

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

***SISTEME SUPRAMOLECULARE POLIMETALICE OBȚINUTE
PRIN UTILIZAREA DE LIGANZI COMPARTIMENTALI SAU
NESIMETRICI***

Doctorand:
Paula Cernea (Cucoș)

Conducător doctorat:
Acad. Marius Andruh

2016

Cuprins

Tematica tezei	1
Partea teoretică	
1. Procese de auto-asamblare în chimia metalosupramoleculară	3
Introducere	5
1.1. Arhitecturi supramoleculare anorganice de tip raft, scară și grilă	6
1.1.1. Rafturi moleculare	8
1.1.2. Scări moleculare	9
1.1.3. Grile moleculare	14
1.1.3.1. Grile pătrate [2×2]	14
1.1.3.2. Grile pătrate [3×3]	18
1.1.3.3. Grile pătrate [4×4]	21
1.1.3.4. Grile dreptunghiulare [m×n]	23
1.1.3.5. Grile heterometalice	23
1.1.3.6. Polimeri de coordinație cu structură de tip grilă	28
1.2. Arhitecturi supramoleculare anorganice de tip helicat	33
Considerații generale	33
Helicații și helicitatea moleculară	37
Auto-asamblarea helicaților	39
1.2.1. Helicați dubli	40
1.2.2. Helicați tripli	50
1.2.3. Helicați cvadrupli	62
1.2.4. Helicați circulari	65
Concluzii	73
Bibliografie	74
Partea originală	79
2. Sisteme elicoidale polimetalice cu helicanzi baze Schiff derivați de la o-vanilină și acid 3-formilsalicilic	81
Introducere	83
Strategii de sinteză	84

2.1. Sinteza și caracterizarea helicanzilor baze Schiff derivați de la <i>o</i> -vanilină și acid 3-formilsalicilic	86
2.2. Helicați dubli binucleari obținuți prin utilizarea helicandului H ₂ vanet derivat de la <i>o</i> -vanilină	92
2.2.1. Sinteza și caracterizarea helicaților dubli binucleari [Cu ₂ (vanet) ₂]·DMF·0,4H ₂ O 1 , [Co ₂ (vanet) ₂]·3DMF 2 și [Zn ₂ (vanet) ₂]·3DMF 3	94
2.3. Sisteme elicoidale polimetalice obținute prin utilizarea helicandului H ₄ fsahy derivat de la acidul 3-formilsalicilic	113
2.3.1. Sinteza și caracterizarea compusului [Cu _{2,14} (fsahy) ₂ (DMF) ₂] 4	114
2.3.2. Sinteza și caracterizarea compusului ∞^3 [Fe ₂ (fsahy) ₃ Na ₆ (H ₂ O) ₁₂] 5	121
2.3.3. Sinteza și caracterizarea compușilor ∞^3 [Co ₄ (fsahy) ₃ Na ₄ (H ₂ O) ₄] 6 și ∞^2 [Co ₅ (fsahy) ₃ Na ₂ (H ₂ O) _{11,6}]·DMF 7	125
2.3.4. Sinteza și caracterizarea compusului ∞^1 [Mn ₆ (fsahy) ₃ (H ₂ O) ₄]·8H ₂ O 8	141
2.3.5. Sinteza și caracterizarea compusului ∞^1 [Fe ₂ Co ₂ (fsahy) ₃ Na ₂ (H ₂ O) ₄ (EtOH) ₂]·3H ₂ O 9	145
2.3.6. Sinteza și caracterizarea compusului [Fe ₂ (Hfsahy) ₃ Gd(H ₂ O) ₅ (DMF) ₂]·4H ₂ O 10	153
Bibliografie	157
 3. Sisteme homometalice cu liganzi baze Schiff nesimetrice derivați de la acidul 3-formilsalicilic/<i>o</i>-vanilină și diverși <i>spacer</i>-i	161
Introducere	163
Strategii de sinteză	164
3.1. Sisteme homometalice cu <i>spacer</i> sulfocianură	166
3.1.1. Sinteza și caracterizarea compusului [Cu(valampy)(NCS)(DMF)] 11	166
3.1.2. Sinteza și caracterizarea compusului [Cu ₂ (Hfsaaepy) ₂ (NCS) ₂] 12	169
3.2. Sisteme homometalice cu <i>spacer</i> dicianamidă	172
3.2.1. Sinteza și caracterizarea compusului [Cu ₂ (valampy) ₂ (dca)](ClO ₄) 13	172
3.2.2. Sinteza și caracterizarea compusului [Cu ₂ (Hfsaaepy) ₂ (dca) ₂] 14	176
3.3. Sisteme homometalice cu <i>spacer</i> azidă	179
3.3.1. Sinteza și caracterizarea compusului [Cu ₂ (Hfsaaepy) ₂ (N ₃) ₂] 15	180
3.4. Sisteme homometalice cu <i>spacer</i> -i mono-și dicarboxilato	184
3.4.1. Sinteza și caracterizarea compusului [Cu ₄ (Hfsaaepy) ₄ (NA) ₄] 16	185

3.4.2. Sinteza și caracterizarea compusului [Cu(Hfsaaepy)(Hmal)] 17	189
3.4.3. Sinteza și caracterizarea compusului {[Cu(valampy)(H ₂ O)] ₂ (ter)}·H ₂ O 18	193
3.4.4. Sinteza și caracterizarea compusului [(Cu ₂ (valampy) ₂ (H ₂ O) ₂ (fum)](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O 19	197
3.5. Sisteme homometalice cu liganzi baze Schiff nesimetrice derivate de la acidul 3-formilsalicilic și aminoalcooli	201
3.5.1. Sinteza și caracterizarea compusului $^1_\infty\{\text{Cu}(\text{Hfsamea})\}$ 20	202
3.5.2. Sinteza și caracterizarea compusului [Dy(H ₂ fsapa) ₄](H ₃ O)(H ₂ O) 21	205
Bibliografie	209
 Concluzii generale și perspective	 213
 Anexe	 221
Anexa 1. Sinteza și caracterizarea fizico-chimică	223
Anexa 2. Date cristalografice	243
Anexa 3. Metode de analiză și tehnici de lucru	247
Anexa 4. Lista lucrărilor publicate și a participărilor la manifestări științifice	249

Introducere

Tematica tezei

Teza de doctorat *Sisteme supramoleculare polimetalice obținute prin utilizarea de liganzi compartimentali sau nesimetrice* se încadrează în domeniile chimiei coordinative și metalosupramoleculare. Aceasta este structurată în două părți: o parte teoretică și una originală. Partea teoretică descrie procesele de auto-asamblare din chimia metalosupramoleculară, cu un studiu mai aprofundat asupra arhitecturilor supramoleculare anorganice de tip helicat. Partea originală prezintă sinteza de liganzi de tip bază Schiff și de noi combinații complexe homo- și heteropolimetalice obținute prin auto-asamblarea acestora cu diferiți ioni metalici tranziționali. De asemenea sunt ilustrate caracterizările spectrale, structurale și magnetice ale sistemelor complexe rezultate.

Un prim obiectiv al tezei a constituit sinteza de noi sisteme metalosupramoleculare cu ioni metalici $3d$, $3d-3d'$ și respectiv $3d-4f$ cu structură de tip helicat și corelațiile magneto-structurale ale acestora. Cel de al doilea obiectiv a urmărit sinteza și caracterizarea de sisteme homometalice cu liganzi baze Schiff nesimetrice și diverși *spacer*-i.

Direcțiile de studiu:

- Sinteza de helicanzi derivați de la acidul 3-formilsalicilic și *o*-vanilină
- Auto-asamblarea helicanzilor cu ioni Mn^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} și perechile $Fe^{III}-Co^{II}$, respectiv $Fe^{III}-Gd^{III}$ cu obținerea de noi compuși metalosupramoleculari elicoidali
- Prepararea de combinații complexe homometalice cu liganzi baze Schiff nesimetrice tetradentate derivate de la acidul 3-formilsalicilic/*o*-vanilină cu diverși *spacer*-i de tip pseudohalogenură (sulfocianură, azidă, dicianamidă) și anioni ai acizilor mono- și dicarboxilici (nicotinat, malat, tereftalat, fumarat)
- Sinteza de sisteme homometalice cu liganzi baze Schiff nesimetrice derivați de la acidul 3-formilsalicilic și aminoalcooli (mono-etanolamina și propanolamina)
- Caracterizarea structurală și spectrală a compușilor sintetizați
- Efectuarea de studii magnetice pe sistemele cu ioni metalici paramagnetici (Co^{II} , Cu^{II} , Fe^{III})

Partea teoretică

Chimia supramoleculară a fost definită de către unul dintre principalii ei fondatori, Jean Marie-Lehn, ca fiind „chimia ansamblurilor moleculare și a legăturilor intermoleculare”. A mai fost denumită și „chimia de dincolo de moleculă”. În anii de pionierat ai chimiei supramoleculare aceasta a fost exprimată în termeni de interacție non-covalentă între moleculele gazdă și cele oaspete (interacția *host-guest*). În general, chimia supramoleculară cuprinde o varietate de tipuri de legături și interacții de natură non-covalentă așa cum sunt cele metal-ligand, legături de hidrogen, π - π *stacking*, van der Waals. Comparativ cu interacțiile non-covalente, cele coordinative sunt mai puternice și direcționate.

Activitatea de cercetare în chimia supramoleculară modernă nu cuprinde doar studiul sistemelor *host-guest*, ci și al dispozitivelor moleculare, al recunoașterii moleculare și al așa numitelor auto-procese (auto-asamblarea și auto-organizarea) care au convers către dezvoltarea nanochimiei. Evoluția rapidă a acestui domeniu în ultimii 30 de ani a condus la o mare diversitate de sisteme chimice obținute atât preprogramat cât și întâmplător. Prin termenul *sistem preprogramat* se înțelege un sistem chimic în care însăși natura carămizilor moleculare (în termeni de mărime, formă, simetrie și proprietăți electronice ale *situs*-urilor de coordinare) conține toate informațiile necesare formării în mod selectiv a superstructurii dorite și astfel complexul supramolecular se auto-asamblează. Așadar, auto-asamblarea este *asocierea spontană și reversibilă de molecule sau ioni în scopul obținerii unor entități mai voluminoase și mai complexe potrivit informației intrinsece conținută la nivel molecular*. De-a lungul timpului s-a realizat auto-asamblarea unui mare număr de tipuri de arhitecturi metalosupramoleculare: rafturi, scări, grile, cutii, helicați, care au deschis calea spre obținerea de noi materiale cu proprietăți (magnetice, optice, catalitice) interesante [1].

