

## Cuprins

1	Introducere .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2	Generalități .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.1	Ce sunt polimerii de coordinare?.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2	Sinteza polimerilor de coordinare .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2.1	Metal ioni in polimeri de coordinare .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2.2	Liganzi organici folosiți în sinteza polimerilor de coordinare	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3	Sinteza liganzilor .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1	Sinteza acidului 1,4-fenilenbis(oxi)diacetic 1 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2	Sinteza acidului 1,2-fenilenbis(tio)diacetic 3.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.1	Structura moleculară a lui 3 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.3	Sinteza acidului <i>N,N,N',N'</i> -1,2-fenilen-diaminotetraacetic 4 ...	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4	Sinteza și structura moleculară a complexilor monomerici utilizați ca “building blocks” .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.1	Sinteza $[Ag_2\{1,2-(HOOCCH_2S)_2C_6H_4\}-\kappa^2O,O']_2\{THF\}_2](BF_4)_2$ 5 .....	7
4.1.1	Structura moleculara a lui 5 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.2	Complexii acidului 1,2-fenilenbis(tio)diacetic 3 .....	9
4.3	Sinteza $[Ni\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4-\kappa^4O,O',S,S'\}\{cis-(C_3H_4N_2)\}_2]$ 8 .	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.1	Structura moleculara a lui 8 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.4	Sinteza $[Pd_4Cl_4\{SC_6H_4SCH_2COOMe-\kappa^2S,S'\}_4]$ 9 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.4.1	Structura moleculara a lui 9 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.5	Sinteza <i>cis</i> - $[PdCl_2\{1,2-((MeOOC)_2N)_2C_6H_4-\kappa^2N,N'\}]$ (10).....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.5.1	Structura moleculara a lui 10 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5	Polimeri de coordinare ai acidului 1,4-fenilenbis(oxi)diacetic 1 .....	10
5.1	Sinteza polimerilor de coordinare 11–13 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.2	Schema de coordinare a ligandului 1 in polimerii 11–13 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

5.3	Structura moleculara a polimerilor 11–13 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.4	Concluzii .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6	Polimeri de coordinare ai acidului 1,2–fenilenbis(oxi)diacetic 2 .....	13
6.1	Sinteza polimerilor de coordinare 14–19.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.2	Schema de coordinare a ligandului 2 in polimerii 14–19.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.3	Structura moleculara a polimerilor de coordinare 14 si 15 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.4	Structura moleculara a lui 16 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.5	Structura moleculara a lui 17 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.6	Structura moleculara a lui 18 si 19.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.7	Concluzii .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
7	Polimeri de coordinare ai acidului 1,2–fenilenbis(tio)diacetic 3.....	16
7.1	Sinteza polimerilor de coordinare 20–23.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
7.2	Schema de coordinare a ligandului 3 in polimerii 20–23.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
7.3	Structura moleculara a lui 20.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
7.4	Structura moleculara a lui 21.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
7.5	Structura moleculara a lui 22 si 23.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
7.6	Concluzii .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8	Polimeri de coordinare ai acidului <i>N,N,N'N'</i> -1,2–fenilen–diaminotetraacetic 4.....	21
8.1	Sinteza polimerilor de coordinare 24–27.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.2	Schema de coordinare a ligandului 4 in polimerii 24–27.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.3	Molecular structures of polymers 24 si 25 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.4	Structura moleculara a lui 26.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.5	Structura moleculara a lui 27.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.6	Concluzii .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
9	Polimeri de coordinare de la complexul 7 ca “building block” .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
10	Masuratori DTA .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
10.1	Analiza termogravimetrica a polimerilor de coordinare cu cadmiu 13, 14, 24 si 25 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
10.2	Analiza termogravimetrica a polimerilor de coordinare cu nickel 17, 21 and 26.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

10.3	Analiza termogravimetrica a polimerilo de coordinare cu mangan 23 si 27	Error! Bookmark not defined.
10.4	Analiza termogravimetrica a lui 16	Error! Bookmark not defined.
10.5	Analiza termogravimetrica a lui 20	Error! Bookmark not defined.
11	Partea Experimentală	Error! Bookmark not defined.
11.1	Materiale si Metode	Error! Bookmark not defined.
11.2	Sinteza building block-urilor	Error! Bookmark not defined.
11.2.1	Sinteza $[Ag_2\{1,2-(HOOCCH_2O)_2C_6H_4\}-\kappa^2O,O'\}_2\{THF\}_2](BF_4)_2$	5 Error! Bookmark not defined.
11.2.2	Sinteza $[Ni\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4-\kappa^4O,O',S,S'\}\{cis-(C_3H_4N_2)\}_2]$	8 Error! Bookmark not defined.
11.2.3	Sinteza $[Pd_4Cl_4\{SC_6H_4SCH_2COOMe-\kappa^2-S,S'\}_4]$	9 Error! Bookmark not defined.
11.2.4	Sinteza $cis-[PdCl_2\{1,2-((MeOOC)_2N)_2C_6H_4-\kappa^2N,N'\}]$	10 Error! Bookmark not defined.
11.3	Sinteza polimerilor de coordinare	Error! Bookmark not defined.
11.3.1	Sinteza $[Cd\{1,4-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{C_6H_5N\}_2\{H_2O\}]_n$	11 Error! Bookmark not defined.
11.3.2	$[Cd\{1,4-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{C_5H_5N\}_3]_n$	12 Error! Bookmark not defined.
11.3.3	$[Cd_2\{1,4-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}_2\{C_{10}H_8N_2\}\{H_2O\}_2]_n$	13 Error! Bookmark not defined.
11.3.4	$[Cd\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{H_2O\}_2]_n \cdot (H_2O)_n$	14 Error! Bookmark not defined.
11.3.5	$[Cd_2\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}_2\{C_{10}H_8N_2\}\{H_2O\}_2 \cdot 7H_2O]_n$	15 Error! Bookmark not defined.
11.3.6	$[Cu_2\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{C_{10}H_8N_2\}_2 \cdot 2H_2O]_n$	16 Error! Bookmark not defined.
11.3.7	$[Ni\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{C_{10}H_8N_2\}\{H_2O\}_2 \cdot H_2O]_n$	17 Error! Bookmark not defined.
11.3.8	$[CaZn\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}_2\{H_2O\}_4 \cdot 4H_2O]_n$	18 Error! Bookmark not defined.
11.3.9	$[Zn\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4\}]_n$	20 Error! Bookmark not defined.
11.3.10	$[Ni\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4\}\{C_{10}H_8N_2\}\{H_2O\}]_n$	21 Error! Bookmark not defined.
11.3.11	$[Mn_2\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4-\kappa^1S\}\{C_{10}H_8N_2-\kappa^1N\}_2\{C_{10}H_8N_2-\kappa^2N',N''\}\{H_2O\}_7][1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4][C_{10}H_8N_2] \cdot 6H_2O$	22 Error! Bookmark not defined.
11.3.12	$[Mn_2\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4\}_2\{C_{10}H_8N_2\}]_n$	23 Error! Bookmark not defined.
11.3.13	$[Cd_2\{1,2-((OOCCH_2)_2N)_2C_6H_4\}\{H_2O\}_2]_n$ (24)	Error! Bookmark not defined.
11.3.14	$[Cd_4\{1,2-((OOCCH_2)_2N)_2C_6H_4\}\{C_{10}H_8N_2\}_2\{H_2O\}_2 \cdot 4.25H_2O]_n$	25 Error! Bookmark not defined.
11.3.15	$[Ni_4\{1,2-((OOCCH_2)_2N)_2C_6H_4\}_2\{C_{10}H_8N_2\}_4\{H_2O\}_4 \cdot 8.5H_2O]_n$	26 Error! Bookmark not defined.
11.3.16	$[Mn_2\{1,2-((OOCCH_2)_2N)_2C_6H_4\}\{H_2O\}_4 \cdot H_2O]_n$	27 Error! Bookmark not defined.
11.3.17	Sinteza $[Ag_2Cd_2\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4\}_3\{H_2O\}_3 \cdot 5H_2O]_n$	28 Error! Bookmark not defined.
12	Concluzii generale	Error! Bookmark not defined.

13	Appendix .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
13.1	Appendix 1: Lista abrevierilor .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
13.2	Appendix 2: Date despre cristal si despre rafinare pentru 3, 5 si 8–28 ...	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
13.3	Appendix 3: Lista figurilor .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
13.4	Appendix 4: Lista schemelor .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
13.5	Appendix 5: Lista tabelelor .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
14	Referinte .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## **Cuvinte Cheie:**

- Liganzi policarboxilati
- Complecsi monomerici folositi ca si “building block-uri”
- Polimeri de coordinare
- Metale tranzitionale
- TG/DTA

## *1 Introducere*

Chimia polimerilor de coordinare a devenit un domeniu de interes in ultimul deceniu nu doar datorita structurilor fascinante ale acestor compusi cat si datorita posibilelor aplicatii in domenii ca: cataliza, stocare de gaz, magnetism, optica liniara.

Pentru sinteza polimerilor de coordinare se folosesc liganzi multidentati care contin mai multe situri donoare care permit “extinderea” structurii polimerului in una, doua sau trei directii. Dintre

acești liganzi, cei policarboxilați au fost folosiți extensiv. În general, au fost folosiți două tipuri de liganzi carboxilați pentru sintetizarea polimerilor de coordonare: fie liganzi flexibili ca acizii: glutaric și succinic și compusi analogi, fie liganzi rigizi ca: acizii: benzen-dicarboxilat sau benzen-tricarboxilat. Mai puțină atenție au primit liganzii policarboxilați care combină ambele caracteristici: flexibilitate și rigiditate. Așadar, obiectivele acestei teze au fost de a studia chimia de coordonare către metale tranzitionale a unor liganzi policarboxilați care prezintă un comportament semiflexibil ca acizii: 1,4-fenilenbis(oxi)diacetic, 1,2-fenilenbis(oxi)diacetic, 1,2-fenilenbis(tio)diacetic și *N,N,N'N'*-1,2-fenilen-diaminotetraacetic care conțin situri donoare diferite (S, O și respective N, O) fiind potriviți pentru coordonare selectivă la metale tranzitionale specifice.

Prima parte a tezei de doctorat (**Capitolul 2**) prezintă date de literatură despre acești liganzi, cu referire la proprietățile lor sterice, la chimia acestora de coordonare la fel ca și generalități despre sinteza polimerilor de coordonare, diversitatea chimică și structurală a acestora dar și date referitoare la aplicațiile acestora.

Dacă chimia de coordonare a acidului 1,4-fenilenbis(oxi)diacetic a fost intensiv studiată în ultimii ani, mult mai puține date se găsesc în literatură de specialitate despre liganzii 1,2-substituiți.

Chiar dacă auto-asamblarea moleculară este o cale promițătoare pentru sinteza polimerilor de coordonare, nu sunt încă pe deplin înțeleși factorii care controlează această auto-asamblare. În ultimii ani, o abordare rațională pentru asamblarea structurilor țintă a fost luată în considerare. Pasul cheie pentru sinteza rațională a polimerilor de coordonare este design-ul de building-block-uri molecular care pot direcționa formarea arhitecturii dorite dar și a funcționalității compusului țintă. În această teză a fost de asemenea luată în considerare sintetizarea de building block-uri mononucleare pentru sinteza rațională a polimerilor de coordonare.

**Capitolul 3** prezintă sinteza liganzilor conform metodelor descrise în literatură dar și structura moleculară a acidului 1,2-fenilenbis(tio)diacetic.

Începând cu capitolul patru sunt prezentate contribuțiile originale privind sinteza și caracterizarea building block-urilor moleculare, sinteza și caracterizarea unor polimeri de coordonare cu metale tranzitionale, sinteza și caracterizarea unor polimeri heterobimetaliți

(Ca/Zn, Ca/Ni si Cd/Ag) dar si a unor polimeri de coordinare cu liganzi micsti (policarboxilati/4,4'-bipiridina).

