

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**POLIMERI DE COORDINARE CONSTRUIȚI CU NODURI
OLIGONUCLEARE**

Doctorand:

Teodora Mocanu

Conducător de doctorat:

Acad. Marius Andruh

Comisia de doctorat:

Președinte: Prof. Dr. Camelia BALA

Conducător doctorat: Acad. Marius ANDRUH

Referenți oficiali:

1. Acad. Cristian SILVESTRU, de la Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
2. Conf. Dr. Augustin MĂDĂLAN, de la Universitatea din București
3. C.S. I Dr. Gabriela MARINESCU, de la Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu” al Academiei Române, București

2021

PARTEA TEORETICĂ

Introducere	3
I Prototipuri structurale din chimia anorganică ilustrate prin polimeri de coordinare	7
I.1. Descriptori topologici și nomenclatură	8
I.2. Strategii de sinteză pentru rețele cu topologie dorită	19
I.3. Rețele tridimensionale uninodale	33
I.3.1. Rețele de conectivitate trei	33
I.3.2. Rețele de conectivitate patru	44
I.3.3. Rețele de conectivitate cinci și șase	66
I.4. Rețele tridimensionale binodale	69
Concluzii	72
Bibliografie	74

CONTRIBUȚII ORIGINALE

II. Sisteme heterometalice extinse construite cu spacer-i organometalici	93
II.1. Polimeri de coordinare construiți cu bis(4-piridil)mercur	102
II.1.1. Polimeri de coordinare construiți cu bis(4-piridil)mercur și noduri mononucleare	102
II.1.1.1. Sinteza și caracterizarea compusului $[Mn(hfac)_2(L^1)]$ 1	102
II.1.1.2. Sinteza și caracterizarea compusului $[Zn(H_2O)_4(L^1)](ClO_4)_2 \cdot 18C_6$ 2	104
II.1.2. Polimeri de coordinare construiți cu bis(4-piridil)mercur și <i>building block</i> -uri metalice cu liganzi compartimentali disimetrice	106
II.1.2.1. Sinteza și caracterizarea compusului $[Cu(valpn)(HL^1)][Cu(valpn)](CH_3COO) \cdot H_2O$ 3	108
II.1.2.2. Sinteza și caracterizarea compusului $[Cu_2(valpa)_2] \cdot (L^1)$ 4	112
II.1.3. Polimeri de coordinare construiți cu bis(4-piridil)mercur și noduri alcoxido-binucleare	115
II.1.3.1. Sinteza și caracterizarea compusului $[Cu(Hmea)_2(L^1)](ClO_4)_2 \cdot 2(L^1)$ 5	117
II.1.3.2. Sinteza și caracterizarea compusului $[Cu_2(pa)_2(L^1)(ClO_4)_2] \cdot 0,5L^1 \cdot H_2O$ 6	120
II.1.3.3. Sinteza și caracterizarea compusului $[Cu_2(pa)_2(L^1)_2](BF_4)_2$ 7	124
II.2. Bis(4-piridil)mercur – tecton organometalic în <i>design</i> -ul ansamblurilor supramoleculare	128
II.2.1. Produși de co-cristalizare bis(4-piridil)mercur : derivați fenolici	132
II.2.2. Produși de co-cristalizare sau săruri organice?	140
II.3. Derivați de organostibiu(V) și organobismut(V) – tectoni organometalici în <i>design</i> -ul polimerilor de coordinare	155
II.3.1. Polimeri de coordinare construiți cu derivați de organostibiu(V)	155
II.3.2. Polimeri de coordinare construiți cu derivați de organobismut(V)	159
II.3.2.1. Sinteza și caracterizarea compusului $[AgL^3(CF_3SO_3)]$ 18	160
II.3.2.2. Sinteza și caracterizarea compusului $[AgL^4(CF_3SO_3)] \cdot CH_2Cl_2$ 19	163
II.3.2.3. Sinteza și caracterizarea compusului $[AgL^3](SbF_6) \cdot 2THF$ 20	165
II.3.2.4. Sinteza și caracterizarea compusului $[AgL^4](SbF_6) \cdot CH_2Cl_2$ 21	168
II.3.2.5. Sinteza și caracterizarea compusului $[AgL^4(NO_3)] \cdot CH_2Cl_2$ 22	170
Concluzii	173
Bibliografie	175
III. Polimeri de coordinare asamblați cu tectoni organici cu geometrie tetragonală și tetraedrică	187
III.1. Complecși oligonucleari și sisteme de dimensionalitate joasă construiți cu spacer-i tetragonali	192
III.1.1. Sinteza și caracterizarea compusului $[Cu_2(hfac)_4L^5]$ 23	193
III.1.2. Sinteza și caracterizarea compusului $[Co(hfac)_2L^5]$ 24	195

III.1.3. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{L}^5)_{0,5}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 25	197
III.1.4. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{AgL}^5](\text{SbF}_6) \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 26	199
III.1.5. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{L}^6)_{0,5}]$ 27	202
III.1.6. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{L}^6)_{0,5}]$ 28	204
III.1.7. Proprietăți fotoluminescente	205
III.2. Sisteme extinse asamblate cu derivați tetradentați ai adamantanului	208
III.2.1. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{CuL}^7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 29	208
III.2.2. Sinteza și caracterizarea compușilor $[\text{M}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{L}^8)_{0,5}]$	211
III.2.3. Proprietăți magnetice	215
III.3. Tetrakis-(4-carboxi-fenil)-stanan – <i>spacer</i> anionic în construcția de sisteme extinse heterometalice	223
III.3.1. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Cu}_2\text{L}^9(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{DMF}$ 32	224
III.3.2. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Co}_2\text{L}^9(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 33	227
III.3.3. Sinteza și caracterizarea compusului $(\text{NH}_4)[\text{Cd}_{1,5}\text{L}^9(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 34	231
III.3.4. Sinteza și caracterizarea compușilor $(\text{NH}_4)_2[\text{ML}^9]$	234
III.3.5. Sinteza și caracterizarea compusului $(\text{NH}_4)[\text{NaZnL}^8(\text{H}_2\text{O})]$ 37	237
III.3.6. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{NaCo}(\text{HL}^9)(\text{H}_2\text{O})]$ 38	240
III.3.7. Sinteza și caracterizarea compusului $(\text{NH}_4)_{1,5}[\text{Na}_{0,5}\text{CdL}^9] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39	243
Concluzii	246
Bibliografie	248
IV Sisteme polimetalice conținând derivați de benzotiadiazol	255
IV.1 Sisteme cu structuri discrete și extinse construite prin utilizarea 4,7-di(2-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol	258
IV.1.1. Unități discrete mononucleare asamblate cu 4,7-di(2-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol	259
IV.1.2. Unități discrete dinucleare asamblate cu 4,7-di(2-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol	262
IV.1.3. Polimeri de coordinare asamblați cu 4,7-di(2-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol	268
IV.1.3.1. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2(2\text{-PyBTD})(\text{CH}_3\text{CN})]$ 49	269
IV.1.3.2. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Cu}(2\text{-PyBTD})_{0,5}\text{Cl}_2]$ 50	271
IV.2. Sisteme cu structuri extinse construite prin utilizarea 4,7-di(3-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol și 4,7-di(4-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol ca <i>spacer</i> -i	273
IV. 2. 1. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Zn}(\text{hfac})_2(3\text{-PyBTD})]$ 51	273
IV. 2. 2. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{Zn}(\text{hfac})_2(4\text{-PyBTD})]$ 52	275
IV. 2. 3. Sinteza și caracterizarea compusului $[\text{ZnCl}_2(4\text{-PyBTD})]$ 53	276
IV. 2. 4. Sinteza compusului $[\text{ZnCl}_2(4\text{-PyBTD})_2]$ 54	278
IV.3. Proprietăți fotoluminescente ale compușilor construiți cu 2-PyBTD sau 4-PyBTD și ioni de Zn(II)	279
Concluzii	290
Bibliografie	291
CONCLUZII	293
ANEXE	303
A1. Sinteza și caracterizarea spectrală în domeniul IR a compușilor	304
A2. Date cristalografice și Difrakție de raze X pe pulbere	344
A3. Analiza DFT și TD-DFT	364
A4. Metode de analiză și tehnici de lucru	371
A5. Lista lucrărilor publicate și a participărilor la manifestări științifice	373

Tematica tezei

Subiectul tezei de doctorat cu titlul „Polimeri de coordinare construiți cu noduri oligonucleare” se încadrează în domeniile de studiu ale chimiei coordinative, metalosupramoleculare și ingineriei cristaline. Teza cuprinde patru capitole și a fost structurată în două părți: partea teoretică (capitolul I) și partea originală (capitolele II, III și IV).

Partea teoretică este compusă din patru subcapitole în care sunt discutate structurile și proprietățile unor compuși prezentați în literatura de specialitate prin prisma topologiei pe care o posedă rețelele tridimensionale. Analiza arhitecturii stării solide din perspectiva conceptelor care descriu din punct de vedere topologic o rețea (conectivitatea și simetria nodurilor, orientarea acestora în spațiul tridimensional. circuitele, raportul de combinare a nodurilor în rețele binodale, tranzitivitatea) permite dirijarea strategiilor de sinteză către dezvoltarea de materiale multifuncționale. Proiectarea de structuri extinse polinucleare cu funcționalități interesante presupune selectarea tectonilor organici sau a *building block*-urilor metalice potrivite pentru construcția de rețele tridimensionale cu topologie prestabilită prin corelația dintre proprietățile sistemelor și caracteristicile topologice ale rețelelor (densitate, tranzitivitate, caracter hetero- sau self-dual, chiralitate). Substituirea nodurilor topologice din rețelele descrise de Wells¹ cu liganzi organici cu simetrie adecvată și ioni metalici cu preferință pentru anumite stereochemii în strategia ”*node and spacer*” propusă de Robson² sau *cluster*-i oligonucleari, în care ionii metalici sunt grupați prin punți carboxilat, în cazul ”chimiei reticulare” elaborate de Yaghi³ a permis construcția pe cale rațională de polimeri de coordinare cu topologii predefinite.

Un prim obiectiv al tezei de doctorat este reprezentat de sinteza și caracterizarea sistemelor extinse polimetalice utilizând diferite tipuri de liganzi divergenți: molecule organometalice, *spacer*-i cu simetrie tetraedrică sau tetragonală. Un alt obiectiv îl constituie modularea proprietăților fotoluminescente pentru ansamblurile moleculare construite cu derivați de benzotiadiazol.

Direcții de studiu:

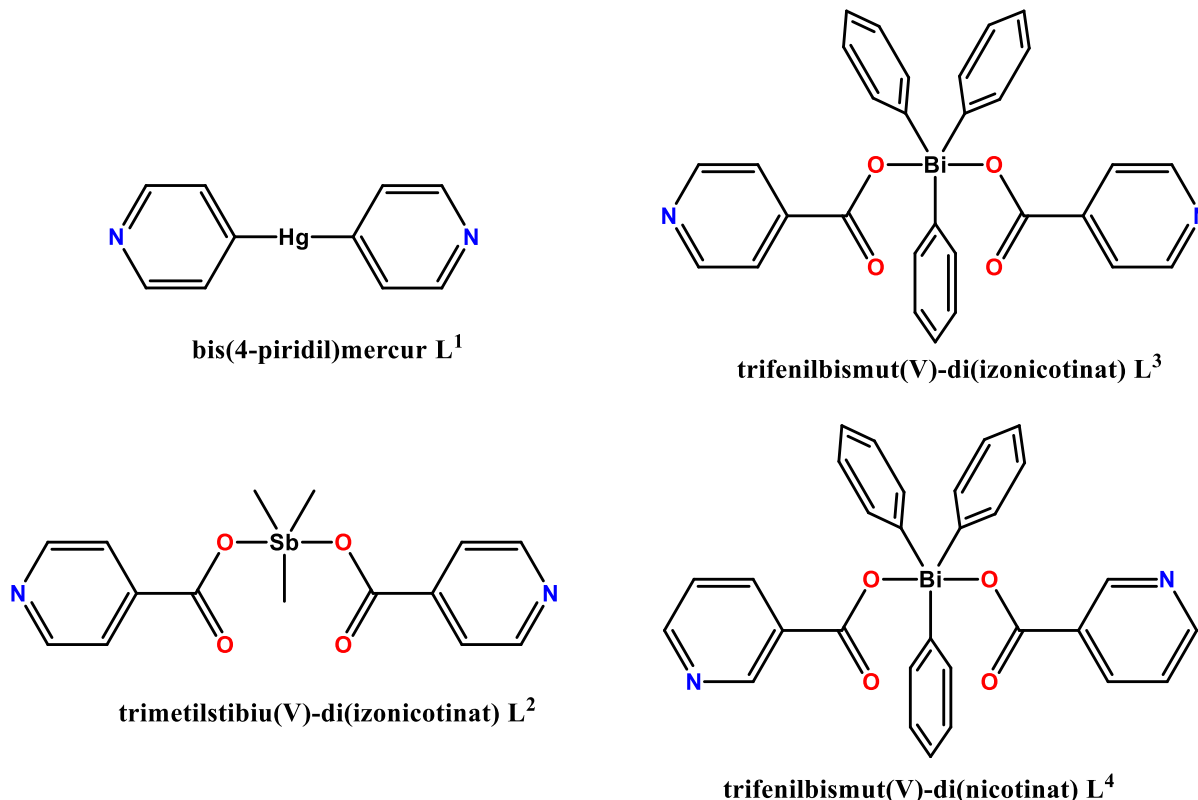
De-a lungul celor trei capitole au fost abordate următoarele direcții de studiu:

- Sinteza și caracterizarea de structuri extinse heterometalice prin conectarea nodurilor metalice cu *spacer*-i organometalici decorați cu grupări cu potențiali atomi donori;

- Construcția, pe baza proceselor de co-cristalizare, de edificii supramoleculare prin asamblarea de *synthon*-i supramoleculari generați de tectoni organometalici;
- *Design*-ul de noi polimeri de coordinare construiți cu *spacer*-i grefați pe platforme plan-pătrate de spirobifluorenă și caracterizarea proprietăților fotoluminescente;
- Sinteza și caracterizarea unor sisteme tridimensionale de diferite topologii în care liganzii organici să constituie noduri tetraedrice;
- *Design*-ul de unități discrete sau polimeri de coordinare construiți cu derivați de bis-piridil-benzotiadiazol și modularea proprietăților luminescente a compuşilor obținuți prin selectarea potrivită a nodurilor metalice.