Auto-asamblare sistemelor metalosupramoleculare cu grad înalt de organizare (rafturi, scări, grile, helicați, cuști) reprezintă unul dintre cele mai importante subiecte ale chimiei supramoleculare. Pe lângă frumusețea structurală a acestor supermolecule, varietatea topologiilor rețelelor metalice generează diferite proprietăți redox, optice, magnetice și catalitice interesante cu potențiale aplicații în nanotehnologie [1].

Este necesară îndeplinirea a două condiții în construcția arhitecturilor supramoleculare anorganice: utilizarea unui ligand organic și ion metalic potriviți. Generarea spontană a

entităților supramoleculare se bazează pe auto-asamblarea directă a acestora. În limbajul chimiei supramoleculare, ligandul este o specie programată, o moleculă organică cu *situs*-uri de coordinare orientate astfel încât să recunoască ionul metalic potrivit algoritmului său de coordinare (preferința stereochemică). Principala caracteristică a ligandului politopic preprogramat constă în poziția și selectivitatea înaltă a *situs*-urilor de coordinare (cel puțin două). Identitatea *situs*-urilor de coordinare (denumite „buzunare”) este dată de abilitatea acestora de a interacționa selectiv cu ioni metalici de o anumită preferință stereochemică. De exemplu, buzunarele tetraedrice (cu *situs*-uri de coordinare bidentate) vor recunoaște ionii metalici cu preferință stereochemică tetraedrică (Ag^{I} , Cu^{I}), în timp ce buzunarele octaedrice (cu *situs*-uri de coordinare tridentate) preferă ionii metalici tranziționali de tipul Ni^{II} , Fe^{II} , Ru^{II} , Os^{II} , care de obicei prezintă o geometrie de coordinare octaedrică [2].

Rafturile $[n]\mathbf{R}$, scările $[2n]\mathbf{L}$, și grilele $[m \times n]\mathbf{G}$ moleculare (figura I.1) sunt exemple de suprastructuri anorganice obținute printr-o interacție spontană și secvențială între componente diferite și preprogramate ($[n]$, $[2n]$ și $[m \times n]$ reprezintă numărul de ioni metalici din interiorul structurii tip raft $\mathbf{R}$, scara $\mathbf{L}$ și respectiv grilă $\mathbf{G}$). Toate aceste arhitecturi supramoleculare sunt rezultatul forței termodinamice care determină obținerea în principal a sistemelor discrete și au ca element comun prezența liganzilor liniari politopici ce se pot coordina la un număr prestabilit de ioni metalici. O serie de liganzi de acest tip sunt redați în figura I.2.

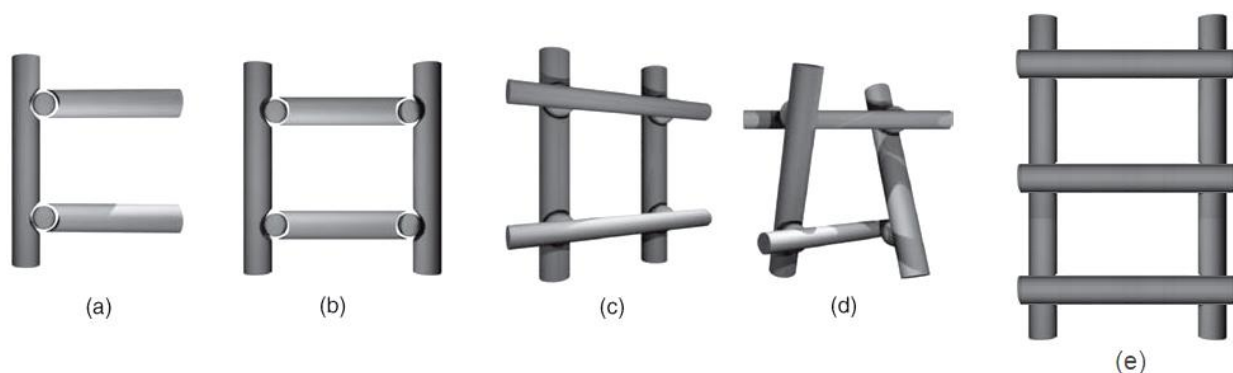


Figura I.1. Arhitecturi supramoleculare anorganice de tip: (a) raft $[2]\mathbf{R}$; (b) scară $[2 \cdot 2]\mathbf{L}$; (c) grilă pătrată $[2 \times 2]\mathbf{G}$; (d) grilă chirală $[2 \times 2]$; (e) grilă dreptunghiulară $[2 \times 3]$.

În sinteza supramoleculară construcția arhitecturilor de tip raft, scară și grilă reprezintă un caz particular al auto-asamblării care funcționează prin trei căi de operare: *recunoașterea* (interacția selectivă a componentelor complementare), *orientarea* (construirea structurii prin

dispunerea spațială corectă a componentelor) și în final *obținerea* entității supramoleculare discrete dorite.

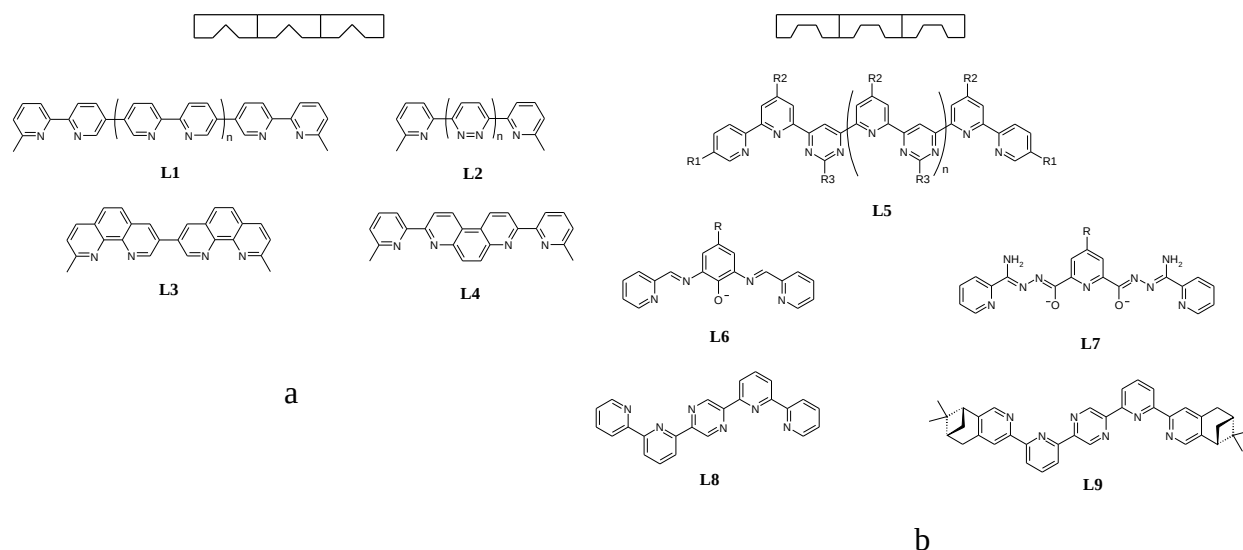


Figura I.2. Tipurile de liganzi utilizați în obținerea sistemelor supramoleculare tip raft, scară și grilă: (a) liganzi politopici cu „buzunare” tetraedrice; (b) liganzi politopici cu „buzunare” octaedrice.

Unul dintre cele mai fascinante aspecte ale chimiei supramoleculare este formarea spontană de arhitecturi organizate în urma proceselor succesive de recunoaștere moleculară între diferite componente. Selectivitatea procesului de auto-asamblare depinde de (1) informațiile moleculare stereoelectronice deținute de către componente (informația intrinsecă) și (2) condițiile externe folosite pentru citirea, recunoașterea și exprimarea acestei informații în edificile supramoleculare finale [35]. Chimiiștii s-au implicat de-a lungul ultimelor două decenii în manipularea interacțiilor noncovalente pentru sinteza rațională de arhitecturi supramoleculare, considerând logică formarea sistemelor elicoidale și demonstrând incontestabil utilizarea acestora în obținerea de noi obiecte micro- și nanoscopice. Auto-asamblarea structurală a ADN-ului sub formă de elice dublă a reprezentat o sursă de inspirație pentru dezvoltarea domeniului chimiei supramoleculare. Metalohelicații pot fi considerați modele simple ale sistemelor structurale complexe existente în natură așa cum sunt ADN-ul sau virusurile [36].

Există o mare varietate de compuși coordinativi a căror structură moleculară poate fi descrisă ca fiind elicoidală. Complecșii pseudotetraedrici cu doi liganzi asimetrici bidentați de tipul AB coordinați la ionul metalic central $[M(AB)_2]$ (figura I.32a) sau pseudooctaedrici

$[M(AB)_3]/[M(AA)_3]$ (figura I.32b) corespund unor complecși elicoidali atât timp cât configurația absolută a ionului metalic produce o helicitate *P* (plus sau de dreapta) sau *M* (minus sau de stânga) de-a lungul axelor principale C_2 și C_3 .



Figura I.32. Configurațiile absolute și helicitatea complecșilor (a) bis-chelați văzută de-a lungul axei C_2 și respectiv (b) tris-chelați de-a lungul axei C_3 .

Conceptul de helicat implică o extensie a acestor compuși coordinativi clasici spre supermolecule elicoidale mai complicate în care doi sau mai mulți ioni (în general cationi metalici) se găsesc pe axa helicală. Deși termenul de helicat apare abia în anul 1987, o serie de complecși polinucleari dubli sau tripli au fost obținuți anterior, așa cum este cazul compusului binuclear $[Cu_2(L26)_3]^{4+}$ (figura I.33) cu structură elicoidală, sintetizat de Harris și McKenzie [37], care va fi considerat mai târziu primul helicat triplu.

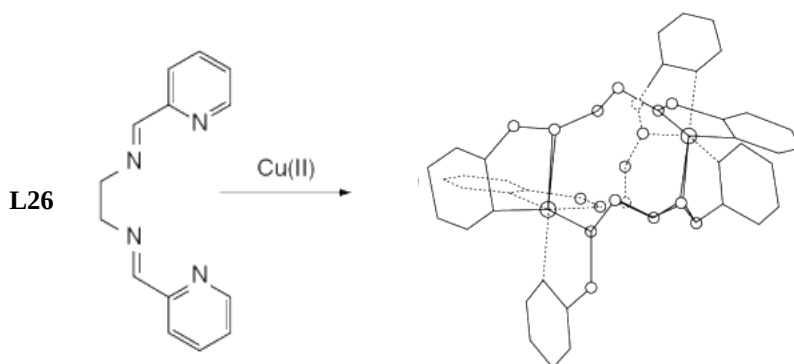


Figura I.33. Formarea primului helicat triplu binuclear $[Cu_2(L26)_3]^{4+}$.

