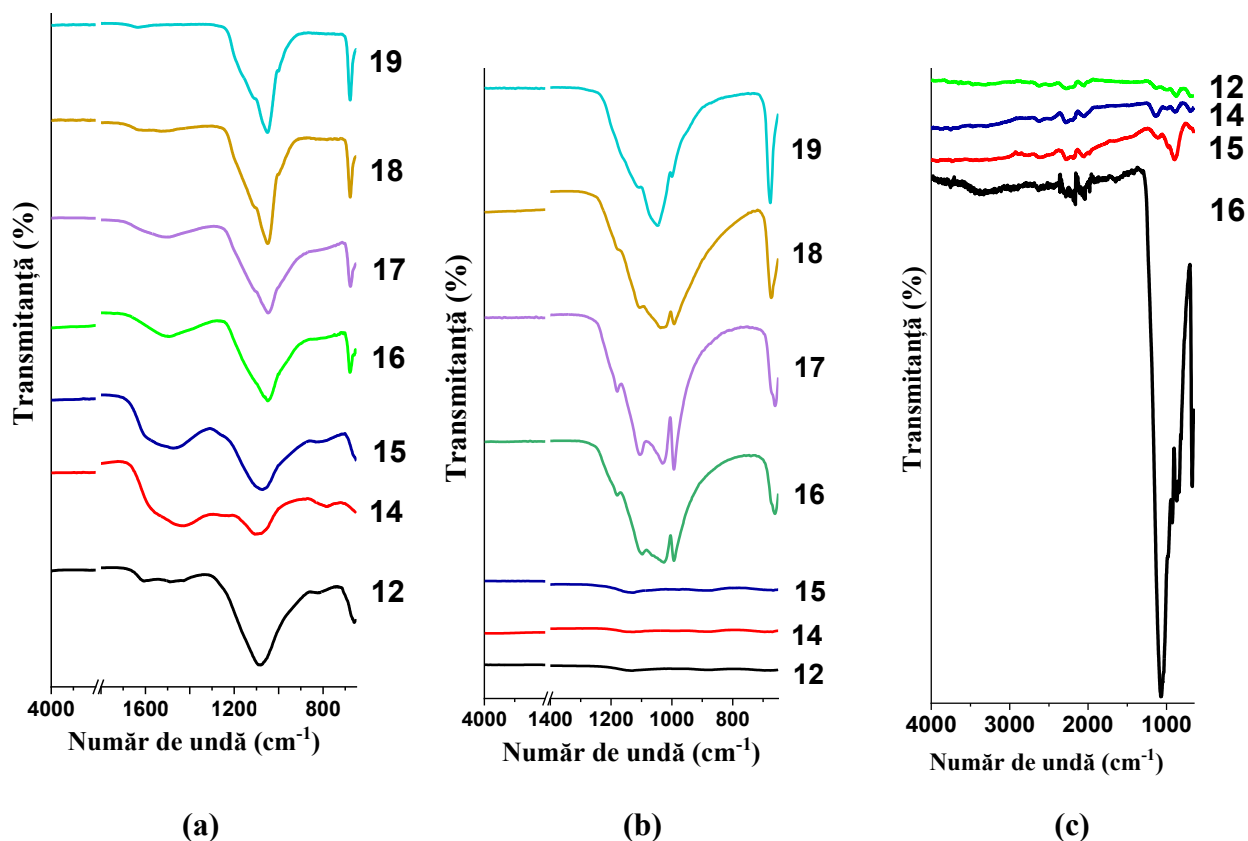


Fig. A3.8. Spectrele IR pentru produsele rămase după descompunerea termică pe etape a compușilor 12, 14-19: (a) 500 °C (regiunea 3800-1800 cm^{-1} este înlăturată); (b) 800 °C (regiunea 3800-1400 cm^{-1} este înlăturată); (c) 1000 °C.

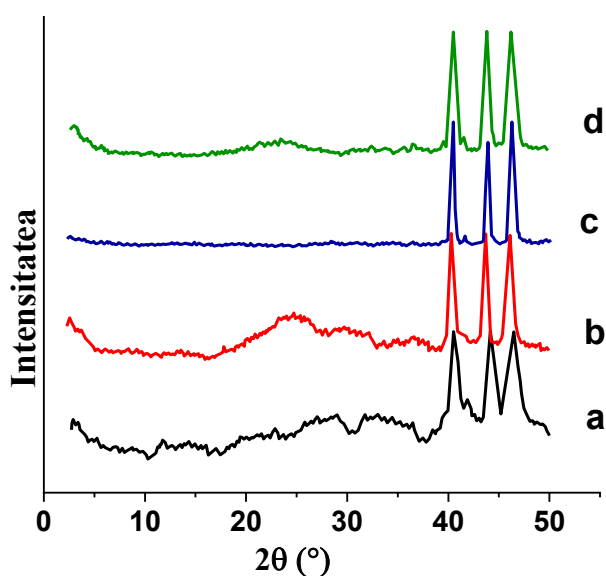


Fig. A3.9. Difractogramele PXRD pentru produsele rămase după descompunerea termică pe etape a compușilor Zn(II) 12 și 15: (a) compusul 12 la 800 °C; (b) compusul 15 la 800 °C; (c) compusul 12 la 1000 °C; (d) compusul 15 la 1000 °C.