Contribuții originale

Capitolul II abordează primele două direcții de cercetare și descrie sistemele obținute prin utilizarea a patru molecule organometalice, care dispun de fragmente piridil sau nicotinato/izonicotinato atașate unor centri metalici (bis(4-piridil)mercur L^1 , trimetilstibiu(V)-di(izonicotinat) L^2 , trifenilbismut(V)-di(izonicotinat) L^3 , trifenilbismut(V)-di(nicotinat) L^4 – schema 1) ca tectoni în asamblarea de rețelele heterometalice și sisteme supramoleculare.



Schema 1. Liganzi organometalici utilizați în cadrul acestei teze de doctorat.

Pentru a testa capacitatea de coordonare a bis(4-piridil)mercur au fost utilizate diverse *building block*-uri moleculare: noduri mononucleare; complecși bicompartimentali disimetrice și noduri alcoxido-binucleare de Cu(II).

În urma reacției bis(4-piridil)mercur cu noduri mononucleare sunt asamblate lanțuri unidimensionale. În compusul **1**, speciile $\{Mn(hfac)_2\}$ sunt conectate în lanțuri liniare prin punți organometalice care coordonează în pozițiile *trans* ale ionilor metalici. Reacția dintre ionii de zinc(II) și bis(4-piridil)mercur în prezența eterului 18-coroană-6 a condus la formarea de lanțuri 1-D liniare, care interacționează prin legături de hidrogen cu anionii perclorat și moleculele de 18C6, rezultând ansambluri supramoleculare tridimensionale (figura 1).

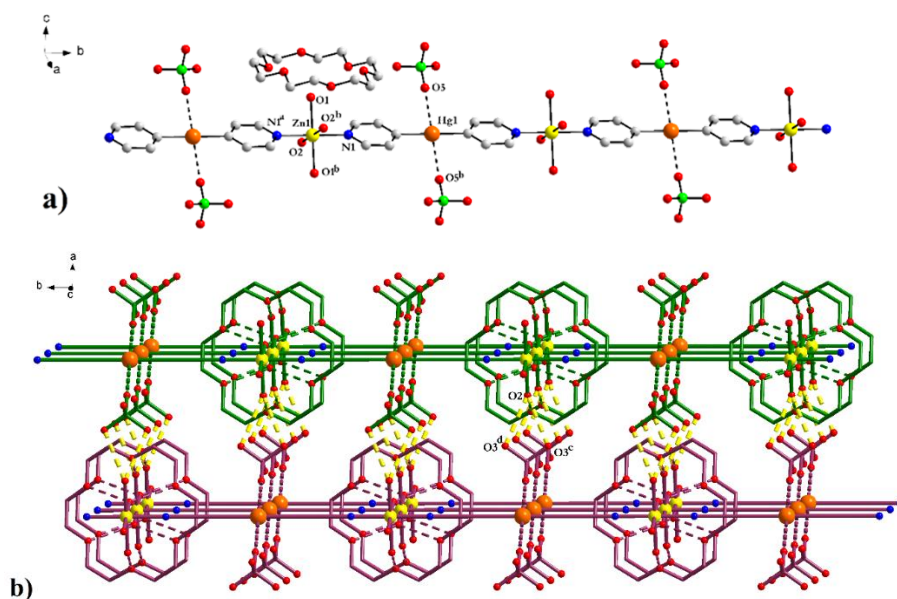


Figura 1. a) Perspectivă a unui lanț liniar în structura compusului $[Zn(H_2O)_4(L^1)](ClO_4)_2 \cdot 18C6$ **2**; b) Perspectivă a rețelei tridimensionale rezultate prin stabilirea de legături de hidrogen bifurcate între anionii perclorat, moleculele de apă coordonate la ionii de zinc(II) și molecule de eter coronă care funcționează ca ligand de sferă secundară. Operații de simetrie: $a = -x, -y, -z$; $b = -x, y, -z$; $c = x, -y, z$; $d = -0,5-x, -0,5+y, -z$; $e = -0,5-x, 0,5-y, -z$.

Compușii **3** și **4** prezintă structuri surprinzătoare și reprezintă încercarea de folosi complecși bicompartimentali disimetrice ca noduri în construcția de polimeri de coordonare. Compusul $[Cu(valpn)(HL^1)][Cu(valpn)] \cdot (CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ **3** a fost obținut în urma reacției dintre $[Cu(valpn)]$, H_2valpn = baza Schiff rezultată prin condensarea 3-metoxisalicilaldehidei cu 1,3-diaminopropan în raport de 2 : 1, și bis(4-piridil)mercur, în prezența unei picături de acid acetic concentrat. Datele de difracție de raze X pe monocristal relevă prezența a două componente diferite în unitatea asimetrică: o componentă neutră $[Cu(valpn)]$, care în *situs*-ul liber O_2O_2' găzduiește o moleculă de apă, și o componentă cationică, $[Cu(valpn)(HL^1)]^+$, în care molecule de tecton organometalic monoprotonate coordonează prin atomul de azot la ionul

de Cu(II) și interacționează prin atomul de Hg cu *situs*-ul liber O₂O₂' dintr-o unitate vecină, rezultând astfel lanțuri 1-D. Lanțurile sunt interconectate prin contacte π - π *stacking* între nucleele fenil în aranjamente de tip scară (figura 2a). În cazul compusului **4**, unde H₂valpa = baza Schiff rezultată prin condensarea 3-metoxisalicilaldehidei cu 1,3-propanolamină în raport de 1 : 1, complexul dinuclear [Cu₂(valpa)₂] și moleculele de L¹ formează un produs de co-cristalizare [Cu₂(valpa)₂](L¹). La nivel supramolecular, molecule de tecton organic sunt asociate în grile prin interacții Hg···N (figura 2b).

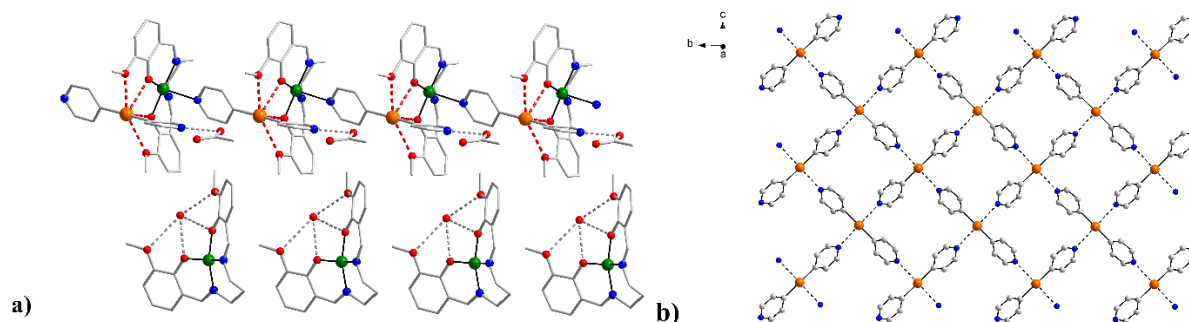


Figura 2. a) Diagrama de împachetare în cristal pentru [Cu(valpn)(HL¹)] [Cu(valpn)](CH₃COO)·H₂O **3**; b) Vedere a unui strat supramolecular de tip grilă construit din molecule de L¹ prin interacții Hg···N în compusul [Cu₂(valpa)₂](L¹) **4**.

Cu scopul de a obține sisteme extinse polinucleare au fost utilizați doi aminoalcooli, cu denticitate scăzută: monoetanolamină (Hmea) și propanolamină (Hpa). Ionii de Cu(II) formează cu aminoalcooli bidentați specii alcoxido-binucleare care dispun de două poziții libere pentru interacția cu *spacer*-i și care constituie noduri potrivite pentru generarea rețelelor bidimensionale de tip grilă sau a rețelelor tridimensionale. Au fost sintetizați trei noi compuși: [Cu(Hmea)₂(L¹)](ClO₄)₂·2(L¹) **5**, [Cu₂(pa)₂(L¹)(ClO₄)₂]·0,5(L¹)·H₂O **6**, [Cu₂(pa)₂(L¹)₂](BF₄)₂ **7**, folosind săruri de cupru(II), monoetanolamină sau propanolamină și bis(4-piridil)mercur, în raport de 1:4:1, în diferiți solvenți: alcool metilic (pentru **6** și **7**) și amestec de alcool metilic și diclorometan pentru **5**.

Compușii **5** și **6** sunt polimeri de coordinare unidimensionali, în care moleculele de ligand organometalic unesc *building block*-uri metalice diferite (specii cationice mononucleare {Cu(Hmea)₂}²⁺ în **5**, respectiv noduri binucleare {Cu₂(pa)₂}²⁺ în **6**) în lanțuri liniare, iar compusul **7** este o rețea tridimensională. Anionii perclorat și moleculele de tecton organometalic necoordinate participă la stabilirea de interacții non-covalente (Hg··· π , Hg···O, legături de hidrogen) conectând lanțurile în ansambluri supramoleculare tridimensionale. În compusul **5**, straturile bidimensionale, în care moleculele de L¹ necoordinate interacționează

printr-o grupare piridil cu atomii de mercur din lanțuri, prin contacte $\text{Hg}\cdots\pi$ și cu celălalt fragment piridil formează legături de hidrogen cu grupările NH_2 din lanțuri vecine, sunt asamblate într-o rețea 3-D prin contacte $\text{Hg}\cdots\text{O}$ între anionii perclorat și molecule de bis(4-piridil)mercur din straturi adiacente.

În structura compusului **6**, rolul moleculelor de ligand necoordinate este de a uni prin interacții $\text{Hg}\cdots\pi$ lanțurile în aranjamente de tip scară. La nivel supramolecular, cele două tipuri de anioni perclorat neechivalenți cristalografic îndeplinesc funcții diferite: anionii perclorat (Cl1) interacționează cu atomii de Hg aparținând *spacer*-ilor organometalici coordinați din lanțuri duble adiacente, asamblând astfel straturi bidimensionale supramoleculare ($\text{Hg1}\cdots\text{O10}^c = 3,029(18) \text{ \AA}$; $^c = 1-x, 1-y, -z$), ceilalți anioni perclorat independenți cristalografic (Cl2) conectează straturile într-o rețea tridimensională supramoleculară prin semi-coordinarea atomilor de oxigen la atomii de mercur(II) din straturi vecine ($\text{Hg1}\cdots\text{O5}^d = 3,081(13) \text{ \AA}$; $^d = 2-x, 1-y, 1-z$).

Înlocuind anionul perclorat cu anionul tetrafluoroborat, caracterizat de o capacitate de coordinare mai redusă, a fost obținut un polimer de coordinare tridimensional, în care punțile de bis(4-piridil)mercur conectează nodurile binucleare de $\{\text{Cu}_2(\text{pa})_2\}^{2+}$ într-o rețea cationică, a cărei topologie este similară cu cea prezentată de CdSO_4 (figura 3). Diagrama de împachetare în cristal pentru compusul **7** conține patru rețele independente interpenetrante.

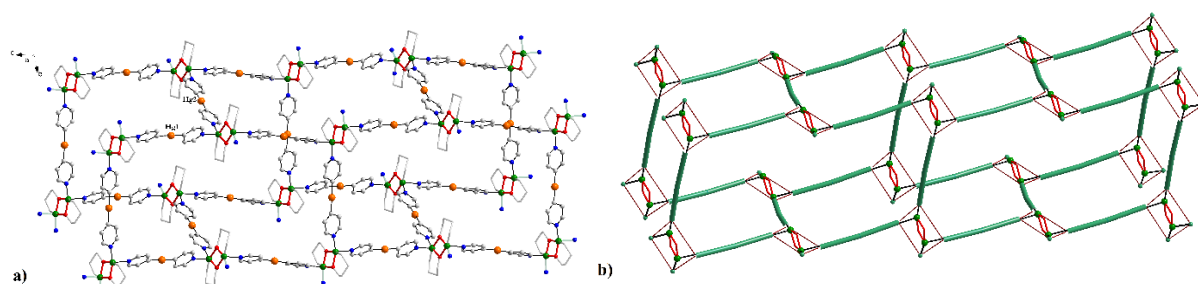
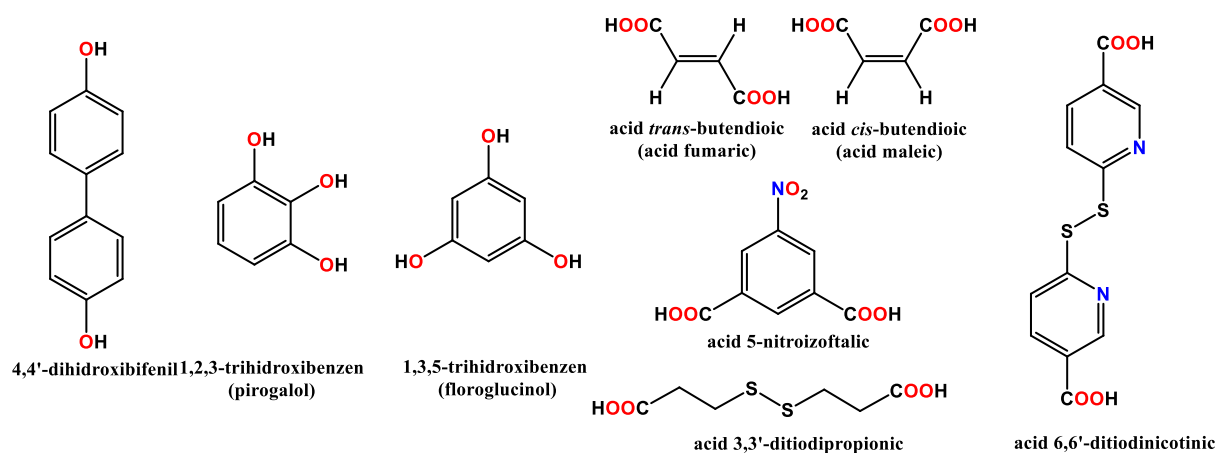


Figura 3. a) Perspectivă a unei rețele tridimensionale în structura compusului **7**; b) Reprezentare a rețelei 3-D cu topologia CdSO_4 , **cds**, evidențiind orientarea nodurilor plan-pătrate de $\{\text{Cu}_2(\text{pa})_2\}^{2+}$.