Inspirat de primele cercetări asupra comportamentului electrochimic al complecșilor dimeri de Cu^I , Lehn et al. au ales legăturile noncovalente de tipul Cu^I-N pentru conectarea programată a doi liganzi covalenți în jurul unei axe centrale definită de linia care separă ionii metalici în complexul $[Cu_3(L27)_2]^{3+}$ (figura I.34) [38]. Acest dublu helix a fost primul membru recunoscut din ceea ce avea să devină mai târziu marea familie de complecși polinucleari denumiți **helicați**.

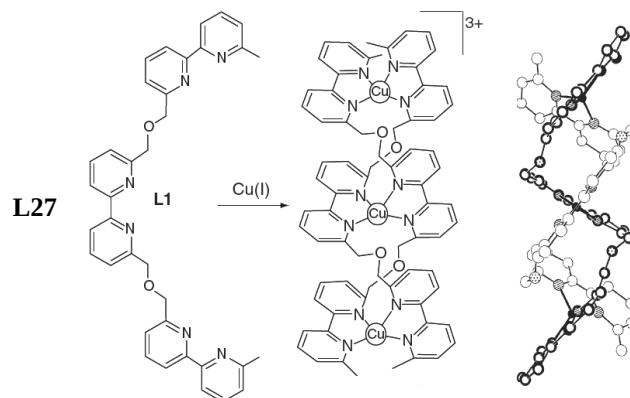


Figura I.34. Auto-asamblarea și structura cristalină a helicalului dublu trinuclear homotopic saturat $[\text{Cu}_3(\text{L27})_2]^{3+}$.

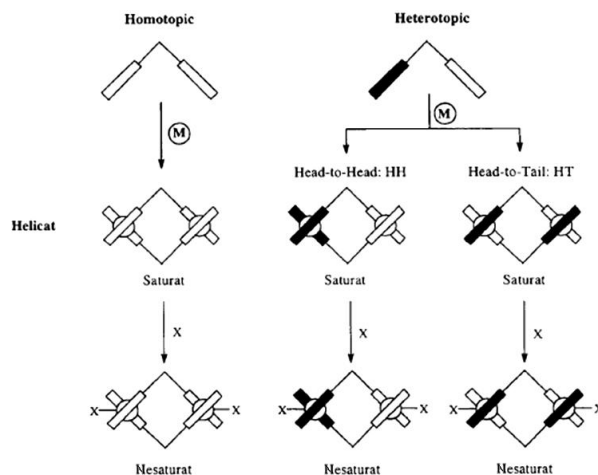
Termenul *helicat* a fost introdus de Jean-Marie Lehn *et al.* în anul 1987 pentru a descrie acest complex polimetalic dublu elicoidal [38], termen derivat de la cuvântul *helix* (ελῑξ, din limba greacă = spirală) și sufixul *-at* caracterizând complecșii de tip *host-guest* formați între receptori (pre)organizați și ioni metalici, asemănător sistemelor tip coronat și criptat. Importanța helicaților este legată de înțelegerea și dezvoltarea proceselor de auto-asamblare din chimia supramoleculară. Generarea spontană a helixului $[\text{Cu}_3(\text{L27})_2]^{3+}$ a fost percepută la acel moment ca un proces de auto-asamblare similar celor studiate în domeniul biologiei. Intense cercetări științifice au fost îndreptate către această nouă direcție de cercetare în scopul controlului asupra *design*-ului selectiv de arhitecturi supramoleculare organizate.

Helicații sunt complecși supramoleculari elicoidali discreți constituiți din unul sau mai mulți liganzi organici covalenți aciclici coordinați și răsuciți la cel puțin doi ioni care definesc axa helicală.

Helicații se pot clasifica ținând cont de o serie de caracteristici:

- în funcție de numărul liganzilor organici coordinați: helicați simpli, dubli, tripli, etc care posedă unul, doi, trei și respectiv mai mulți helicanzi coordinați;
- în funcție de tipul *situs*-ului de coordonare al helicanzilor: helicați homotopici (*situs*-uri identice) și heterotopici (*situs*-uri diferite) care pot exista în două forme izomere potrivit orientării *situs*-urilor: *head-to-head* (cap-la-cap) (*HH*) și *head-to-tail* (cap-la-coadă) (*HT*) (schema I.8);
- fiecare categorie mai sus descrisă se împarte în: helicați saturați, unde cerințele stereochemice ale ionilor metalici sunt pe deplin satisfăcute de atomii donori ai liganzilor helicanzi și

heliçați nesaturați, unde sunt necesari liganzi auxiliari pentru a completa în totalitate sfera de coordonare a ionului metalic (schema I.8).



Schema I.8

Helicații homotopici binucleari saturați dețin cel puțin un helicand cu axă de simetrie C_2 sau plan de simetrie perpendicular față de axa helicală. Aceștia rezultă din asamblarea liganzilor organici simetrici prevăzuți cu două unități de coordonare identice (*homotopic* = aceeași denticitate, conectivitate și atomi donori) dispuse de-a lungul helicandului, și ioni metalici a căror cerințe stereochemice sunt pe deplin realizate (heliçați saturați) de către unitățile de coordonare ale helicandului. Helicații homotopici cu nuclearitate ≥ 3 rezultă când: (1) cel puțin un helicand posedă o axă de simetrie C_2 sau un plan de simetrie perpendicular pe axa helicală și (2) unitățile de coordonare ale helicandului sunt similare și separate de *spacer*-i asemănători [35].

Dacă helicanzii unui helicat binuclear nu dețin elemente de simetrie față de axa helicală se formează helicați *heterotopici*. Compuși elicoidali stereoizomerici rezultă din varietatea de posibilități de dispunere a helicanzilor. Pentru un helicat dublu sunt posibile două situații: *head-to-head* (HH) unde unități de legare identice de la fiecare helicand sunt coordonate la același ion metalic și *head-to-tail* (HT) - coordonarea de *situs*-uri diferite ale fiecărui helicand la același ion metalic. Pentru nuclearități mai mari de 3 existența *situs*-urilor de coordonare diferite de-a lungul helicandului este condiția suficientă pentru obținerea unui helicat *heterotopic*.

Partea originală

În cadrul tezei de doctorat au fost urmărite două direcții principale de cercetare. *Prima direcție de cercetare* a constituit-o obținerea de sisteme elicoidale polimetalice cu helicanzi de tip baze Schiff derivați de la *o*-vanilină și acid 3-formilsalicilic. S-au sintetizat 10 astfel de compuși care au fost caracterizați structural prin difracție de raze X și spectroscopic prin înregistrarea spectrelor în domeniile IR și UV-vis-NIR.

Helicandul H₂vanet rezultat prin reacția de condensare dintre *o*-vanilină și 4,4'-diaminodifenil eter (într-un raport molar 2:1) a condus la obținerea a trei noi helicați dubli homobinucleari cu ioni Co^{II}, Cu^{II} și Zn^{II}, respectiv (compușii **1**, **2** și **3**) (figura 1). În cadrul acestor compuși, ionii metalici prezintă geometrii de coordinare tetraedrice distorsionate. Compusul **1** prezintă o diagramă de împachetare în cristal interesantă prin prezența helicaților de aceeași chiralitate aranjați în lanțuri supramoleculare, care la rândul lor delimitează canale găzduind molecule de solvent (DMF).

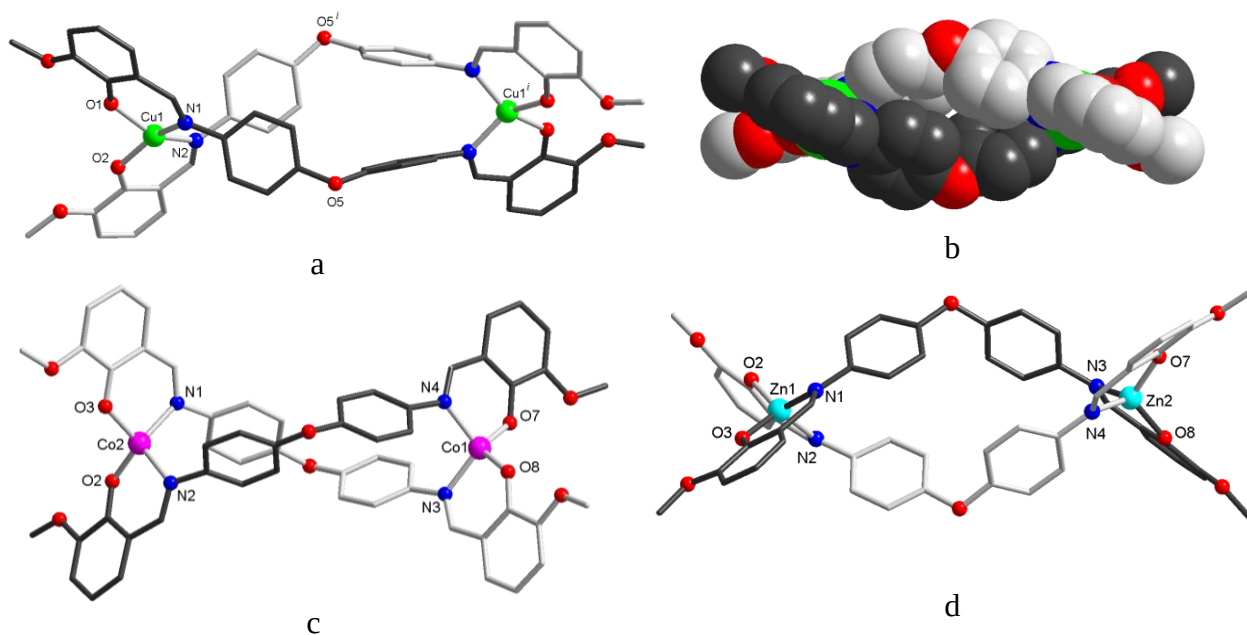


Figura 1. Structurile cristaline ale compusului (a, b) **1** (în două reprezentări, $i = 1.5-x, 1.5-y, z$), (c) **2** și (d) **3** cu numerotarea atomilor.