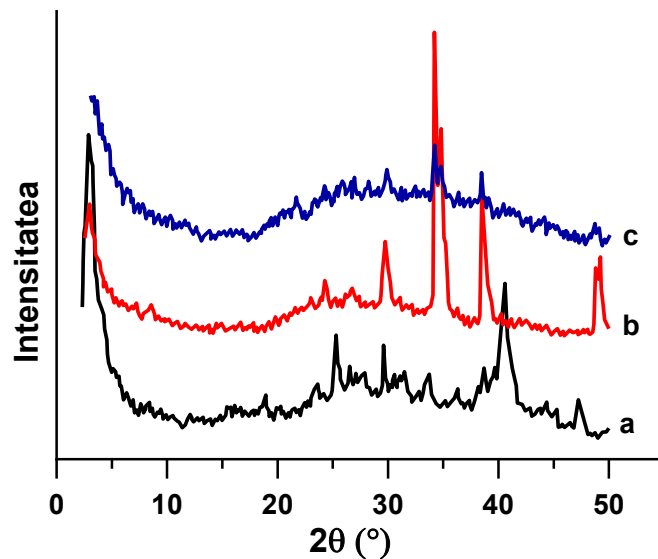
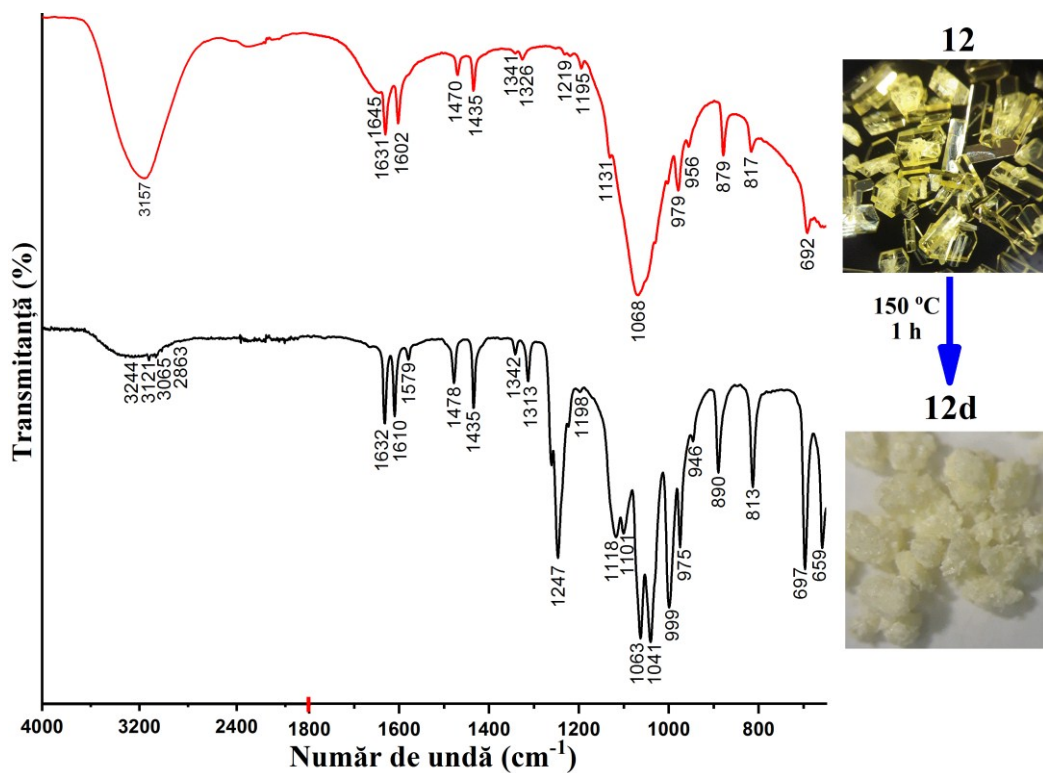
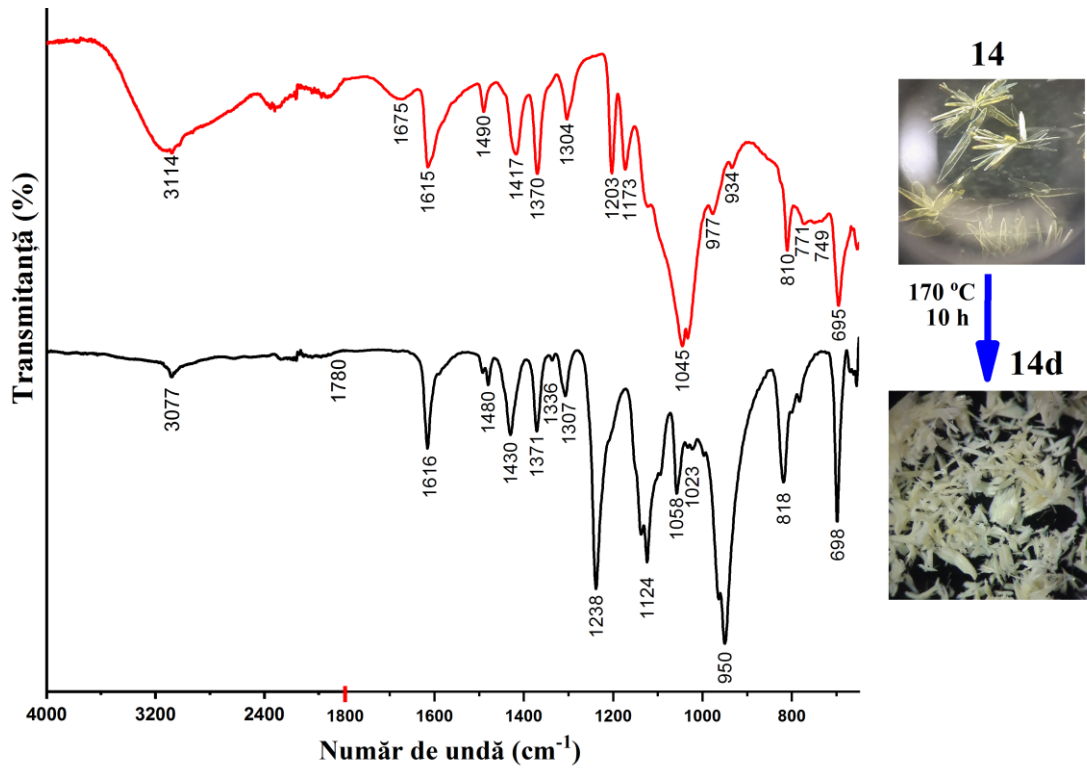


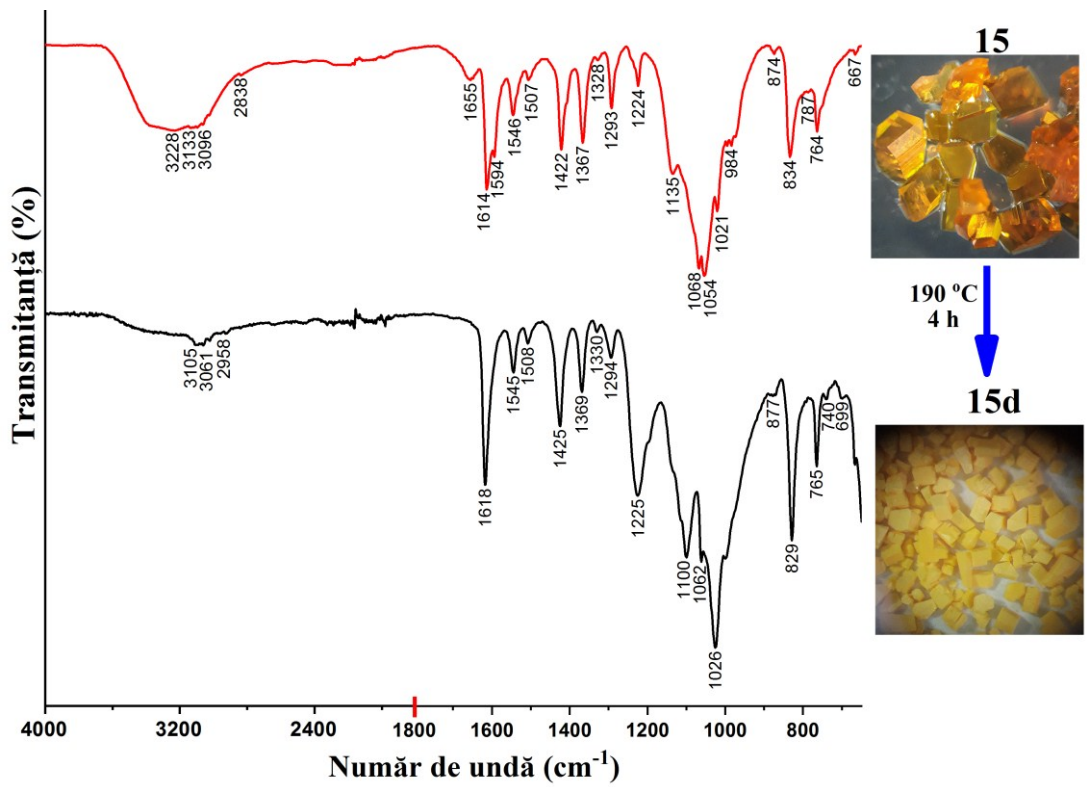
Fig. A3.10. Difractogramele PXRD pentru produsele rămase după descompunerea termică pe etape a compușilor Cd(II) 17 și 19: (a) compusul 17 la 800 °C; (b) compusul 19 la 800 °C; (c) compusul 19 la 1000 °C.