Caracteristicile structurale ale moleculei de bis(4-piridil)mercur sunt potrivite pentru generarea de *synthon*-i supramoleculari robuști prin implicarea grupărilor piridil în legături de hidrogen sau a atomului de Hg în diverse interacții non-covalente ($\text{Hg}\cdots\text{O}$, $\text{Hg}\cdots\text{N}$, $\text{Hg}\cdots\pi$). A fost studiată natura sistemelor rezultate în urma interacției dintre bis(4-piridil)mercur și diverse molecule, decorate cu grupări OH sau COOH, cu rol de donori de protoni în formarea legăturilor de hidrogen, în funcție de numărul și orientarea grupărilor fenolice și tăria acizilor, schema 2.



Schema 2. Structurile compușilor fenolici și acizilor organici utilizați în acest subcapitol.

Reacția dintre bis(4-piridil)mercur și tectoni fenolici a condus la formarea de produși de co-cristalizare în care cei doi componenți sunt organizați în agregate supramoleculare prin homo- și *heterosynthon*-i care au la bază $\text{Hg} \cdots \text{E}(\text{O}, \text{N})$ sau legături de hidrogen ($\text{N} \cdots \text{HO}$, $\text{O} \cdots \text{HO}$). Pentru compușii 4,4'-dihidroxibifenil : bis(4-piridil)mercur (1:1) **8** și 1,2,3-trihidroxibenzen : bis(4-piridil)mercur (1:1) **9** arhitectura stării solide este modelată de prezența interacțiilor $\text{Hg} \cdots \text{O}$, π - π *stacking* și legăturilor de hidrogen $\text{N} \cdots \text{HO}$, însă particularitățile structurale ale moleculelor fenolice conduc la asamblarea unor *synthon*-i diferiți. În compusul **8**, 4,4'-dihidroxibifenil și bis(4-piridil)mercur formează prin legături de hidrogen ($\text{N} \cdots \text{HO}$) lanțuri supramoleculare, care sunt unite într-o rețea tridimensională prin contacte $\text{Hg} \cdots \text{O}$ (figura 4 a, b). Două astfel de rețele se interpenetrează, între fragmentele fenil și piridil aparținând rețelilor diferite stabilindu-se interacții π - π *stacking*. În cazul compusului **9** o rețea supramoleculară bidimensională cu topologie *herringbone*, în care centrul nucleului de fenil și atomul de Hg(II) constituie noduri de conectivitate trei, este asamblată prin interacții $\text{Hg} \cdots \text{O}$ și legături de hidrogen ($\text{N} \cdots \text{HO}$) între 1,2,3-trihidroxibenzen și bis(4-piridil)mercur. Între inelele piridil din două straturi independente se stabilesc contacte π - π *stacking* (distanța centriod-centriod este de 3,68 Å) – figura 4c.

Reacția dintre 1,3,5-trihidroxibenzen și bis(4-piridil)mercur a condus la formarea compusului **10**, în care cei doi tectoni se găsesc în raport molar de 1:2. Structura cristalină a compusului **10** este descrisă printr-o serie de motive supramoleculare construite prin asamblarea de homo- și *heterosynthon*-i care au la bază legături de hidrogen ($\text{N} \cdots \text{HO}$, $\text{O} \cdots \text{HO}$) sau interacții specifice atomului de mercur ($\text{Hg} \cdots \text{O}$, $\text{Hg} \cdots \text{N}$). Lanțurile homomerice supramoleculare de floroglucinol și bis(4-piridil)mercur, generate prin legături de hidrogen $\text{O} \cdots \text{HO}$, respectiv contacte $\text{Hg} \cdots \text{N}$, sunt interconectate în straturi bidimensionale prin de

legături de hidrogen între a treia grupare OH a componentului fenolic și un atom de azot provenit de la L¹ (Hg1). Atomii de mercur Hg2 dintr-un strat sunt implicați în interacții Hg···O cu grupările fenol din straturi vecine, generând o rețea tridimensională. Diagrama de împachetare în cristal ilustrează interpenetrarea a două rețele supramoleculare 3-D.

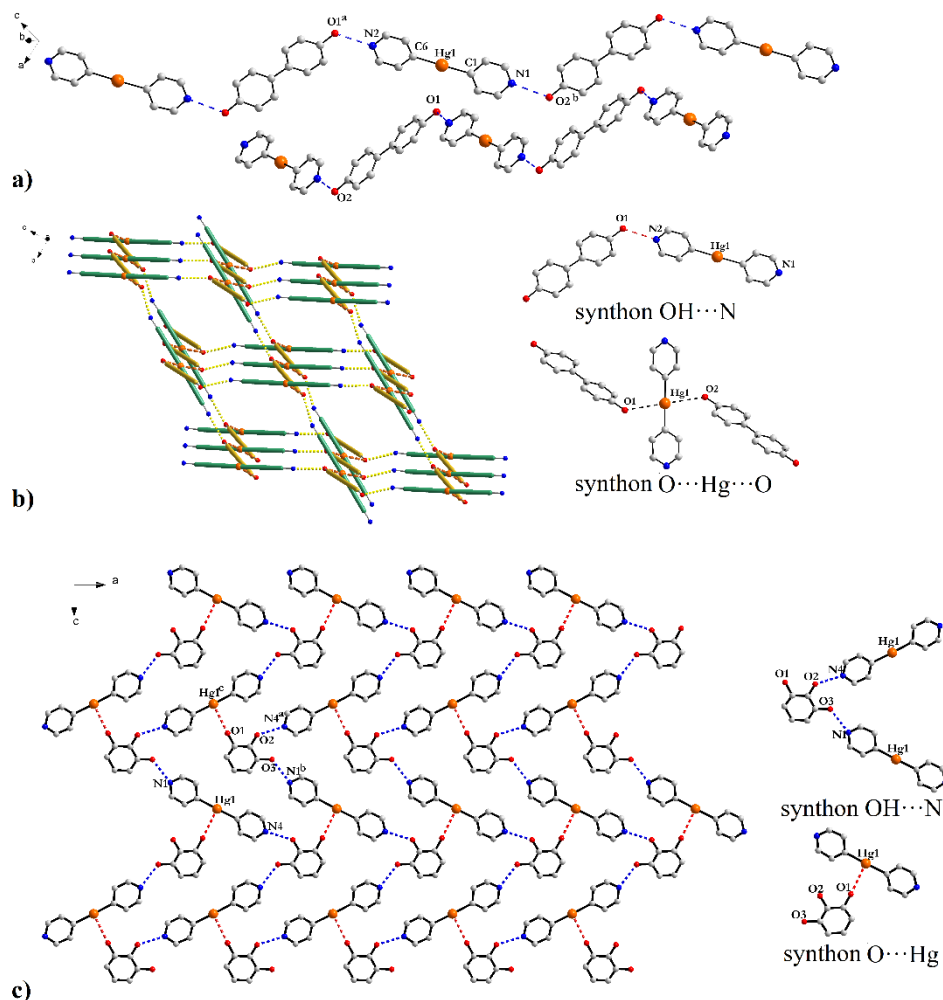


Figura 4. Structura compusului **8**: a) Două lanțuri supramoleculare cu orientări diferite construite prin legături de hidrogen între moleculele de bis(4-piridil)mercur și 4,4'-dihidroxibifenil; b) Rețea supramoleculară 3-D obținută prin asamblarea *heterosynthon*-ilor OH···N și O···Hg···O. Operații de simetrie: $a = x, 1,5-y, 0,5+z$; $b = -1+x, 0,5-y, -0,5+z$. Structura compusului **9**: c) Strat supramolecular cu topologie *herring bone* construit prin *heterosynthon*-ii supramoleculari pe baza legăturilor de hidrogen și interacțiilor Hg···O între moleculele de pirogolol și bis(4-piridil)mercur. Operații de simetrie $a = -0,5+x, 2-y, z$; $b = x, 1+y, z$; $c = -0,5+x, 1-y, z$.

Un studiu privind influența caracterului acid asupra naturii sistemelor supramoleculare a fost efectuat prin utilizarea diferiților acizi dicarboxilici cu geometrii variate (liniari, angulari, helicali): acid *trans*-butendioic, acid *cis*-butendioic, acid 5-nitroizoftalic, acid 6,6'-ditiodinicotinic, acid 3,3'-ditiodipropionic. Săruri organice hidratate sunt asamblate în cazul tectonilor cu caracter acid mai pronunțat prin propagarea *synthon*-ului COO···HN la nivel

unidimensional și asocierea lanțurilor în rețele supramoleculare tridimensionale (**11**, **13**) sau straturi bidimensionale cu topologie *bi-layer* (**14**) prin legături de hidrogen stabilite cu moleculele de apă de hidratare și interacții $\text{Hg}\cdots\text{O}$, $\text{Hg}\cdots\text{N}$. Reacția acidului maleic cu bis(4-piridil)mercur produce două tipuri de cristale incolore: i) cristale cubice cu aceeași structură ca în compusul **11**, în care a avut loc o izomerizare totală a moleculelor de acid maleic în acid fumaric; ii) cristale aciculare, în care doar o parte din moleculele de acid maleic s-au transformat în acid fumaric în structura compusului **12**, care reprezintă un sistem ternar unde molecule de bis(4-piridil)mercur diprotonate, anioni Hfum^- și molecule de acid maleic sunt asamblate prin legături de hidrogen într-o rețea tridimensională, binodală, cu topologie **dmd**. Compusul **15** prezintă o rețea tridimensională binară, dublu interpenetrată, cu noduri de conectivitate patru în care fiecare tecton este implicat în interacții $\text{Hg}\cdots\text{O}$ sau legături de hidrogen $\text{COOH}\cdots\text{N}$, acidul 3,3'-ditiodipropionic fiind cel mai slab din punct de vedere al acidității Brønsted din seria de acizi utilizați.

Unități neutre $\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}$ au fost utilizate ca specii asamblatoare, pentru a evita reacțiile de transmetalare pe care trimetilstibi(V)-di(izonicotinat) le poate suferi în prezența anionilor perchlorat și azotat. Structura compusului **17** conține lanțuri liniare, în care ligandul trimetilstibi(V)-di(izonicotinat) L^2 coordonează în pozițiile *trans* ale *building block*-urilor metalice.

Derivații organometalici de Bi(V) grefați cu fragmente nicotinat și izonicotinat au fost utilizați ca liganzi *exo*-dentați pentru a conecta ionii de argint(I) în rețele heterobimetalice. Topologia și dimensionalitatea sistemelor obținute este influențată de capacitatea de coordinare a anionilor și de stabilirea interacțiilor supramoleculare la care poate participa ionul de Ag(I) sau fragmentele piridil. Anionul triflat funcționează ca punți între centrii de Ag(I) gerând lanțuri duble în structura compusului **18** și straturi bidimensionale în compusul **19**, când sunt utilizați L^3 , respectiv L^4 (figura 5). Capacitatea redusă de coordinare a anionului hexafluorostibat permite moleculelor de L^3 să acționeze ca ligand tritopic prin atomii de azot și un atom de oxigen, asamblând, astfel, o rețea bidimensională cu topologie de tip *bi-layer* în structura compusului **20**. Orientarea fragmentelor 3-piridil în *trans* în raport cu planul format de atomul de Bi(V) și grupările carboxilat induce conectarea nodurilor metalice cu molecule de *spacer* L^4 în lanțuri liniare în compușii **21** și **22**. La nivel supramolecular lanțurile se asociază în straturi bidimensionale prin interacții π - π *stacking* (**21**) și rețele tridimensionale supramoleculare prin contacte π - π *stacking* și $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (**22**).