In **Capitolul 4** sunt prezentate sinteza si caracterizarea unui complex cu argint al acidului 1,2-fenilenbis(oxi)diacetic, un complex cu nichel al acidului 1,2-fenilenbis(tio)diacetic , un complex cu paladiu al acidului *N,N,N'N'*-1,2-fenilen-diaminotetraacetic dar si un complex tetranuclear cu paladiu ca si posibile building block-uri pentru sinteza rationala a polimerilor de coordinare.

Capitolele **5-8** prezinta sinteza si caracterizarea unor polimeri de coordinare pornind de la liganzii policarboxilati. Sunt descrise procedurile generale de sinteza. Au fost obtinuti sapte polimeri cu cadmiu, unul cu cupru, unul cu zinc, trei cu nichel, doi cu mangan dar si trei polimeri heterobimetalici dintre care: unul cu calciu si zinc, unul cu calciu si nichel iar al treilea cu argint si cadmiu. A mai fost sintetizat de asemenea si un complex binuclear cu mangan al acidului 1,2-fenilenbis(tio)diacetic. Toti compusii au fost sintetizati in conditii "hidrotermice" cu exceptia unui polimer cu cadmiu al acidului 1,2-fenilenbis(oxi)diacetic care a fost obtinut la temperatura camerei.

Toti compusii sintetizati au fost caracterizati prin difractie de raze X. Cu exceptia polimerului cu cadmiu obtinut la temperatura camerei si a celui heterobimetalic cu calciu si nichel toti compusii au fost caracterizati prin spectroscopie IR si analiza elementala. Comportamentul termic a 11 polimeri a fost studiat prin termogravimetrie/ analiza termica diferentiala (TG/DTA), rezultatele fiind prezentate in **Capitolul 10**.

**Capitolul 9** prezinta folosirea building block-urilor ca si materii de pornire pentru sinteza rationala a polimerilor de coordinare. Sinteza si analiza structurala a unui polimer heterobimetalic cu argint si cadmiu sunt prezentate.

Ultimul capitol (**Capitolul 11**) include partea experimentală si este urmat de Concluzii Generale, Apendix si Lista cu publicatii. Apendixul contine lista cu abrevieri si tabele cu datele cristalografice.

## *2 Generalitati*

## Ce sunt polimerii de coordonare?

Polimerii de coordonare care sunt de asemenea denumiti rețele metal-organice sau rețele hibride organice-anorganice sunt compusi metal-ligand care se extind infinit in cel puțin una, doua sau trei directii (1D, 2D sau 3D) prin legaturi metal-ligand.<sup>1</sup>

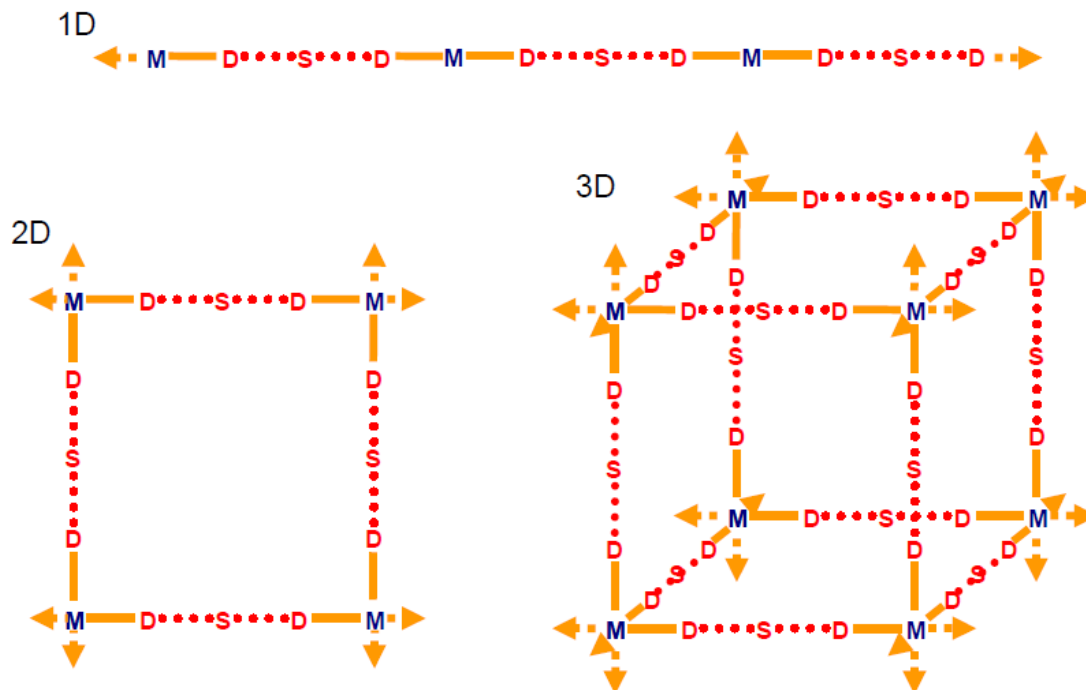


Figura 1 Dimensionalitatea polimerilor de coordonare (M = ioni metalici, D = grupari donoare ale ligandului, S = spacer in cadrul ligandului)

<sup>1</sup> A. Y. Robin and K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2127; S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* 2005, **34**, 109; S. Bureekaev, S. Shimomura and S. Kitagawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008, **9**, 014108; B. Moulton and M. J. Zawarotko, *Chem. Rev.* 2001, **101**, 1629; S. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa and T. Nakamura, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 240

Interactiunile mai slabe necovalente ca: legaturile de hydrogen sau  $\pi$ - $\pi$  stacking au un rol important in modelul de impachetare al lanturilor mono-dimensionale, a retelelor bi-dimensionale si a retelelor tri-dimensionale.<sup>2</sup>

#### *4 Sinteza si structurile molecular ale complexilor monomerici ca si building block-uri*

Pornind de la liganzii policarboxilati au fost sintetizati si caracterizati cativa complexi cu metale tranzitionale ca si building block-uri pentru sinteza rationala a polimerilor de coordinare.

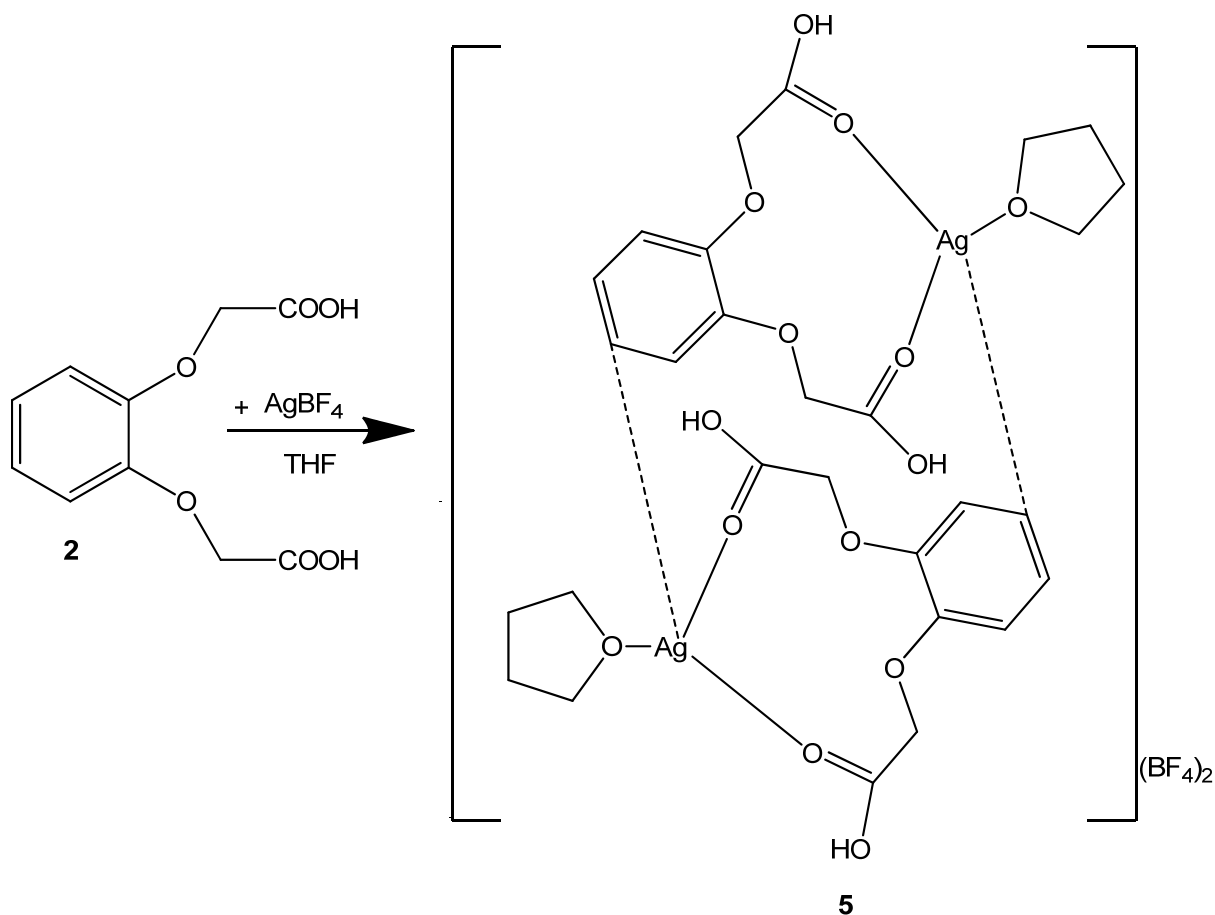
##### 4.1 Sinteza $[Ag_2\{1,2-(HOOCCH_2S)_2C_6H_4\}-K^2O,O'\}_2\{THF\}_2](BF_4)_2$ (**5**)

Compusul **2** a fost reactionat cu tetrafluoroborat de argint intr-un raport molar de 1:1 folosind ca si solvent tetrahidrofuran. Amestecul de reactie a fost refluxat timp de 30 de minute, in absenta luminii pentru a obtine complexul dimeric **5**. Schema de reactie este prezentata in Schema 5.