(a)



(b)



(c)

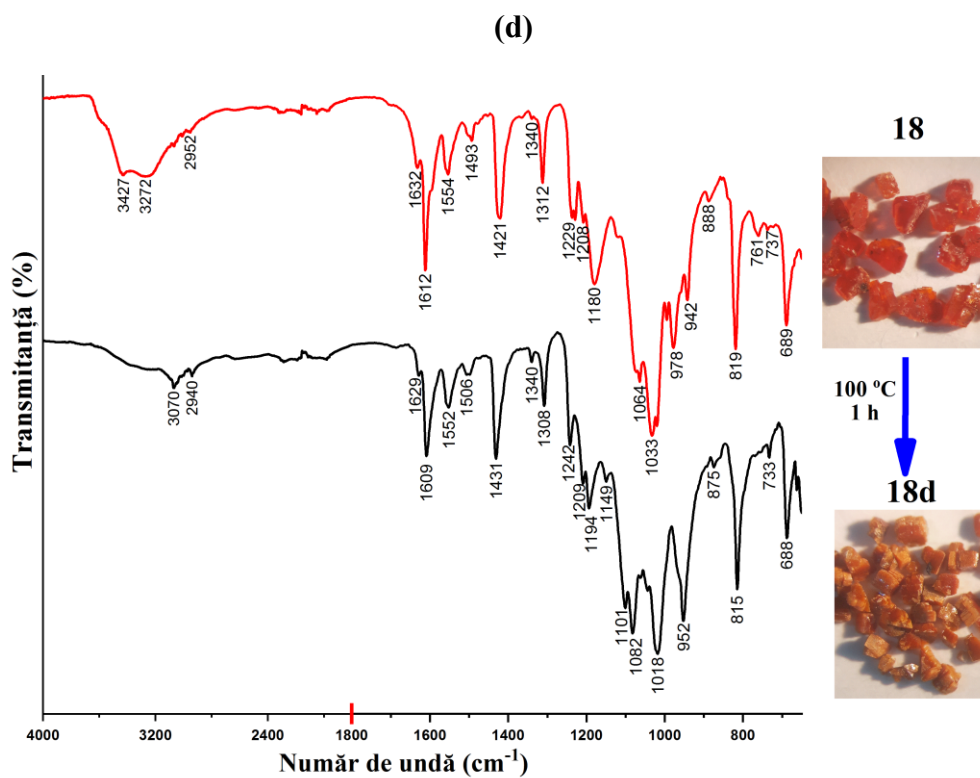
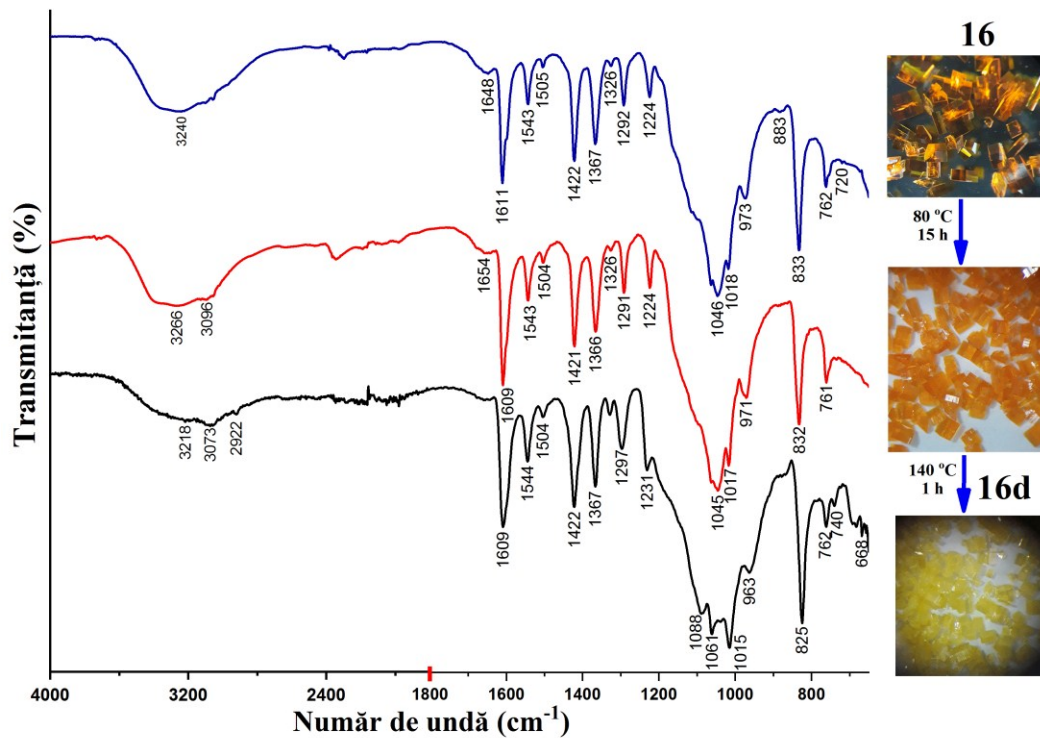


Fig. A3.11. Imaginile comparative ale cristalelor sintetizate/desolvate la temperaturi individuale însoțite de spectrele IR: (a) 12/12d; (b) 14/14d; (c) 15/15d; (d) 16/16d; (e) 18/18d. (Intervalul 4000-1800 cm⁻¹ este micșorat).

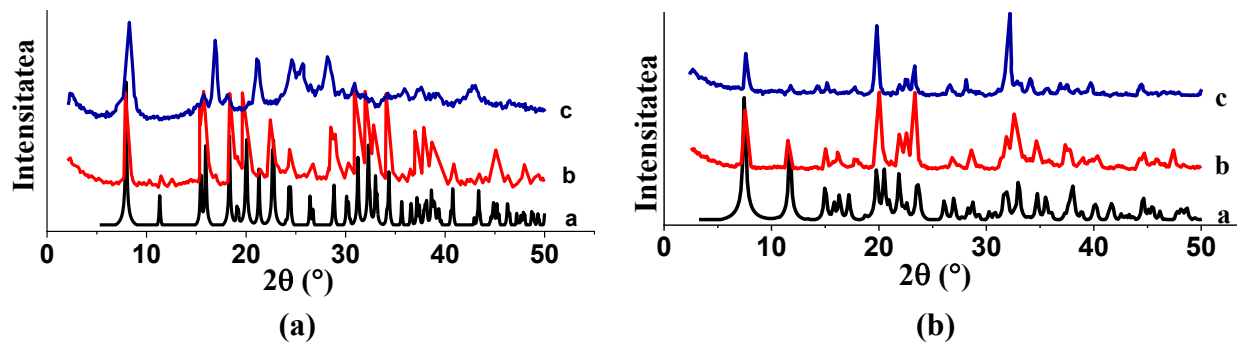


Fig. A3.12. Difractogramele PXRD ale compușilor (a) 15 și (b) 16 în diferite stări: a – simulare din datele de raze X pe monocristal; b – forma policristalină sintetizată; c – forma activată 15d la 190 °C și 16d la 80 °C.