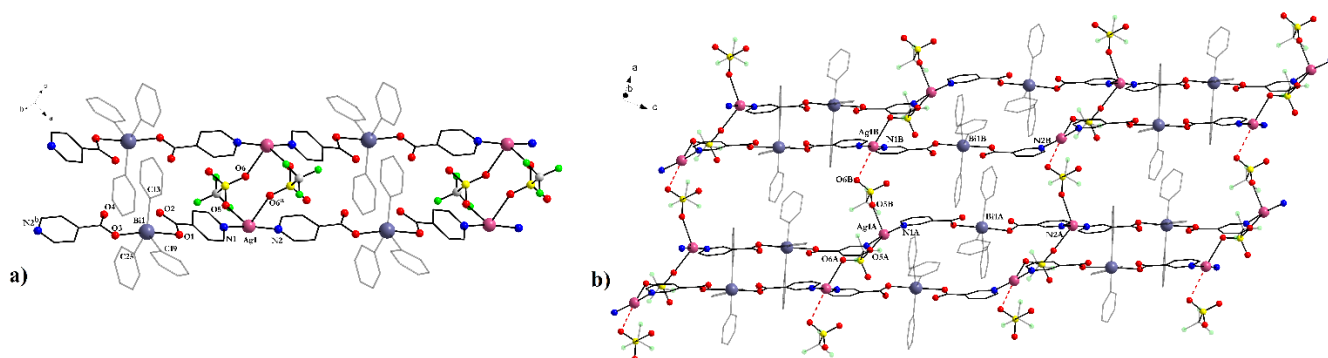
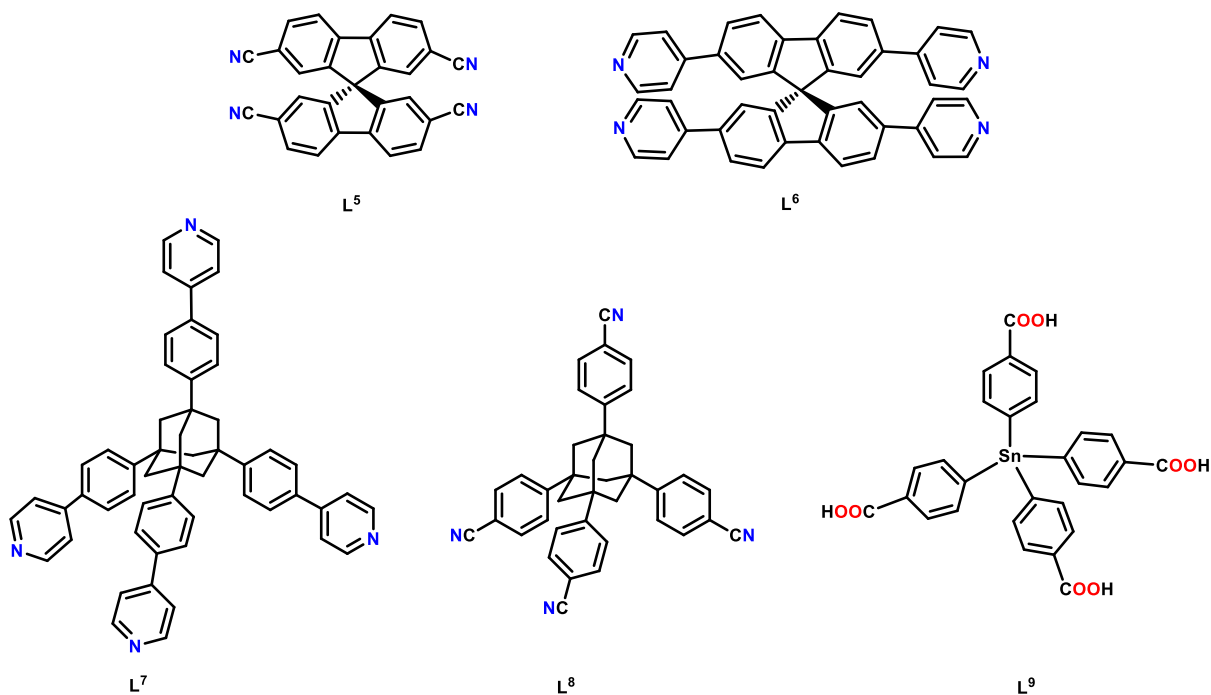


Figura 5. a) Detaliu al unui lanț dublu asamblat prin punți triflat în structura compusului **18**. Operații de simetrie: $a = 1-x, 1-y, 2-z$; $b = -1+x, y, -1+z$; b) Perspectivă unui strat bidimensional în structura compusului **19**.

Capitolul III prezintă sinteza și caracterizarea structurală a polimerilor de coordonare obținuți prin conectarea ionilor metalici cu *spacer*-i cu simetrie tetragonală (derivați de 9,9'-spirobifluorenă) și tetraedrică (derivați de adamantan și derivatul tetra-substituit al stananului) – schema 3. Liganzii tetragonali sunt constituiți prin ancorarea de grupări nitril sau fragmente piridil în pozițiile 2,2',7,7' ale 9,9'-spirobifluorenei: 9,9'-spirobi[fluorenă]-2,2',7,7'-tetracarbonitril (L^5) și 2,2',7,7'-tetrakis(4-piridil)-9,9'-spirobi[fluorenă] (L^6). Liganzii rigizi cu simetrie T_d utilizați în acest subcapitol constituie derivați care conțin grupări nitril și fragmente piridil dispuse pe platforma tetraedrică a adamantanului: 1,3,5,7 – tetrakis {4-(4-piridil)fenil}adamantan (L^7), 1,3,5,7 – tetrakis -(4-ciano-fenil)-adamantan (L^8) sau fragmente benzoat atașate atomului de staniu: tetrakis-(4-carboxi-fenil)-stanan (H_4L^9).



Schema 3. Tectoni organici cu geometrie tetragonală și tetraedrică utilizați în această teză.

Motivele structurale prezente în compușii **23-25** și **27**, obținuți în urma reacției dintre speciile neutre $\{M(hfac)_2\}$, $M^{II} = Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{II}$, și derivații de 9,9'-spirobifluorenă (L^5 și L^6) sunt imprimate de aranjamentul ortogonal al grupărilor donoare în moleculele liganzilor organici și de preferința stereochemică a centrilor metalici. În compușii **23** și **24** (figura 6a) moleculele de 9,9'-spirobi[fluorenă]-2,2',7,7'-tetracarbonitril (L^5) funcționează ca ligand bidentat, conectând unitățile $\{M(hfac)_2\}$, $M^{II} = Cu^{II}$ (**23**), Co^{II} (**24**), în specii discrete dinucleare, respectiv lanțuri liniare. Modificarea raportului molar ligand organic : $\{M(hfac)_2\}$ de la 1:2 (în **23** și **24**) la 1:3,15 (**25**) sau 1:4 (**27** – figura 6b) a condus la formarea de polimeri de coordonare unidimensionali cu o topologie de tip lanț dublu, în care moleculele de L^5 , respectiv L^6 , cu rol de punți tetradentate, coordonează în pozițiile *cis* ale nodurilor metalice $\{M(hfac)_2\}$.

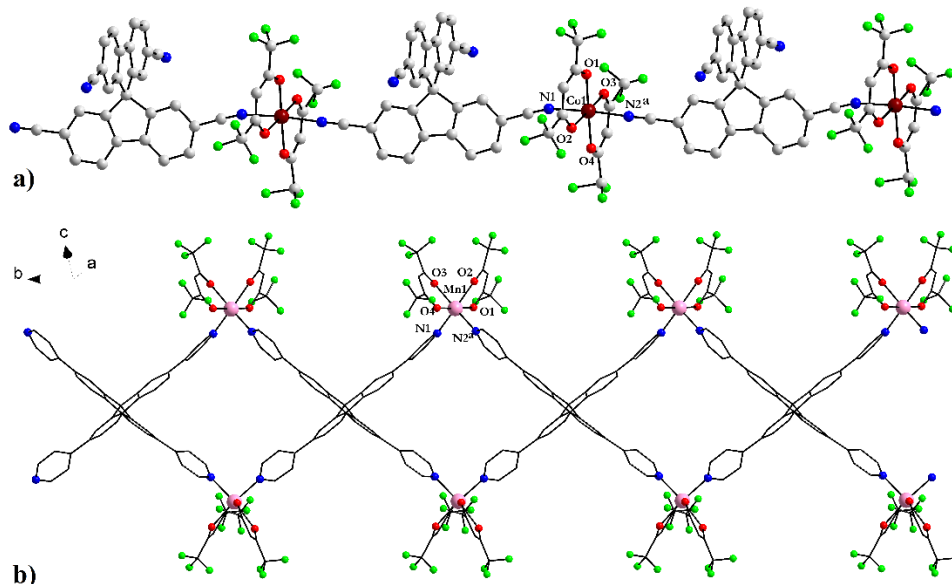


Figura 6. a) Vedere a unui lanț unidimensional în structura compusului $[Co(hfac)_2L^5]$ **24**. Operații de simetrie: $a = -1+x, -1+y, z$; b) Perspectivă a unui lanț dublu în structura compusului $[Mn(hfac)_2(L^6)_{0.5}]$ **27**. Operații de simetrie: $a = x, -1+y, z$.

Compusul $[AgL^5](SbF_6) \cdot CH_3COOC_2H_5$ **26** a fost construit combinând ortogonalitatea moleculelor de ligand L^5 și tendința ionilor de argint(I) pentru tetracoordinare, și este un polimer de coordonare bidimensional cu o topologie de tip grilă, în care centrii metalici de Ag(I) și atomii de carbon spiro reprezintă nodurile de conectivitate patru. Golurile rețelei **sql** sunt ocupate alternativ de molecule de solvent, acetat de etil, și anioni, hexafluorostibiati. Cristalele compusului $[AgL^5](SbF_6) \cdot CH_3COOC_2H_5$ **26** pot suferi, prin încălzire la 90°C, timp de 48 de ore, un proces *single-crystal-to-single-crystal* care permite eliminarea moleculelor de solvent din golurile rețelei, obținându-se astfel compusul $[AgL^5](SbF_6)$ **26a**. Procesul este reversibil,

prin păstrarea cristalelor compusului **26a** în vapori de acetat de etil având loc transformarea acestora în cristale de **26** – figura 7.

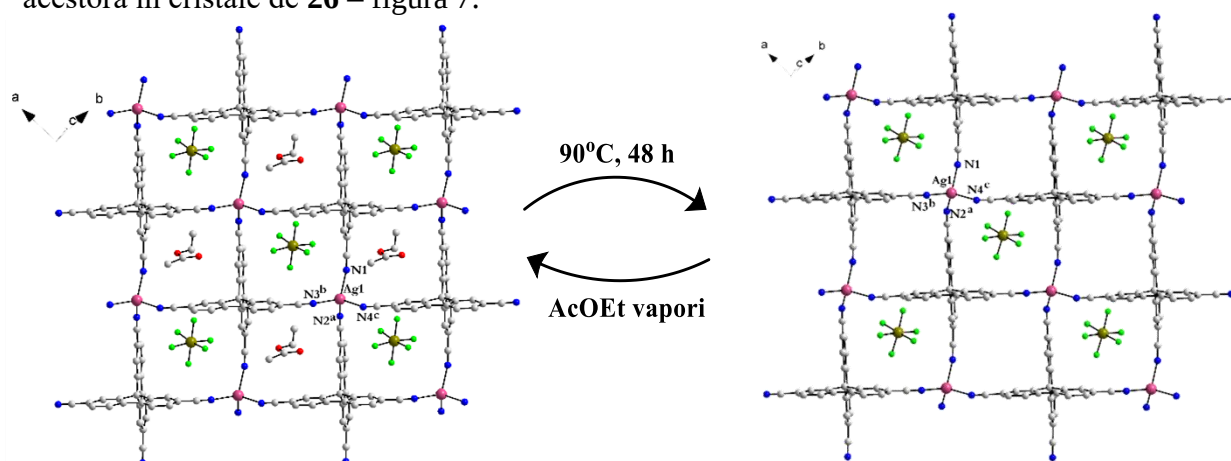


Figura 7. Transformarea reversibilă printr-un proces *single crystal to single crystal* a cristalelor de $[\text{AgL}^5](\text{SbF}_6) \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ **26** și $[\text{AgL}^5](\text{SbF}_6)$ **26a**.

Reacția dintre acetatul de zinc(II) și 2,2',7,7'-tetrakis(4-piridil)-9,9'-spirobi[fluorenă] (L^6) a condus la asamblarea polimerului de coordinare unidimensional $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{L}^6)_{0,5}]$ **28**, cu structură de lanțuri duble cu topologie asemănătoare ca în cazul compușilor **25** și **27**. La nivel supramolecular, în compusul **27** lanțurile adiacente sunt compuse fie din moleculele de L^6 cu conformația *R* care conectează centri metalici cu configurație octaedrică lambda, fie din moleculele de L^6 care adoptă conformația *S* și unesc noduri cu configurație octaedrică delta, spre deosebire de compusul **28**, unde inelele piridil sunt coplanare cu unitățile fluorenă, ceea ce permite stabilirea de contacte π - π *stacking* între lanțurile duble cu formarea unui strat supramolecular (figura 8).

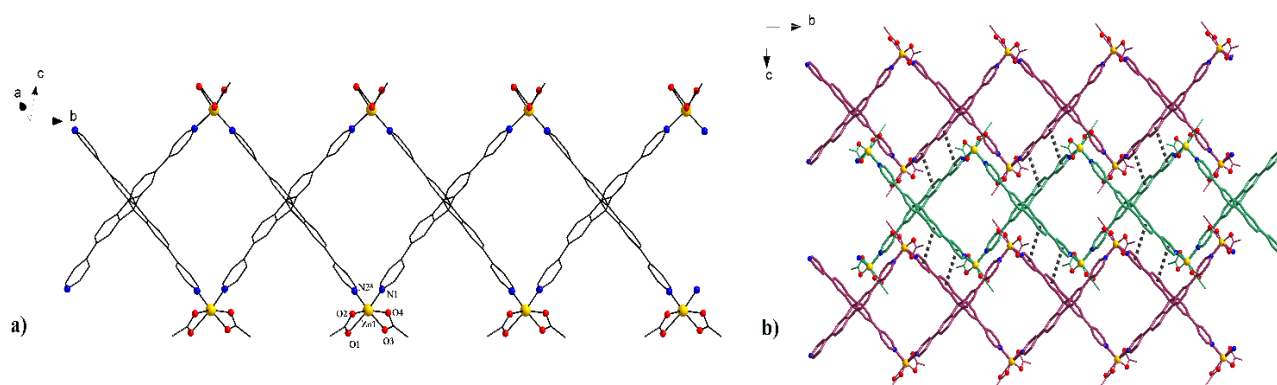


Figura 8. Detaliu al unui lanț dublu din structura compusului $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{L}^6)_{0,5}]$ **28**; b) Strat supramolecular construit prin interacții π - π *stacking* între lanțuri duble cu centri metalici de chiralități diferite (verde – delta, violet – lambda). Operații de simetrie: $a = -x, -1+y, 0,5-z$.

Compusul **26** emite o fluorescență albastră ($\lambda_{em} = 402$ nm), atunci când este excitat cu o lungime de undă de 350 nm, deși moleculele de L^5 nu prezintă proprietăți luminescente, în timp ce pentru compusul **28** are loc o creștere a intensității luminescenței și o deplasare batocromă a benzilor de emisie comparativ cu ligandul liber (de la $\lambda_{em} = 425$ nm, $\lambda_{ex} = 320$ nm pentru L^6 la $\lambda_{em} = 483$ nm, $\lambda_{ex} = 370$ nm pentru **28**), datorată rigidizării moleculelor de L^6 ca urmare a coordinării – figura 9.

