

**UNIVERSITATEA "BABES-BOLYAI" CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE CHIMICA**

Combinatii complexe cu acizi organici polifunctionali

Rezumatul tezei de doctorat

Doctoranda:

Elena Ilyes

Coordonator stiintific:

Acad.Prof.Dr. Ionel Haiduc

Cluj-Napoca

-2012

COMISIE

Presedinte

Prof.Dr.Luminita Silaghi-Dumitrescu

Referenti

CSI Dr. Otilia COSTISOR - Institutul de Chimie Timisoara al Academiei Române, Timisoara.

Prof. Dr. Maria Curtui- - Facultatea de Chimie si Inginerie Chimică, Universitatea Babes-Bolyai, Cluj-Napoca

Acad. Prof. Dr. Marius Andruh- Facultatea de Chimie, Universitatea Bucuresti.

Data sustinerii publice: 30 Martie 2012

Cuprins:

INTRODUCERE

STUDIUL DE LITERATURĂ

Capitolul I. Combinatii coordinative cu liganzi organici polifunctionali.

I.1. Polimerii coordinativi ca structuri supramoleculare

I.2. Polimeri coordinativi cu rețele metalorganice

1.2.1. Polimeri de coordinare 1D (monodimensionali)

1.2.2. Polimeri de coordinare 2D (bidimensionali)

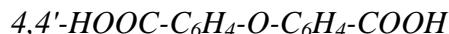
1.2.3. Polimeri de coordinare 3D (tridimensionali)

I.3 Polimeri de coordinație pe baza de anioni policarboxilato

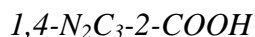
1.3.1. Combinatii coordinative cu acidul mandelic $C_6H_5CH(OH)COOH$

1.3.2. Combinatii coordinative cu acidul lactic $CH_3-CH(OH)COOH$

1.3.3. Combinatii coordinative cu acidul 4,4'-oxobisbenzoic



1.3.4. Combinatii coordinative cu acidul 2-pirazincarboxilic



REZULTATE ORIGINALE

Capitolul II. Polimeri coordinativi cu acid mandelic și co-liganzi exo-dentati

II.1. Caracterizarea structurală, analiza spectrală și proprietățile absorbante ale polimerului de coordinare $[Cu_2(mand)_2(hmt)]_n \cdot (H_2O)_n$ (1)

II.2. Caracterizarea structurală și analiza spectrală a polimerului de coordinare $[Cu_2(mand)_2(4,4'-bpy)(MeOH)_2]_n$ (2)

II.3. Caracterizarea structurală și analiza spectrală a polimerului de coordinare $[Cu_2(mand)_2(bpa)(MeOH)_2]_n$ (3)

II.4. Caracterizarea structurală și analiza spectrală a complexului $[Cu_3(mand)_5(bpca)_2(ClO_4)_2]_n$ (4)

Capitolul III. Polimeri coordinativi cu acid lactic si co-liganzi exo-dentati

III.1. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a polimerului de coordinare $[\text{Cu}_2(\text{lac})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{MeOH})_2]_n$ (5)

III.2. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a polimerului $[\text{Cu}_2(\text{lac})_2(\text{bpe})(\text{MeOH})_2]_n$ (6)

Capitolul IV. Polimeri coordinativi cu acid 4,4'-oxobisbenzoic si co-liganzi exo-dentati

IV.1. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe $[\text{Cu}_2(\text{oba})(\text{dmpa})_2(\text{ClO}_4)]_n$ (7)

IV.2. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe $[\text{Ni}(\text{oba})(\text{dmpa})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8)

IV.3. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe $[\text{Cd}(\text{oba})]_n$ (9)

Capitolul V. Polimeri coordinativi cu acid 2-pirazincarboxilic si co-liganzi exo-dentati

V.1. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe $[\text{Cu}(2\text{-pzc})(\text{epda})(\text{ClO}_4)]_n$ (10)

V.2. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe $\{[\text{Ni}_2(2\text{-pzc})_3(\text{epda})_2] \cdot 2(\text{ClO}_4)\}$ (11)

V.3. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe $[\text{Ni}(2\text{-pzc})(\text{dmpa})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (12)

CONCLUZII

BIBLIOGRAFIE

ANEXE

A1. Detalii experimentale

A2. Metodele de sinteza ale compusilor

A3. Date cristalografice.

Cuvinte cheie: Rețele metal-organice, polimeri de coordinare, caracterizare structurală, chemosorptie, lanțuri supramoleculare

INTRODUCERE

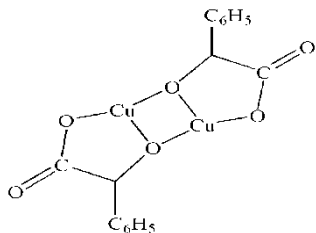
Lucrarea de față este consacrată studiului complexilor coordinativi ai unor metale care conțin liganzi carboxilici anionici și coliganzi neutri cu azot donor. Studiul a fost efectuat cu scopul principal al obținerii de polimeri coordinativi cu rețele metal-organice, descriși în literatura internațională (în limba engleză) cu termenul de “*metal-organic frameworks*” sau prescurtat MOF.

În teza sunt descrise un număr 12 combinații noi, caracterizate prin spectroscopie de absorbție în infraroșu și ultraviolet-vizibil și prin difracție cu raze X pe monocristal. Într-unul din cazuri, complexul de cupru cu acid mandelic și hexametilentetramina, care prezintă canale potrivite în rețeaua cristalină, s-au făcut măsurători de absorbție în rețea a benzenului, toluenului, hidrogenului, dioxidului de carbon, precum și studii de analiză termică pentru a determina stabilitatea structurii la temperaturi peste cea ambiantă.

Prima parte a tezei se referă la prezentarea celor mai semnificative exemple din literatura de specialitate recentă. Au descris exemple din literatura de specialitate despre polimerii de coordinare 1-D, 2-D și 3-D construiți utilizând anioni ai acizilor policarboxilici ca punți și variate molecule organice drept co-liganzi. Acestea din urmă joacă un rol important asupra dimensionalității și topologiei polimerilor de coordinare.