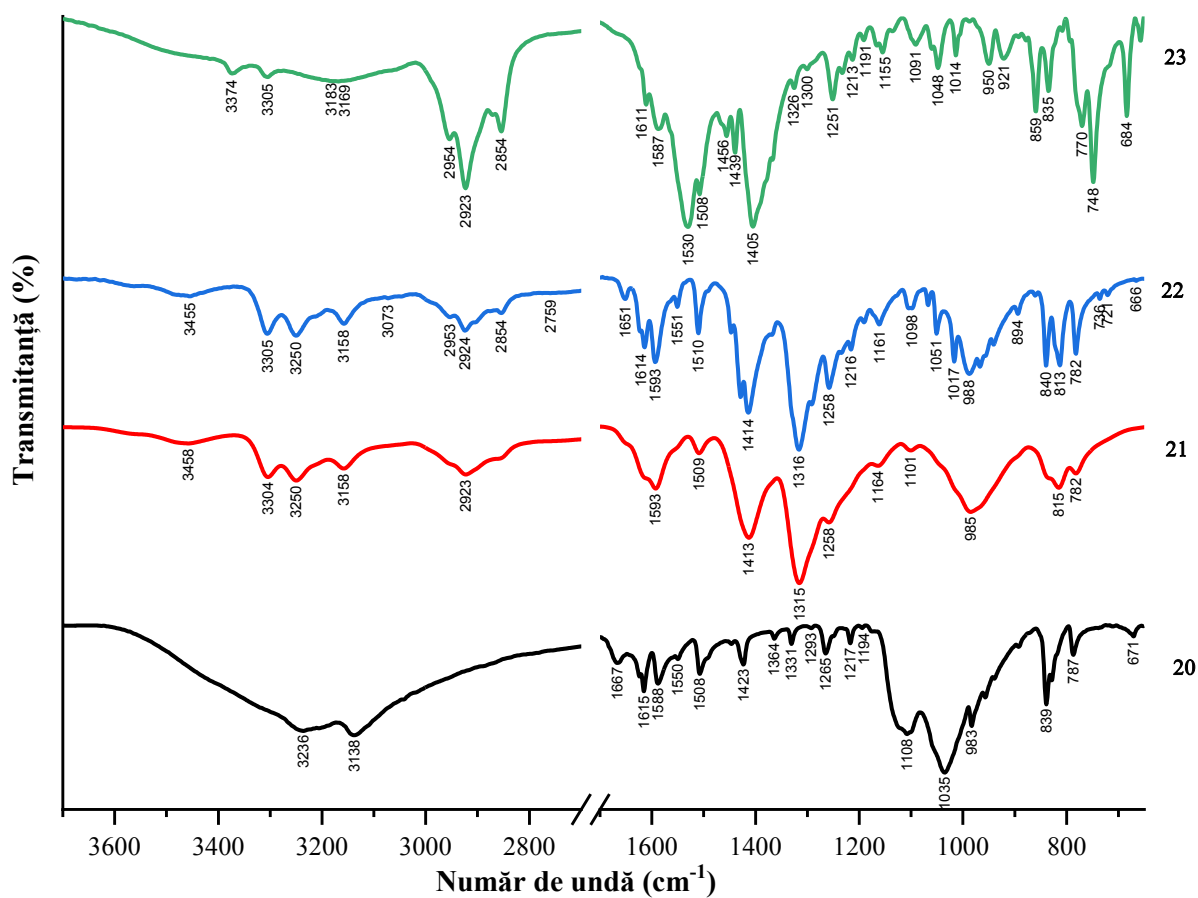


Fig. A3.13. Spectrele IR pentru compușii 20-23 (regiunile 4000-3700 cm^{-1} și 2700-1700 cm^{-1} sunt înlăturate).

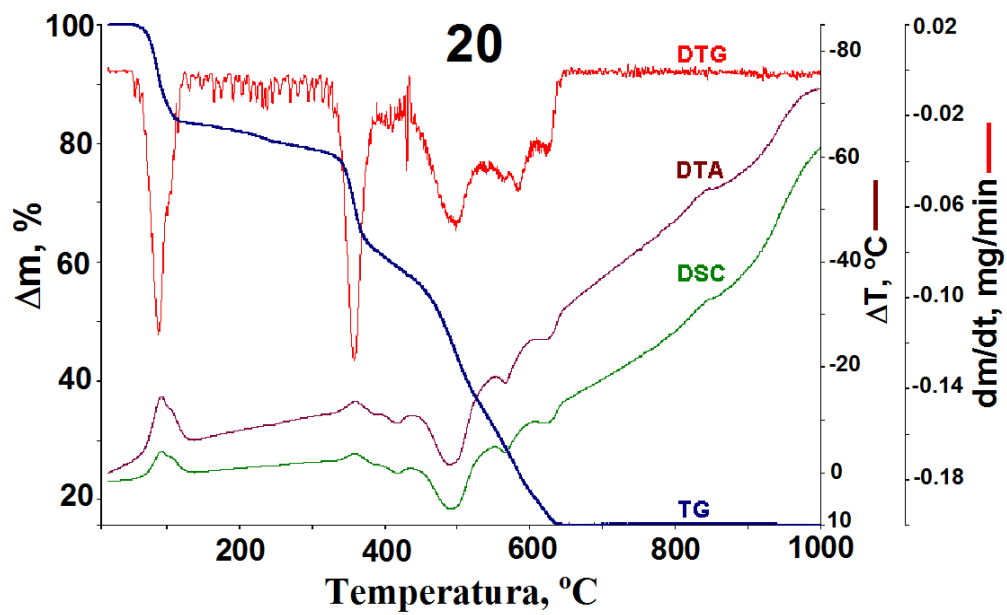


Fig. A3.14. Curbele termoanalitice (TG, DTG și DTA) pentru compusul 20 înregistrate în aer cu rata încălzirii de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ în intervalul 20–1000 $^{\circ}\text{C}$.

Anexa 4. Materiale suplimentare la capitolul 4

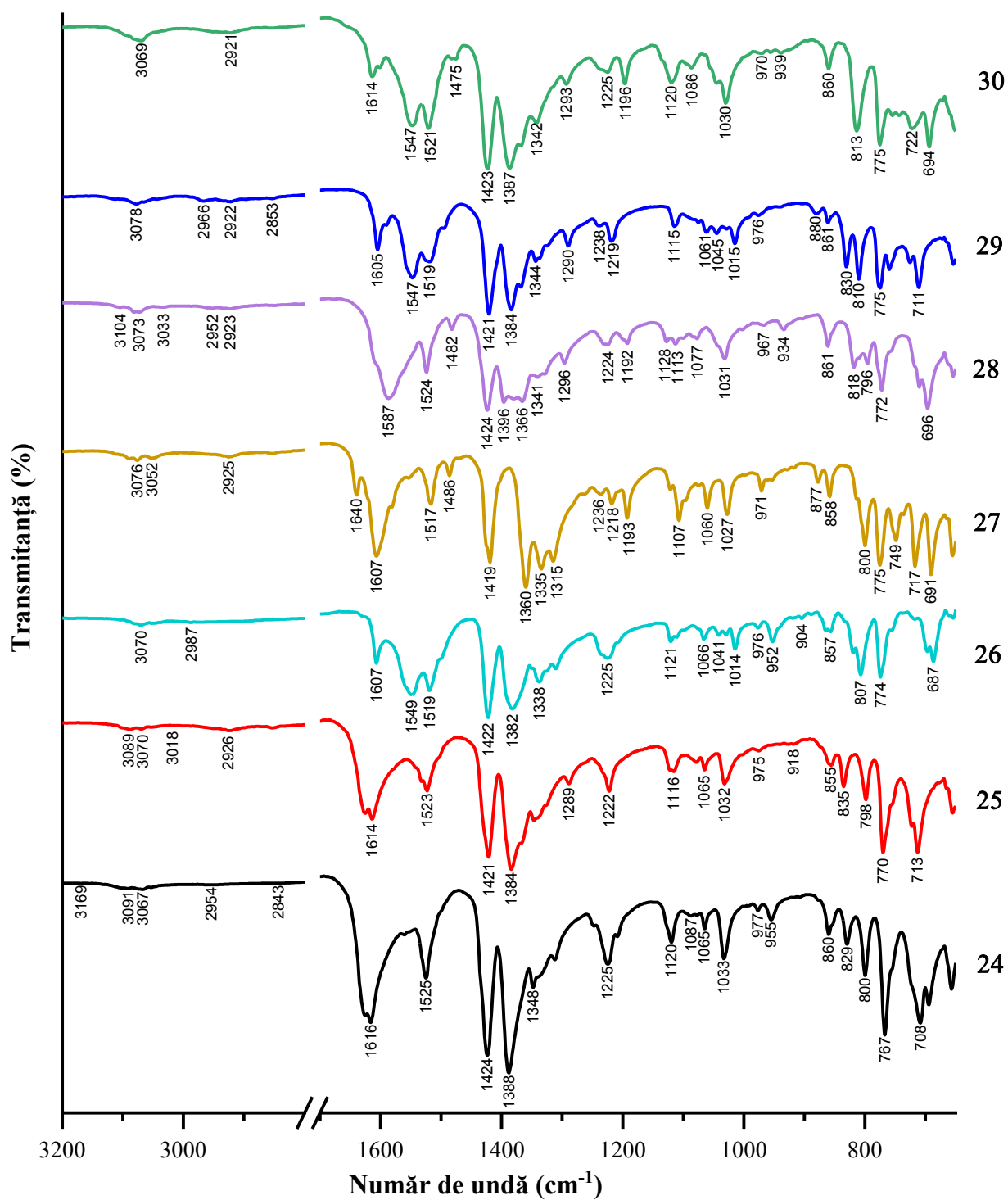


Fig. A4.1. Spectrele IR pentru compușii 24-30 (regiunile $4000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ și $2800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ sunt înlăturate).