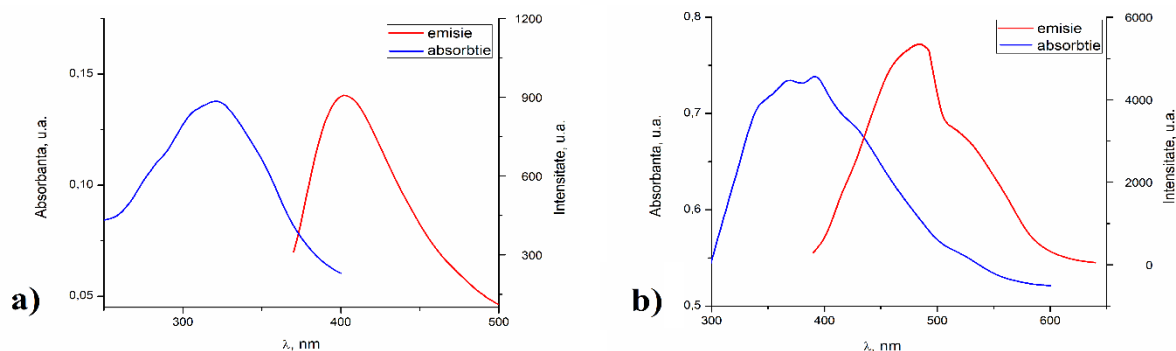


Figura 9. Spectrul de absorbție (albastru) și emisie (roșu) în stare solidă pentru compușii a) $[AgL^5](SbF_6) \cdot CH_3COOC_2H_5$ **26** și b) $[Zn(OAc)_2(L^6)_{0.5}]$ **28**.

Liganzii L^7 și L^8 , construiți prin funcționalizarea nucleului de adamantan în pozițiile 1,3,5,7 cu grupări donoare, au fost utilizați ca *spacer*-i în asamblarea în rețele tridimensionale a ionilor de Cu(II) sau sisteme bidimensionale, de tip grilă, a speciilor neutre $\{M(hfac)_2\}$, $M^{II} = Co^{II}, Mn^{II}$. Compusul $[CuL^7(H_2O)_2](BF_4)_2 \cdot 8H_2O$ **29** prezintă o rețea tridimensională caracterizată de o topologie de PtS, în care moleculele de tecton organic funcționează ca nod 4-c tetraedric, iar centrii metalice reprezintă nodurile plan-pătrate (figura 10a). Deși moleculele de ligand L^8 sunt tetradentate, iar funcționalizarea centrilor de adamantan în pozițiile 1,3,5,7 generează o orientare intrinsec tridimensională a atomilor donori, compușii **30** și **31** sunt polimeri de coordinare bidimensionali cu structuri de tip grilă, prin coordinarea *spacer*-ului L^8 în pozițiile *cis* ale unităților $\{M(hfac)_2\}$ (figura 10b).

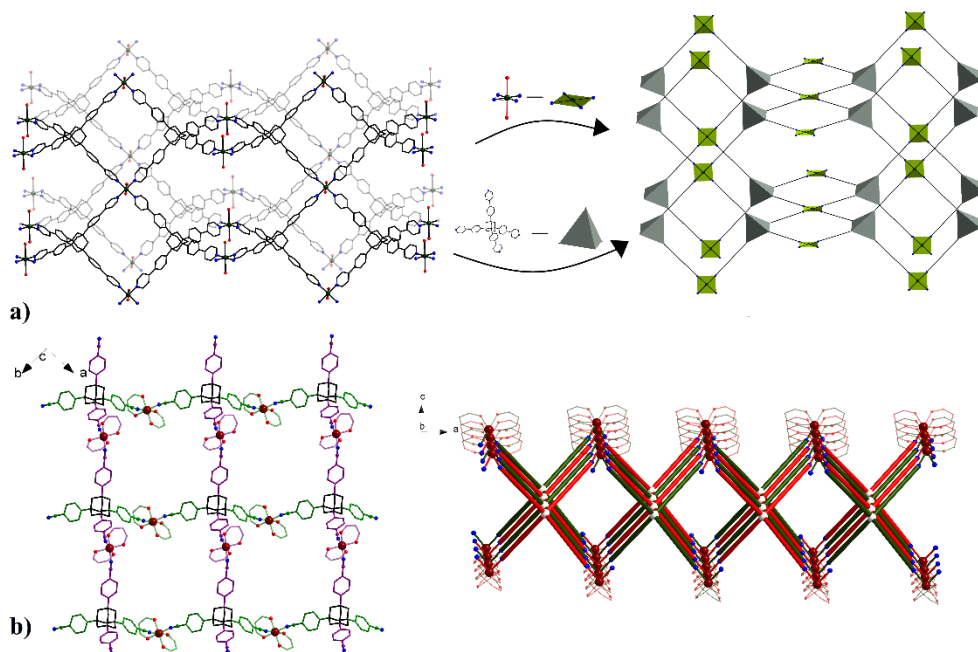


Figure 10. a) Perspectivă a rețelei cationice din compusul **29** și reprezentarea topologiei **pts** pe care o adoptă, cu ligandul L⁷ constituind nodurile tetraedrice și planul ecuatorial din sfera de coordinare a ionilor metalici - nodurile plan-pătrate; b) Perspectivă a unui strat de tip grilă în compusul și diagrama de împachetare în cristal evidențiind interpenetrarea 2D→2D a două straturi și canalele care se formează în planul *ab*, vedere de-a lungul axei cristalografice *b*. Grupările CF₃ și atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Compusul **31** a fost investigat din punct de vedere magnetic (figura 11). În spectrul RES se constată că ionii de Co(II) din compusul **31** sunt caracterizați de o geometrie de coordinare pseudo-octaedrică, o anizotropie magnetică de tip *easy-axis*, cu o contribuție transversală mare și un grad de rombicitate scăzut ($g_{\parallel} = 6,5$ și $g_{\perp} = 2,6$).

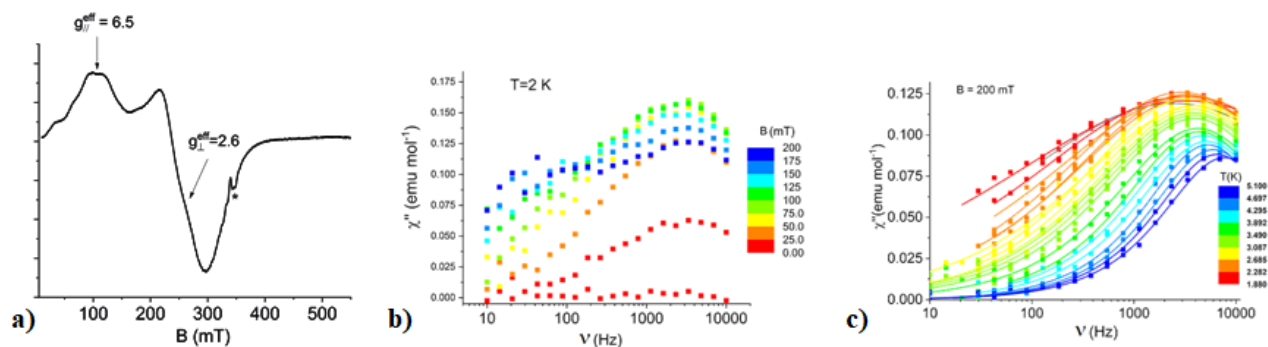


Figura 11. a) Spectrul EPR măsurat pentru o probă microcristalină a compusului [Co(hfac)₂(L⁸)_{0.5}] **31**, la 5 K, ($\nu = 9,402$ GHz); Variația χ'' cu frecvența pentru compusul **31** măsurată la: b) 2 K și diferite valori ale câmpului magnetic (0-200 mT); c) 200 mT și diferite temperaturi (1,88-5,10 K). Liniile continue reprezintă fitarea curbelor $\chi''(\nu)$ cu un model Debye generalizat

În urma măsurărilor *ac* se observă apariția componentei imaginare a susceptibilității magnetice doar în prezența unui câmp magnetic aplicat pentru a suprima efectul de tunelare. Variația timpilor de relaxare cu temperatura sugerează ca relaxarea lentă a magnetizării se produce prin mai multe procese, iar pentru domeniul de temperatură analizat, dominant este procesul Raman – figura 11b.

Versatilitatea modurilor de coordinare pe care le pot adopta grupările carboxilat, lungimea brațelor și dispunerea în colțurile unui tetraedru a grupărilor donoare constituie particularitățile structurale care recomandă folosirea ligandului tetrakis-(4-carboxi-fenil)-stanan (H_4L^9) ca *spacer* tetratopic în asamblarea de rețele tridimensionale neutre.

Reacția dintre o sare de Cu(II) și H_4L^9 în prezența trietilaminei și a câtorva picături de amoniac conduce la formarea unui polimer de coordinare tridimensional $[Cu_2L^9(H_2O)_2] \cdot 3DMF$ **32**. Topologia **pts** care caracterizează rețeaua neutră din compusul **32** este descrisă de conectarea unităților constructoare secundare de tip *paddle wheel*, care reprezintă nodurile plan-pătrate, și atomul de staniu – nodurile tetraedrice. Grupările carboxilat coordonează bidentat în punte, unind centrii metalici în *cluster*-i binucleari. În urma reacției dintre ionii de Co(II) și H_4L^9 a fost obținut compusul $[Co_2L^9(H_2O)(DMF)_2] \cdot 2DMF \cdot H_2O$ **33**, în care unitățile binucleare $\{Co_2(COO)_4\}$, cu cele patru puncte de extensie descriind un tetraedru distorsat, sunt conectate prin tijele fenil de nodurile tetraedrice de staniu, rezultând astfel o rețea tridimensională neutră cu topologie diamandoidă – figura 12. Grupările carboxilat din molecula ligandului organic adoptă moduri de coordinare diferite: două grupări COO^- sunt punți duble între doi ioni de Co(II), a treia grupare unește doi ioni metalici coordonând chelatic în punte, în timp ce a patra coordonează chelatic bidentat la un singur centru metalic. Două rețele diamandoide independente se interpenetrează.

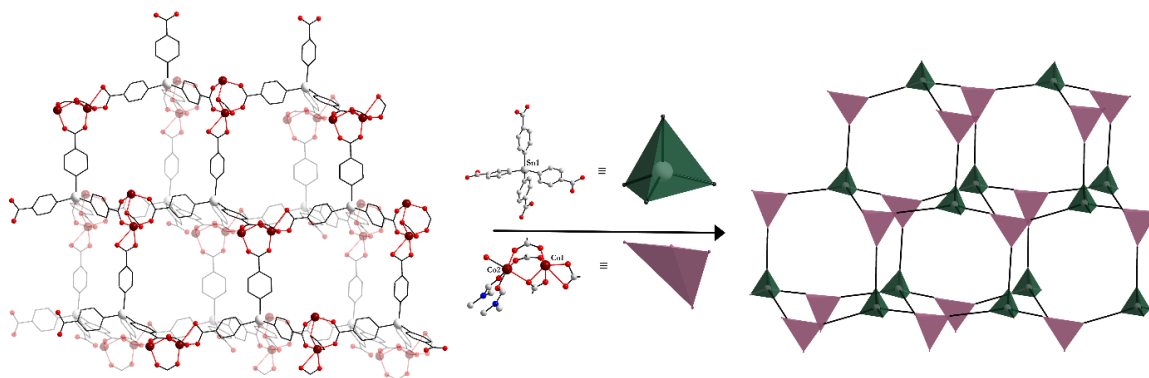


Figura 12. Perspectivă a rețelei tridimensionale binare și reprezentarea schematică a topologiei **dia** pe care o adoptă, unde nodurile tetraedrice sunt ocupate alternativ de ligandul organic tetradentat și unitățile binucleare $\{Co_2(COO)_4\}$ în compusul **33**.

Asemănător, rețele binare diamandoide, dublu interpenetrare, au fost asamblate prin conectarea tetraanionului $(L^9)^{4-}$ cu noduri metalice tetraedrice în care ionii metalici au stereochimii diferite (tetraedrică (**35**), respectiv dodecaedru distorsat (**36**)). În compușii $(NH_4)_2[ML^9]$, unde $M^{II} = Cd^{II}$ (**35**), Zn^{II} (**36**), cele două rețelele anionice diamandoide care se interpenetrează sunt interconectate prin legături de hidrogen de un cation amoniu (figura 13 a, b). În prezența metoxid de sodiu și amoniac, reacția dintre perclorat de zinc(II) și tetrakis-(4-carboxi-fenil)-stanan a condus la formarea de cristale incolore de $(NH_4)[NaZnL^9(H_2O)]$ **37**, în care ligandul tetraedric conectează ionii de $Zn(II)$ și $Na(I)$ într-o rețea anionică heterotrimetalică. Cele patru grupări carboxilat au rol de punți duble între ionii de $Zn(II)$ și $Na(I)$, grupând centrii metalici în unitățile constructoare descrise de motive structurale unidimensionale, de tip dublu helix, și nu în SBUs discrete. Rețeaua anionică tridimensională din structura compusului **37** poate fi descrisă ca derivată din structura compusului **36**, prin înlocuirea cationilor de amoniu implicați în legături de hidrogen cu cationi de $Na(I)$, fiind compusă din două rețele diamandoide interpenetrare, în care atomii de Zn și Na ocupă alternativ nodurile tetraedrice, și care sunt unite prin ioni de $Na(I)$ – figura 13 c,d. Compusul $[NaCo(HL^9)(H_2O)] \cdot H_2O$ **38**, obținut în urma reacției dintre perclorat de cobalt(II) și acid stanantetrabenzoic (H_4L^9), folosind metoxid de sodiu drept deprotonator, posedă o rețea heterotrimetalică neutră, în care topologia centrilor metalici este asemănătoare ca cea din compusul **37**, însă unul dintre cele patru brațe ale ligandului tetraedric este nedeprotonat. Reacția dintre ionii de $Cd(II)$ și acidul stanantetrabenzoic, în prezența metoxidului de sodiu, ca agent deprotonator, conduce la formarea de cristale incolore de $(NH_4)_{1,5}[Na_{0,5}CdL^9] \cdot 3DMF \cdot H_2O$ **39**, unde rețeaua tridimensională anionică rezultată prezintă o topologie de fluorină, **flu**, în care unitățile trinucleare $\{Cd_2Na(COO)_8\}$ reprezintă noduri de conectivitate opt, iar centrul de staniu – noduri de conectivitate patru tetraedrice.