CONTRIBUTII ORIGINALE

În vederea obținerii de rețele de coordinare neutre, și cunoscându-se faptul că grupările alkoxo generează noduri binucleare, a fost utilizat acidul mandelic care se poate comporta ca ligand dianionic (Schema.IV.1) iar ca spacer a fost folosită hexametilentetramina.



Prin reacția dintre percloratul de cupru(II), acid mandelic și hmt, în prezența de trietilamină și amoniac se obține un material cristalin de compoziție $[\text{Cu}_2(\text{mand})_2(\text{hmt})]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$.

(1) Structura cristalină a compusului este formată dintr-o rețea de coordinare tridimensională neutră (Fig.II.1)

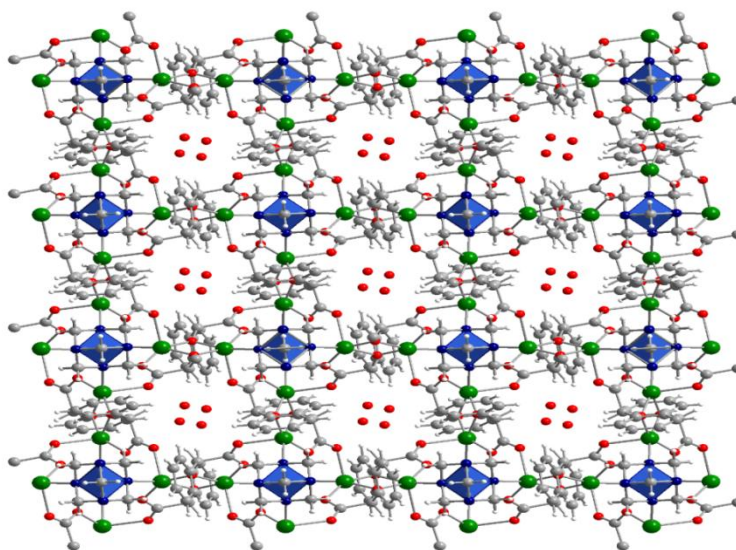


Fig. II.1 Structura cristalină a compusului 1. Vedere dealungul canalelor, urmând axa cristalografică *c*. Sunt reprezentate moleculele de apă de cristalizare gazduite în canale. Moleculele de hmt sunt evidențiate cu albastru.

Molecula de hmt formează o punte cu doi din cei patru atomi de azot, rezultând lanțuri (Fig.II.3a) care se așază în plane perpendiculare. Conexiunile dintre lanțurile perpendiculare de $\{\text{Cu}_2(\text{hmt})\}$ vecine sunt realizate de grupările carboxilice (Fig.II.2, 3b, 3c, 3d). Distanța între ioni de cupru legați în punte de gruparea carboxilică este 5.431 Å, în timp ce distanța dintre ioni

de cupru conectati prin punte hmt este 5.761 Å. Aceste valori demonstreaza absenta oricaror interactiuni intre atomi de cupru(II).

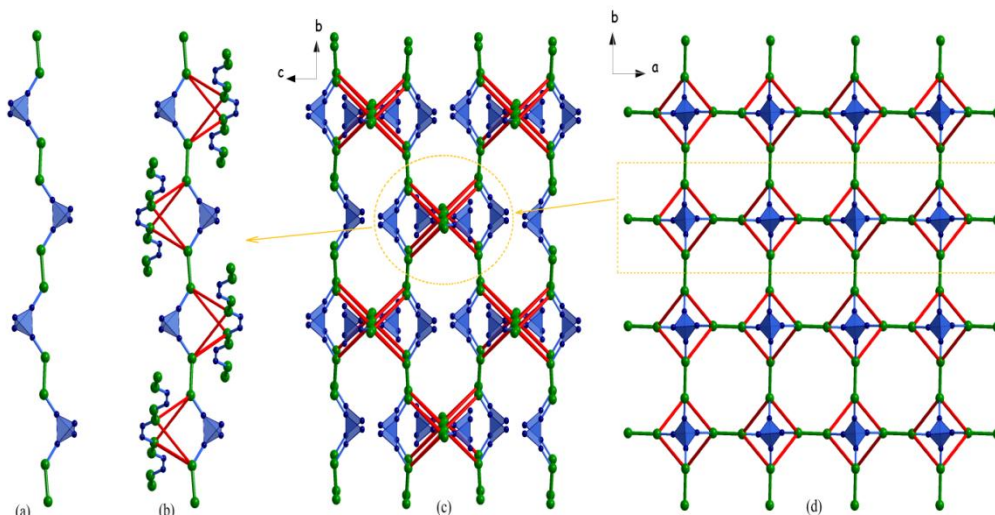


Fig.II.3 (a) Lanturi rezultate prin coordinarea nodurilor binucleare prin punti hmt ; (b) Lanturi $\{Cu_2(hmt)\}$ legate prin punti carboxilice; (c) Vedere simplificata dealungul axei cristalografice a ; (d) Imagine simplificata dealungul axei c . Nodurile binucleare $\{Cu_2(mand)_2\}$ sunt reprezentate ca linii verzi, moleculele de hmt sunt reprezentate ca tetraedre albastre; puntile carboxilice sunt reprezentate ca linii rosii.

Cea mai importanta caracteristica a structurii cristaline este prezenta canalelor observate dealungul axei cristalografice c (Fig.IV.1). Moleculele de apa de cristalizare sunt gazduite in aceste canale, fiecare dintre ele fiind legate prin hidrogen la un atom de oxigen de la gruparea carboxilica ($(O4W \cdots O2^* = 2.786 \text{ \AA}, * = -0.5+x, y, 0.5-z)$). Diametrul unui canal este de 7.939 Å.