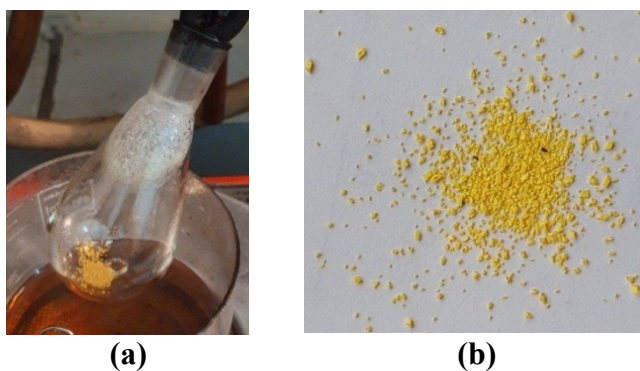


Fig. A4.2. (a) Eliminarea și sublimarea ligandului *4-bpmhz* în partea superioară a balonului după încălzirea la 195 °C la presiune redusă a compusului 29; (b) imaginea produsului activat 29a după înlăturarea moleculelor oaspete *4-bpmhz*.

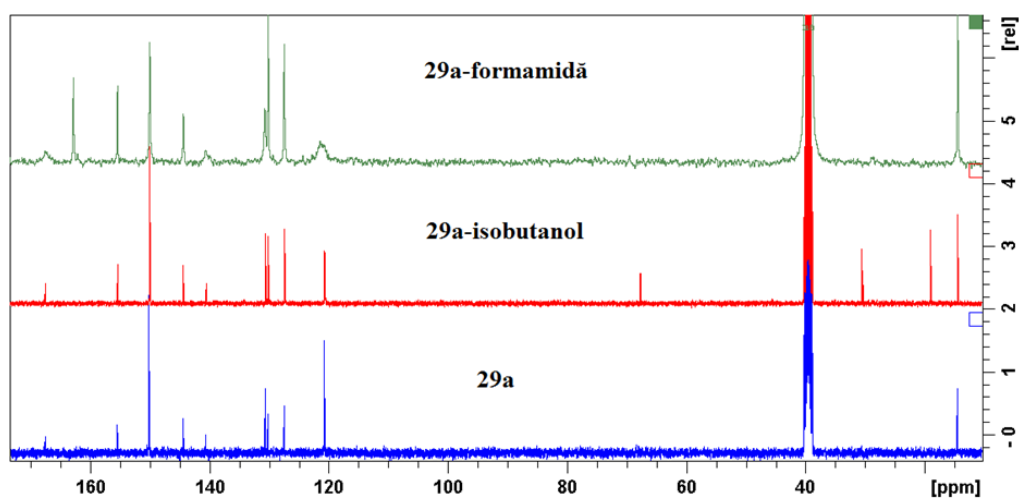


Fig. A4.3. Spectrele ^{13}C RMN pentru produsul activat 29a și formele cu solvenți incluși 29a-izobutanol și 29a-formamidă (semnalele de identificare pentru izobutanol 18,99, 30,58, 67,66 ppm; formamidă 162,79 ppm).

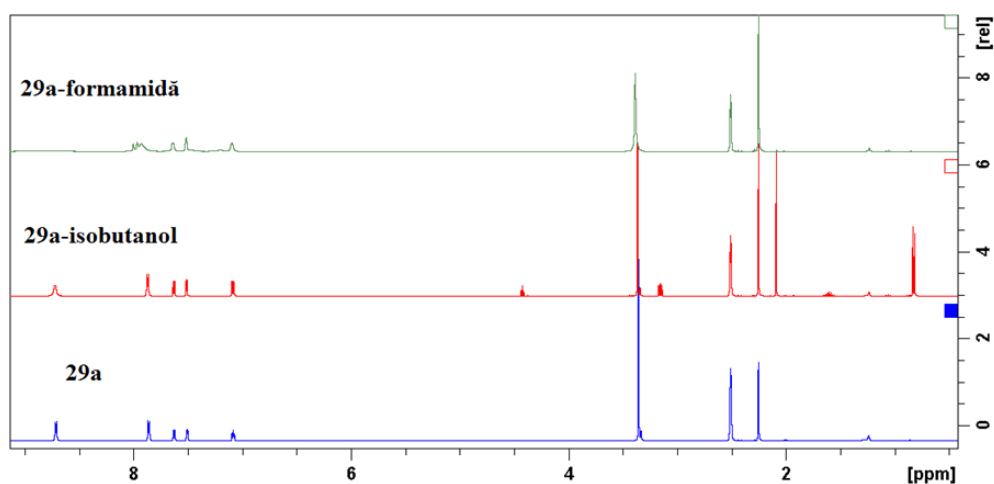


Fig. A4.4. Spectrele ^1H RMN pentru 29a, 29a-izobutanol și 29a-formamidă (semnalele de identificare pentru izobutanol 0,82, 1,59, 2,09, 3,16, 4,42 ppm; formamidă 8,01, 7,96 ppm).