Deși tetraanionul stanantetrabenzoat prezintă o orientare tridimensională a grupărilor carboxilat, în structura compusului $(NH_4)[Cd_{1,5}L^9(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ **34**, blocarea pozițiilor *cis* din sfera de coordinare a ionilor $Cd(II)$ cu molecule de apă limitează extinderea rețelei în cea de-a treia dimensiune. Straturile bidimensionale cu topologie *bi-layer* din compusul **34** pot fi descrise ca fiind compuse din cuști de cu structură de adamantan care au în comun opt din cele zece vârfuri, celelalte două fiind ocupate de nodurile $\{Cd_2(COO)_2O_2\}$. Fiecare strat este interpenetrat de alte două straturi vecine, rezultând un sistem polycatenat tridimensional (2-D $\rightarrow$ 3-D).

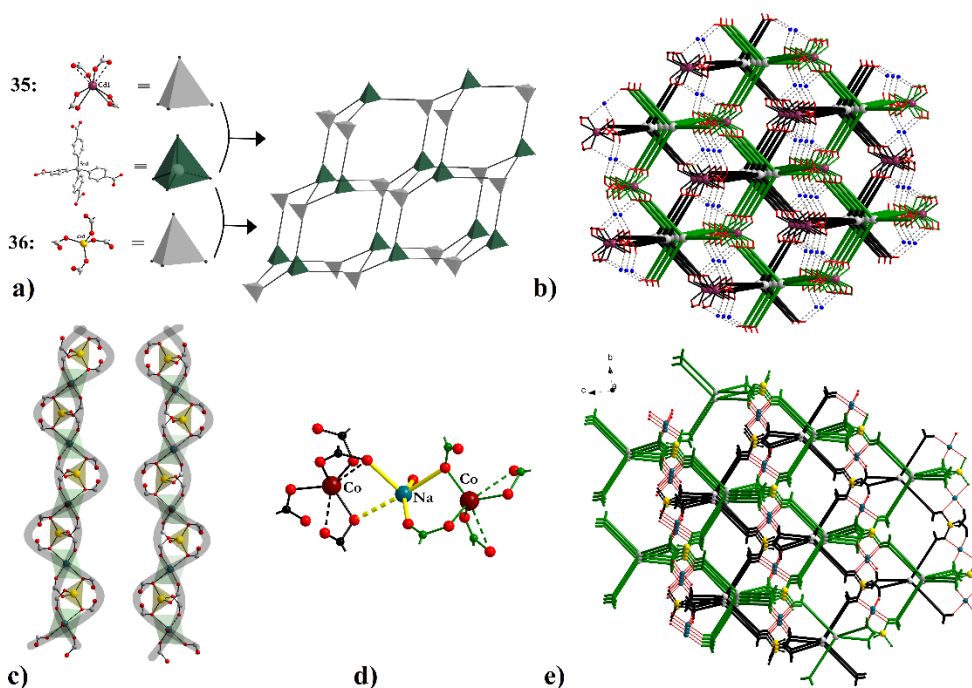


Figura 13. Structura compușilor **35** și **36**: a) Reprezentare schematică a rețelelor **dia**, construite cu noduri tetraedrice $(L^9)^{4-}$ și $\{Cd(COO)_4\}$, respectiv $\{Zn(COO)_4\}$; b) Diagrama de împachetare în cristal ilustrând două rețele diamandoide (verde și negru) interpenetrate care interacționează prin legături de hidrogen cu cationii amoniu. Structura compușilor **37** și **38**: c) Două unități SBUs unidimensionale de helicitate diferită, asamblate prin punți carboxilat și ioni metalici;; d) Conectarea a două rețele **dia** independente cu ioni de Na(I); e) Diagrama de împachetare în cristal ilustrând două rețele diamandoide (verde și negru) interpenetrate conectate prin intermediul cationilor de Na(I).

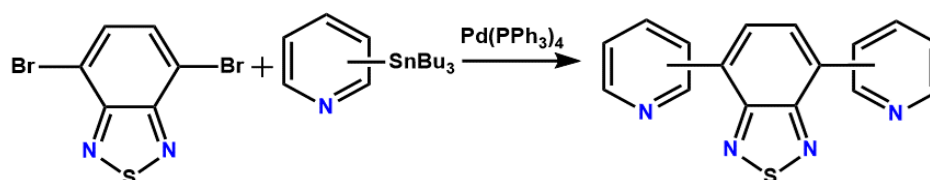
Capitolul IV cuprinde descrierea structurală și a proprietăților luminescente pentru compușii coordinativi construiți cu derivați simetrici proiectați prin atașarea grupărilor piridil pe platforme luminescente de 2,1,3-benzotiadiazol. Topologia și nuclearitatea sistemelor rezultante sunt influențate de o serie de factori:

- geometria tectonilor organici determinată de poziția atomilor de azot din grupările piridil care substituie nucleul BTB. Derivatul 4,7-di(2-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol (2-PyBTB) poate adopta mai multe moduri de coordonare și o denticitate variată, în timp ce 4,7-di(3-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol (3-PyBTB) și 4,7-di(4-piridil)-2,1,3-benzotiadiazol (4-PyBTB) funcționează ca liganzi *exo*-bidentăți și pot conecta ionii metalici în polimeri de coordonare unidimensionali cu motive structurale diferite;
- speciile metalice asamblatoare care pot dirija arhitectura finală prin poziția și numărul *situs*-urilor de coordonare libere, generând motive structurale unidimensionale diferite (liniare sau în *zig-zag*);

- prezența anionilor care pot funcționa ca punți între ionii metalici, conducând la asamblarea de polimeri de coordinare;
- condițiile de reacție.

Orientarea grupărilor piridil față de planul nucleului de benzotiadiazol conferă moleculelor de 2-PyBTD flexibilitatea de a prezenta moduri de coordinare diverse, la coordonarea cationilor putând participa atât atomii de azot piridinici, cât și atomii de azot din fragmentul tiazolic. Modul de coordinare chelatic bidentat poate genera unități discrete mononucleare, când centrii metalici ocupă unul din *situs*-urile moleculare, sau specii binucleare și polimeri de coordinare când ambele *situs*-uri găzduiesc ioni metalici. De asemenea, poate funcționa ca ligand tridentat prin cele două grupări piridil și un atom de azot din ciclul tiazolic.

Sinteza derivaților de benzotiadiazol cu fragmente piridil s-a realizat printr-o reacție de cuplare Still dintre 4,7-dibromobenzotiadiazol și (tributilstani)piridină, în prezența catalizatorului de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (schema 4).



Schema 4. Schema de obținere a derivaților simetrici de benzotiadiazol cu fragmente piridil.

Seriile de compuși izostructurali mononucleari $[\text{M}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(2\text{-PyBTD})]$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{\text{II}}$ (**40**), Co^{II} (**41**), Ni^{II} (**42**), Zn^{II} (**43**) – figura 14a, și dinucleari $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{hfac})_4(2\text{-PyBTD})]$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{\text{II}}$ (**44**), Ni^{II} (**45**), Zn^{II} (**46**) – figura 15a, au fost obținute în urma reacției dintre $\{\text{M}(\text{hfac})_2\}$ și 2-PyBTD într-un amestec de metanol și cloroform, respectiv diclorometan și heptan. Grupările piridil din moleculele de 2-PyBTD prezintă o orientare distinctă în raport cu planul unității de benzotiadiazol în speciile mono- (conformația *cis-trans*) și dinucleare (conformația *cis-cis*).

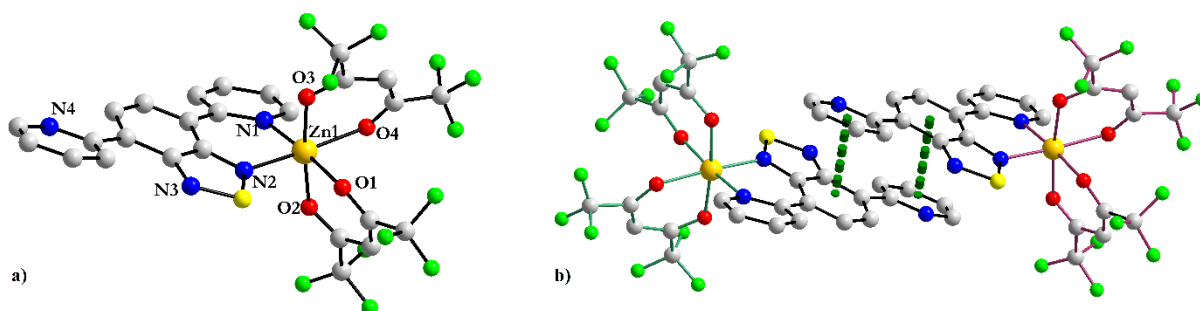


Figura 14. a) Structura compusului $[\text{Zn}(\text{hfac})_2(2\text{-PyBTD})]$ **43**; b) Vedere a unui dimer supramolecular construit din unități mononucleare de chiralitate diferită prin interacții $\pi - \pi$ *stacking* (linii punctate de culoare verde) în structura compusului **43** (verde – configurație lambda, violet – configurație delta).

Diagrama de împachetare în cristal pentru complexii mononucleari relevă stabilirea de interacții π - π *stacking* între inelele fenil și piridil din unități diferite cu formarea de dimeri (figura 14b). În cazul compușilor dinucleari contactele π - π *stacking* dintre fragmentele piridil grupează unitățile dinucleare în lanțuri supramoleculare cu o topologie în *zig-zag* (**46**) – figura 15b, iar pentru compușii **44** și **45**, interacțiile dintre grupările piridil și inelele fenil asociază speciile dinucleare în aranjamente supramoleculare de tip scară.

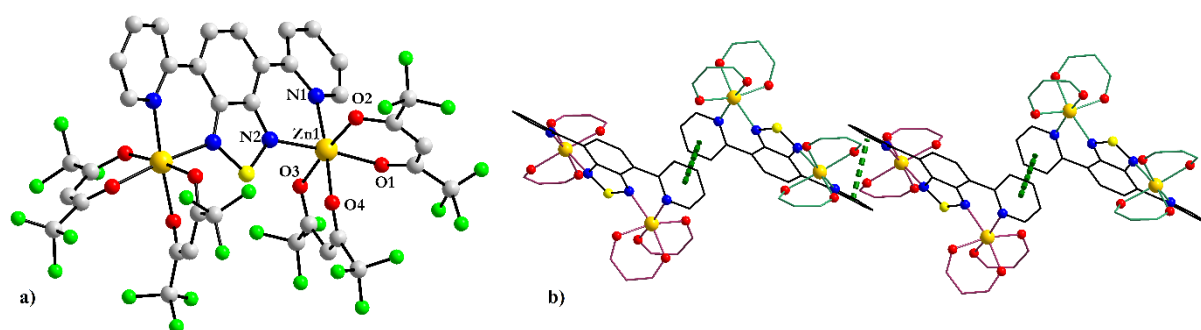


Figura 15. a) Structura cristalină a compusului $[Zn_2(hfac)_4(2-PyBTD)]$ **46**; b) Diagrama de împachetare în cristal pentru compusul **46**, ilustrând chiralitatea diferită a centrilor metalici proveniți din unități dinucleare vecine (verde – configurație lambda, violet – configurație delta; grupările CF_3 au fost omise pentru claritate).

Motive structurale asemănătoare scărilor supramoleculare din compușii **44** și **45** au fost obținute prin reacția 2-PyBTD cu săruri de argint(I) ($AgCF_3SO_3$ - **47**, $AgSbF_6$ - **48**).

Pornind de la azotat de argint(I) și 2-PyBTD a fost asamblat un polimer de coordinare bidimensional, $[Ag_2(NO_3)_2(2-PyBTD)(CH_3CN)]$ **49**, în structura căruia ionii de argint(I) sunt conectați în lanțuri de anionii azotat, care au rol de punți μ_4 , iar lanțurile sunt unite în straturi de moleculele de 2-PyBTD, care adoptă o conformație *cis-trans* și funcționează ca ligand tridentat. În compusul $[Cu(2-PyBTD)_{0.5}Cl_2]$ **50** moleculele de 2-PyBTD se găsesc într-o orientare *cis-cis*, iar punțile clorură conduc la formarea unui lanț 1-D cu un motiv structural undulat.

Dispunerea diferită a atomilor de azot în fragmentele piridil din *spacer*-ii organici (3-PyBTD și 4-PyBTD) și coordinarea liganzilor în poziții *cis* sau *trans* în sfera de coordinare a unităților $\{Zn(hfac)_2\}$ a generat ansambluri moleculare unidimensionale cu topologii ale centrilor metalici distincte: lanțuri ondulate în $[Zn(hfac)_2(3-PyBTD)]$ **51**, figura 16a, și lanțuri liniare în $[Zn(hfac)_2(4-PyBTD)]$ **52**, figura 16b.

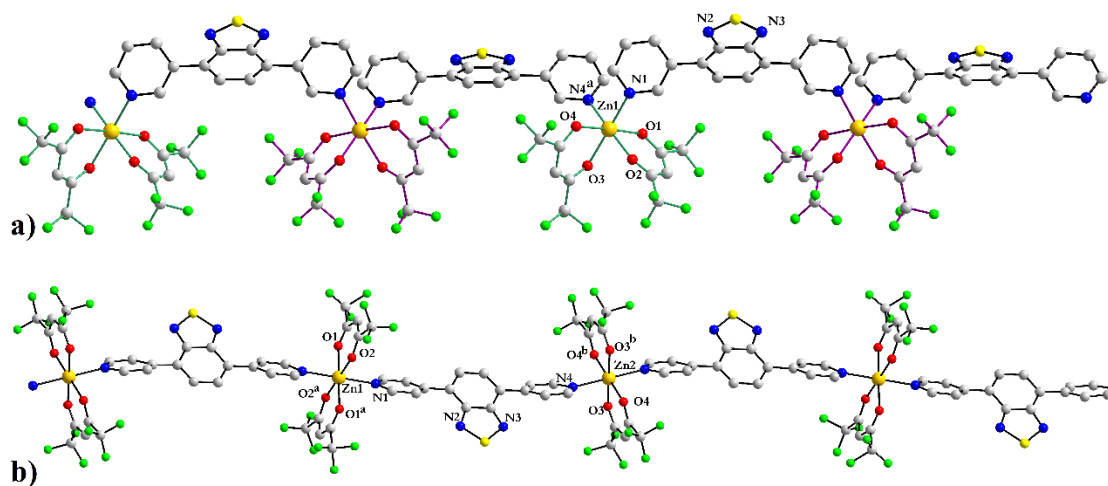


Figura 16. a) Detaliu al unui lanț construit din noduri $\{Zn(hfac)_2\}$ și molecule de 4,7-di(3-piridil)-2,1,3-benzotriadiazol în structura compusului **51**, ilustrând chiralitatea diferită a centrilor metalici vecini (verde – configurație lambda, violet – configurație delta); b) Vedere a unui lanț liniar în structura cristalină a compusului **52**. Operații de simetrie ^a = -x, 2-y, 2-z; ^b = 2-x, -y, 1-z.