Caracterizarea texturala a rețelei metal-organice a fost realizata prin masurarea izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului la -196^0C , folosind programe atat pentru micropori cat si pentru mezo- si macropori. Aria suprafetei a fost determinata folosind metoda lui Langmuir,¹¹⁷ in concordanta cu marimea porilor si cu compozitia peretilor porilor, ambele foarte apropiate de cele observate la zeoliti microporosi. In Fig.II.6, in zona p/p_0 , de la 0 la 0.8, se observa o izoterma Langmuir specifica. Aria suprafetei determinata cu acesta metoda este de 610 m^2g^{-1} . Marimea porilor a fost calculata folosind formula lui Horwath-Kawazoe.¹¹⁸ Aceasta indica

o distributie a marimii porilor cu un maxim la 7.94 Å, foarte apropiat de cel determinat din analiza cristalografica. Volumul porilor determinat din aceleasi calcule corespunde la 0.22cm³g⁻¹.

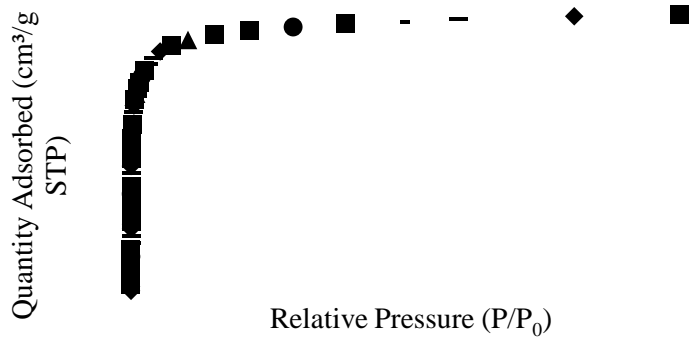


Fig.II.6 Izoterma de adsorbție a azotului la -196⁰C pe [Cu₂(mand)₂(hmt)].

Cresterea raportului p/p_0 de la 0.8 la 1.0 a fost investigata masurand atat izoterma de adsorbție cat si cea de desorbție (Fig.II.7). Acesta indica o crestere a adsorbției de azot pentru p/p_0 mai mare decat 0.85. Un asemenea comportament poate fii asociat cu prezenta cavitatilor intercrystaline rezultate in urma aglomerarii unitatilor rețelei metal-organice 3D. Tinand cont de prezenta cavitatilor intercrystaline, volumul porilor a crescut la 0.47 cm³g⁻¹

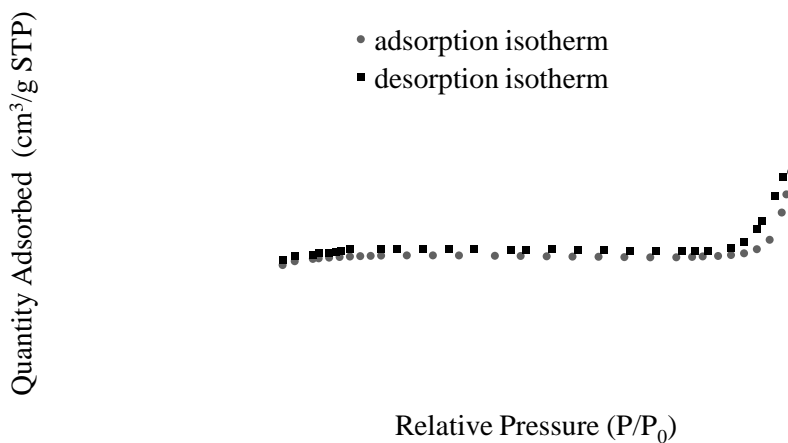


Fig.II.7 Izoterma de adsorbție a azotului la -196⁰C in zona (0-1)p/p₀

Stabilitatea termica a cristalelor a fost verificata prin difractie de raze X pe pulbere la temperaturi variate (Fig.II.8). Difractogramele inregistrate arata ca structura compusului **1** este stabila pana la 280°C. Pana la aceasta temperatura are loc o crestere a cristalinitatii asociate cu pierderea moleculelor de apa si a solventului. Dupa 280°C, a fost observata o distrugere rapida iar reseaua metal-organica se descompune in faza monoclinica de CuO, dupa cum se poate deduce din planele de reflexie la $2\Theta = 36.6^\circ$, 38.56° si 42.4° .

Experimentele TGA-DTA confirma analiza de difractie de raze X pe pulbere. Analiza termogravimetrica a compusului **1** arata doua pierderi de masa. Prima pana in jur de 140°C, asociata unui efect endotermic, si a doua in zona 280-360°C, asociata cu un efect exoterm. In timp ce prima pierdere poate fi datorat eliminarii apei, a doua ar trebui sa corespunda descompunerii compusului.

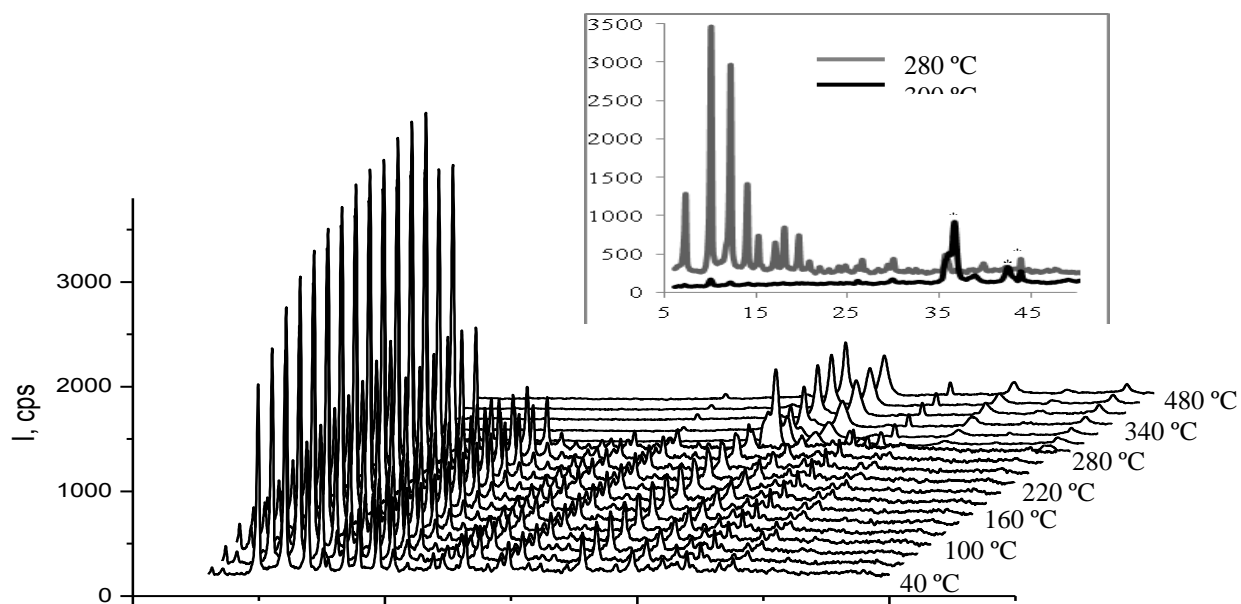


Fig.II.8 Difractogramele de raze X pe pulbere a compusului **1** in zona 40-480°C