---

<sup>2</sup> C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1431; M. J. Rosseinsky, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **73**, 15; J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **73**, 3





**Scheme 5** Schema de reactie pentru obtinerea compusului **5**

Structura moleculara a compusului **5** arata formarea unui complex dimeric in care ionii de argint tetracoordinati sunt conectati de doua molecule de ligand. Fiecare ligand coordoneaza la un ion de argint intr-un mod bidentat prin doi atomi de oxigen carboxilici. Additional, fiecare ion de argint este coordonat de catre o molecula de THF. Distanța de 2.533(2) Å dintre ionii de argint și un atom de carbon aril (C(4) și respectiv C(4')) care aparține unei molecule de ligand secunde implica formarea unei interacțiuni  $\text{Ag}\cdots\text{C}$ .<sup>3,4</sup>

<sup>3</sup> H.-F. Zhu, J. Fan, T. Okamura, Z.-H. Zhang, G.-X. Liu, K.-B. Yu, W.-Y. Sun and N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3941

<sup>4</sup> M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sawa, M. Maekawa, J. Suenaga and K. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4903

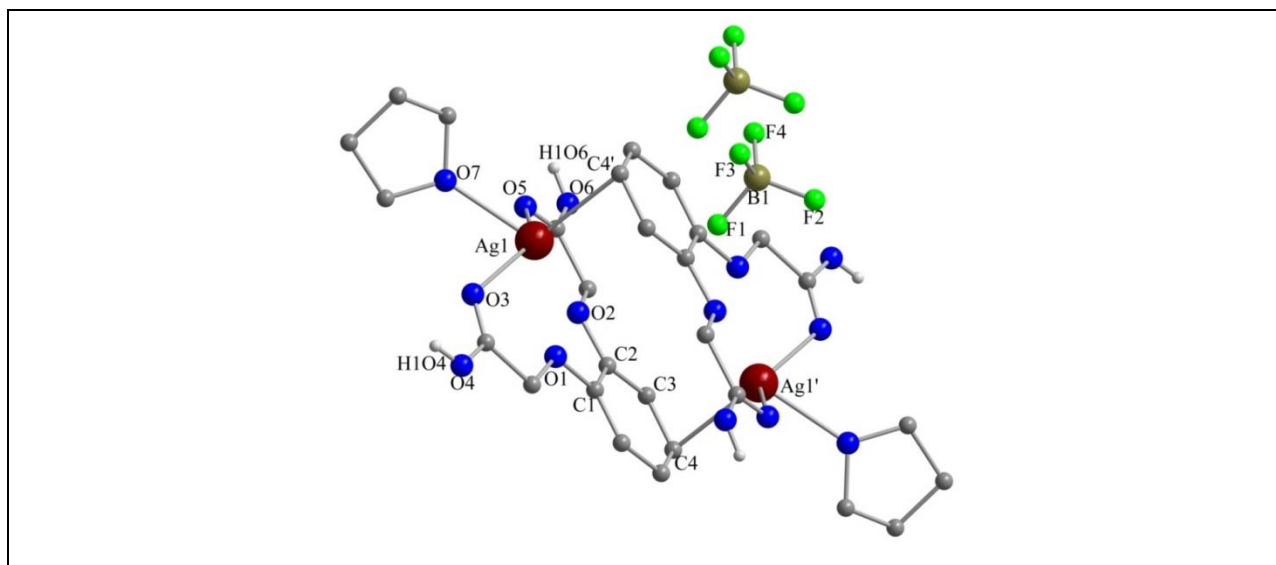
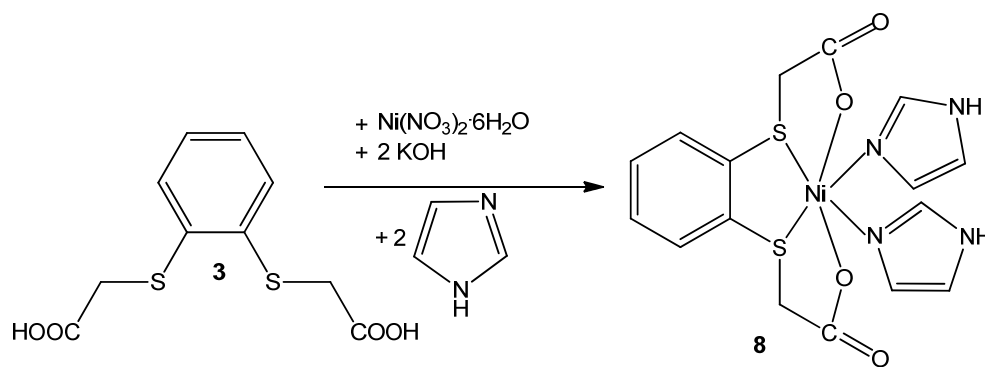


Figura 19 Structura moleculara si numerotarea atomilor in **5**. Atomii de H inafara de cei O-H au fost omisi pentru claritatea structurii.

#### 4.2 Complecsi ai acidului 1,2-fenilenbis(tio)diacetic **3**

Dorindu-se obtinerea unui complex cu liganzi micsti de nichel(II) si furnizand in acest fel situiri donoare diversificate pentru coordinare ulterioara,<sup>5</sup> **3** a fost reactionat cu  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  intr-un raport molar 1:1, folosind doi echivalenti de KOH ca si baza pentru deprotonarea gruparilor carboxilice.

Doi echivalenti de imidazol au fost de asemenea folositi in reactie ca si coliganzi.



Schema 6 Schema de reactie pentru sinteza compusului **8**

<sup>5</sup> K. C. Majumdar, B. Chattopadhyay, B. Sinha, *Tetrahedron Letters*, 2008, **49**, 1319;  
X. Zhang, Z. Xi, A. Liu, W. Chen, *Organometallics*, 2008, **27**, 4401

In **8**, ligandul **3** se comporta ca un ligand dianionic tetradentat, cu cei doi atomi de sulf ((Ni–S 2.4311(4) Å si 2.4527(4) Å) fiind coordinati *cis* si doi atomi de oxygen (Ni–O 2.0443(9) Å si 2.0431(9) Å) intr-un aranjament *trans*. Additional, doi atomi de azot care apartin celor doua molecule de imidazol coordoneaza de asemenea la nichel intr-un aranjament *cis* (Ni–N 2.035(1) Å si 2.037(1) Å) (Figura 20). Complexul octaedric usor torsionat (O(1)–Ni(1)–O(3) 175.74(4)°, N(1)–Ni(1)–N(3) 95.55(4)°, N(1)–Ni(1)–S(1) 92.23(3)°, N(3)–Ni(1)–S(2) 88.28(3)° si S(1)–Ni(1)–S(2) 85.03(1)°) este chiral, formand izomeri  $\Delta$  and  $\Lambda$ .

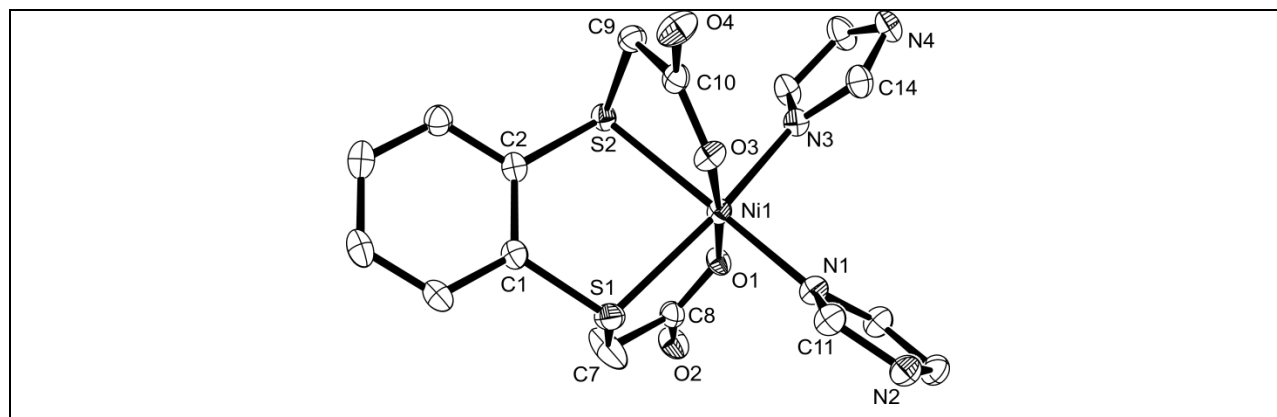
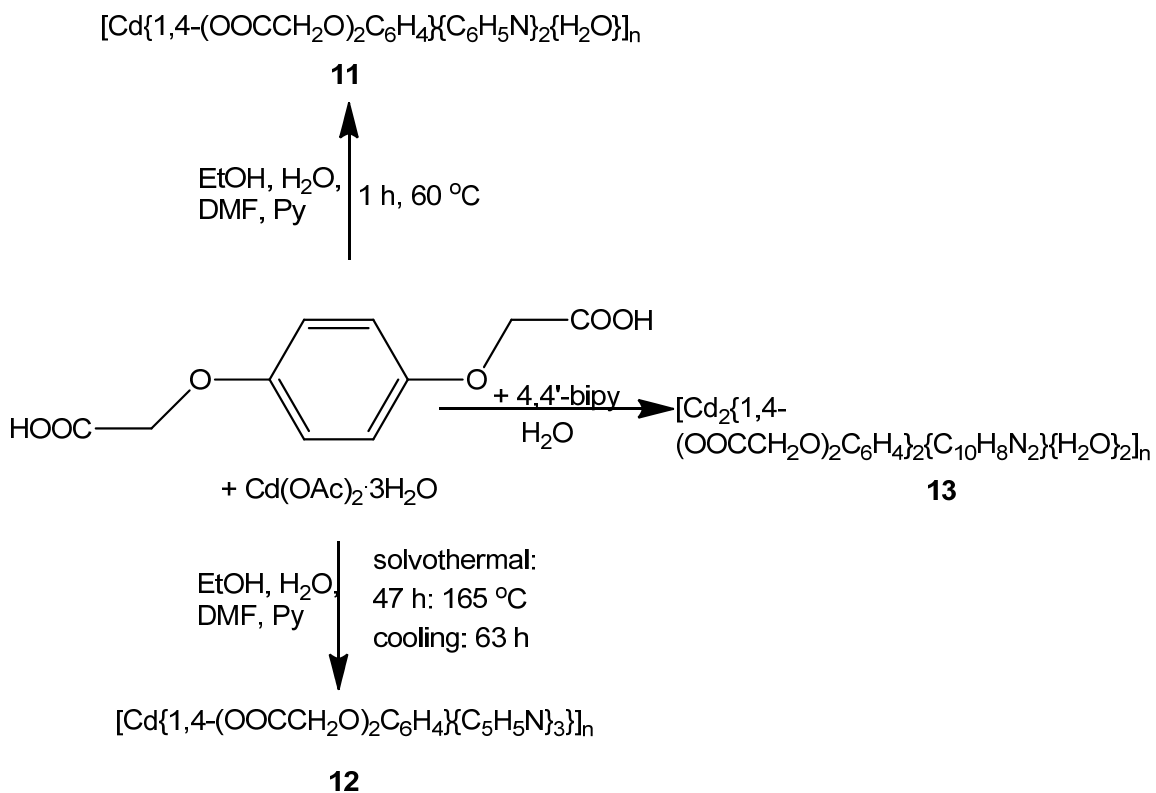


Figure 20 Structura molecular si numerotarea atomilor in **8** cu elipsoizi termali la o probabilitate de 50%. Este prezentat doar izomerul  $\Delta$

### *5 Polimeri de coordinare ai acidului 1,4-fenilenbis(oxi)diacetic 1*

Pornind de la acidul 1,4-fenilenbis(oxi)diacetic si reactionandu-l cu diacetat de cadmiu trihidrat trei noi polimeri de coordinare **11–13** au fost obtinuti in functie de conditiile de reactie si de folosirea de coligand. Schema de reactie pentru sinteza acestor polimeri este prezentata in Schema 8.

Cand ligandul **1** a fost reactionat cu diacetat de cadmiu trihidrat intr-un raport molar 1:1 folosind ca si solvent un amestec de etanol, apa, piridina si dimetil formamida intr-un raport de 1:1:1:2.5, in functie de conditiile de reactie doi polimeri mono dimensionali au fost obtinuti. Incalzind amestecul de reactie timp de o ora la 60 °C polimerul **11** a fost obtinut iar in conditii solvotermice a fost obtinut polimerul **12**.



Scheme 8 Schema de reactie pentru sintetizarea polimerilor **11-13**

Structurile moleculare ale polimerilor **12** și **13** arată faptul că, atunci când piridina a fost folosită ca și coligand un polimer 1D a fost obținut iar când un ligand bidentat (4,4'-bipiridina) a fost folosit dimensionalitatea polimerului a crescut obținându-se un polimer 2D (Figura 24).

Atât în **12** cât și în **13** ionii de cadmiu sunt heptacoordinați prezentând o geometrie de coordonare pentagonal bipiramidală ușor torsionată.