Din punct de vedere magnetic, compusul cel mai interesant este cel de Co^{II} **2** (figura 2). Spectroscopia RES a indicat pentru acesta o anisotropie magnetică de tip axă ușoară de

magnetizare, cu un anumit grad de rombicitate, pentru ambele centre metalice. Măsurătorile de susceptibilitate magnetică în regim dinamic au demonstrat relaxarea lentă a magnetizării sub influența unui câmp magnetic slab. Acesta este primul exemplu de helicat cu ion metalic tranzițional care prezintă un astfel de comportament magnetic. (figura 3).

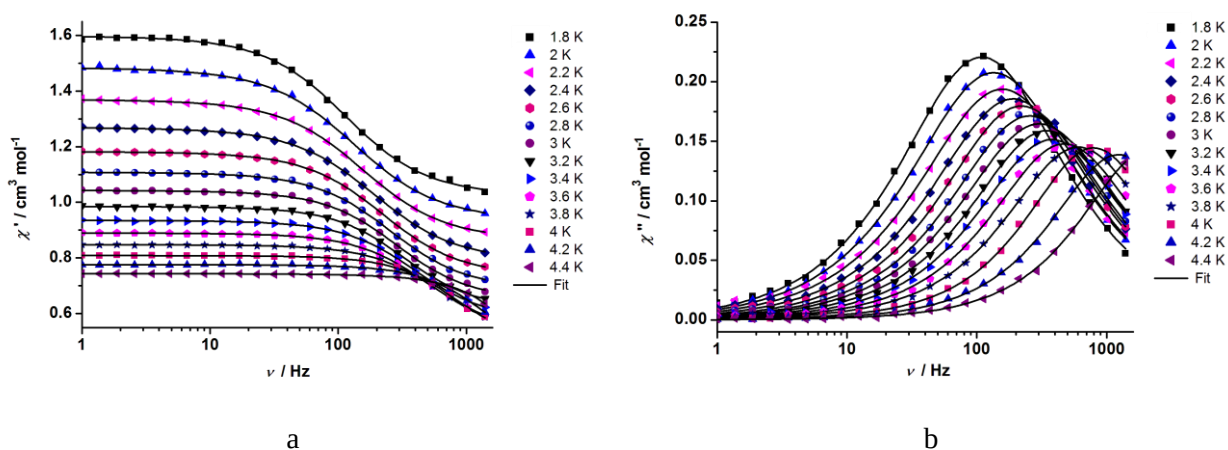


Figura 2. Variația părții (a) reale (χ') *in-phase* și (b) imaginare (χ'') *out-of-phase* a susceptibilității magnetice în funcție de frecvență pentru complexul **2**, măsurată la intervale de temperatură de 0,2 K între 1,8 și 4,4 K.

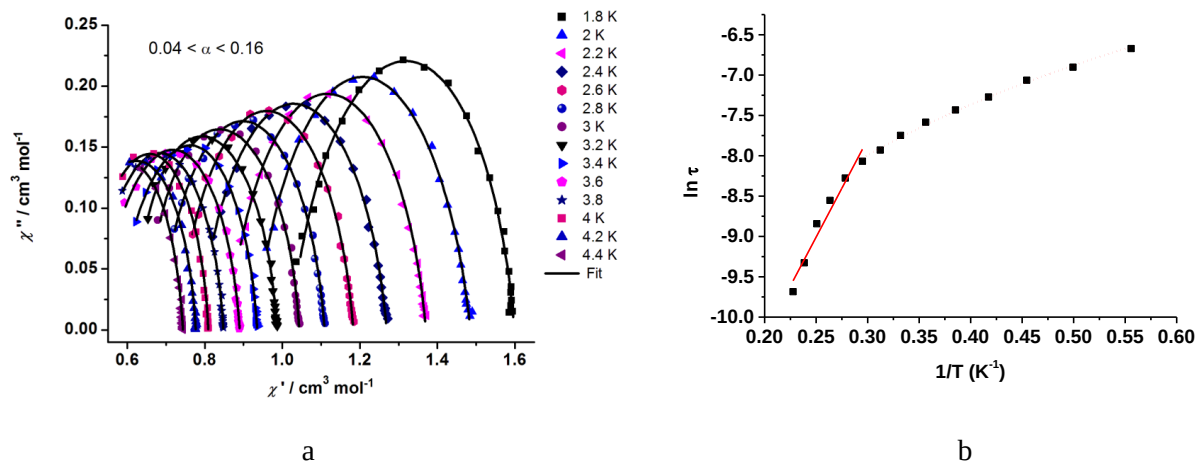


Figura 3. (a) Diagrama Cole-Cole în câmp magnetic aplicat (1000 Oe) și la diferite temperaturi și (b) curba Arrhenius a variației timpilor de relaxare în funcție de temperatură pentru compusul **2**. Valorile de la temperaturi mai mari au fost fitate cu o ecuație liniară (linia continuă), iar cele de la temperaturi mai joase au fost fitate cu o ecuație $\tau = aT^n$ (linia punctată).

De asemenea, helicalul cu Zn^{II} **3** prezintă proprietatea de luminescență în soluție, care depinde semnificativ de natura solventului. Randamentul cuantic maxim (4,47%) a fost observat în cloroform, cu un timp de viață de 4 ns (figura 4).

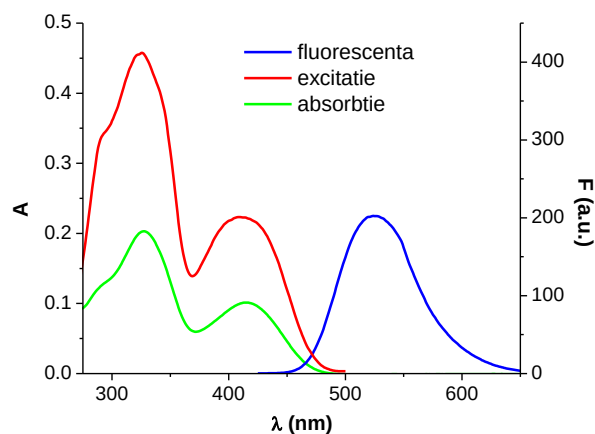


Figura 4. Spectrele de absorbție, excitație și fluorescență ale compusului **3** în cloroform, $\lambda_{\text{ex}} = 416 \text{ nm}$ și $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$.

Utilizând helicandul H_4fsahy obținut prin reacția de condensare dintre acidul 3-formilsalicilic și hidrazină într-un raport 2:1, s-a sintetizat o serie de helicați homo- și heterometalici cu diverși ioni metalici $3d$ (Cu^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Mn^{II}), $3d-3d'$ ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) și $3d-4f$ ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Gd}^{\text{III}}$) – compuși **4-10**.

Măsurătorile de difracție de raze X ale compusului $[\text{Cu}_{2,14}(\text{H}_{1,86}\text{fsahy})_2(\text{DMF})_2]$ (**4**) la temperatură joasă au indicat faptul că acesta conține două componente cristalografice distincte aflate în proporție de 3 : 1. Ambele componente au structura formată din helicați dubli nesaturați de cupru(II). Componenta majoritară este la rândul ei formată dintr-un amestec statistic de 4 specii moleculare, și anume una binucleară, două trinucleare și una tetranucleară, pe când cea minoritară este reprezentată doar de o specie binucleară. Astfel, s-a demonstrat că în reacția cu acest helicand, ionii de cupru(II) coordonează preponderent în buzunarele interne ale acestuia, și mai puțin în cele externe. Ambele componente prezintă rețele tridimensionale cu canale cu dimensiuni de aproximativ $13 \times 7 \text{ Å}$, în care sunt găzduite molecule de solvent.

Prin auto-asamblarea helicandului H_4fsahy cu ionul metalic Fe^{III} a fost obținut un polimer de coordinație tridimensional $\infty^3[\text{Fe}_2(\text{fsahy})_3\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ **5** (figura 5), format din helicați tripli hexaanionici binucleari $[\text{Fe}_2(\text{fsahy})_3]^{6-}$ interconectați prin ioni de sodiu, proveniți din agentul de deprotonare. Ionii Fe^{III} sunt coordinați doar în *situs*-urile externe ale celor trei liganzi și prezintă stereochimii octaedrice ușor distorsionate. În rețeaua cristalină se formează straturi de helicați intercalate de straturi de ioni de sodiu(I) și molecule de apă.

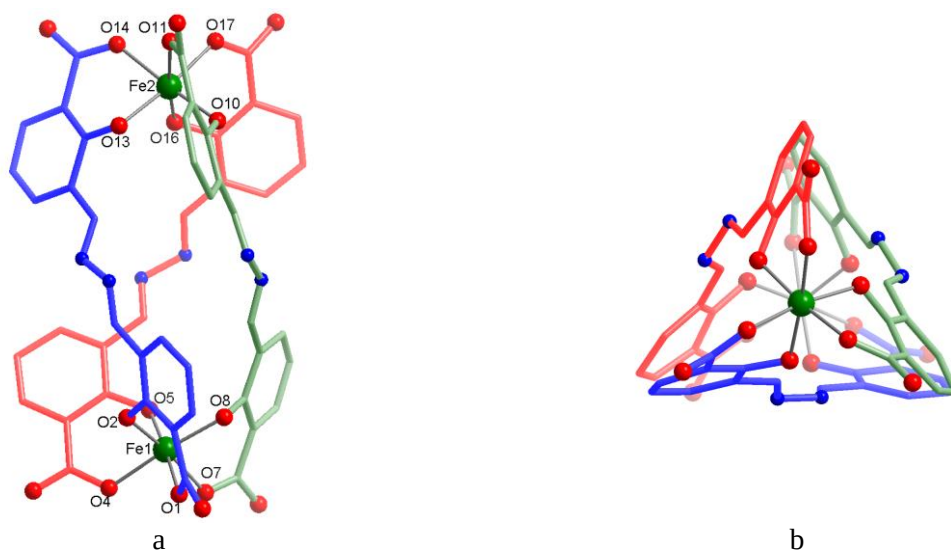


Figura 5. (a) Unitatea triplu elicoidală $[\text{Fe}_2(\text{fsahy})_3]^{6-}$, vizualizată perpendicular și (b) paralel pe direcția Fe–Fe. A fost reprezentat enantiomerul de helicitate *M*.

Reacția helicandului H_4fsahy cu ionul metalic Co^{II} a condus, în funcție de raportul molar metal : ligand și de solventul folosit, la obținerea a două sisteme de tip helicat triplu diferite, $\infty^3[\text{Co}_4(\text{fsahy})_3\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**6**) și $\infty^2[\text{Co}_5(\text{fsahy})_3\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{11.6}]\cdot\text{DMF}$ (**7**) (figura 6). Compus **6**, obținut prin utilizarea unui raport molar ligand : metal de 3 : 4, conține helicați tripli tetranucleari de tipul $[\text{Co}_4(\text{fsahy})_3]^{4-}$ conectați prin ioni de sodiu într-o rețea tridimensională. Cei patru ioni metalici din cadrul helicaților prezintă stereochemii intermediare între cea octaedrică și cea de prismă trigonală.