Pentru testarea abilitatii compusului de a incorpora si alte molecule in afara de cele de apa, au fost realizate o serie de experimente de chemisorbtie. Tabelul IV.2 prezinta adsorbtiia si indexul de polaritate al moleculelor studiate.

Tabelul II.2 Chemosorbția pentru benzen, toluen, *p*-xilen, dioxid de carbon și

hidrogen

Moleculele chemosorbite	Adsorbție (cm ³ /g)	Polaritatea solventului	Bazitatea solventului	Aciditatea solventului
Benzen	12.3	0.667	0.124	0.000
Toluen	37.7	0.655	0.128	0.000
<i>p</i> -xilen	74.9	0.617	0.160	0.000
CO ₂	0.23	Nepolar		
H ₂	1.6	Nepolar		
H ₂ O	-	0.962	0.025	1.062

Fig.II.9 prezintă evoluția pulsurilor chemosorbției pentru hidrogen, toluen și *p*-xilen. Primul puls corespunde în ambele cazuri pentru standard. Umplerea completă a cavităților este realizată după aproape 15-20 min pentru hidrogen și dioxid de carbon și 50-60 min pentru moleculele aromatice.

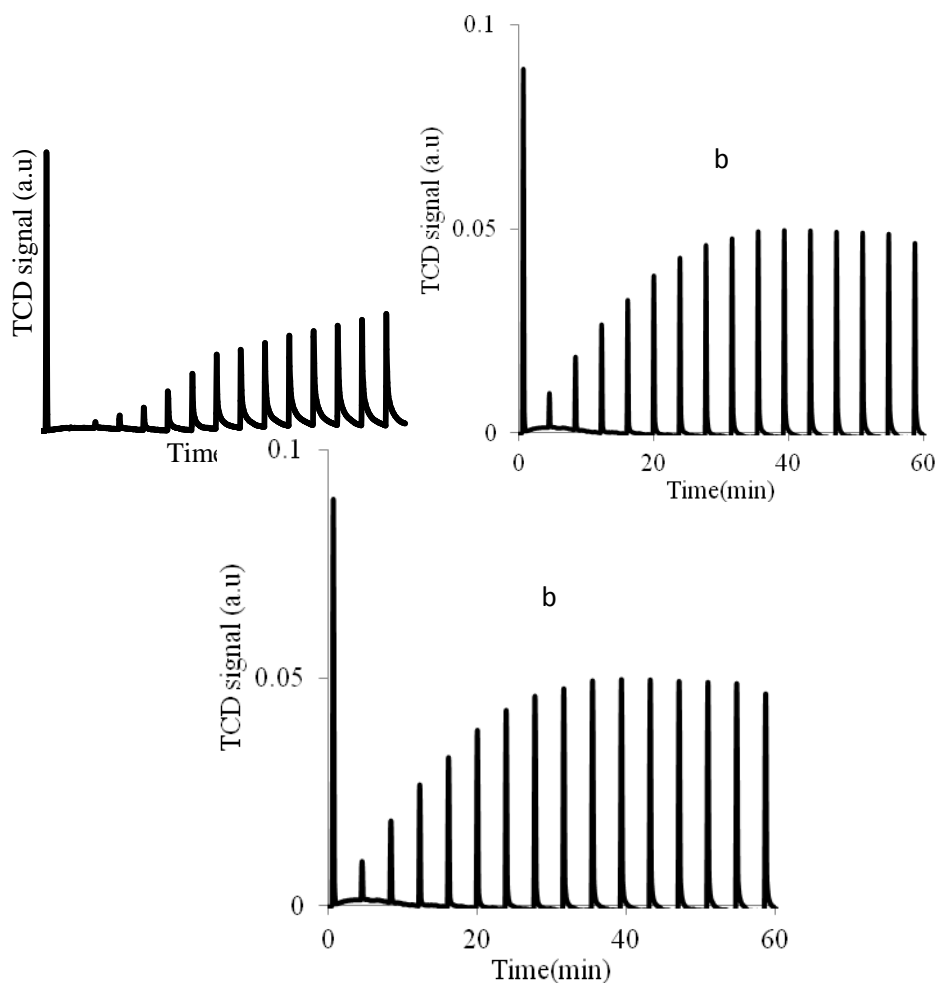


Fig.II.9 Profilurile chemosorbției pentru toluen (a), p-xilen (b) și hidrogen (c)

Valorile prezentate în tabelul II.2 indică un comportament diferit pentru aceste molecule. Dacă pentru dioxidul de carbon și hidrogen chemosorbția are loc prin inserția moleculei în interiorul canalelor rețelei metal-organice, în cazul moleculelor aromatice se petrece în interiorul și exteriorul canalelor intercristaline.

Analiza termică a probelor supuse chemosorbției moleculelor aromatice (Fig.II.10) arată că aceste molecule au fost îndepărtate înainte de 200°C fără să afecteze rețeaua metal-organică. După îndepărtarea moleculelor la 200°C, compusul **1** a fost capabil să recaptureze același volum de molecule aromatice ca și în cazul lor cele trei cicluri succesive.