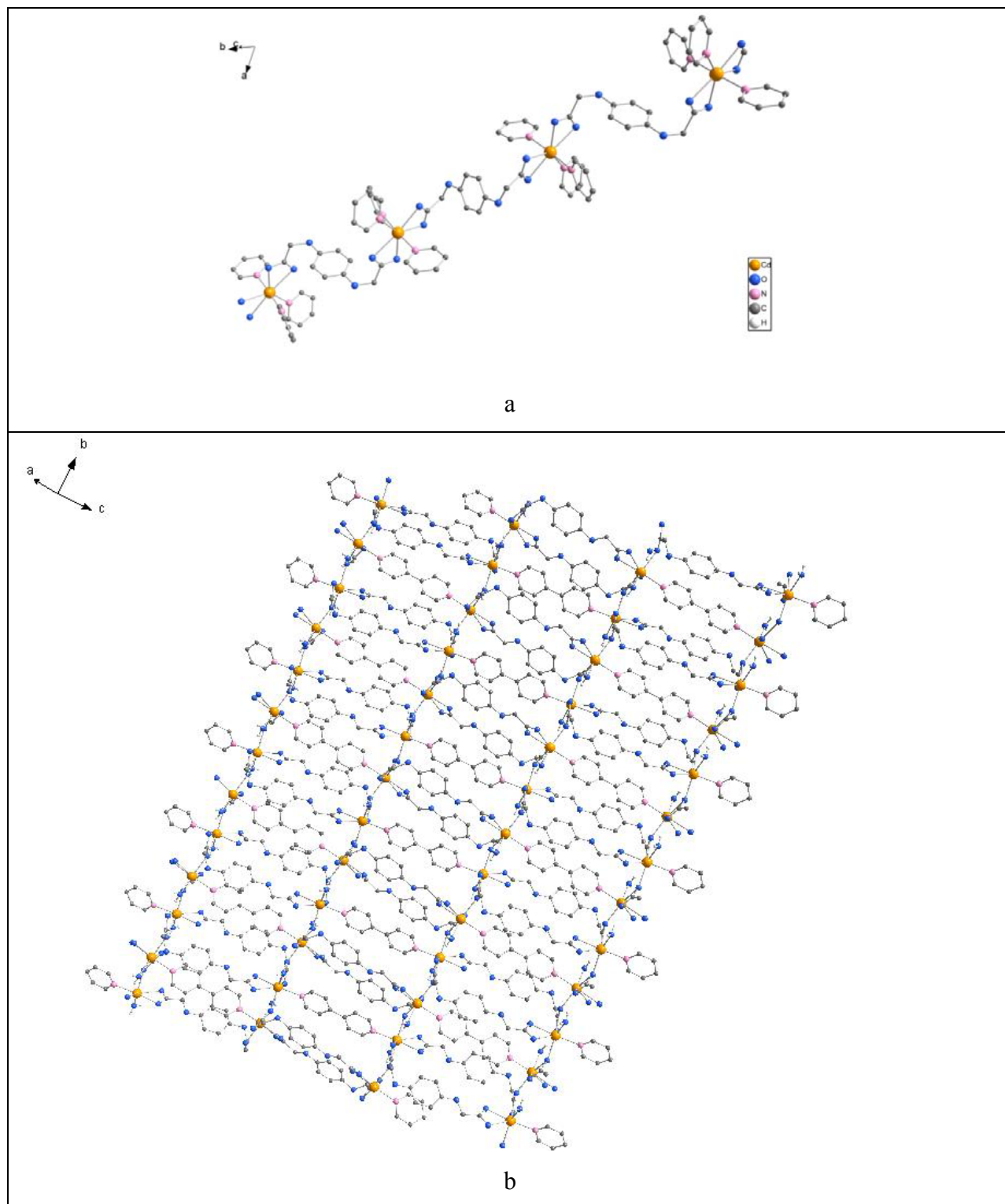


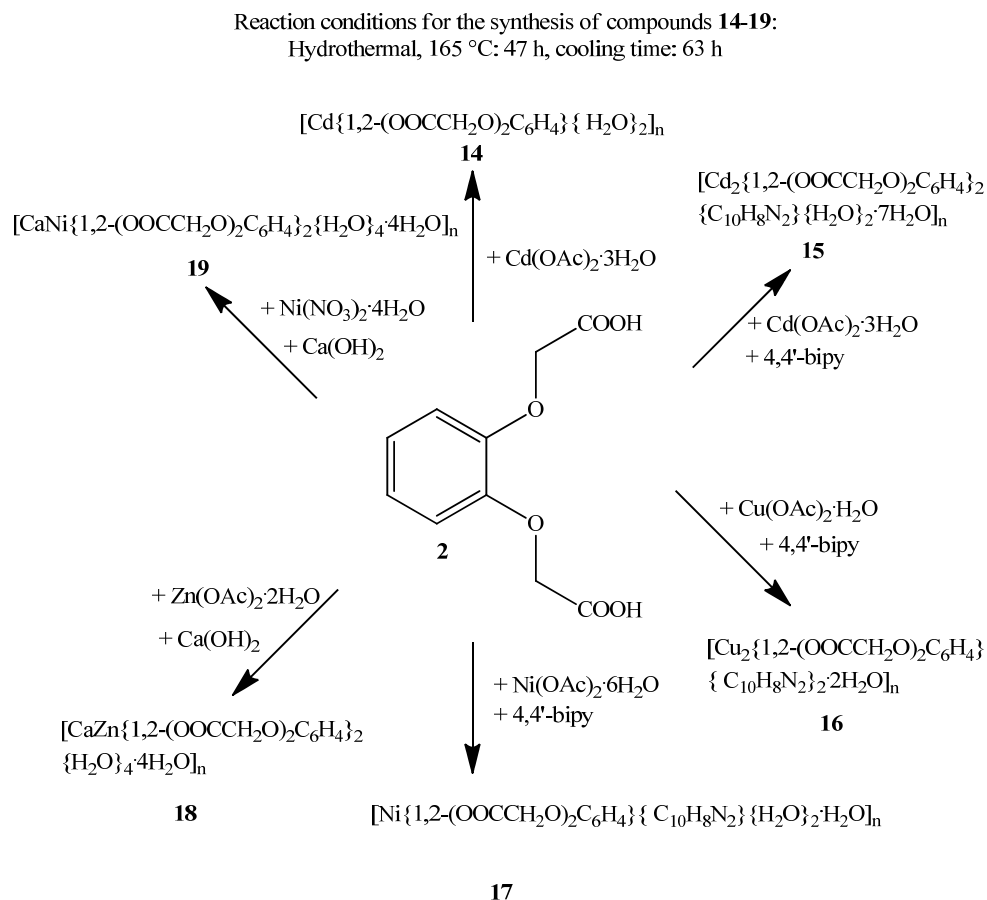
Figura 24 a) lant 1D al polimerului **12** b) retea 2D sheet a compusului **13** (Atomii de H, altii decat O-H au fost omisi pentru claritatea structurii)

## 6 Polimeri de coordinaie ai acidului 1,2-fenilenbis(oxi) diacetic **2**

Reactionand acidul 1,2-fenilenbis(oxi) diacetic cu diacetat de cadmiu trihidrat in conditii hidrotermice, intr-un raport molar de 1:1 polimerul **14** a fost obtinut. In aceleasi conditii de reactie dar reactionand ligandul **2** cu diacetat de cadmiu trihidrat, diacetat de cupru trihidrat si respectiv diacetat de nichel hexahidrat, dar folosind 4,4'-bipiridina ca si coligand intr-un raport molar de 1:1:1 trei noi polimeri de coordinaie **15**, **16** si **17** au fost obtinuti.

Doi noi polimeri heterobimetalici, **18** si **19** au fost de asemenea obtinuti folosind aceleasi conditii de reactie pornind de la **2** si reactionandu-l cu hidroxid de calciu si diacetat de zinc dihidrat si respectiv diazotat de nichel tetrahidrat intr-un raport molar de 1:1:1.

Schema de reactie pentru obtinerea polimerilor **14–19** este prezentata in **Error! Reference source not found.**



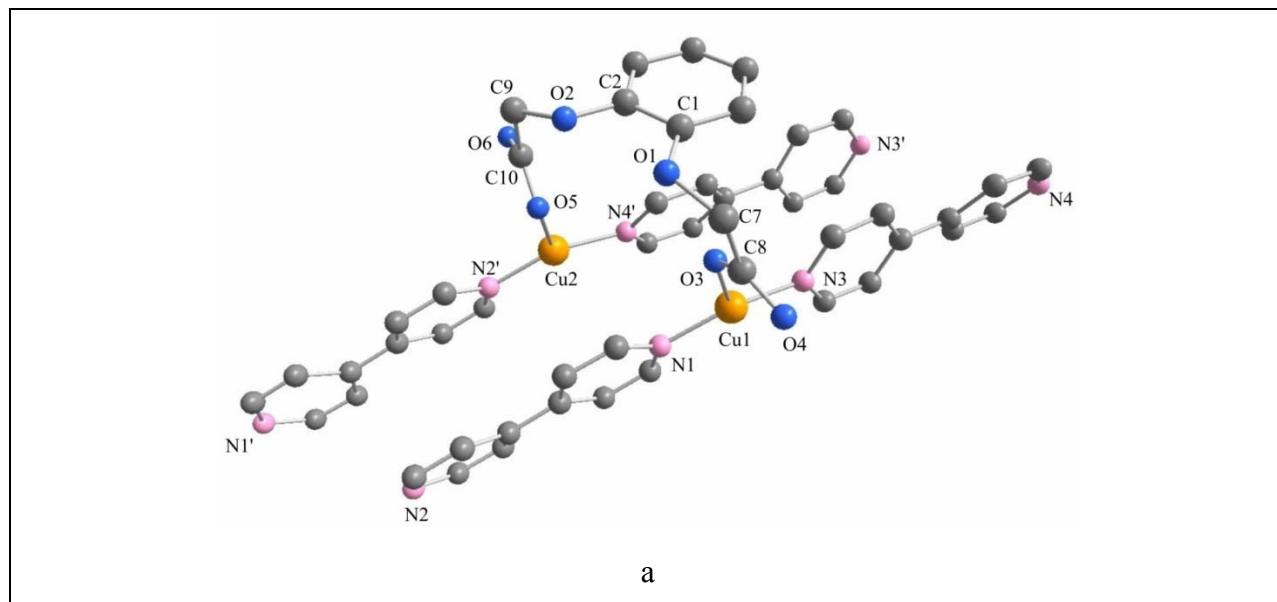
Schema 10 Schema de reactie pentru obtinerea polimerilor **14–19**

Compusul **16** cristalizeaza in grupul de simetrie triclinic  $P\bar{1}$  cu doua molecule in unitatea celulara. Schema de coordinare a ionilor de cupru(I) este prezentata in Figura 31a.

Datorita faptului ca reactia a avut loc in conditii hidrotermice si in prezenta de 4,4'-bipiridina, ionii de cupru(II) au fost reduși la cupru(I). Reducerea ionilor de cupru in conditii hidrotermice si in prezenta derivatilor de piridina a fost observata anterior in literatura.<sup>6</sup>

Structura compusului **16** (Figura 31a) consta in doi atomi de cupru(I), un ligand dicarboxilat si doua molecule de 4,4'-bipiridina. Ambii ion de cupru(I) prezinta o geometrie de coordinare in forma de T fiind coordinati de catre doi atomi de azot piridinici si un atom de oxigen apartinand unei grupari carboxilice a dianionului ligandului **2**.

In polimerul de coordinare se gasesc doua tipuri de liganzi 4,4'-bipiridina care difera unul fata de celalalt prin unghiul de torsiune in jurul legaturii  $C_{aril}-C_{aril}$  dintre cele doua inele piridinice( $11.73(2)^\circ$  si respectiv  $20.61(2)^\circ$ ) Doi liganzi 4,4'-bipiridina si doi atomi distincti de cupru(I) sunt conectati formand lanturi monodimensionale care sunt interconectate de molecule de ligand dicarboxilat generand a structura tip scara 1D (Figura 31b).