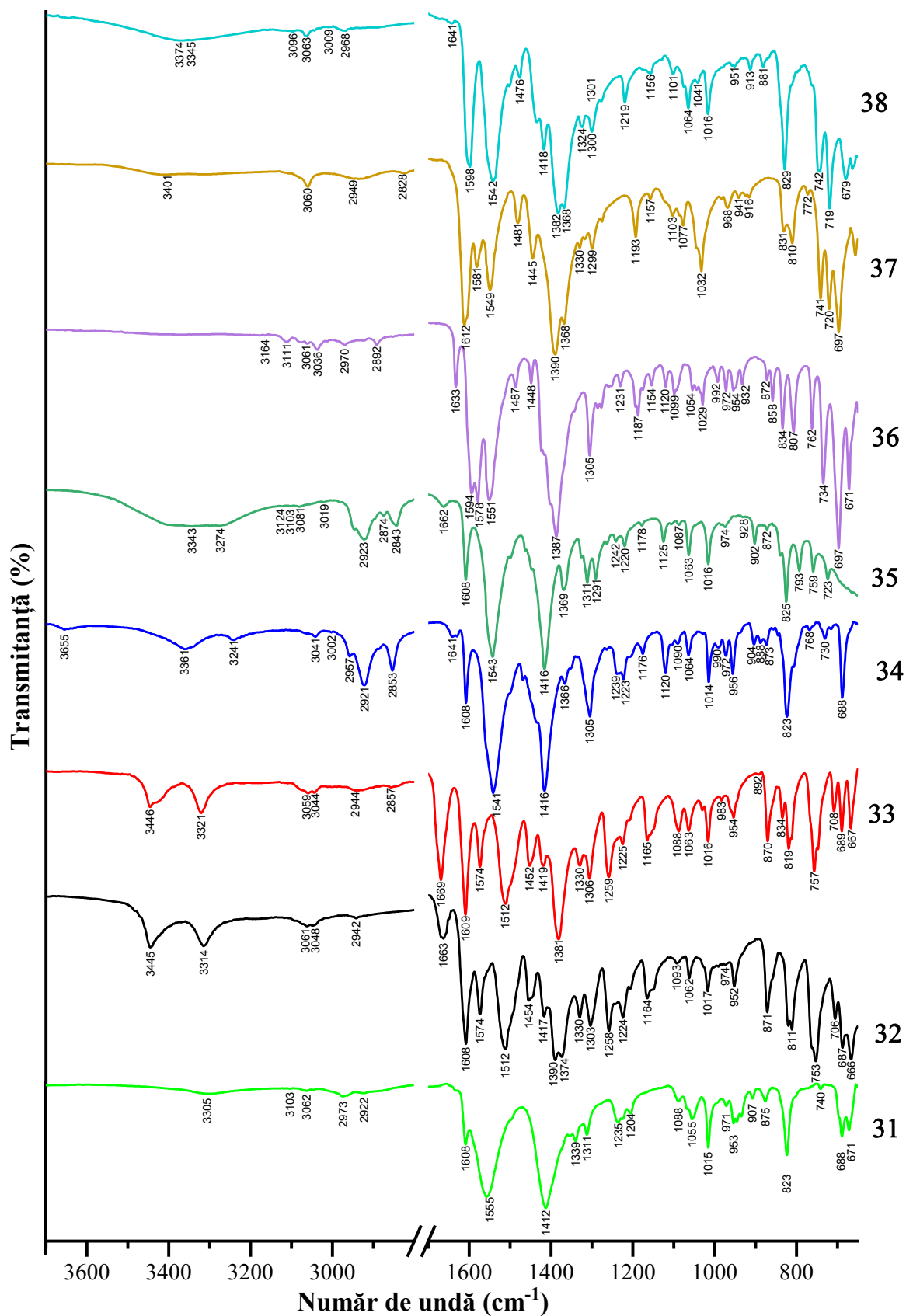


Fig. A4.5. Spectrele IR pentru compușii 31-38 (regiunile 4000-3700 cm⁻¹ și 2800-1700 cm⁻¹ sunt înlăturate).

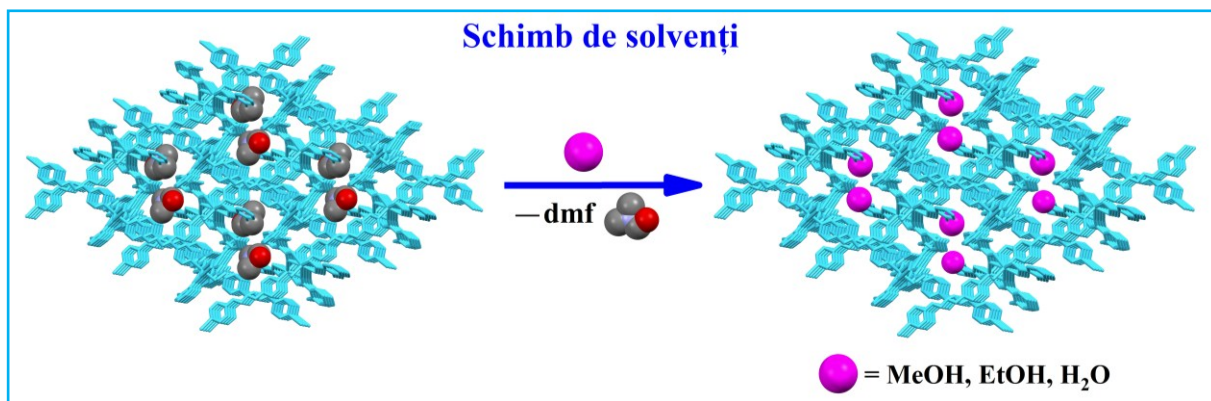


Fig. A4.6. Ilustrarea schimbului de solvenți în compusul 33.

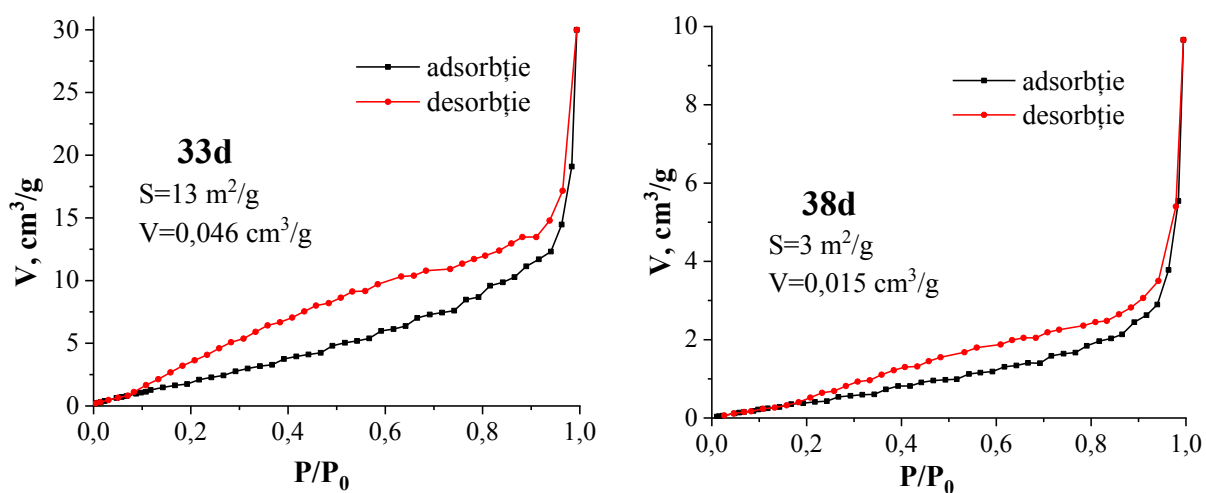


Fig. A4.7. Izotermele de adsorbție-desorbție N₂ la 77 K pentru formele desolvatate 33d și 38d.