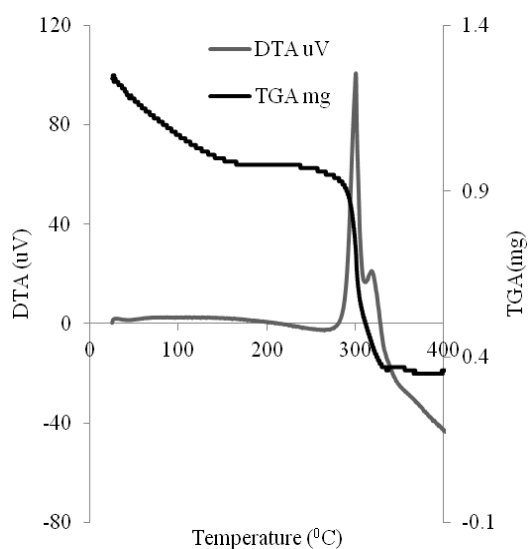


Fig.II.10 Curbele TGA-DTA pentru compusul **1** după chemosorbția toluenului

Au fost sintetizați o serie de compusi cu acid mandelic cu noduri neutre binucleare $\text{Cu}_2(\text{mand})_2$, unde dianionul mand^{2-} rezulta prin deprotonarea grupărilor carboxilic și hidroxi de la acidul mandelic. Aceste noduri au fost apoi conectate prin diferiți liganzi *exo*-dentati (4,4'-bispiridil, 1,2-bis(4-piridil)etan, 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina).

În capitolul trei sunt prezentați doi compusi cu acid lactic, cupru(II) și diverși coliganzi donori de N, care sunt construiți tot pe baza principiului "node and spacer". Compusul

$[\text{Cu}_2(\text{lac})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{MeOH})_2]_n$ (**5**) au fost obtinute in urma evaporarii lente a unei solutii metanolice continand $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, acid lactic si 4,4'-bpy, in raport molar de 1:1:2.

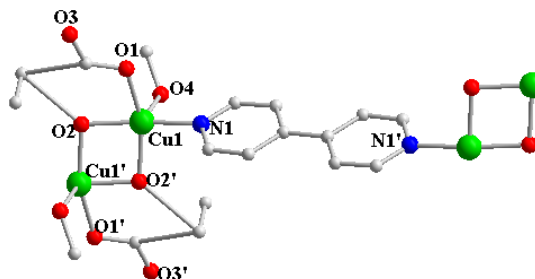


Fig.III.1 Reprezentarea nodurilor binucleare cu punti alkoxo impreuna cu schema de numerotare a atomilor

Lanturile se ordoneaza paralel in straturi (Fig.III.3), fara ca acest aranjament sa fie dirijat prin forte non-covalente (legaturi de hidrogen sau interactiunii π - π stacking).

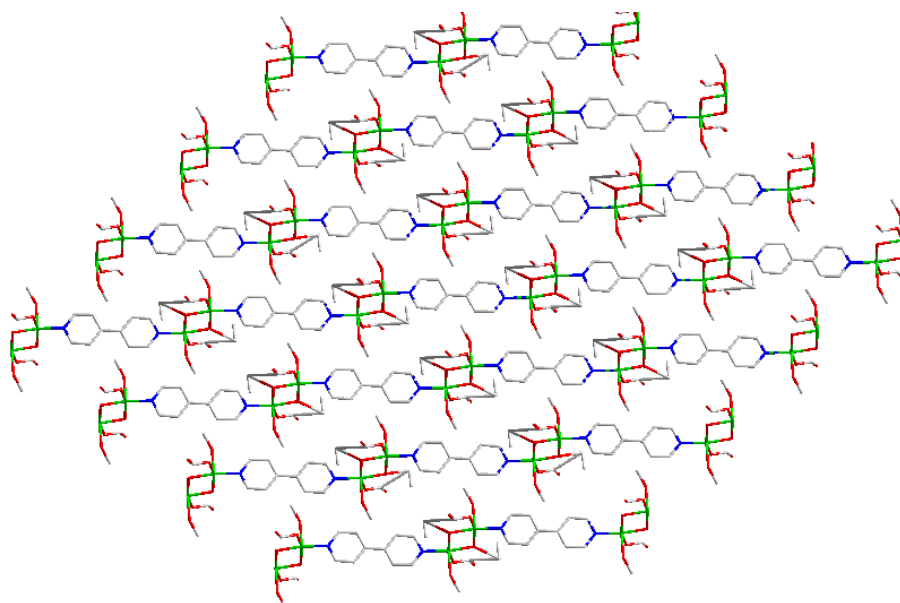


Fig.III.3 Fragment din diagrama de impachetare a compusului **5**, vedere dealungul axei cristalografice *a*.

Capitolul patru cuprinde compusii obtinuti folosind acidul 4,4'-oxobisbenzoic, saruri de nichel, cadmiu si cupru si coliganzi aminici donori de N.

Compusul 7 este format din unitati monomere care nu sunt unite prin nici un fel de interactiunii non-covalente.

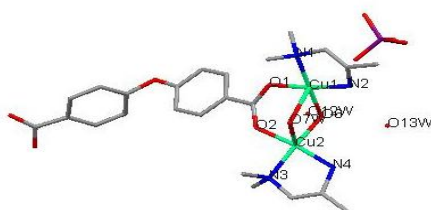


Fig.IV.1 Unitatea structurala a complexului impreuna cu schema de numerotare a atomilor.

Ultimul capitol al tezei reuneste compusii obtinuti cu acid 2-pirazincarboxilic, folosind ca ioni metalici cupru(II) si nichel(II).

Pornind de la un amestec de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaClO_4 , N -(2-aminoetil)-1,3-propandiamina si acid 2-pirazincarboxilic (raport molar 1:1:1:1), dizolvat doar in etanol, prin evaporarea lenta a solventului se separa cristale de culoare albastru-inchis din compusul $[\text{Cu}(2\text{-pzc})(\text{epda})(\text{ClO}_4)]_n$ (**10**). Este format din unitati monomere, care sunt legate prin legaturi de hidrogen.