<sup>6</sup> J. Tao, Y. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, T. Yuen, C. L. Lin, X.-Y. Huang and J. Li, *Chem. Commun.*, 2002, 1342; O. M. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10401; J. Y. Lu, B. R. Cabrera, R.-J. Wang and J. Li, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4480; S. M.-F. Lo, S.S.-Y. Chui, L.-Y. Shek, Z. Lin, X. Zhang, G. Wen and I. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 6293

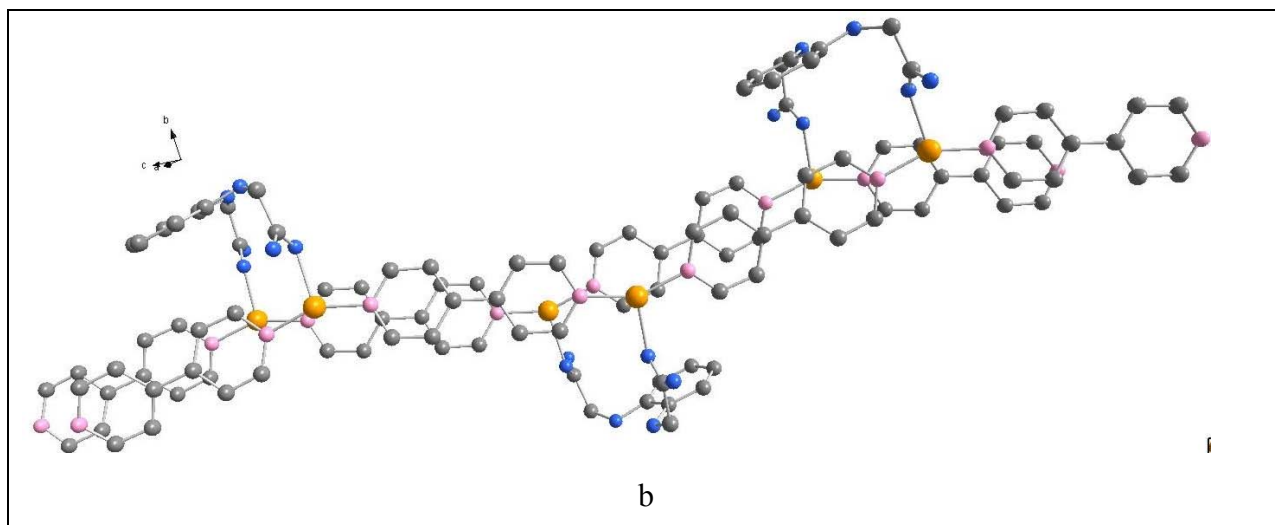
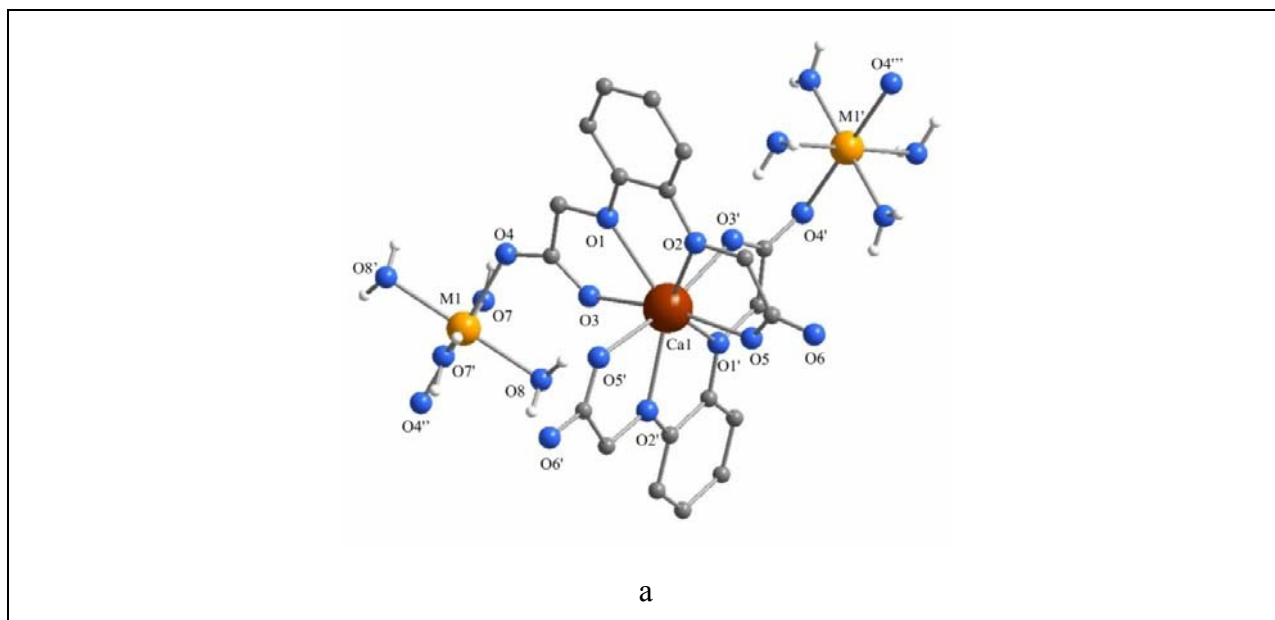


Figura 31 a) Schema de coordonare a ionilor de cupru in **16** si numerotarea atomilor. b) Structura tip scara a polimerului **16** de-a lungul axei a. Atomii de hydrogen C-H au fost omisi pentru claritatea structurii.

Polimerii de coordonare **18** si **19** sunt isotipici si vor fi discutati impreuna. Ambii compusi cristalizeaza in grupul de simetrie  $P2/n$  monoclinic cu doua molecule in unitatea celulara.

Schema de coordonare a ionilor metalici in **18** si **19** este prezentata in Figura 36a.





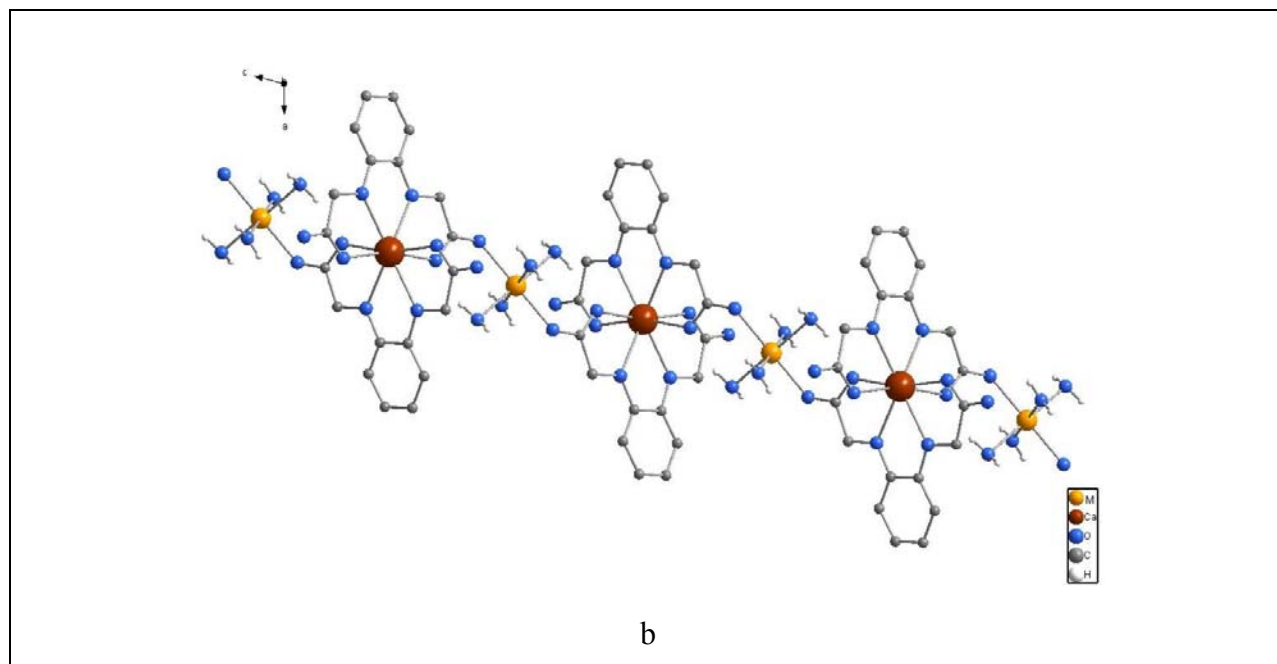


Figura 36 a) Schema de coordonare a ionilor metalici in **18** si **19** si numerotarea atomica. b) dublu-lant 1D double al polimerilor **18** si **19**, de-a lungul axei a. Atomii de hydrogen diferiti de O-H au fost omisi pentru claritate.

Ionii  $\text{Ca}^{2+}$  sunt octacoordinati de doi dianioni ai ligandului **2**. Aceste unitati sunt conectate via un oxigen carboxilat prin complexi  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4$  formand lanturi 1D (Figura 36b). Sfera de coordonare in jurul ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  este completata de patru atomi de oxigen eterici apartinand celor doi dianioni si de patru atomi de oxigen carboxilici, fiecare apartinand unei grupari carboxilat a celor doi dianioni.

Geometria de coordonare a ionilor de  $\text{Zn}^{2+}$  in **18** si a celor de  $\text{Ni}^{2+}$  in **19** poate fi descrisa ca octaedru torsionat. Ambii ioni sunt hexacoordinati de doi atomi de oxigen carboxilici de la doi anioni diferiti si patru atomi de oxigen de la patru molecule de apa.

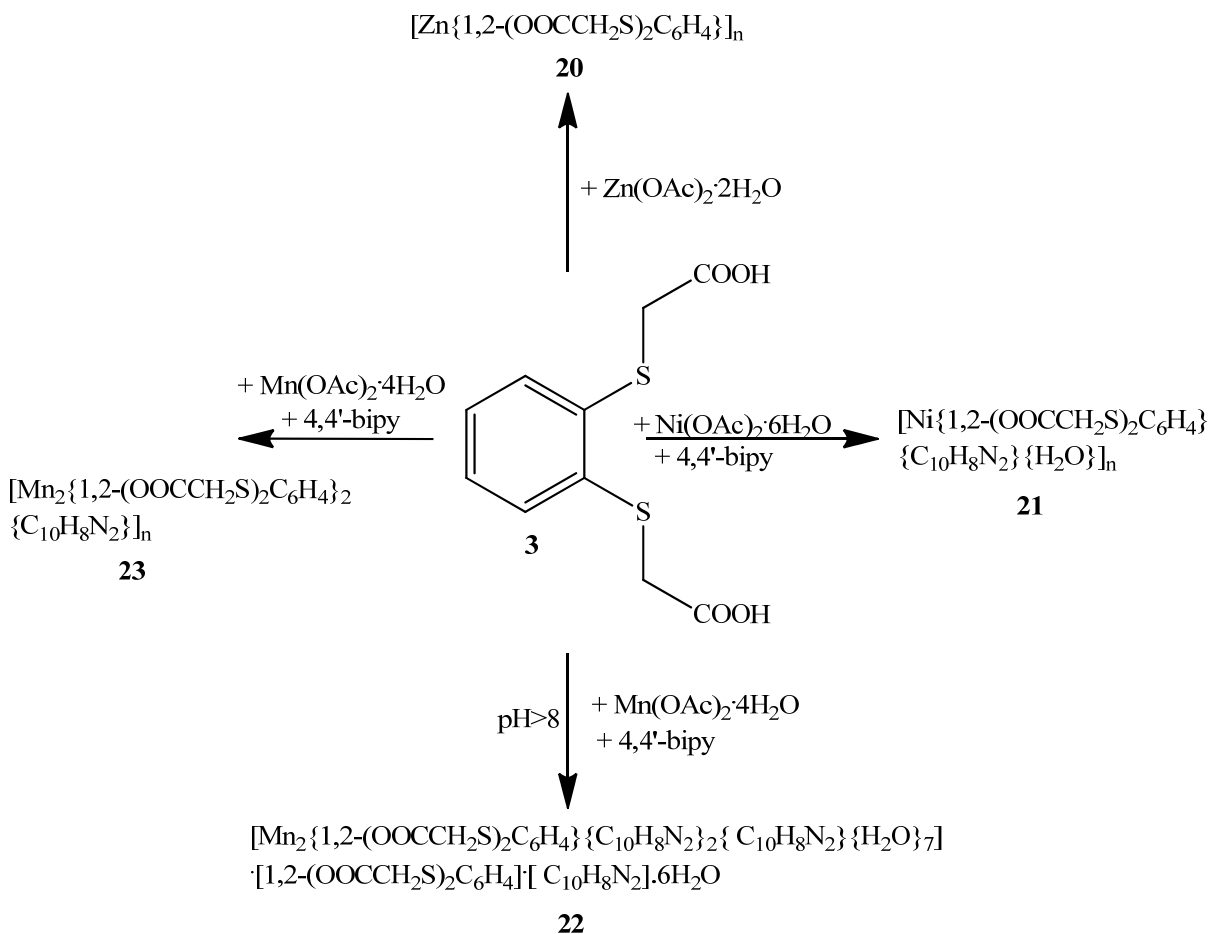
### *7 Polimeri de coordonare ai acidului 1,2-fenilenbis(tio)diacetic 3*

Patru compusi noi au fost obtinuti in conditii hidrotermice reactionand ligandul **3** cu sarea metalica corespunzatoare intr-un raport molar de 1:1: un polimer 1D cu zinc **20**, un polimer 2D cu nichel **21**.