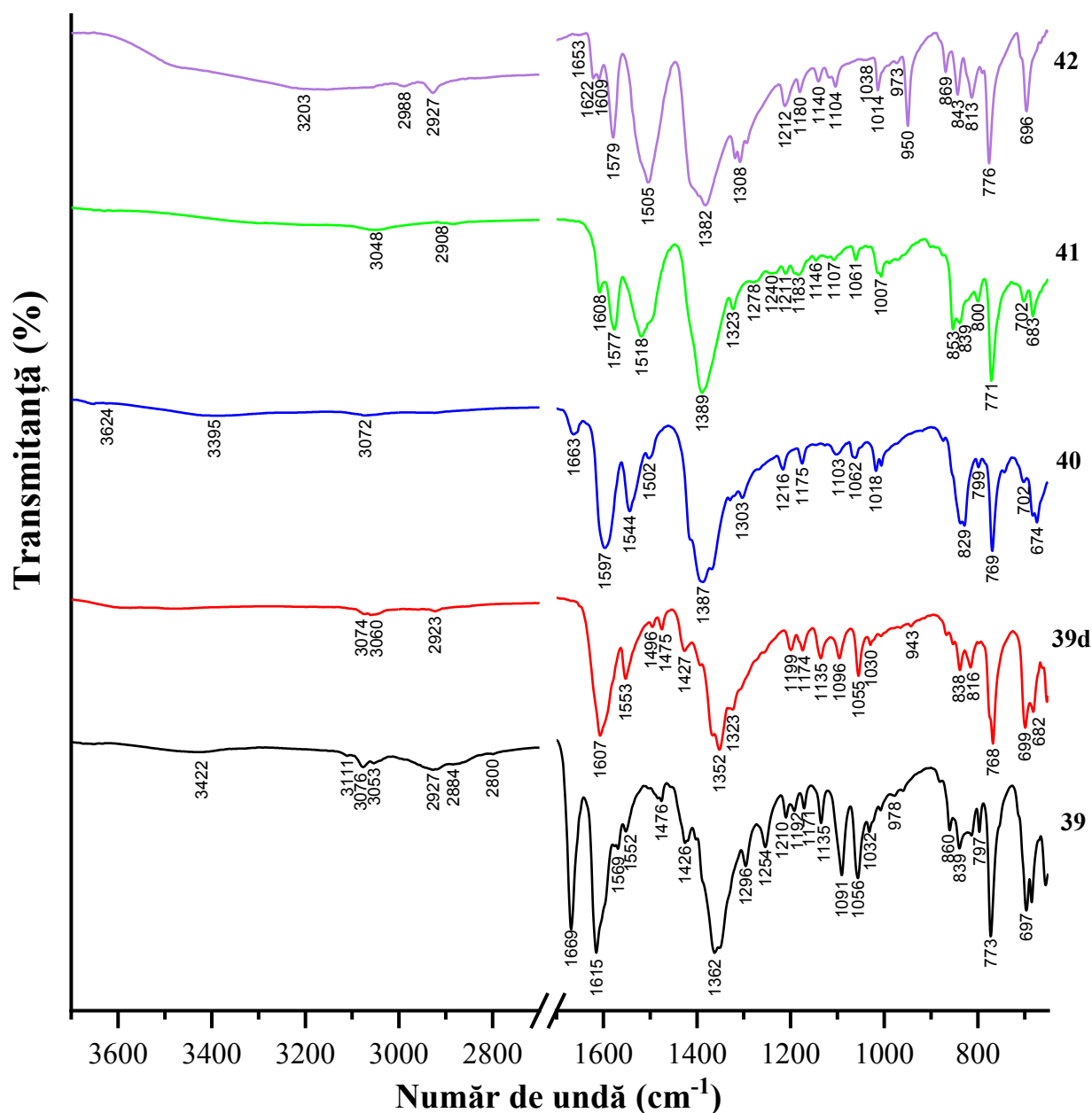


Fig. A4.8. Spectrele IR pentru compușii 39-42 (regiunile 4000-3700 cm⁻¹ și 2700-1700 cm⁻¹ sunt înlăturate).

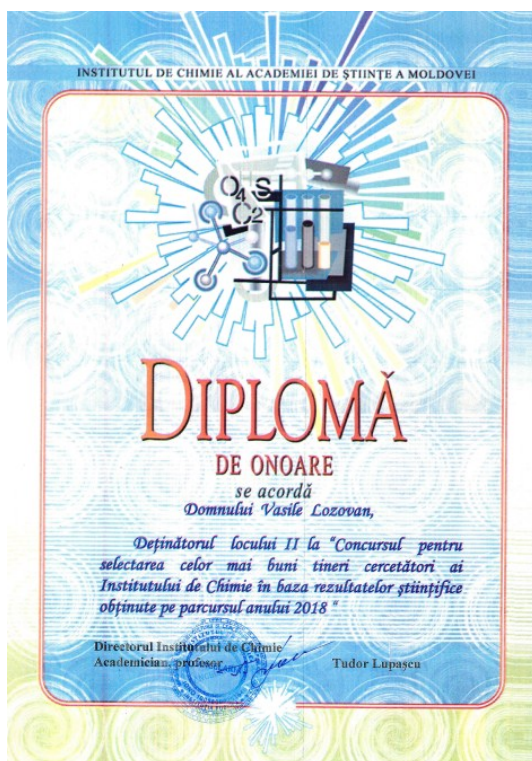
Tabelul A4.1. Principalele grupe funcționale și valorile IR (cm⁻¹) caracteristice pentru compușii 39-42.

| | $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ | $\nu_s(\text{COO}^-)$ | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ | $\nu(\text{CH})$ |
|------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|
| 39 | 1615 | 1362 | | 1569, 1552 | 3076, 3053 |
| 39d | 1607 | 1352 | | 1553 | 3074, 3060 |
| 40 | 1597 | 1387 | | 1544, 1502 | 3072 |
| 41 | 1518 | 1389 | 1608 | 1518 | 3048 |
| 42 | 1505 | 1382 | 1622 | 1609, 1579 | 2988, 2927 |

Tabelul A4.2. Distanțele interatomice (Å) și unghiurile de legătură (°) în poliedrele de coordinare ale cationilor Zn(II) și Cd(II) pentru *PCi* 39-42.

| (39) | | | |
|------------------|------------|------------------|------------|
| Zn(1)-O(1) | 1,928(3) | Zn(1)-N(3) | 2,039(4) |
| Zn(1)-O(4) | 1,942(3) | Zn(1)-N(1) | 2,043(4) |
| O(1)-Zn(1)-O(4) | 113,81(16) | O(1)-Zn(1)-N(1) | 111,87(16) |
| O(1)-Zn(1)-N(3) | 115,04(17) | O(4)-Zn(1)-N(1) | 110,96(16) |
| O(4)-Zn(1)-N(3) | 97,36(15) | N(3)-Zn(1)-N(1) | 106,81(16) |
| (40) | | | |
| Zn(1)-O(1) | 2,005(3) | Zn(1)-N(4) | 2,168(4) |
| Zn(1)-O(2) | 2,017(3) | Zn(1)-N(1) | 2,171(4) |
| Zn(1)-O(3) | 2,029(3) | | |
| O(1)-Zn(1)-O(2) | 111,20(12) | O(3)-Zn(1)-N(4) | 90,06(14) |
| O(1)-Zn(1)-O(3) | 103,42(16) | O(1)-Zn(1)-N(1) | 90,85(14) |
| O(2)-Zn(1)-O(3) | 145,19(16) | O(2)-Zn(1)-N(1) | 88,11(13) |
| O(1)-Zn(1)-N(4) | 93,51(13) | O(3)-Zn(1)-N(1) | 87,88(14) |
| O(2)-Zn(1)-N(4) | 91,31(13) | N(4)-Zn(1)-N(1) | 175,52(15) |
| (41) | | | |
| Cd(1)-O(4) | 2,275(8) | Cd(1)-O(2) | 2,407(8) |
| Cd(1)-N(1) | 2,329(9) | Cd(1)-O(2) | 2,449(7) |
| Cd(1)-N(4) | 2,358(11) | Cd(1)-O(3) | 2,528(8) |
| Cd(1)-O(1) | 2,364(7) | | |
| O(4)-Cd(1)-N(1) | 90,8(3) | N(4)-Cd(1)-O(2) | 87,9(4) |
| O(4)-Cd(1)-N(4) | 88,2(4) | O(1)-Cd(1)-O(2) | 129,2(2) |
| N(1)-Cd(1)-N(4) | 174,8(4) | O(4)-Cd(1)-O(2) | 162,9(3) |
| O(4)-Cd(1)-O(1) | 142,4(3) | N(1)-Cd(1)-O(2) | 91,0(3) |
| N(1)-Cd(1)-O(1) | 92,6(3) | N(4)-Cd(1)-O(2) | 88,4(3) |
| N(4)-Cd(1)-O(1) | 91,2(4) | O(1)-Cd(1)-O(2) | 54,4(2) |
| O(4)-Cd(1)-O(2) | 88,4(3) | O(2)-Cd(1)-O(2) | 74,8(2) |
| (42) | | | |
| Cd(1)-O(7) | 2,229(8) | O(2)-Cd(1)-O(9) | 157,3(3) |
| Cd(1)-O(10) | 2,268(9) | O(7)-Cd(1)-O(1) | 84,6(3) |
| Cd(1)-O(8) | 2,314(9) | O(10)-Cd(1)-O(1) | 149,6(3) |
| Cd(1)-O(2) | 2,349(7) | O(8)-Cd(1)-O(1) | 78,4(3) |
| Cd(1)-O(9) | 2,373(11) | O(2)-Cd(1)-O(1) | 72,4(3) |
| Cd(1)-O(1) | 2,521(10) | O(9)-Cd(1)-O(1) | 102,4(3) |
| Cd(2)-O(4) | 2,251(9) | O(4)-Cd(2)-O(3) | 95,1(4) |
| Cd(2)-O(3) | 2,289(10) | O(4)-Cd(2)-O(6) | 142,3(4) |
| Cd(2)-O(6) | 2,307(10) | O(3)-Cd(2)-O(6) | 90,6(4) |
| Cd(2)-O(2) | 2,346(8) | O(4)-Cd(2)-O(2) | 121,0(3) |
| Cd(2)-O(1) | 2,388(8) | O(3)-Cd(2)-O(2) | 87,8(3) |
| Cd(2)-O(5) | 2,428(11) | O(6)-Cd(2)-O(2) | 96,4(4) |
| O(7)-Cd(1)-O(10) | 118,4(4) | O(4)-Cd(2)-O(1) | 94,5(4) |
| O(7)-Cd(1)-O(8) | 140,4(3) | O(3)-Cd(2)-O(1) | 162,8(3) |
| O(10)-Cd(1)-O(8) | 92,3(4) | O(6)-Cd(2)-O(1) | 90,4(4) |
| O(7)-Cd(1)-O(2) | 106,8(3) | O(2)-Cd(2)-O(1) | 74,9(3) |