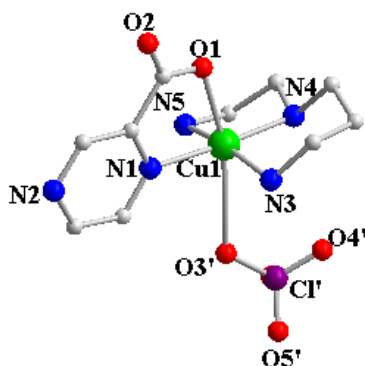


Fig.V.1 Reprezentarea unitatii monomere impreuna cu schema de numerotare a atomilor

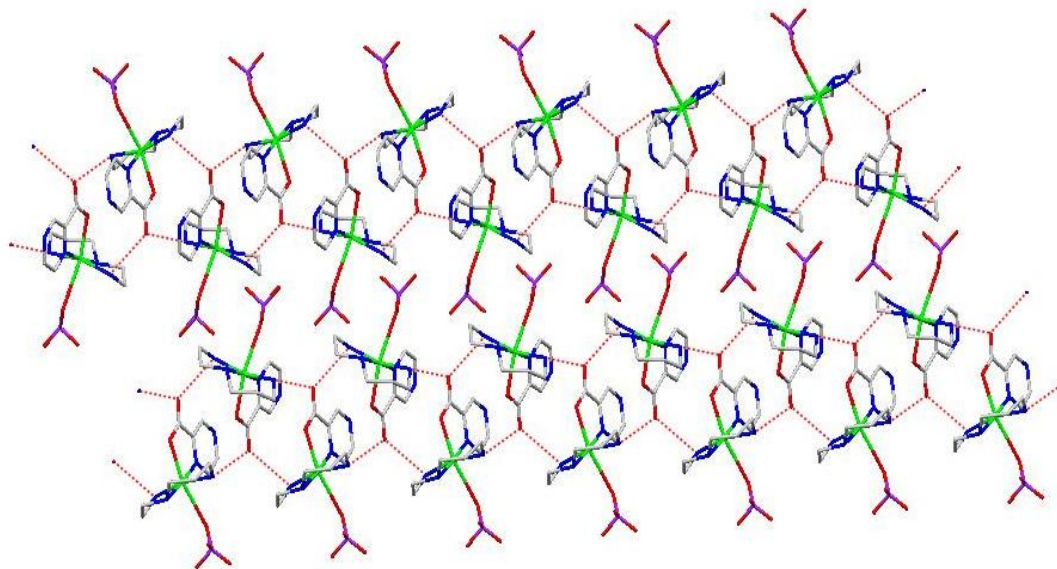


Fig.V.2 Lanturi paralele monodimensionale

Atomul de oxigen necoordinat aparținând grupării carboxilice de la o unitate monomera se leaga prin legături de hidrogen de câte un atom de azot marginal de la doi coliganzi aminici vecini, formând lanturi monodimensionale paralele (Fig.V.2)

CONCLUZII

1. Au fost sintetizati și caracterizati structural și spectral o serie de compusi coordinativi pe baza de ioni de cupru(II), nichel(II) și cadmiu(II) cu acizi policarboxilici (acidul mandelic, lactic, 4,4'-oxobisbenzoic și 2-pirazincarboxilic) și coliganzi divergenți cu azot, cu rol de agenți de conectare (spacer) capabili să favorizeze formarea de structuri supramoleculare prin legături donor-acceptor.

2. Cu acidul mandelic și hexametilentetramina s-a obținut polimerul de coordonare $[\text{Cu}_2(\text{mand})_2(\text{hmt})]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (**1**) cu structura cristalină formată dintr-o rețea tridimensională neutră cu canale ocupate de molecule de apă. Structura compusului este stabilă până la 280°C .

3. S-a studiat chemosorbția unor molecule de benzen, toluen, CO_2 , H_2 în canalele din rețeaua tridimensională a cristalului.

4. Analiza structurală a compusilor $[\text{Cu}_2(\text{mand})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{MeOH})_2]_n$ (**2**) și $[\text{Cu}_2(\text{mand})_2(\text{bpa})(\text{MeOH})_2]_n$ (**3**) a arătat că compuşii se formează pe baza principiului “node and spacer”. Nodurile binucleare neutre cu punți alkoxo, reprezentate de unitățile

$\{\text{Cu}_2(\text{mand})_2\}$ sunt legate prin liganzi donori de N, formand lanturi monodimensionale unite prin interactiuni π - π stacking.

5. Un caz aparte il constituie polimerul de coordinare $[\text{Cu}_3(\text{mand})_5(\text{bpca})_2(\text{ClO}_4)_2]_n$ (**4**) in care ligandul 2,4,6-tri(piridin-2-il)-1,3,5 triazina hidrolizeaza si se descompune in anionii bis (2-piridilcarbonil) amida, care coordoneaza la ionii de cupru(II). Complexul prezinta o structura bidimensionala.

6. Au fost sintetizate si caracterizate structural combinatiile complexe generate prin legarea nodurilor binucleare $\{\text{Cu}_2(\text{lac})_2\}$ cu liganzi de tip bpy. Cele doua combinatii complexe: $[\text{Cu}_2(\text{lac})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{MeOH})_2]_n$ (**5**) si $[\text{Cu}_2(\text{lac})_2(\text{bpe})(\text{MeOH})_2]_n$ (**6**) prezinta structuri monodimensionale formate din lanturi supramoleculare paralele formate prin interactiuni π - π stacking dintre lanturi.

7. Au fost sintetizati si caracterizati structural compusi coordinativi ai acidului 4,4'-oxobisbenzoic cu nichel, cupru si cadmiu. Interesant este compusul $[\text{Ni}(\text{oba})(\text{dmpa})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**8**) care contine in canalele sale molecule de H_2O , formand lanturile supramoleculare monodimensionale in forma de zig-zag.

8. Au fost studiatii complecsi cu acidul 2-pirazin carboxilic de cupru si nichel cu 1-dimetilamino-2-propilamina si N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina. Acesti complecsi formeaza asocieri supramoleculare prin legaturi de hidrogen.

9. In total au fost sintetizati 12 compusi, toti fiind caracterizati prin difractie de raze X pe monocristal. Fiecare dintre acesti compusi au fost analizati spectral, in domeniile infrarosu si ultraviolet-vizibil.