In functie de pH-ul amestecului de reactie, cand **3** a fost reactionat cu  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  si 4,4'-bipiridina intr-un raport molar de 1:1:1 doi compusi diferiti au fost obtinuti: complexul binuclear **22** a fost obtinut cand valoarea pH-ului amestecului de reactie a fost ajustata cu trietil amina la valori mai mari decat 8, iar cand nu a fost adaugata baza a fost obtinut polimerul 3D **23**.

Schema de reactie pentru obtinerea compusilor **20–23** este prezentata in Schema 12.

Reaction conditions for the synthesis compounds **20–23**: Hydrothermal, 165 °C: 47 h, cooling time: 63 h



Schema 12 Schema de reactie pentru sintetizarea compusilor **20-23**

Complexul **22** cristalizeaza in grupul de simetrie triclinic *P1* cu o molecula in unitatea celulara. In unitatea asimetrica a compusului se gasesc de asemenea sase molecule de apa dar si o molecula de 4,4'-bipiridina necoordinata.

Compusul **22** este o sare complex care contine un lant cationic  $\{[\text{Mn}_2\{(\text{OOCCH}_2\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_7\}^{2+}\}$  si un anion  $[(\text{OOCCH}_2\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  izolat (Figura 42).

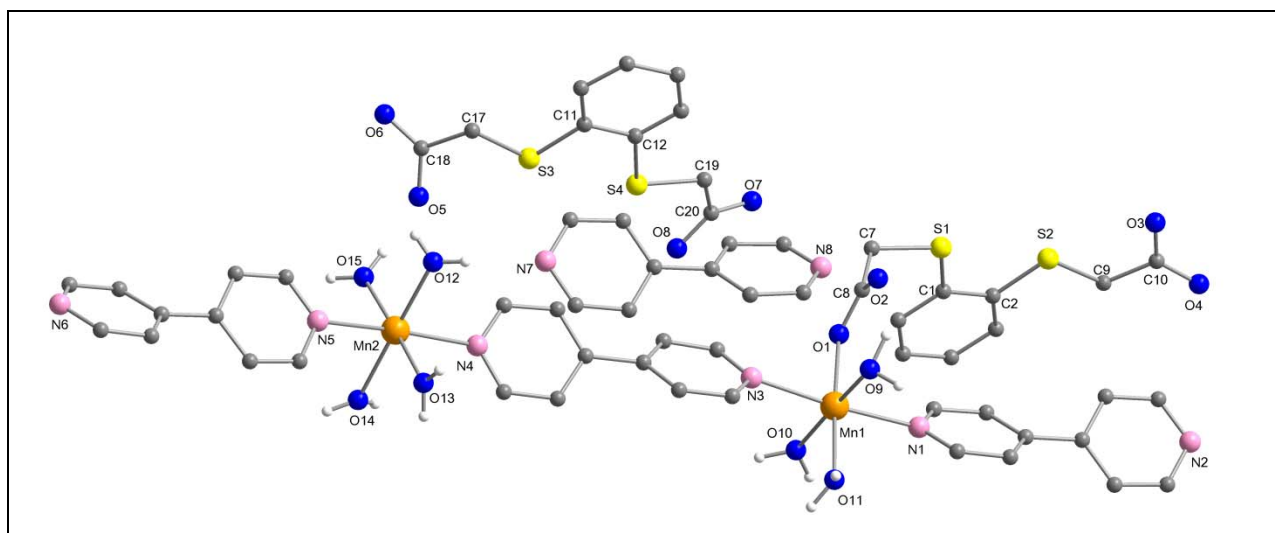


Figura 42 Structura molecular si numerotarea atomic in **22**. Atomii de H diferiti de O-H au fost omisi pentru claritatea structurii

In structura compusului **22** se gasesc doua tipuri de cationi  $\text{Mn}^{2+}$  conectati de o 4,4'-bipiridina. Ionii  $\text{Mn}^{2+}$  difera unul de celalalt prin schema de coordinare. Ambii cationi sunt hexacoordinati intr-o maniera octaedru torsionat. Cationul Mn(1) este coordinat de catre doi atomi de azot de la doua molecule diferite de 4,4'-bipiridina si de catre patru atomi de oxigen, trei apartinand celor trei molecule de apa coordinate iar al patrulea apartine unei grupari carboxilat a ligandului **3**. Cationul Mn(2) este coordinat de doi atomi de azot piridinici de la doua molecule de bipiridina coordinate si de catre patru atomi de oxigen de la patru molecule de apa coordinate.

Chiar daca anionul  $[(\text{OOCCH}_2\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  nu coordineaza la cationi, el joaca un rol important in procesul de cristalizare a compusului **22** fiind implicat in legaturi de hydrogen intra- si intermoleculare (in retea).

Compusul **23** cristalizeaza in grupul de simetrie monoclinic  $P2_1/c$  cu doua molecule in unitatea celulara. Ionii  $Mn^{5+}$  sunt hexacoordinati si prezinta o geometrie de coordinare octaedru torsionat, geometrie care se regaseste in cazul multor compusi de mangan hexacoordinati.<sup>7</sup>

Fiecare ion de mangan este coordonat de catre cinci atomi de oxigen carboxilici fiecare apartinand unui dianion diferit si de un atom de azot de la un ligand bipyridinic. (Figura 44).

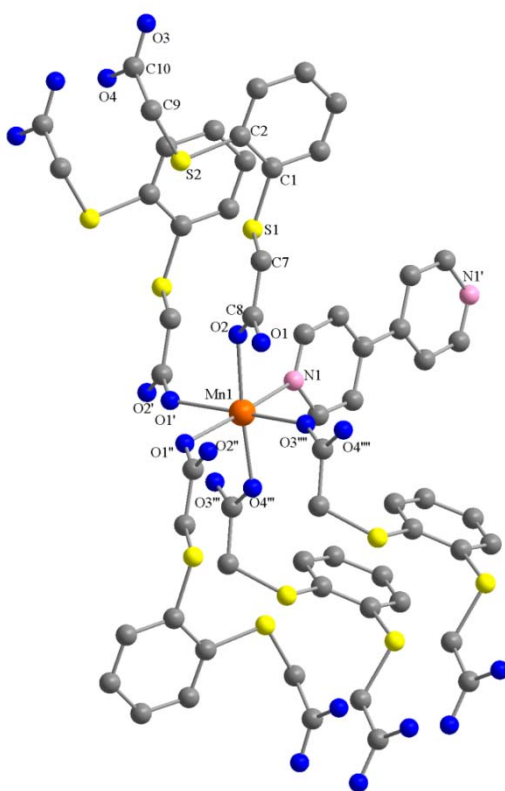


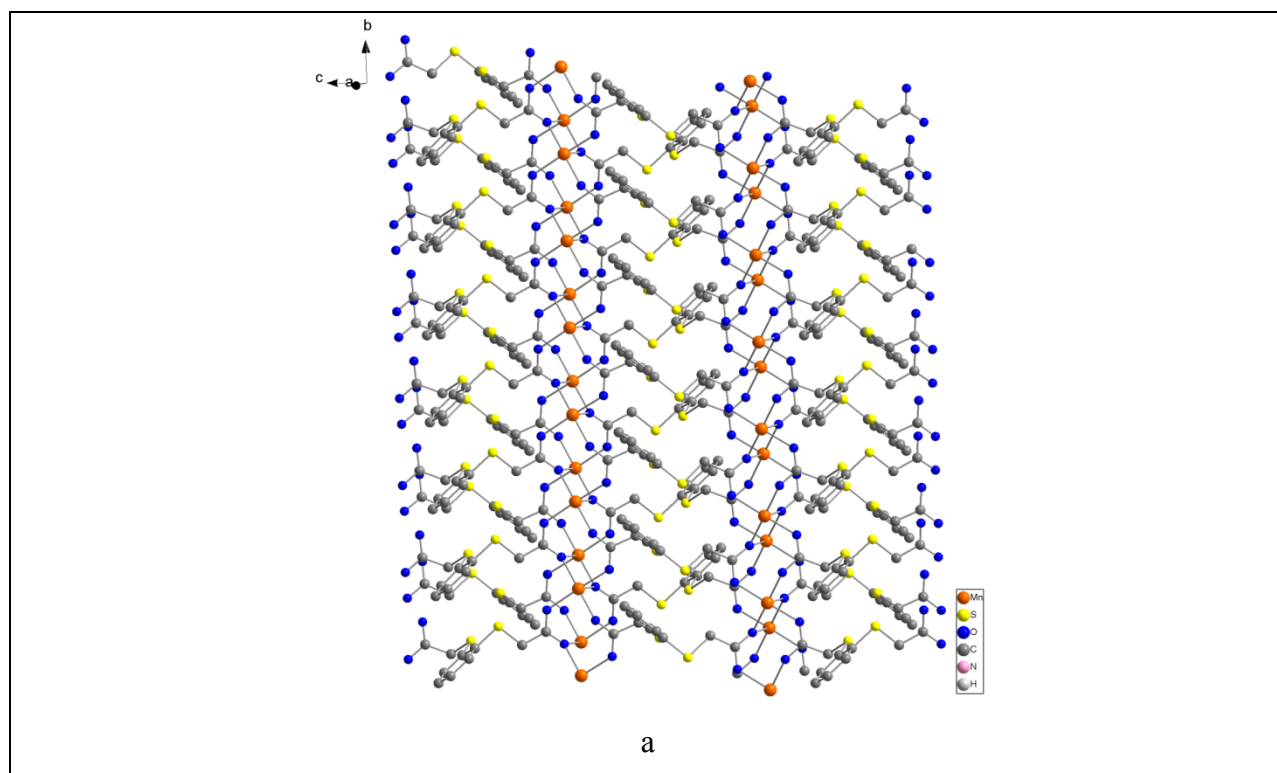
Figura 44 Schema de coordinare a ionilor de mangan in **23** si numerotarea atomica. Atomii de H C-H au fost omisi pentru claritate.