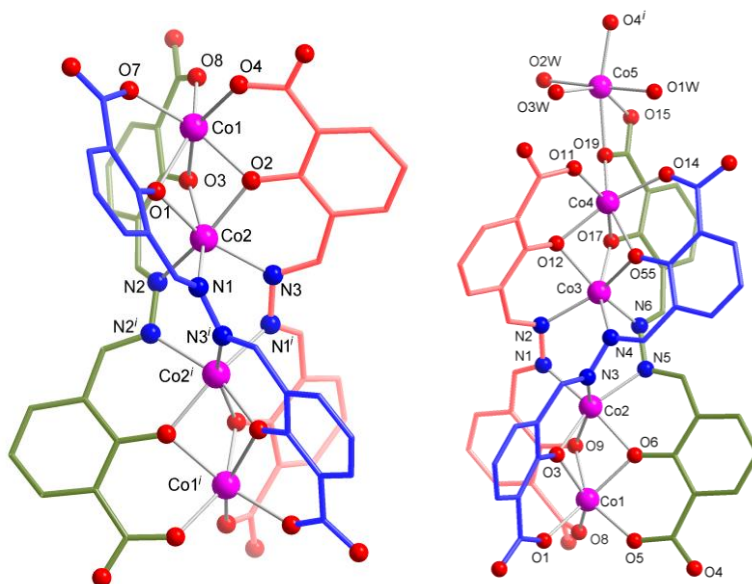


Figura 6. Unitatea triplu elicoidală $[\text{Co}_4(\text{fsahy})_3]^{4-}$ din structura cristalină a compusului 6 (stanga), cod de simetrie: $i = x, -y, 2-z$, și cea repetitivă $\{\text{Co}_5\}$ din structura cristalină a compusului 7 (dreapta), cod de simetrie: $i = 0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$.

Folosind un exces de ioni de Co^{II} s-a obținut sistemul 7 alcătuit din unități helicale triple conectate prin ioni Co^{II} suplimentari cu formarea unui polimer de coordinație. În cadrul acestuia helicații tripli au alternativ chiralități opuse. Ioni de sodiu(I) conectează în final lanțurile cu formarea unei rețele bidimensionale. Măsurătorile magnetice la temperaturi joase au indicat pentru ambii compuși un cuplaj antiferomagnetic între cei patru ioni metalici din unitățile $[\text{Co}_4(\text{fsahy})_3]^{4-}$, iar în cazul compusului 7 prezența unui paramagnetism substanțial în acord cu numărul impar de spini. Rezultatele măsurătorilor în regim *ac* pentru acest compus s-au dovedit a fi interesante, deoarece compusul 7 a prezentat un semnal al părții imaginare a susceptibilității magnetice (χ'') diferit de zero, atât în câmp magnetic nul, cât și aplicat (figura 7).

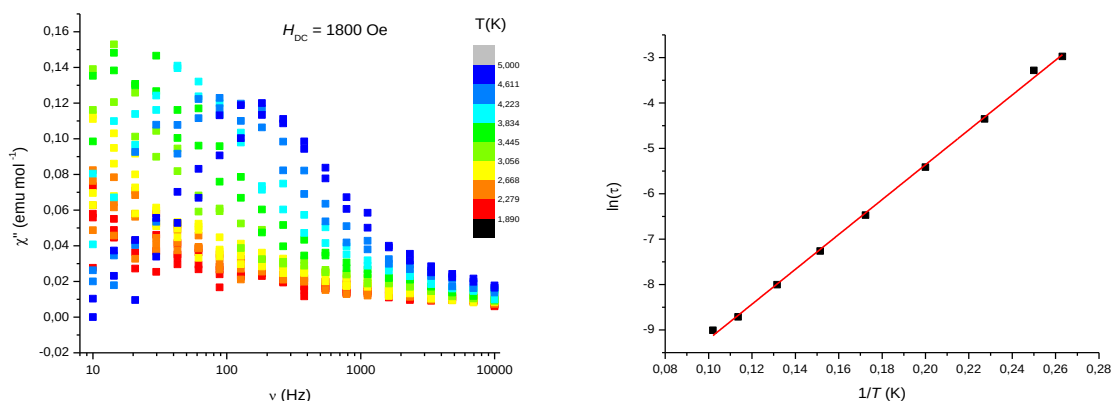


Figura 7. Variația χ'' funcție de temperatură într-un câmp *dc* de 1800 Oe și la temperaturi de până la 5 K pentru complexul 7. (d) Diagrama Arrhenius a variației timpilor de relaxare funcție de temperatură pentru compusul 7.

Același helicand în reacția cu ioni de Mn^{II} (folosind ca agent de deprtonare trietilamina) a condus la sistemul complex $[\text{Mn}_6(\text{fsahy})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 8, în care helicații tripli tetranucleari tetraanionici $[\text{Mn}_4(\text{fsahy})_3]^{4-}$ sunt conectați prin perechi de ioni de mangan(II) (figura 8). Toți cei patru ioni metalici din unitatea helicală prezintă număr de coordinare 6 și o stereochimie de prismă trigonală ușor distorsionată, iar cei doi ioni de mangan(II) care leagă helicații au numărul de coordinare 7 și stereochimia de bipiramidă pentagonală. Are loc formarea unor lanțuri, în cadrul cărora helicații de chiralități opuse alternează, asemănător compusului 7. În împachetarea în cristal lanțurile se dispun paralel, între acestea existând molecule de apă necoordinate.

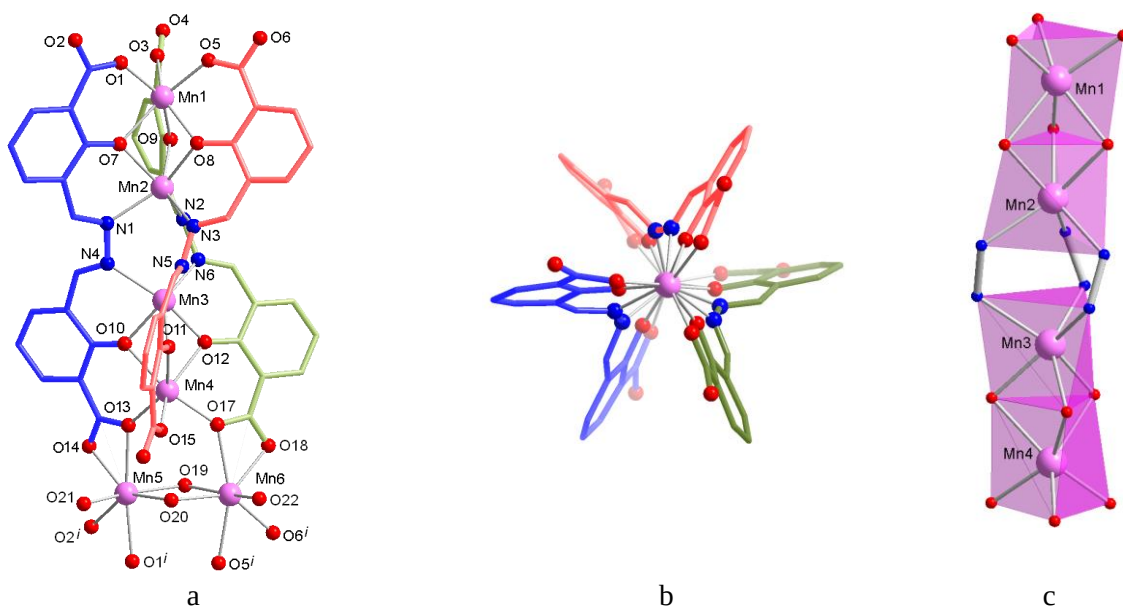


Figura 8. (a) Structura compusului **8**, (b) unitatea triplu elicoidală $[\text{Mn}_4(\text{fsahy})_3]^{4-}$ de-a lungul direcției Mn1–Mn4 și (c) poliedrele de coordinație ale ionilor Mn1–Mn4. (i) $-1+x$, $1-y$, $-0.5+z$.

Abilitatea helicandului H_4fsahy de a coordina simultan două seturi de ioni metalici, cu sarcini electrice și preferințe stereochemice diferite, a fost demonstrată prin auto-asamblarea acestuia cu perechea de ioni metalici $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, care a condus la obținerea sistemului $\infty^1[\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{fsahy})_3\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **9** (figura 9). Prin difracție de raze X pe monocristal s-a determinat că structura acestui compus este formată din helicați tripli heterometalici $[\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{fsahy})_3]^{2-}$ conectați prin câte doi ioni de sodiu(I). Raportul stoechiometric Fe : Co (1:1) din compus a fost confirmat prin analiză chimică elementală și prin spectrometrie de masă (FAB). Cei doi ioni metalici Co^{II} , cu stereochemie de prismă trigonală distorsionată, sunt acomodați în *situs*-urile interne ale helicalului, iar cei doi ioni de Fe^{III} , cu o stereochemie octaedrică distorsionată, în *situs*-urile externe. Anionii homochirali $[\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{fsahy})_3]^{2-}$ sunt conectați prin perechi de ioni de sodiu(I), rezultând un polimer de coordinație 1-D chiral. Măsurătorile magnetice au pus în evidență un cuplaj antiferomagnetic între ionii de Fe^{III} și Co^{II} ($J_1^z = -44.5 \text{ cm}^{-1}$) conectați prin trei punți fenoxo și o interacție antiferomagnetică mai slabă ($J_2^z = -2.8 \text{ cm}^{-1}$) între cei doi ioni Co^{II} centrali prin cele trei punți $\mu_{1,2}$ -diazino.