BIBLIOGRAFIE:

1. A.M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 131.
2. J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 73, 3.
3. B.H. Ye, M.L. Tong, X.M. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 545.
4. E.D. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 6, 187.
5. A. Bencini, V. Lippolis, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2096.
6. R.L. LaDuca, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1759.
7. J.J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1781.
8. A.Y. Robin, K.M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127.
9. O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chee, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 708.
10. M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, **2001**, 34, 318.
11. N.L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M.O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Cryst. Eng. Comm* **2002**, 4, 401.
12. N.W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, **2005**, 38, 176.
13. D.J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 5136.
14. V.V. Friese, D.G. Kurth, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 199.
15. D. Britt, D. Tranchemontagne, O.M. Yaghi, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2008**, 105, 11623.
16. A. R. Millward, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17998.
17. J.J. Gassensmith, H. Furukawa, R.A. Smaldone, R.S. Forgan, Y.Y. Botros, O.M. Yaghi, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15312.
18. J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 4670.
19. J.-M. Lehn, J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle: “Comprehensive Supramolecular Chemistry”, Eds., Pergamon, Oxford, 1996.
20. P.D. Beer, P.A. Gale, D.K. Smith: “Supramolecular Chemistry”, Oxford Chemistry Primers, 1993.

21. J.-M. Lehn: "Supramolecular Chemistry — Concepts and Perspectives", VCH, Weinheim, 1995.
22. J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, 2455.
23. M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2001**, 1, 1.
24. J. Maddox, *Nature*, **1988**, 335, 201.
25. C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781.
26. J.C. Bailar, *Preparative Inorganic Reactions*, ed. W. L. Jolly, Interscience, New York, **1964**, 1, 1.
27. M. Andruh and C. Ruiz-Perez in volumul *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Vol.9, Supramolecular and Self-Assembled Metal-Containing Materials - Crystal Engineering of Coordination Polymers*", A.S. Abd-El-Aziz, C.E. Carraher Jr., C.U. Pittman Jr., and M. Zeldin, eds, Wiley-Interscience, Wiley, New York, **2009**, p. 451.
28. A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**.
29. B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629.
30. Y. Rodigues-Martin, M. Hernandez-Molina, F.S. Delgado, J. Pasan, C. Ruiz- Perez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, 4, 522.
31. J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5666.
32. N.R. Champness, *Dalton Trans.*, **2006**, 877.
33. A.S. Abd-El-Aziz, C.E. Carraher Jr., C.U. Pittman Jr., and M. Zeldin, eds., *Metal Coordination Polymers, Macromolecules Containing Metal and Metal-like Elements, vol. 5*, Wiley-Interscience, Wiley, New York, **2005**.
34. A.F. Wells, *Acta. Cryst.*, 1954, 7, 535.
35. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3606.
36. B.J. Holliday, C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2022.
37. S. Kitakawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.
38. S. Kitagawa, and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 1739.
39. K.M. Fromm, J.L. Sague', L. Mirolo, *Macromol. Symp.*, **2010**, 291, 75.
40. S. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276.
41. S. R. Batten, and R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 1461.
42. T. Miyoshi, T. Iwamoto and Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, 6, 59

43. S. R. Batten, B. F. Hoskins and R. Robson, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 173.
44. B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson and E. E. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1049.
45. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151.
46. R. W. Gable, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1677
47. D. Hagrman, R. P. Hammond, R. Haushalter and J. Zubieta, *Chem.Mater.*, **1998**, 10, 2091.
48. F.A. Cotton, C. Lin, C.A. Murillo, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 759.
49. M. Andruh, *Pure App. Chem.*, **2005**, 77, 1685
50. M. Andruh, *Chem. Commun.*, **2007**, 2565
51. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319.
52. S. Qiu, G. Zhu, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2891.
53. O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705.
54. M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H.L. Li, T. Reineke, O.M. Yaghi, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 152, 3.
55. S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2568.
56. V. Tudor, G. Marin, V. Kravtsov, Yu.A. Simonov, J. Lipkowski, M. Brezeanu, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 353, 35
57. C. Paraschiv, M. Andruh, S. Ferlay, M.W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Stanica, *Dalton Trans.*, **2005**, 1195
58. G. Marin, V. Tudor, V. Kravtsov, M. Schmidtman, Yu. A. Simonov, A. Müller, M. Andruh, *Cryst. Growth & Des.*, **2005**, 5, 279.
59. G. Marin, M. Andruh, A.M. Madalan, A.J. Blake, C. Wilson, N.R. Champness, M. Schröder, *Cryst. Growth & Des.*, **2008**, 8, 964.
60. C.D. Ene, F. Tuna, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, A.M. Madalan, H.W. Roesky, M. Andruh, *Polyhedron*, **2008**, 27, 574.
61. A.M. Kirillov, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 1603.
62. S.L. Zheng, M.L. Tong, X.M. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 185.

63. S.G. Baca, I.L. Malaestean, T.D. Keene, H. Adams, M. D. Ward, J. Hauser, A. Neels, S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11108.
64. J-J. Wang, Z. Chang, A.S. Zhang, T.L. Hu, X.H. Bu, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 1377.
65. D.F. Sun, R. Cao, Y.C. Liang, Q. Shi, W.P. Su, M.-C. Hong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1, 2335.
66. S. Dalai, P.S. Mukherjee, G. Rogez, T. Mallah, M.G.B. Drew, N.R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 3292.
67. A.K. Ghosh, D. Ghoshal, M.G. B. Drew, G. Mostafa, N.R. Chaudhuri, *Struct. Chem.*, **2006**, 17, 85.
68. R. Wang, D. Yuan, F. Jiang, L. Han, Y. Gong, M. Hong, *Cryst. Growth & Des.*, **2006**, 6, 1351.
69. Q. Liua, Y. Lia, Y. Songa, H. Liua, Z. Xu, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 4701.
70. S. Konar, P.S. Mukherjee, M.G.B. Drew, J. Ribas, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2545.
71. T.K. Maji, S. Sain, G. Mostafa, T-H. Lu, J. Ribas, M. Mofort, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 709.
72. P. Lightfoot, A. Sedden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3549.
73. R. Cao, Q. Shi, D. Sun, M. Hong, W. Bi, Y. Zhao, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6161
74. L.J. Zhang, J.Q. Xu, Z. Shi, X.L. Zhao, T.G. Wang, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 32, 32.
75. Y.B. Wang, W.J. Zhuang, L.P. Jin, S.Z. Lu, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 737, 165.
76. L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1801.
77. P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2638.
78. A.N, Khlobystov, A.J. Blake, N.R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 222, 155.
79. Y.Y. Liu, J.F. Ma, J. Yang, Z.M. Su, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3027.
80. M. Munakata, L.P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, K. Moriwaki, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5416.
81. Y. Suenaga, S.G. Yan, L.P. Wu, I. Ino, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Munakata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1121.