Ionii  $Mn^{5+}$  si atomii de oxigen formeaza lanturi 1D infinite de-a lungul axei b (Figura 45a). Doi cationi de mangan si doi oxigeni carboxilici apartinand de doi anioni diferiti formeaza inele

<sup>7</sup> C. Qi, D. Zhang, S. Gao, H. Ma, Y. He, S. Ma, Y. Chen and C. Yang, *J. Mol. Struct.*, 2008, **891**, 357; S. Zartilas, E. E. Moushi, V. Nastopoulos and A. Boudalis, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 4100

tetraatomice. In aceste cicluri distanta intre doi ioni  $Mn^{5+}$  este de  $3.50(1) \text{ \AA}$ . Inelele tetraatomice sunt conectate de al doilea oxigen carboxylic care coordoneaza la centrele metalice. Distanta dintre doi ioni de mangan ce apartin unor cicluri vecine este de  $4.44(1) \text{ \AA}$

Lanturile Mn-O sunt conectate de molecule de ligand, formandu-se retele 2D (Figura 45a). Liganzii 4,4'-bipiridina conecteaza aceste retele 2D, fiecare atom de azot coordinand la un ion de mangan situate intr-o retea 2D paralela, formandu-se o retea 3D (Figura 45b)



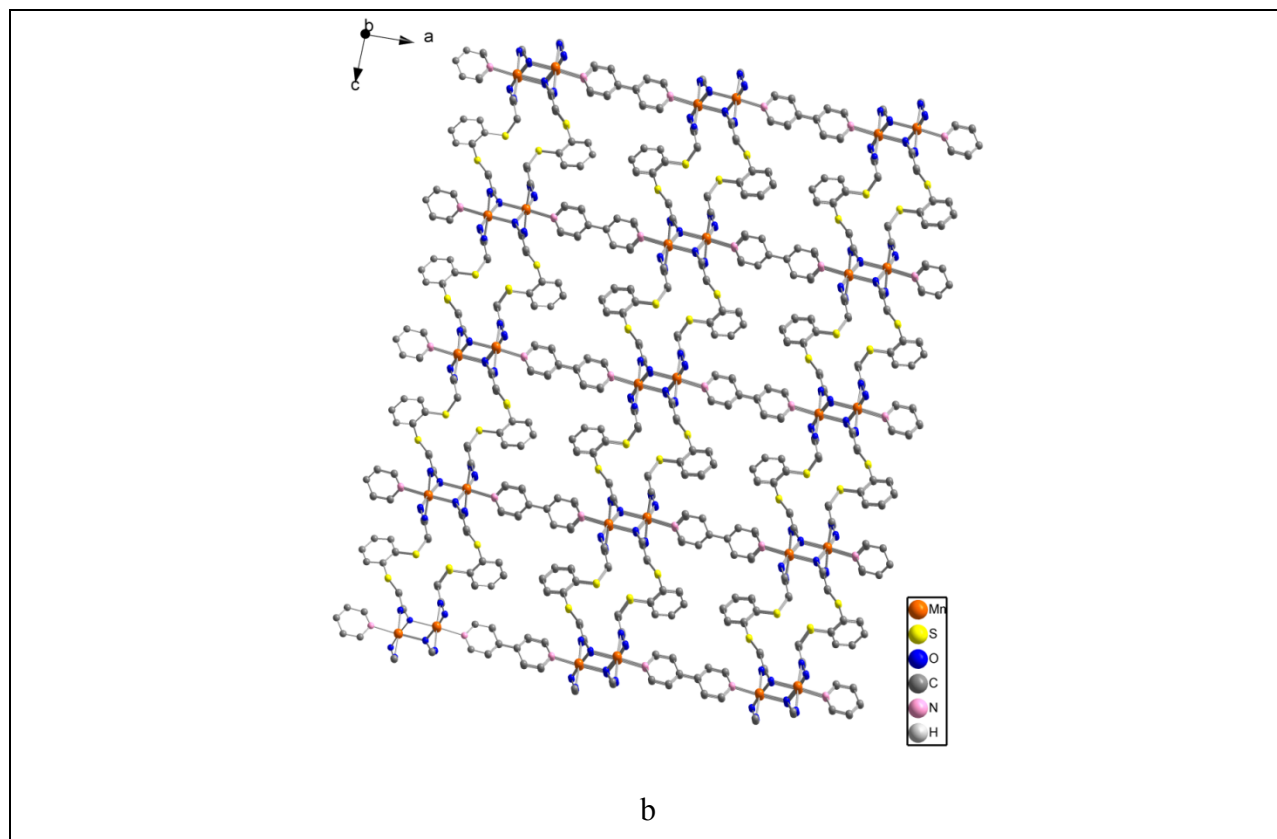


Figura 45 a) Retea 2D a polimerului **23** formata din lanturi Mn-O conectate de molecule de ligand b) retea 3D a compusului **23**

De-a lungul axei c, distanta intre doi cationi de mangan este de 12.624(2) Å si 14.360(2) Å iar de-a lungul axei a distanta dintre doi ioni de mangan conectati de o molecula de 4,4'-bipiridina este 13.282(2) Å.

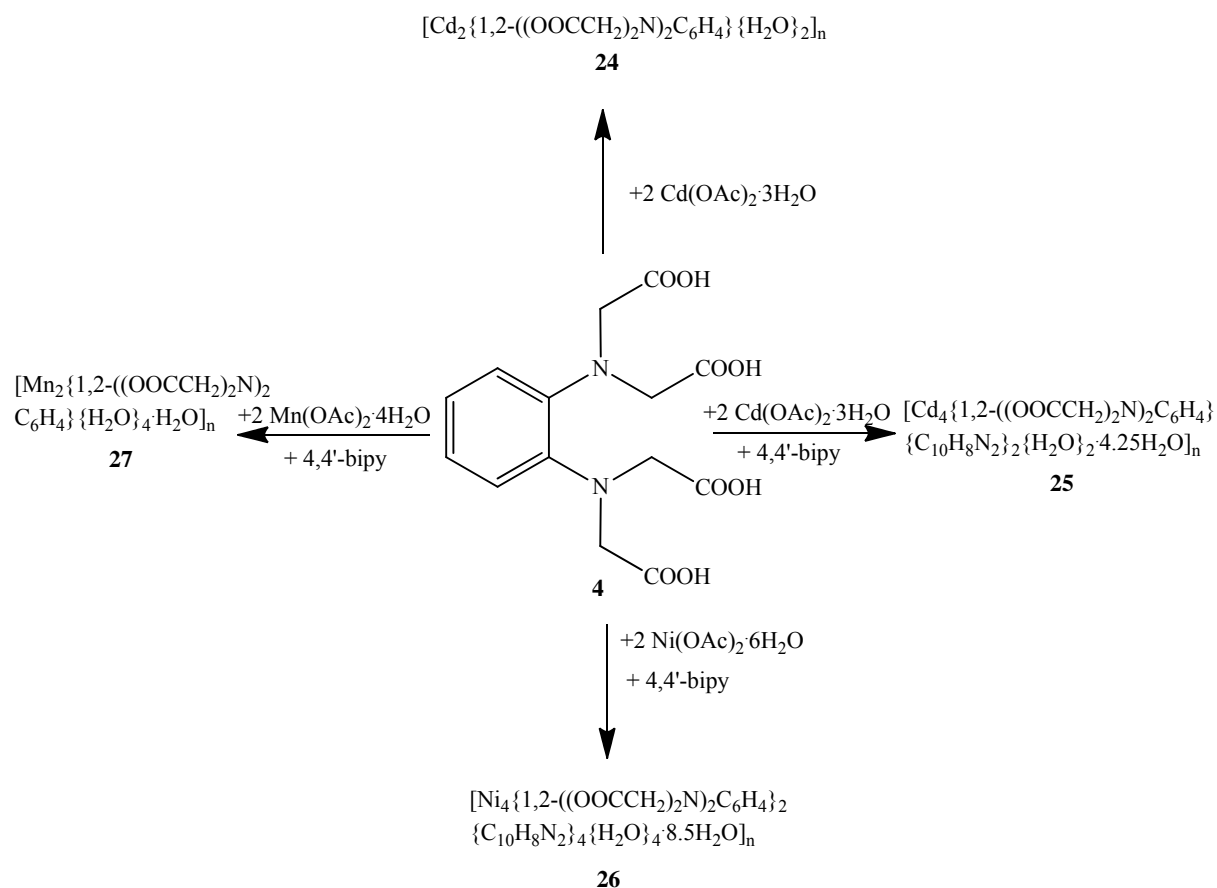
### *8 Polimeri de coordinare ai acidului N,N,N'N'-1,2-fenilen-diaminotetraacetic **4***

Ligandul **4** a reactionat cu trihidratul diacetatului de cadmiu intr-un raport molar 1:2 in conditii hidrotermale pentru a obtine polimerul de coordinare 3D **24**. La adaugarea unui echivalent de 4,4'-bipiridina s-a obtinut polimerul 3D cu liganzi mixti **25**. In aceleasi conditii de reactie polimerul de coordinare 3D cu liganzi mixti (**4** si 4,4'-bipiridina) al nichelului a fost deasemenea obtinut.

Ligandul **4** a reactionat cu tetrahidraturul acetatului de mangan (raport molar 1/2) in conditii hidrotermale pentru a forma complexul binuclear  $[\text{Mn}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_6]$  care a fost anterior sintetizat si de Tanaka et al.<sup>8</sup>. Utilizarea unui echivalent de 4,4'-bipiridina a condus la formarea polimerului **27** cu toate ca 4,4'-bipiridina nu a putut fi regasita in structura polimerului. Aparent, 4,4'-bipiridina actioneaza ca o baza care favorizeaza formarea structurii polimerice, dar utilizarea altor baze ca si trietilamina, KOH sau NaOH nu a condus la obtinerea polimerului dorit. Totusi, acest polimer a putut fi reprodus in prezenta 4,4'-bipiridinei cu randamente scazute.

Pasii urmati pentru a sintetiza polimerii **24–27** sunt prezentati in Schema 14..

Reaction conditions for the synthesis compounds **24–27**: Hydrothermal, 165 °C: 47 h, cooling time: 63 h

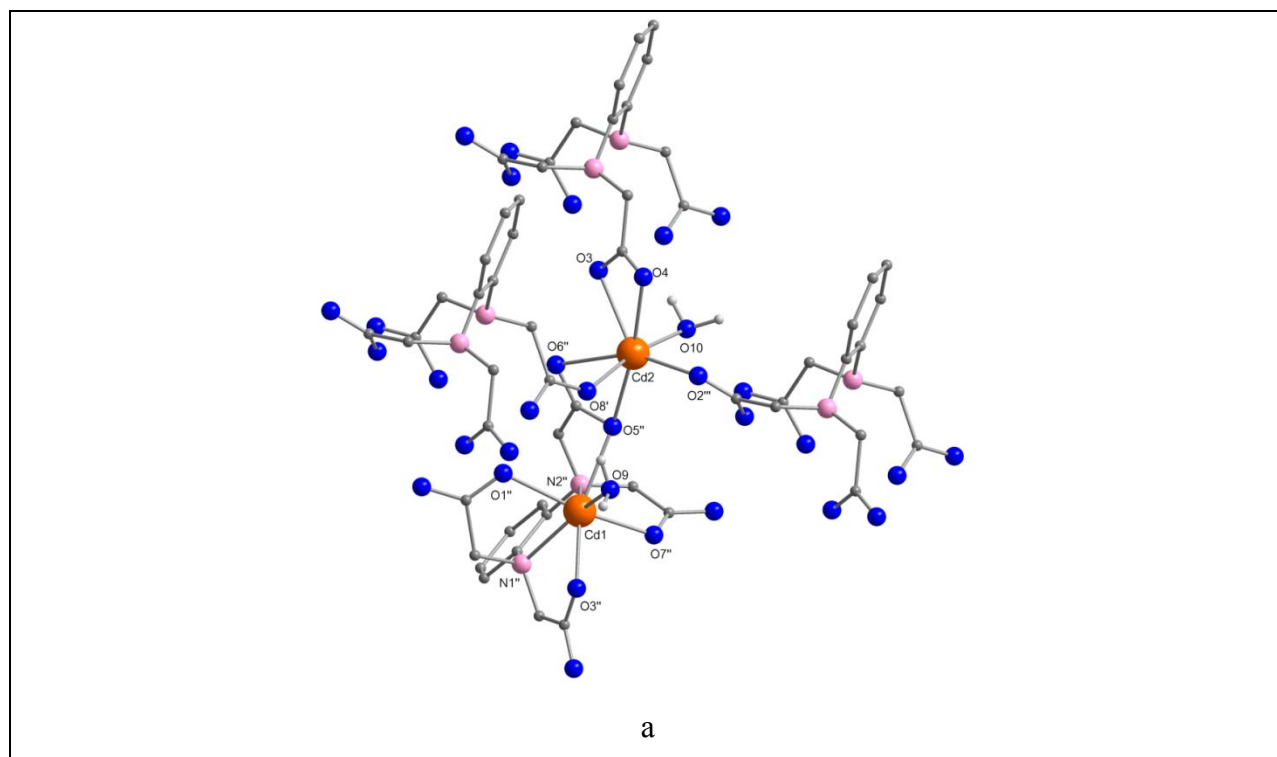


Schema 14 Pasii necesari sintezei polimerilor **24–27**

<sup>8</sup> N. Nakasuka, S. Azuma, C. Katayama, M. Honda, J. Tanaka and M. Tanaka, *Acta Cryst.*, 1985, **C41**, 1176

Structura moleculara a compusului **24** arata existenta a doua tipuri de cationi de  $\text{Cd}^{2+}$  care se diferentiaza prin modelul de coordinare care se pot observa in Figura 47a.