Anexa 5. Diplome de participare la conferințe



ZILELE ACADEMICE IEȘENE

DIPLOMĂ DE PARTICIPARE

Se acordă d-lui
VASILE LOZOVAN
de la
Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova,
Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republica Moldova
pentru participarea la
*A XXVI-a Sesiune de Comunicări Științifice
a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași,
PROGRES ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI,
ce a avut loc la Filiala Iași a Academiei Române, în perioada 5-6 octombrie 2017.*



Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași,
DIRECTOR,
Dr. Anton AIRINEI *Airinei*



MULȚUMIRI

Aduc sincere mulțumiri conducătorilor științifici, dr., prof. univ. **Coropceanu Eduard** și dr., conf. **Fonari Marina** pentru îndrumare, sprijin și ajutorul acordat pe parcursul perioadei de studii doctorale. Sunt profund recunoscător dnei M. Fonari, pentru profesionalism și pentru calitatea științifică oferită, care a contribuit foarte mult la elaborarea acestei lucrări și la formarea mea ca cercetător. Adresez sincere mulțumiri laboratorului Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski” în special dlui dr., conf. **Kravțov Victor** pentru contribuția enormă, dnei dr., conf. **Bouroș Paulina** și dnei cerc. șt. **Costrucova Natalia** pentru studiul structural roentgenografic al fazelor mono- și policristaline ale materialelor obținute. Mulțumesc dlui dr., conf. **Siminel Anatol** și dnei dr., conf. **Kulikova Olga** pentru înregistrarea și elucidarea spectrelor FL, dnei cerc. șt. **Rusu Maria** pentru multitudinea de spectre FTIR înregistrate, dlui dr. **Petuhov Oleg** pentru înregistrarea datelor de analiză termică și adsorbție a azotului, dlui dr. **Barbă Alic** și dnei dr. **Gorincioi Elena** pentru înregistrarea spectrelor RMN.

Mulțumesc laboratorului **Chimie Coordinativă**, colectivului și în special dlui șef de lab., dr. hab. **Bulhac Ion** pentru sfaturile științifice, asigurarea cu materiale și libertatea oferită în efectuarea cercetărilor. Mulțumesc profesorilor și colectivului UST, Facultatea de Biologie și Chimie pentru cunoștințele valoroase oferite în perioada studiilor de licență și master, în mod special mulțumesc dnei dr., conf. univ. **Melentiev Eugenia**, care mi-a trezit interesul și pasiunea pentru studierea chimiei.

Mulțumesc colegilor Institutului de Chimie și prietenilor pentru timpul petrecut împreună și sugestiile utile. Sunt profund recunoscător **părinților** pentru înțelegere și suportul material acordat.

Cu deosebit respect,

Vasile Lozovan

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

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

Lozovan Vasile



12.05.2021

CURRICULUM VITAE

Numele: Lozovan

Prenumele: Vasile

Naționalitatea: Moldovean

Data nașterii: 25.09.1990

EDUCAȚIE ȘI FORMAREA

Studii:

2016-2019: Studii doctorat, USDC, Școala doctorală ”Științe Chimice și Tehnologice”, specialitatea ”Chimie Anorganică”.

2013-2015: Studii masterat, UST, Facultatea Biologie și Chimie, specialitatea ”Chimie contemporană și tehnologii educaționale”.

2009-2013: Studii licență, UST, Facultatea Biologie și Chimie, domeniul ”Științe ale educației”, specialitatea ”Biologie și chimie”.



Experiență profesională:

2016-prezent: Cercetător științific, Institutul de Chimie, lab. Chimie coordinativă.

2015-prezent: asistent universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol (cu sediul la Chișinău).

2013-2016: profesor de chimie și biologie, Gimnaziul Săseni, r. Călărași, s. Săseni.

Domeniile de activitate științifică: sinteză chimică; compuși coordinativi; polimeri coordinativi.

Participări în proiecte științifice (naționale și internaționale):

15.817.02.18A, “Asamblarea și studiul complexilor metalelor tranzitionale în baza liganzilor polifuncționali și macrociclici utili pentru agricultură, industria alimentară și biotehnologii avansate”, perioada 2015-2019.

20.80009.5007.28, “Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati” perioada 2020-2023.

Participări la manifestări științifice (naționale și internaționale):

1. A XXXIV-a Conferință Națională de Chimie, 04–07 octombrie, 2016, Călimănești-Căciulata, România;
2. Humboldt Kolleg. Multidisciplinary in Modern Science for the Benefit of Society, 21-22 septembrie, 2017, Chișinău, R. Moldova;
3. A XXVI-a sesiune de comunicări științifice ”Progrese În Știința Compușilor Organici Și Macromoleculari” 5 - 6 octombrie, 2017, Iași, România;
4. 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 2–6 octombrie, 2017, Nijni Novgorod, Rusia.
5. XIII Международная научная конференция ”Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах” 1– 6 iulie, 2018, Suzdal, Rusia;
6. XX Ukrainian Conference On Inorganic Chemistry, 17-20 septembrie, 2018, Dnipro, Ucraina.
7. The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 25-28 septembrie, 2018, Chișinău, R. Moldova.

8. The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12), 27-30 august, 2018 Braşov, România;
9. XXXV-Th Romanian Chemistry Conference, 2-5 octombrie, 2018, Călimăneşti-Căciulata, România;
10. 28th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry – Eugen Segal – of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy (CATCAR28) & 2nd Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry of Moldova (MoldTAC2), 9-10 mai 2019, Timișoara, România;
11. 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019), 27-30 august 2019, Roma, Italia;
12. A 27-a Sesiune de Comunicări Științifice, Progrese În Știința Compușilor Organici Și Macromoleculari, 2-4 octombrie, 2019, Iași, România;
13. International Conference Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry, 9-11 octombrie, 2019, Chișinău, R. Moldova;
14. Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые Материалы И Перспективные Технологии" 30 octombrie-1 noiembrie, 2019, Moscova, Rusia;
15. 12-Th International Conference "Electronic Processes In Organic And Inorganic Materials" 1-5 iunie, 2020, Camenița, Ucraina;
16. Международный молодежный научный форум "Ломоносов-2020", МГУ Ломоносов, 10-27 noiembrie, 2020, Moscova, Rusia.

Lucrări științifice și științifico-metodice publicate: rezultatele obținute au fost publicate în 27 lucrări științifice ce includ 1 brevet de invenție, 6 articole recenzate în reviste cotate în baza de date ISI și SCOPUS, 20 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale.

Cunoașterea limbilor:

Limba română – Limba maternă;

Limba rusă – nivel intermediar;

Limba franceză – nivel intermediar;

Limba engleză – nivel intermediar.

Date de contact de serviciu: Institutul de Chimie, Laboratorul Chimie Coordinativă, str. Academiei 3, MD-2028, Chișinău, R. Moldova; E-mail: lozovanvasile90@gmail.com.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

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

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

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

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

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

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

Cerere de brevet de invenție:

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