Compușii $[ZnCl_2(4-pyBTD)]$ **53**, figura 17a, și $[ZnCl_2(4-PyBTD)_2]$ **54**, figura 17b, au fost obținuți pornind de la $ZnCl_2$ și 4-PyBTD în același raport molar, dar în condiții de reacție diferite. În structura compusului **53**, moleculele de 4-PyBTD funcționează ca ligand în punte, conectând ionii metalici în lanțuri în *zig-zag*, iar în compusul **54** derivatul de benzotriadiazol coordonează la $ZnCl_2$ ca ligand terminal. La nivel bidimensional, interacțiunile $\pi-\pi$ *stacking* asociază structurile unidimensionale, respectiv mononucleare în straturi 2-D supramoleculare.

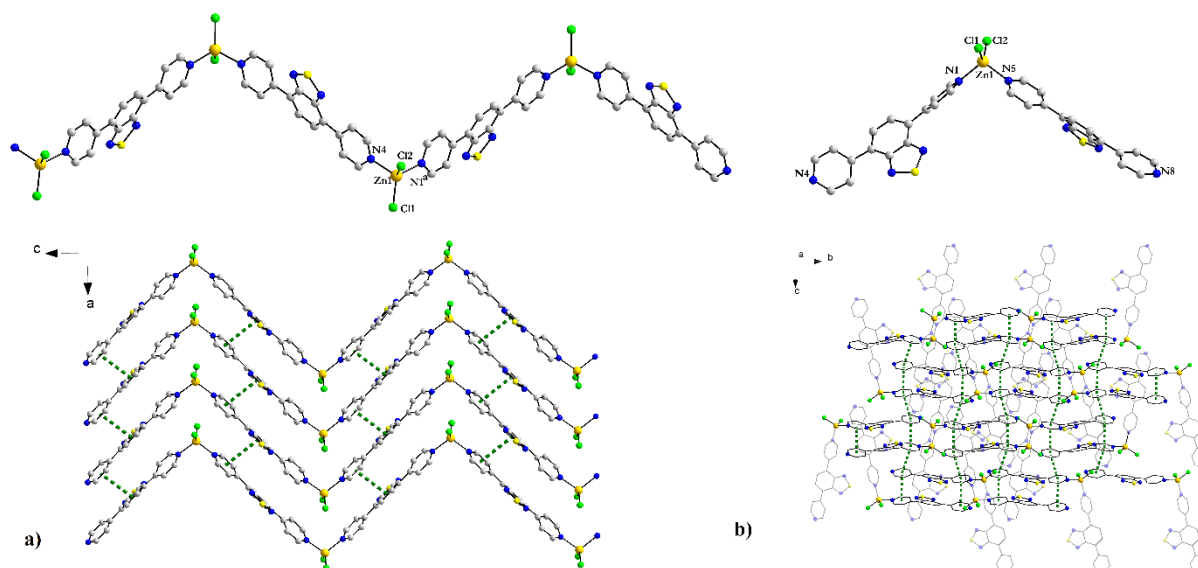


Figura 17. a) Detaliu al unui lanț în *zig-zag* în compusul **53** și strat supramolecular construit prin asocierea lanțurilor prin intermediul interacțiilor $\pi-\pi$ *stacking* (linii punctate verzi). Operații de simetrie ^a = 1,5-x, 1-y, 0,5+z. b) Structura moleculară a compusului $[ZnCl_2(4-PyBTD)_2]$ **54** și perspectivă a straturilor bidimensionale construite prin contacte $\pi-\pi$ *stacking* (linii punctate verzi) între inelele piridil din specii mononucleare adiacente.

Au fost studiate comparativ proprietățile fotoluminescente pentru liganzii 2-PyBTD și 4-PyBTD și compușii construiți cu ioni de Zn(II), **43**, **46**, **52-54**. Valorile lungimilor de undă pentru radiația absorbită și emisivă în stare solidă, prezentate în tablele 1 și 2, au relevat faptul că în stare solidă, în urma coordinării derivaților de benzotiadiazol la ionii de zinc(II) are loc o creștere a intensității luminescenței. Diferențele observate între proprietățile emise pentru compușii **43** și **46** și ligandul liber au fost atribuite conformațiilor pe care moleculele de ligand le adoptă (*trans-trans* în cazul ligandului liber, *cis-trans* în **43** și *cis-cis* în **46**) și împachetării în cristal prin interacții π - π *stacking* a ansamblurilor supramoleculare diferite – figura 18. Deplasare batocromă a benzilor de emisie pentru compuși în stare solidă, comparativ cu cele obținute pentru 2-PyBTD, **43** și **46** în soluție de CH₂Cl₂ a fost atribuită interacțiilor non-covalente care modelează împachetarea structurilor în cristal.

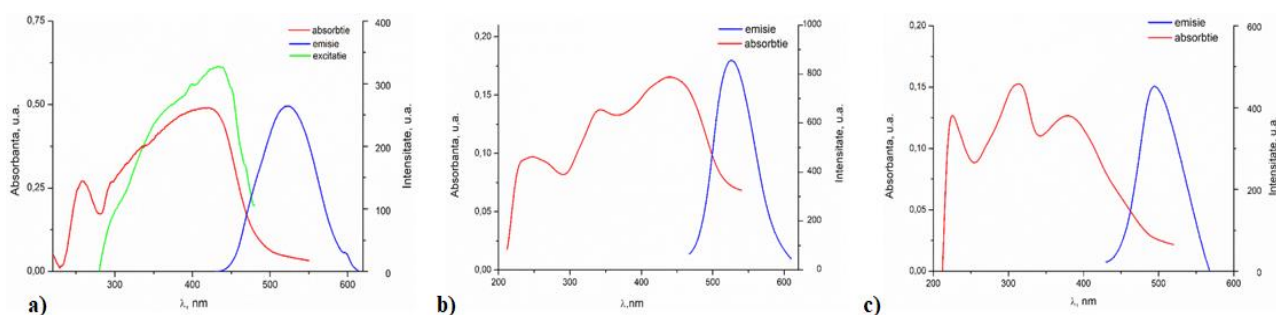


Figura 18. Spectrele de absorbție în domeniul UV-Vis (roșu), emisie (albastru) și excitație (verde) în stare solidă pentru a) ligandul 2-PyBTD; b) compusul **43** și c) compusul **46**.

Tabel 1. Proprietățile fotoluminescente și caracteristicile structurale pentru 2-PyBTD și compușii **43** și **46**

	2-PyBTD	43	46
absorbție solid (nm)	258, 420	247, 343, 440	226, 313, 379
emisie solid (nm)	$\lambda_{\text{ex}} = 400$, $\lambda_{\text{em}} = 523$	$\lambda_{\text{ex}} = 440$, $\lambda_{\text{em}} = 526$	$\lambda_{\text{ex}} = 380$, $\lambda_{\text{em}} = 495$
absorbție sol. CH ₂ Cl ₂ (nm)	236, 290, 382	265, 314, 381	272, 321, 387
emisie sol. CH ₂ Cl ₂ (nm)	$\lambda_{\text{ex}} = 380$, $\lambda_{\text{em}} = 466$	$\lambda_{\text{ex}} = 390$, $\lambda_{\text{em}} = 467$	$\lambda_{\text{ex}} = 390$, $\lambda_{\text{em}} = 470$
conformație	<i>trans-trans</i> ⁸	<i>cis-trans</i>	<i>cis-cis</i>
unghi diedru Py-BTD (°)	26,4; 39,1 ⁸	14,1; 15,3	±26,9
unghi diedru Py-Py (°)	17,2 ⁸	7,3	52,9

Natura tranzițiilor electronice a fost investigată prin calculele de DFT și TD-DFT. În cazul celor doi compuși **43** și **46** orbitalii HOMO sunt localizați preponderent pe inelele fenil și piridil, iar orbitalii LUMO delocalizați pe nucleul BTB – figura 19.

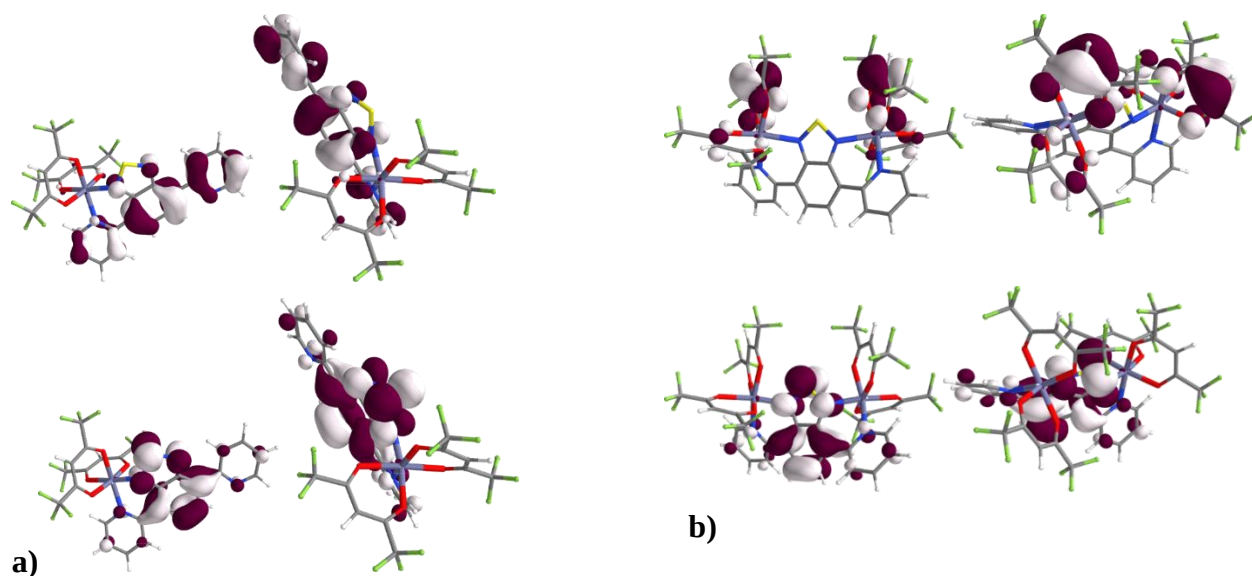


Figura 19. Orbitalii HOMO (sus) și LUMO (jos) pentru compusul a) **43**; b) **46**.

Valorile calculate pentru spectrele UV-Vis (**43** și **46**) și de emisie (**43**) simulate sunt în concordanță cu cele observate în spectrele înregistrate în soluție, evidențiind importanța interacțiilor supramoleculare care dictează asamblarea la nivel tridimensional în stare solidă a structurilor mono-, respectiv dinucleare (figura 20).

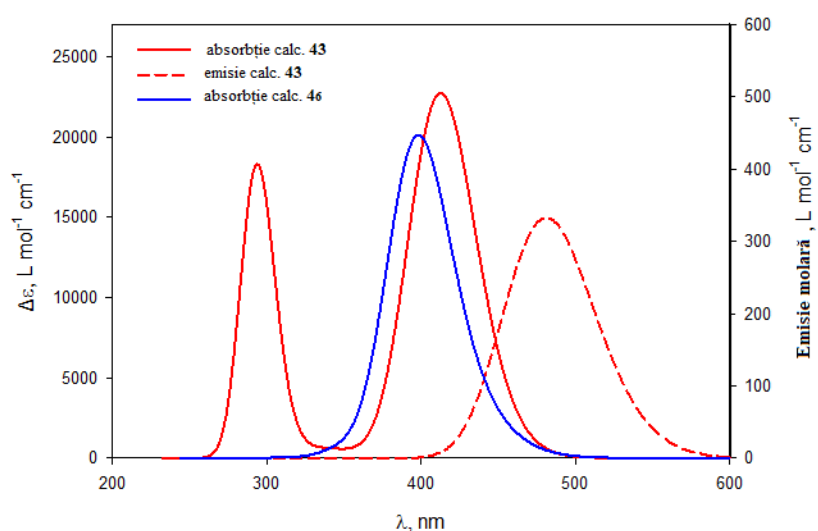


Figura 20. Spectrele calculate de absorbție în UV-Vis (linii continue) și emisie (linii întrerupte) pentru compușii **43** (roșu) și **46** (albastru), cu o distribuție gaussiană (FWHM = 3000 cm⁻¹, TD-DFT/PBE1PBE/TZVP).

În cazul compușilor de zinc(II) construiți cu *spacer*-ul 4-PyBTD, **52-54**, orbitalii moleculari diferiți implicați în tranzițiile electronice (anionii hfac^- prezintă un efect electronic atrăgător, în timp ce anionii clorură un efect π -donor) și prezența interacțiilor supramoleculare pentru compușii **53** și **54** pot justifica deplasarea batocromă a benzilor de emisie în urma coordinării moleculelor de ligand organic la nodurile $\{\text{Zn}(\text{hfac})_2\}$ în compusul **52**, în timp ce complexii **53** și **54** prezintă o luminescență albastră, similară cu cea a ligandului 4-PyBTD (figura 21).