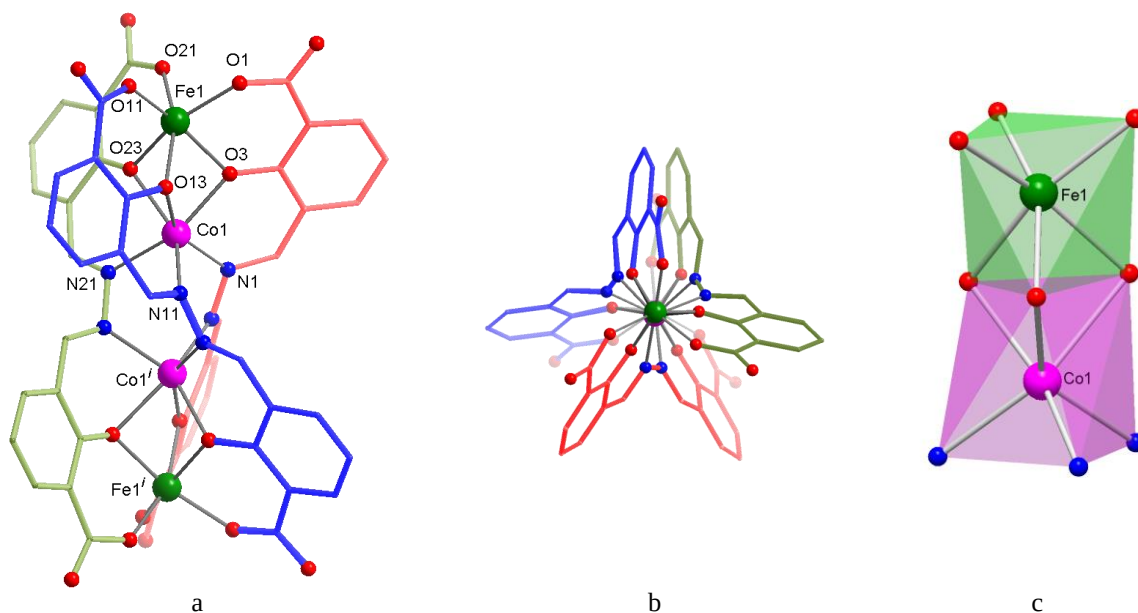
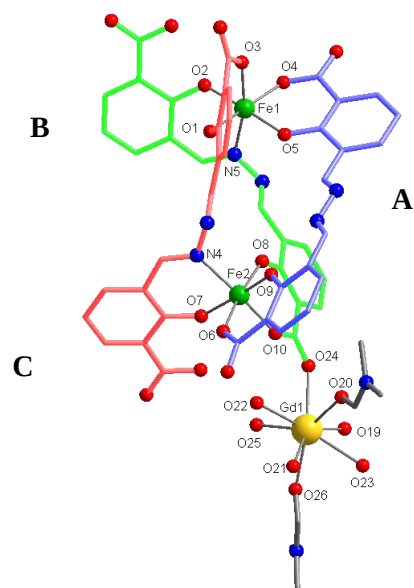


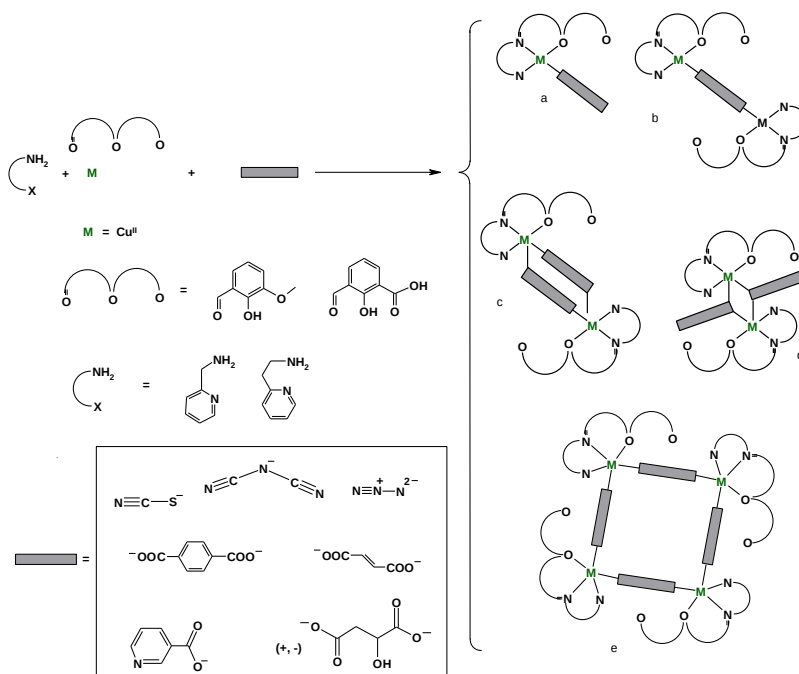
Figura 9. Unitatea triplu elicoidală $[\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{fsahy})_3]^{2-}$ vizualizată (a) perpendicular și (b) paralel pe direcția $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$. (c) Poliedrele de coordinație ale ionilor metalici. Cod de simetrie: $i = -x, y, 0, 5-z$.

În încercarea de a obține un sistem $3d-4f$ de tip helicat, helicandul H_4fsahy a fost reacționat cu un amestec echimolar de ioni Fe^{III} și Gd^{III} . În structura cristalină a sistemului rezultat, $[\text{Fe}_2(\text{fsahy})_3\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DMF})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **10** (figura 10), liganzii se răsucesc în jurul a doar doi ioni de Fe^{III} , conducând la un anion helical homobinuclear $[\text{Fe}_2(\text{fsahy})_3]^{3-}$ care coordonează ulterior prin intermediul unei grupări carboxil la un cation complex $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DMF})_2]^{3+}$. Spre deosebire de compusul **5**, în cadrul anionului elicoidal, fiecare ion de fier(III), cu stereochemie octaedrice distorsionată, este coordonat de două *situs*-uri externe și unul intern ale liganzilor helicanzi. Ionul de gadoliniu(III) prezintă un număr de coordinație 8 și o stereochemie de antiprismă pătrată.

Figura 10. Structura cristalină a compusului **10**.



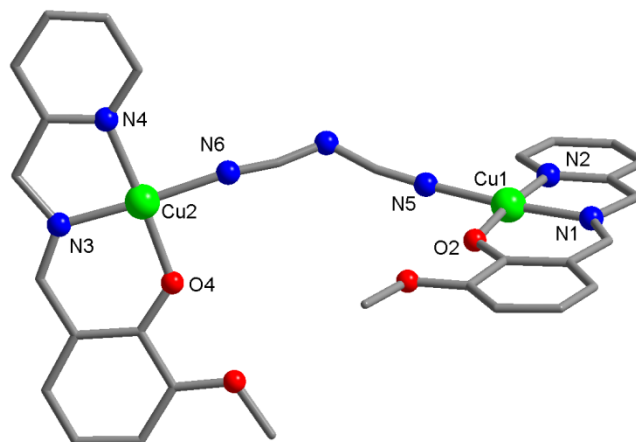
A doua direcție de cercetare a tezei de doctorat a urmărit obținerea de sisteme metalice homonucleare cu liganzi baze Schiff nesimetrice derivați de la acid 3-formilsalicilic/*o*-vanilină și diverși *spacer*-i. În cadrul acestei direcții, s-au obținut 9 combinații complexe cu liganzii Hvalampy și H₂fsaaepy, (obținuți prin reacția de condensare dintre *o*-vanilină și 2-(aminoetil)piridină, respectiv acidul 3-formilsalicilic și 2-(aminometil)piridină într-un raport molar 1:1), și ionul metalic Cu^{II} și diferiți *spacer*-i. Dintre aceștia au fost folosiți anionii pseudohalogenură (tiocianat, azidă), dicianamidă, cei ai acizilor mono- și dicarboxilici (nicotinat, D,L-malat, tereftalat și fumarat) (schema **1**).



Schema 1

Astfel, prin reacția anionului sulfocianură NCS^- cu unitățile $[\text{Cu}(\text{valampy})]^+$ și respectiv $[\text{Cu}(\text{Hfsaaepy})]^+$ au fost obținute sistemele $[\text{Cu}(\text{valampy})(\text{NCS})(\text{DMF})]$ **11** și $[\text{Cu}_2(\text{Hfsaaepy})_2(\text{NCS})_2]$ **12**, respectiv. Compusul **11** are o structură formată din unități mononucleare în care anionul izotiocianat coordonează monodentat terminal și în planul bazal al ionului cupru(II) cu o stereochimie de piramidă pătrată, poziția apicală fiind blocată de o moleculă de dimetilformamidă. În schimb, în cazul compusului **12** doi anioni NCS^- coordonează ambidentat (apical și bazal) la ionul de cupru(II) prin atomii de sulf, respectiv azot funcționând ca punte $\mu_{1,3}$ și conducând la obținerea unui sistem homobinuclear.

Figura 11. Structura cristalină a complexului **13**.



Utilizând anionul dicianamidă, au fost sintetizate două sisteme binucleare $[\text{Cu}_2(\text{valampy})_2(\text{dca})](\text{ClO}_4)$ **13** și $[\text{Cu}_2(\text{Hfsaaepy})_2(\text{dca})_2]$ **14**, în care acest anion funcționează ca ligand în punte $\mu_{1,5}$. În cazul compusului **13** (figura 11), ionul de Cu^{II} prezintă o stereochemie plan-pătrată ușor distorsionată tetraedric în care trei poziții sunt ocupate de ligandul valampy^- , una fiind ocupată de anionul dca^- , astfel încât doar o punte $\mu_{1,5}\text{-dca}$ este posibilă. În schimb, în compusul **14**, numărul de coordinare 5 și stereochemia de piramidă pătrată a ionului Cu^{II} a permis coordinarea a doi anioni dca^- (în pozițiile apicală și în planul bazei) conducând la un sistem binuclear cu două punți $\mu_{1,5}\text{-dca}$. Compusul **14** a fost caracterizat și din punct de vedere magnetic, fitarea datelor sugerând un cuplaj antiferomagnetic slab între cei doi ioni de cupru(II), cu o valoare a constantei de cuplaj $J = -1,13 \text{ cm}^{-1}$ (figura 12).