82. K.A. Hirsch, S.R. Wilson, J.S. Moore, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2960.
83. L. Carlucci, G. Ciani, D.W. Gudenberg, D.M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.*, **1997**, 631.
84. L. Carlucci, G. Ciani, P. Macchi, D.M. Proserpio, S. Rizaato, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 237.
85. C.S. Hong, S.K. Son, Y.S. Lee, M.J. Jun, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5602; C.C. Corrêa, R. Diniz, J. Janczak, M.I. Yoshida, L.F.C. de Oliveira, F.C. Machado, *Polyhedron*, **2010**, 29, 3125.
86. P. Halder, E. Zangrando, T.K. Paine, *Polyhedron*, **2010**, 29, 434.
87. A. Beghidja, S. Hallynck, R. Welter, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 662.
88. S. Balboa, R. Carballo, A. Castiñeiras, J.M. González-Pérez, J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron*, **2008**, 27, 2921.
89. H.Q. Hao, W.T. Liu, W. Tan, Z.J. Lin, M.L. Tong, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, 967.
90. H. Kumagai, Y. Oka, K. Inoue, M. Kurmoo, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65, 55.
91. M. Ahmed, P. Schwendt, J. Marek, M. Sivak, *Polyhedron*, **2004**, 23, 655.
92. S. Balboa, A. Castiñeiras, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 2420.
93. R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. García-Martínez, J. Niclós, E.M. Vázquez-López, *Polyhedron*, **2004**, 1505.
94. R. Carballo, B. Covelo, S. Balboa, A. Castiñeiras, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 948.
95. R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, Ezequiel M Vázquez-López, *Polyhedron*, **2001**, 20, 899.
96. R. Carballo, B. Covelo, E.M. Vázquez-López, A. Castiñeiras, J. Niclós, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 468.
97. Y. Hu, G. Li, X. Liu, B. Hu, M. Bi, L. Gao, Z. Shi, S. Feng, *Cryst. Eng. Comm*, **2008**, 10, 888.
98. D.X. Xue, J.B. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen, *Cryst. Eng. Comm*, **2009**, 11, 183.
99. J.D. Lin, X.F. Long, P. Lin, S.W. Du, *Cryst. Growth & Des.*, **2010**, 10, 146.
100. P. Mahata, M. Prabu, S. Natarajan, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8451.
101. L. Tang, D. Li, F. Fu, Y. Wua, Y. Wang, H. Hub, E. Wang, *J. Mol. Struct.*, **2008**, 888, 344.
102. P. Mahata, S. Natarajan, P. Panissod, M. Drillon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10140.

103. Y. Xu, F. Luo, Y.X. Che, J.M. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12, 639.
104. Y. Hu, G. Li, X. Liu, B. Hu, M. Bi, L. Gao, Z. Shi, S. Feng, *Cryst. Eng. Comm.*, **2008**, 10, 888.
105. H. Zhong, H. L. Xie, S. H. Duan, M. Li, *Russian J. Coord. Chem.*, **2009**, 35, 367.
106. O. Castillo, A. Luque, N. DelaPinta, *Acta. Cryst. E*, **2001**, 57, 384.
107. M. Du, Y.M. Guo, X.B. Leng, *Acta. Cryst. E*, **2001**, 57, 97.
108. M. Du, X.J. Zhao, *Acta. Cryst. E*, **2004**, 60, 785.
109. J. Yang, J.F. Ma, Y.Y. Liua, S.R. Batten, *Cryst. Eng. Comm*, **2009**, 11, 151.
110. C.H.Yu, *Acta Cryst.*, **2008**, 64, 1106.
111. G.L. Wena, Y.Y. Wang, H. Wang, E.K. Lermontova, C.Y. Guo, Q.Z. Shi, *J. Molec. Struct.*, **2009**, 928, 125.
112. Y.B. Wang, C.Y. Sun, X.J. Zheng, S. Gao, S.Z. Lu, L.P. Jin, *Polyhedron*, **2005**, 24, 823.
113. X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue, G. Tian, J. Sun, X. Li, S. Qiu, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3850.
114. M. Devereux, M. McCann, V. Leon, V. McKee, R.J. Ball, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1063.
115. C. Ma, Y. Han, R. Zhang, D. Wang, *Dalton Trans.*, **2004**, 1832.
116. S.V. Eliseeva, O.V. Mirzov, S.I. Troyanov, A.G. Vitukhnovsky, N.P. Kuzmina, *J. Alloys and Compounds*, **2004**, 374, 293.
117. I. Langmuir, *J. Am.Chem.Soc.*, **1918**, 40, 1631.
118. G.Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan*, **1983**, 16, 470.
119. M.L. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300, 846.

Mulumiri

Realizarea tezei a fost sprijinit financiar din următoarele surse:

Investeste in oameni!

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară 1. Educatia si formarea profesională in sprijinul cresterii economice si dezvoltării societății bazate pe cunoastere

Domeniul major de intervenție 1.5. Programe doctorale si postdoctorale in sprijinul cercetării

Contract nr. **POS DRU/6/1.5/S/3:** „STUDII DOCTORALE: PRIN ȘTIINȚĂ SPRE SOCIETATE”