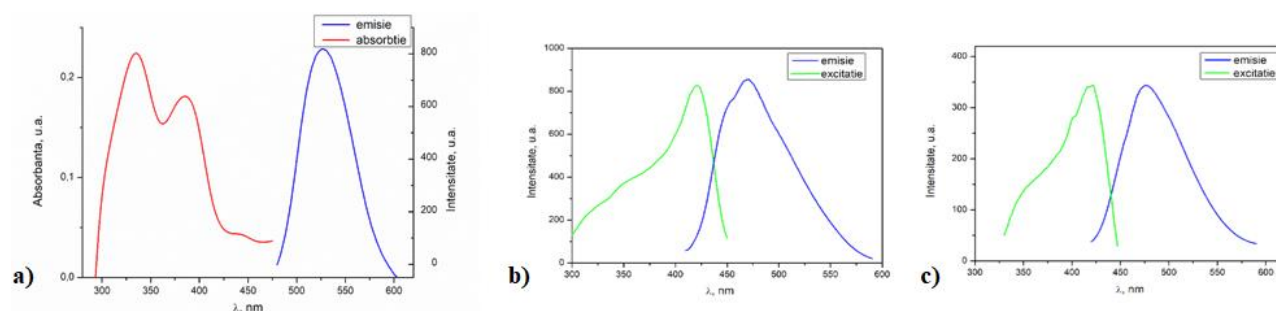


Figura 21. Spectrele de absorbție în domeniul UV-Vis (roșu), emisie (albastru) și excitație (verde) în stare solidă pentru compușii a) **52**; b) **53** și c) **54**.

Tabel 2. Proprietățile fotoluminescente pentru ligandul 4-PyBTD și compușii **52-54**

	absorbție (nm)	emisie (nm)
4-PyBTD	260, 397	$\lambda_{\text{ex}} = 370$, $\lambda_{\text{em}} = 472$
52	335, 385	$\lambda_{\text{ex}} = 460$, $\lambda_{\text{em}} = 527$
53	254, 411	$\lambda_{\text{ex}} = 400$, $\lambda_{\text{em}} = 471$
54	270, 348	$\lambda_{\text{ex}} = 410$, $\lambda_{\text{em}} = 476$

În cadrul acestei teze de doctorat au fost sintetizați și caracterizați prin difracție de raze X pe monocristal și spectroscopic 54 de compuși noi. Au fost realizate studii de luminescență pentru 7 compuși, iar un compus este caracterizat din punct de vedere magnetic. Rezultatele obținute demonstrează eficacitatea moleculelor organometalice ca tectoni în chimia supramoleculară și ingineria cristalină, diversitatea topologică generată de utilizarea *spacer*-ilor cu geometrie tetragonală și tetraedrică și chimia variată construită cu liganzi multifuncționali derivați de benzotiadiazol.

Bibliografie selectivă:

CAPITOLUL I

8. a) O. M. Yaghi, Hailian Li, *J Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10401; b) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, *378*, 703.
9. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85*, 1715.
10. N. Connelly, T. Damhus, R. M. Harshorn, IUPAC. *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005* (the “Red Book”), RSC Publishing, Cambridge, UK, **2005**.
11. O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley-VCH, Weinheim, **2019**, p. 431-452.
12. O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 2480.
13. a) A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*; John Wiley & Sons: New York, **1977**; b) A. F. Wells, *Further Studies of Three-Dimensional Nets*; Monograph 9; Am. Cryst. Assoc.: Littleton, CO, **1979**.
23. L. Öhrström, K. Larsson, *Molecule-Based Materials: The Structural Network Approach*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2005**, p. 42.
24. S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2009**.
34. O. Delgado-Friedrichs, M. D. Foster, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, M. M. J. Treacy, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 2533.
35. V.A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, *6*, 377.
36. O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Solid State Sci.*, **2003**, *5*, 73.
62. R. Robson, *Dalton Trans.*, **2008**, 5113.
63. B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.*, **1996**, 1313.
64. B. F. Abrahams, S. R. Batten, M. J. Grannas, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1475
65. B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1690.
66. a) H. W. Roesky, M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *236*, 91; b) M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*, 4; c) K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.*, **2006**, 4169.

CAPITOLUL II

2. a) M. Andruh, *Pure Appl. Chem.*, **2005**, *77*, 1685; b) M. Andruh, *Chimia*, **2013**, *67*, 383; c) M. Andruh, *Chem. Commun.*, **2007**, 2565; d) J. K. Clegg, F. Li, L. F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 2536; e) S. Biswas, C. J. Gomez-Garí, J. M. Clemente-Juan, S. Benmansour, A. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 2441.
19. a) D. Braga, L. Maini, M. Polito, M. Rossini, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4227; b) D. Braga, L. Maini, M. Polito, F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2002**, 2302; c) D. Braga, L. Maini, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, M. R. Chierotti, R. Gobetto, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3261.
35. I. Haiduc, F.T. Edelman, *Supramolecular Organometallic Chemistry*, Wiley, Weinheim, **2007**.

36. a) C. G. dos Santos, G. M. de Lima, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *410*, 213236; b) M. M. Amini, E. Najafi, H. Saeidian, E. Mohammadi, S.M. Shahabi, S.W. Ng, *Appl. Organomet. Chem.*, **2017**, *31*, e3884; c) A. E. Ghionoiu, D.-L. Popescu, C. Maxim, A. M. Madalan, I. Haiduc, M. Andruh, *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, *58*, 71; d) C. Ma, Y. Han, R. Zhang, D. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3024.
43. a) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1375; b) G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3745; c) K. Biradha, C.-Y. Su, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 875
47. a) M. Tsunoda, F. P. Gabbì, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8335; b) K. I. Tugashov, D. A. Gribanyov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, A. S. Peregudov, Z. S. Klemenkova, I. G. Barakovskaya, I. A. Tikhonova, V. B. Shur, *Organometallics*, **2019**, *38*, 2910; c) M. R. Haneline, F. P. Gabbì, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6248.
64. a). V. Tudor, G. Marin, V. Kravtsov, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, M. Brezeanu, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *353*, 35; b) G. Marin, V. Tudor, V. Ch. Kravtsov, M. Schmidtman, Y. A. Simonov, A. Müller, M. Andruh, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*, 279; c) G. Marin, V. Kravtsov, Y. A. Simonov, V. Tudor, J. Lipkowski, M. Andruh, *J. Molec. Struct.*, **2006**, *796*, 123; d) G. Marin, M. Andruh, A. M. Madalan, A. J. Blake, C. Wilson, N. R. Champness, M. Schröder, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 964.
85. C. B. Aakeröy, M. E. Fasulo, John Desper, *Mol. Pharmaceutics*, **2007**, *4*, 317.
86. a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 120; b) M. C. Etter, G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.*, **1989**, *1*, 10; c) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4601.
87. a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2311; b) G. R. Desiraju, *Chem Commun.*, **1997**, 1475; c) J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, *2*, 93.
88. a) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3240; b) C. B. Aakeröy, J. Desper, M. M. Smith, *Chem. Commun.*, **2007**, 3936.
89. M C Etter, J C MacDonald, J Bernstein, *Acta Cryst. Sect B*, **1990**, *46*, 256.

CAPITOL III

34. T. Muller, S. Bräse, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 6886.
37. R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 757; b) J. Titiš, R. Boča, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11838.
47. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1257.
48. a) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, *423*, 705; b) O. M. Yaghi, *Mol. Front. J.*, **2019**, *3*, 66.

CAPITOL IV

1. a) T. Hirao, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *226*, 81; b) L. Pu, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1687; c) S. S. Sun, A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8956; d) C. D. Dimitrakopoulou, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 99; e) Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 53; f) B. Xu, X. Xiao, X. Yang, L. Zang, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2386; g) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436.
2. a) B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, E. N. da Silva Júnior, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 228; b) B. A. D. Neto, P. H. P. R. Carvalho, J. R. Correa, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 1560; c) A. A. R. Mota, J. R. Correa, P.

- H. P. R. Carvalho, N. M. P. de Sousa, H. C. B. de Oliveira, C. C. Gatto, D. A. da Silva Filho, A. Lima de Oliveira, B. A. D. Neto, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 2958; d) B. A. D. Neto, A. S. A. Lopes, G. Ebeling, R. S. Gonçalves, V. E. U. Costa, F. H. Quina, J. Dupont, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 10975.
8. Md. Akhtaruzzaman, M. Tomura, J. Nishida, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 2953.

I. Lista articolelor științifice publicate în domeniul tezei de doctorat

1. *Bis-(4-pyridyl)mercury – a new linear tecton in crystal engineering: coordination polymers and co-crystallization processes*, **T. Mocanu**, C. I. Raț, C. Maxim, S. Shova, V. Tudor, C. Silvestru, M. Andruh, *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 5474.
2. *Coordination polymers constructed from tetrahedral-shaped adamantane tectons*, **T. Mocanu**, L. Pop, N. D. Hădăde, S. Shova, I. Grosu, M. Andruh, *CrystEngComm*, **2017**, *19*, 27.
3. *Alkoxido-bridged binuclear copper(II) complexes derived from aminoalcohols – useful building blocks in designing coordination polymers with a rich structural variety*, **T. Mocanu**, V. Tudor, M. Andruh, *CrystEngComm*, **2017**, *19*, 3538.
4. *Triphenylbismuth(V) di[(iso)nicotines] – transmetallation agents or divergent organometallogoligands? First organobismuth(V)-based silver(I) coordination polymers*, A. Ben Kiran, **T. Mocanu**, A. Pollnitz, S. Shova, C. Silvestru, M. Andruh, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 2531.
5. *Coordination polymers and supramolecular solid-state architectures constructed from an organometallic tecton, bis(4-pyridyl)mercury*, **T. Mocanu**, L. Kiss, A. Sava, S. Shova, C. Silvestru, M. Andruh, *Polyhedron*, **2019**, *166*, 7.
6. *Structural Diversity Ranging from Oligonuclear Complexes to 1-D and 2-D Coordination Polymers Generated by Tetrasubstituted Adamantane and Spirobifluorene Derivatives*, **T. Mocanu**, L. Pop, N. D. Hădăde, S. Shova, L. Sorace, I. Grosu, M. Andruh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 5025.
7. *Dimensionality Control in Crystalline Zinc(II) and Silver(I) Complexes with Ditopic Benzothiadiazole-Dipyridine Ligands*, **T. Mocanu**, N. Plyuta, T. Cauchy, M. Andruh, N. Avarvari, *Chemistry*, **2021**, *3*, 269.

II. Alte articole publicate în timpul tezei de doctorat

1. *New mixed-valence disk-like [Co₇] clusters with aminoalcohol ligands*, A. A. Apostol, G. Vasile, **T. Mocanu**, C. Maxim, V. Tudor, M. Andruh, *Rev. Roum.Chim.*, **2020**, *65*, 711.

2. Luminescent [ZnIIEuIII] and [ZnIITbIII] complexes anchored on graphene, A. A. Apostol, I. Mihalache, **T. Mocanu**, O. Tutunaru, C. Pachiu, R. Gavrilă, C. Maxim, M. Andruh, *Appl Organomet Chem.*, **2021**, 35, e6126.
3. Magnetic molecular rectangles constructed from functionalized nitronyl-nitroxide ligands and lanthanide(III) ions, S. Calancea, L. Carrella, **T. Mocanu**, V. Sadohin, M. Raduca, I. Gutu, J. C. da Rocha M. G. F. Vaz, E. Rentschler, M. Andruh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 567.
4. Synthesis, crystal structure, magnetic, spectroscopic, and theoretical investigations of two new nitronyl-nitroxide complexes, C. A. Spinu, C. Pichon, G. Ionita, **T. Mocanu**, S. Calancea, M. Raduca, J.-P. Sutter, M. Hillebrand, M. Andruh, *J. Coord. Chem.*, **2021**, doi: [10.1080/00958972.2021.1871900](https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1871900).

III. Participări la manifestări științifice:

1. „Polimeri de coordinare de diferite dimensionalități construiți cu spacer-i tetradentați”; **T. Mocanu**, S. Shova, C. Silvestru, I. Grosu, M. Andruh. **Conferința Națională a Școlilor Doctorale din Consorțiul Universitaria, 31 octombrie-03 noiembrie 2018, Iași, România**, prezentare orală.
2. „Coordination polymers of various topologies built from tetradentate spacers”; **T. Mocanu**, S. Shova, C. Silvestru, I. Grosu, M. Andruh. **A XXXV-a Conferință Națională De Chimie, 02-05 octombrie 2018, Călimănești – Căciulata, România**, prezentare orală.
3. „Organometallic and tetrahedral spacers – new tectons in crystal engineering and metallosupramolecular chemistry”, **T. Mocanu**, M. Andruh. **Workshop: Crystal-engineering of multifunctional molecule based-materials, 3-6 mai 2016, Sinaia, Romania**, prezentare orală.
4. „Polimeri de coordinare construiți cu noduri oligonucleare”, **T. Mocanu**, C. Maxim, C. Silvestru, 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.
5. „Bis(4-pyridyl)mercury – a new linear tecton in crystal engineering: coordination polymers and co-crystallization processes”, **T. Mocanu**, C. I. Raț, C. Maxim, S. Shova, V. Tudor, C. Silvestru, M. Andruh. **10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 28 iunie-2 iulie 2015, Strasbourg, Franța**, poster.

6. „*Divergent organometallic spacers as tectons in coordination polymers and supramolecular architectures*”, **T. Mocanu**, S. Shova, C. Silvestru, M. Andruh. **Sesiunea de comunicări științifice studențești, ediția a XII-a, 25-26 mai, 2018, Facultatea de Chimie, București**, prezentare orală.
7. „*Coordination polymers of various topologies constructed from tetradentate spacers*”, **T. Mocanu**, S. Shova, C. Silvestru, I. Grosu, M. Andruh. **Sesiunea de comunicări științifice studențești, ediția a XI-a, 26 mai, 2017, Facultatea de Chimie, București**, prezentare orală.
8. „*Organometallic and tetrahedral spacers – new tectons in crystal engineering and metallosupramolecular chemistry*”, **T. Mocanu**, C. Maxim, C. Silvestru, I. Grosu, M. Andruh. **Sesiunea de comunicări științifice studențești, ediția a X-a, 20 mai, 2016, Facultatea de Chimie, București**, prezentare orală.