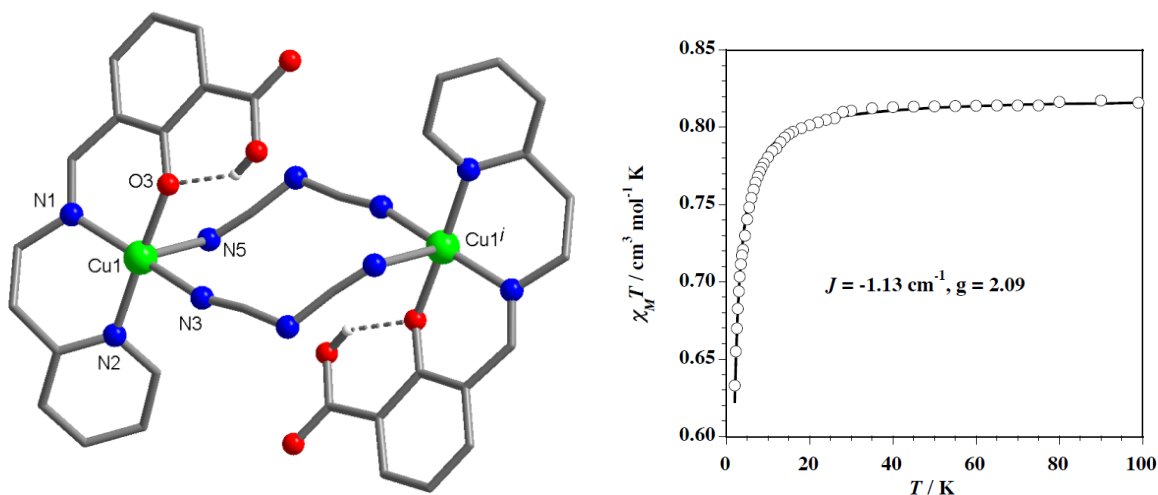


Figura 12. (stanga) Structura cristalină a complexului binuclear **14**. Cod de simetrie: (i) 2-x, 1-y, -z și (dreapta) variația produsului $\chi_M T$ în funcție de temperatură pentru compusul **14**.

Reacția anionului azidă cu unitatea $[\text{Cu}(\text{Hfsaaepy})]^+$ a condus de asemenea la un sistem binuclear $[\text{Cu}_2(\text{Hfsaaepy})_2(\text{N}_3)_2]$ **15**, dar în care doi liganzi N_3^- coordonează în punte $\mu_{1,1}$. Datele măsurărilor magnetice au indicat un cuplaj slab antiferomagnetic între cei doi ioni de cupru(II) cu $J = -2,14 \text{ cm}^{-1}$.

Prin coordinarea anionilor acizilor mono- și dicarboxilici de tipul nicotinat, malat, tereftalat și fumarat s-a sintetizat o serie de sisteme mono-, bi- și tetranucleare cu ioni de Cu^{II} : $[\text{Cu}_4(\text{Hfsaaepy})_4(\text{NA})_4]$ **16**, $[\text{Cu}(\text{Hfsaaepy})(\text{Hmal})]$ **17**, $\{[\text{Cu}(\text{valampy})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ter})\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **18** și $[(\text{Cu}_2(\text{valampy})_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fum})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **19**.

Compusul **16** prezintă o structură tetranucleară formată din patru unități $[\text{Cu}(\text{Hfsaaepy})]^+$ interconectate prin patru anioni nicotinat coordinați în punte. Cei patru ioni de cupru(II) sunt dispuși în vârfurile unui paralelogram cu laturile de 7,23 și 7,99 Å. Fitarea datelor magnetice pentru acest compus a indicat între cei patru ioni de Cu^{II} din complexul tetranuclear **16** există un cuplaj antiferomagnetic foarte slab ($J = -0,045 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,10$) (figura 13).

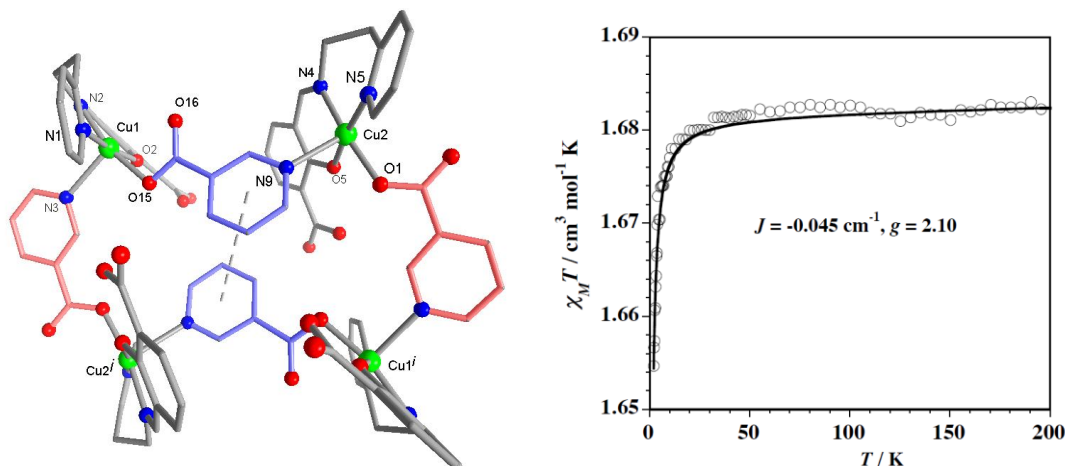


Figura 13. (stanga) Structura cristalină a compusului tetranuclear **16**. Cod de simetrie: (i) 1-x, 1-y, -z și (dreapta) Variația produsului $\chi_M T$ în funcție de temperatură pentru compusul **16**.

Structura cristalină a compusului **17** este formată din unități mononucleare $[\text{Cu}(\text{Hfsaaepy})(\text{Hmal})]$, în care anionul malat coordonează bidentat chelat printr-un atom de oxigen al grupării carboxil deprotonate α (cea adiacentă grupării hidroxil) și prin gruparea hidroxil nedeprotonată la ionul metalic. Rețeaua cristalină este susținută de numeroase legături de hidrogen la care participă grupările carboxil deprotonate/nedeprotonate și cele hidroxil ale anionilor malat.

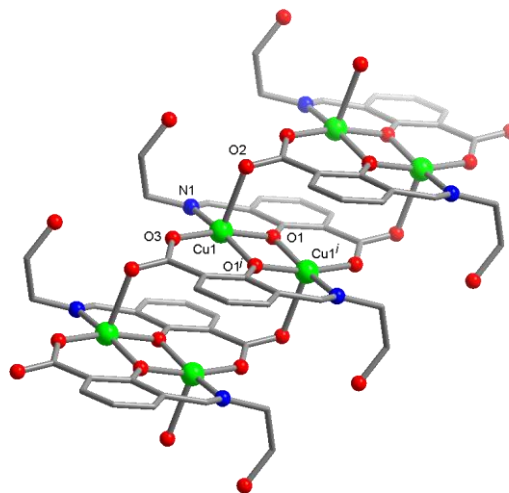
Compusul **18** este un binuclear format din două unități cationice $[\text{Cu}(\text{valampy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ conectate prin coordonarea a unui dianion tereftalat bis-monodentat în *trans*. La nivel supramolecular acest compus prezintă o serie de interacții care conduc la formarea unor lanțuri, respectiv straturi.

Un caz special este cel al sistemului **19**, în care dianionul fumarat coordonează într-un mod mai puțin întâlnit (bis-bidentat în punte μ_4) între două unități binucleare $[(\text{Cu}_2(\text{valampy})_2(\text{H}_2\text{O}))^{2+}]$ cu formarea de unități tetranucleare centrosimetrice.

În cadrul tezei au fost obținuți, de asemenea, doi compuși homometalici $^1_\infty\{\text{Cu}(\text{Hfsamea})\}$ **20** și $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{fsapa})_4](\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})$ **21** cu liganzi nesimetrice baze Schiff derivați

de la acidul 3-formilsalicilic și aminoalcoolii mono-etanolamină, respectiv propanolamină. Structura primului compus, **20** (figura 14), este alcătuită din lanțuri în care unitățile binucleare $[\text{Cu}_2(\text{Hfsamea})_2]$ sunt interconectate prin coordonarea grupelor carboxilat în pozițiile apicale ale ionilor Cu^{II} . La nivel supramolecular, șase lanțuri se dispun sub forma unui hexagon, în interiorul căruia se formează canale de formă hexagonală cu dimensiuni de $\sim 8 \text{ \AA}$, delimitate de grupările nedeprotonate ale aminoalcoolului. Măsurătorile de difracție de raze X și cele TG au indicat lipsa moleculelor oaspete în aceste canale.

Figura 14. Structura cristalină a complexului **20**. Cod de simetrie: (i) $2-x, -y, 1-z$.



În structura compusului **21** sunt prezente unități mononucleare neutre $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{fsapa})_3(\text{H}_3\text{fsapa})]$ și molecule de apă. În unitățile mononucleare, liganzii coordonează prin *situs*-urile (O,O) la ionul metalic Dy^{III} , cu un număr de coordinare 8 și o geometrie de coordinare de antiprismă pătrată distorsionată. În rețeaua cristalină se stabilesc legături de hidrogen dintre resturile de aminoalcool nedeprotonate, grupările carboxilat și moleculele de apă (figura 15).

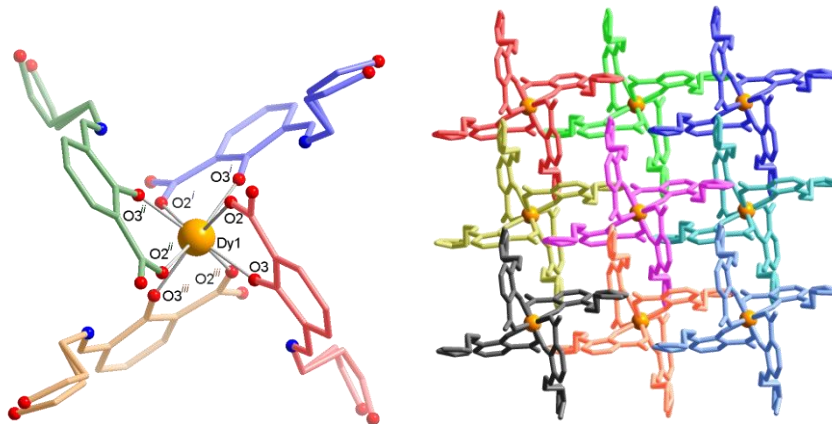


Figura 15. (stanga) Structura cristalină a unității mononucleare $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{fsapa})_3(\text{H}_3\text{fsapa})]$ și (dreapta) detaliu din împachetarea cristalină vizualizată de-a lungul axei cristalografice c din complexul **21**.

Bibliografie selectiva

Partea teoretica

Capitolul 1

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim **1995**.
- [2] M. Andruh, in J. L. Atwood, J. W. Steed (Eds), *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*; M. Dekker, New York **2004**, 1186.
- [35] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005.
- [36] M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5179.
- [37] C. M. Harris, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 746.
- [38] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, 84, 2565.

Partea originala

Capitolul 2

- [20] (a) F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3278; (b) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenney, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5110.
- [21] (a) J. M. Zadrozny, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20732; (b) J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3927.
- [22] (a) T. Jurca, A. Farghal, P.-H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. J. Richeson, *Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15814; (b) Y.-Y. Zhu, C. Cui, Y.-Q. Zhang, J.-H. Jia, X. Guo, C. Gao, K. Qian, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, Z.-M. Wang, Gao, *S. Chem. Sci.* **2013**, 4, 1802; (c) W. Huang, T. Liu, D. Wu, J. Cheng, Z. W. Ouyang, C. Duan, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 15326.
- [23] (a) P. L. W. Tregenna-Piggott, MagProp (part of the NIST DAVE software suite), v2.2 <http://www.ncnr.nist.gov/dave>; (b) N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 1164.
- [24] (a) L. Banci, A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 593; (b) J. R. Pilbrow, *J. Magn. Reson.* **1978**, 31, 479.
- [25] W. DeW. Jr. Horrocks, D. A. Burlone, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 35, 165.

- [26] (a) J. M. Zadrozny, Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732; (b) F. Yang, Q. Zhou, Y. Q. Zhang, G. Zeng, G. H. Li, Z. Shi, B. W. Wang, S. H. Feng, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5289.
- [27] (a) J. M. Zadrozny, M. A. Atanasov, M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Rekker, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125; (b) J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8538; (c) E. Lucaccini, L. Sorace, M. Perfetti, J.-P. Costes, R. Sessoli, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1648.
- [28] (a) F. Luis, M. J. Martínez- Pérez, O. Montero, E. Coronado, S. Cardona-Serra, C. Martí-Gastaldo, J. M. Clemente-Juan, J. Ses, D. Drung, T. Schurig, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 060403; (b) P.-E. Car, M. Perfetti, M. Mannini, A. Favre, A. Caneschi, R. Sessoli, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3751; (c) L. Vergnani, A.-L. Barra, P. Neugebauer, M. J. Rodríguez-Douton, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, A. Cornia, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3390.
- [29] (a) S. Floquet, N. Ouali, B. Bocquet, G. Bernardinelli, D. Imbert, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 8; (b) M. Z. Albrecht, *Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2198; (c) M. Albrecht, O. Osetska, J. C. G. Bünzli, F. Gumy, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8791; (d) C. D. B. Vandevyver, A.-S. Chauvin, S. Comby, J. C. G. Bünzli, *Chem. Commun.* **2007**, 1716; (e) V. Fernández-Moreira, B. Song, V. Sivagnanam, A.-S. Chauvin, C. D. B. Vandevyver, M. Gijs, I. Hemmilä, H.-A. Lehr, J. C. G. Bünzli, *Analyst* **2010**, *135*, 42; (f) A.-S. Chauvin, S. Comby, M. Baud, C. De Piano, C. Duhot, J. C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10687; (g) M. Elhabiri, R. Scopelliti, J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10747; (h) F. Stomeo, C. Lincheneau, J. P. Leonard, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, C. P. McCoy, T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9636; (i) S. V. Eliseeva, G. Auböck, F. van Mourik, A. Cannizzo, B. Song, E. Deiters, A.-S. Chauvin, M. Chergui, J. C. G. Bünzli, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2932.
- [30] (a) S. J. Bullock, C. E. Felton, R. V. Fennessy, L. P. Harding, M. Andrews, S. J. A. Pope, C. R. Rice, T. Riis-Johannessen, *Dalton Trans.* **2009**, 10570; (b) A.-X. Zhu, J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7389; (c) W. Xuan, M. Zhang, Y. Liu, Z. Chen, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6904.

Capitolul 3

- [1] M. Andruh, F. Tuna, *Organic chemistry for inorganic chemists. Unsymmetrical Schiff-bases derived from 3-formylsalicylic acid as versatile ligands in coordination chemistry* in M. A. Cato (Editor) “*Focus on Organometallic Chemistry Research*”, Nova Publishers, Hauppauge, NY **2005**, 144-166.
- [2] (a) F. Tuna, L. Patron, Y. Journaux, M. Andruh, *Rev. Roum. Chim.* **1997**, 42, 579; (b) F. Tuna, G. Grasa, L. Patron, M. Andruh, *Rev. Roum. Chim.* **1997**, 42, 793; (c) F. Tuna, L. Patron, M. Andruh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1998**, 28, 13; (d) F. Tuna, G. Grasa, L. Patron, V. Campeanu, A. Meghea, M. Andruh, *Rev. Roum. Chim.* **1999**, 44, 881; (e) F. Tuna, L. Patron, A. Lazarescu, M. Andruh, *Rev. Roum. Chim.* **2000**, 44, 795.
- [3] F. Tuna, L. Patron, Y. Journaux, M. Andruh, W. Plass, J.C. Trombe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 539.
- [4] (a) F. Tuna, G. I. Pascu, J. P. Sutter, M. Andruh, S. Golhen, J. Guillevis, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 342, 131; (b) G. Marinescu, D. Visinescu, A. Cucos, M. Andruh, Y. Journaux, V. Kravtsov, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2914.
- [5] M. Andruh, I. Ramade, E. Coddjovi, O. Guillou, O. Kahn, J.C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1822.
- [6] M. Andruh, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16633.
- [7] (a) R. Gheorghe, M. Andruh, J.-P. Costes, B. Donnadieu, *Chem. Commun.* **2003**, 2778; (b) D. G. Branzea, A. M. Madalan, S. Ciattini, N. Avarvari, A. Caneschi, M. Andruh, *New J. Chem.* **2010**, 34, 2479.
- [9] S. Kawaguchi, *Variety in Coordination Modes of Ligands in Metal Complexes*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1988**.
- [13] (a) J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, New York, **1995**; (b) J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley and Sons, New York, **2000**; (c) P. Kar, R. Biswas, M.G.B. Drew, A. Frontera, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1837; (d) B.J. Holliday, C.A. Mirkin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2022; (e) B. Moulton, M. Zaworotko, *J. Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629; (f) M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319; (g) S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853; (h) P.J.

- Hagrman, D. Hagrman, J. Zubietta, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2638; (i) A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.S. Li, M.A. Withersby, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 117.
- [15] (a) S.R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.* **1998**, 439; (b) M. Kurmoo, C. J. Kepert, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1515; (c) J. L. Manson, C. R. Kmetz, Q.-Z. Huang, J. W. Lynn, G. M. Bendele, S. Pagola, P.W. Stephens, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A.J. Epstein, J. S. Miller, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2552.
- [18] S. Koner, S. Saha, T. Mallah, K. Okamoto, *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (3), 840.
- [19] H. X. Zhang *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 2559.
- [28] C.-B. Tian, D.-Q. Yuan, Y.-H. Han, Z.-H. Li, P. Lin and S.-W. Du, *Inorg. Chem.* **2014**, 1, 695.
- [32] (a) J.-F. Liu, J.-L. Liu, G.-L. Zhao, *Acta Cryst.* **2009**, E65, m1269; (b) J.-L. Liu, H.-T. Cai, G.-L. Zhao, *Acta Cryst.* **2010**, E66, m1332.
- [33] M. Yadav, V. Mereacre, S. Lebedkin, M. M. Kappes, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 773.

Lista lucrărilor publicate în domeniul tezei de doctorat

1. *Magnetic and Luminescent Binuclear Double-Stranded Helicates*,
Paula Cucos, Floriana Tuna, Lorenzo Sorace, Iulia Matei, Cătălin Maxim, Sergiu Shova, Ruxandra Gheorghe, Andrea Caneschi, Mihaela Hillebrand, Marius Andruh, *Inorg. Chem.* **2014**, 53(14), 7738–7747.
2. *Heterotopic Helicand for Designing Heterometallic Helicates*,
Paula Cucos, Mirela Pascu, Roberta Sessoli, Narcis Avarvari, Fabrice Poitillart, Marius Andruh, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7035–7037.

Alte lucrări

3. *Oligonuclear 3d-4f Complexes as Tectons in Designing Supramolecular Solid-State Architectures. Impact of the Nature of Linkers on the Structural Diversity*, R. Gheorghe, **Paula Cucos**, Marius Andruh, Jean-Pierre Costes, Bruno Donnadieu, Sergiu Shova, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 187–203.

Participări la manifestări științifice:

1. *Triplu helicați asamblați de perechi de ioni metalici*, **P. Cucos**, M. Pascu, R. Sessoli, N. Avarvari, F. Poitillart, M. Andruh, *Sesiunea de comunicări științifice studențești, Facultatea de Chimie, Universitatea din București*, secțiunea doctoranzi, București, 15 aprilie 2005, prezentare orală, premiul al-III-lea.
2. *Helicați dubli binucleari – proprietăți magnetice și de fotoluminescență*, **P. Cucos**, F. Tuna, L. Sorace, I. Matei, C. Maxim, S. Shova, R. Gheorghe, A. Caneschi, M. Hillebrand, M. Andruh, *Simpozionul Aniversar "Facultatea de Chimie – 150 de ani de tradiție" - Sesiunea festivă a Scolii doctorale în Chimie*, București, 14 iunie 2014, prezentare orală.
3. *A Novel Chiral Heterotrimetallic Coordination Polymer With Helical Structure*, **P. Cucos**, M. Pascu, R. Sessoli, N. Avarvari, F. Pointillart, M. Andruh, *5th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries – ICOSECS 5*, Ohrid, Macedonia, 10 – 14 septembrie 2006, poster.
4. *A Novel Chiral Heterotrimetallic Coordination Polymer with Helical Structure*, **P. Cucos**, M. Pascu, R. Sessoli, N. Avarvari, F. Pointillart, M. Andruh, *XXIX - th National Conference on Chemistry*, Călimanești-Căciulata, România, 4–6 octombrie 2006, poster.
5. *Oligonuclear complexes of copper(II) obtained using schiff base ligands derived from o-vanillin or 3-formylsalicylic acid and various spacers*, **P. Cucos**, M. Pascu, C. Maxim, A. Cucos, M. Andruh *"New Trends in Materials Science", Workshop, ID POSDRU/89/1.5/58852*, Academia Română, București, România, 28 – 31 martie 2012, poster.
6. *Magnetic and Luminescent Binuclear Double-Stranded Helicates*, **P. Cucos**, F. Tuna, L. Sorace, I. Matei, C. Maxim, S. Shova, R. Gheorghe, A. Caneschi, M. Hillebrand, M. Andruh, *International Conference of Physical Chemistry – ROMPHYSICHEM 15th edition*, 11 – 13 septembrie, 2013, București, România, poster.
7. *Novel 3-D coordination polymers constructed from triple stranded helicates with Fe(III) and Co(II)*, **P. Cucos**, C. Maxim, A. Madalan, L. Sorace, M. Andruh, *19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCCCE 19*, 2 – 5 septembrie 2015, Sibiu, România, poster.