Amandoi ioni de cadmiu [ $\text{Cd}(1)$  si  $\text{Cd}(2)$ ] sunt heptacoordinati intr-o geometrie de bipiramida torsionata.. Ionii  $\text{Cd}(1)$  sunt coordinati de doi atomi de azot, 4 atomi de oxigen din grupari carboxilat al aceleiasi unitati  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{COO})_2)_2^{4-}$ , iar a saptea valenta este ocupata de atomul de oxigen al unei molecule de apa coordinate. Ionul  $\text{Cd}(2)$  este coordinat de 6 atomi de oxigen din grupe carboxilat din 4 tetraanioni diferiti si de catre o molecula de apa. Ionii  $\text{Cd}(1)$  si  $\text{Cd}(2)$  sunt conectati printr-un atom de oxigen al unei grupe carboxilat ( $\text{O}(5'')$ ), distanta dintre acestia doi fiind de  $4.568(1) \text{ \AA}$ . Structura este extinsa in toate directiile intr-o structura tridimensionala supramoleculara (**Error! Reference source not found.b**).





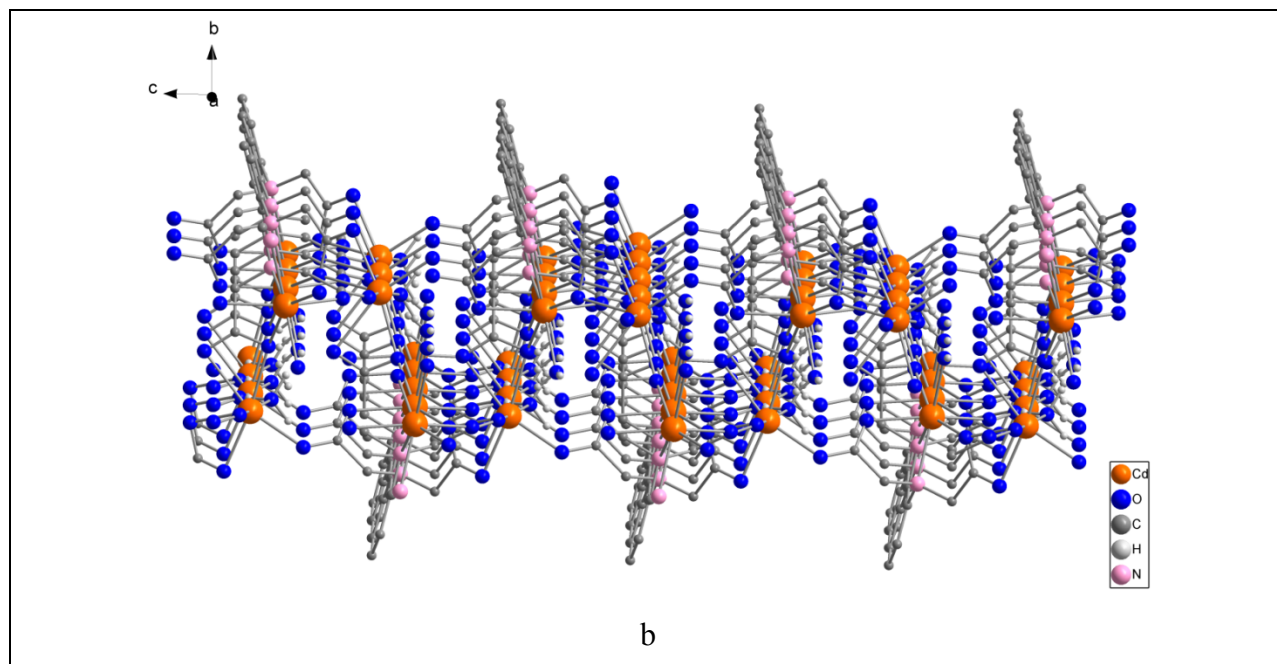


Figura 47a) Modelul de coordinaare al ionilor de cadmiu in **24**. b) Structura 3D a compusului **24**. Atomii de hydrogen altii decat cei apartinand grupelor O–H au fost exclusi pentru claritate.

De-a lungul axei *a* se formeaza mici canale, dimensiunile acestor canale sunt de 8.578(2) Å, iar cele de-a lungul axei *c* au diametrul de 8.085(1) Å.

Compusul **26** cristalizeaza in grupul spatial monoclinic *C2/c* cu prezenta a 4 molecule in unitatea de baza. Structura moleculara a polimerului **26** arata existent a doua tipuri de ioni de nichel care difere unul de celalalt prin modelele de coordinaare (**Error! Reference source not found.**).

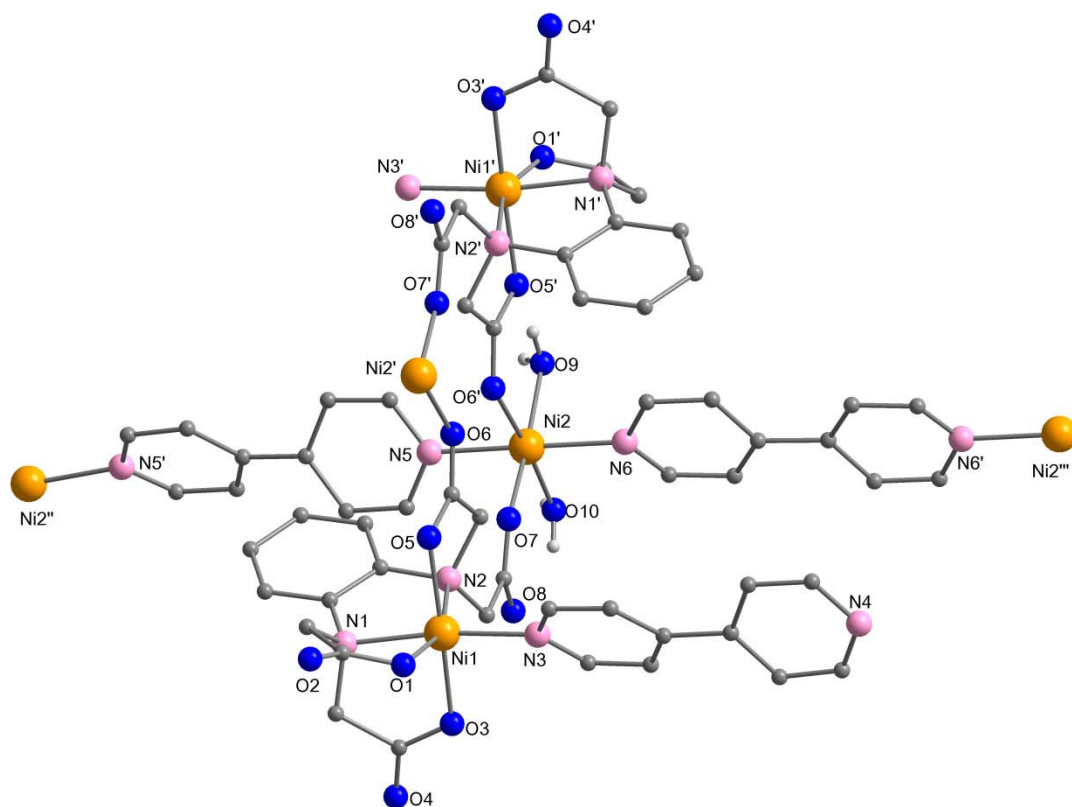


Figure 52 Numerotarea atomilor si modelul de coordinare a ionilor de  $\text{Ni}^{2+}$  in polimerul 25.

Atomii (C–)H au fost omisi pentru claritate

Amandoi cationii  $\text{Ni}(1)$  si  $\text{Ni}(2)$  sunt hexacoordinati intr-o forma de octaedru torsionat. Ionii  $\text{Ni}(1)^{2+}$  sunt chelatați de doi atomi de azot ai unei unitati  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{COO})_2)_2^{4-}$ , de trei atomi de oxygen carboxilici care apartin la trei grupari carboxilat al aceluiași tetraanion si de un atom de azot al unui coligand 4,4'-bipiridinic. Ionii  $\text{Ni}(2)^{2+}$  sunt coordonate de doi atomi de azot de la doua molecule diferite de 4,4'-bipiridina, de doi atomi de oxygen ai grupelor carboxilat ai unor molecule diferite din ligandul **4**. Sfera de coordinare este completata de doi atomi de oxygen apartinand la doua molecule de apa care coordoneaza deasemenea la ionii  $\text{Ni}(2)$ .

Mai mult in structura polimerului **26** trei tipuri de molecule de 4,4'-bipiridina sunt prezente si ele coordoneaza la ionii  $\text{Ni}(1)$  ca liganzi monodentati. Al doilea atom de azot ramane necoordinat si unghiul de torsiune in jurul legaturii  $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{C}_{\text{aryl}}$  are valoarea  $23.79(5)^\circ$ , in timp ce celelalte doua tipuri de 4,4'-bipiridine actioneaza ca liganzi bidentati conectand doi ioni diferiti  $\text{Ni}(2)$

care difera unul de celalalt prin unghiurile de toersiune din cadrul unitatilor bipiridinice care au valorile  $3.90(6)^\circ$  si  $-42.93(5)^\circ$ , respectiv.

Fiecare tetraanion  $C_6H_4(N(COO)_2)_2^{4-}$  se leaga de trei cationic de nichel diferiti, in timp ce ionii de Ni(2) sunt conectati prin unitati 4,4'-bipiridinice conducand la o structura tridimensionala (3D) **26** (Error! Reference source not found.). De-a lungul axei  $c$ , cavitatile sunt umplute cu molecule de apa necoordinate. Distanțele între cei doi ioni de nichel Ni(1) de-a lungul axei  $a$  este  $13.068(5) \text{ \AA}$  iar distanta dintre ionii Ni(2) este de  $16.803(9) \text{ \AA}$ . De-a lungul axei  $b$  distanțele sunt de  $15.097(5) \text{ \AA}$  si  $11.512(4) \text{ \AA}$ , respectiv. Distanta între ionii Ni(1) si Ni(2) de-a lungul axei  $b$  este  $6.917(2) \text{ \AA}$ .

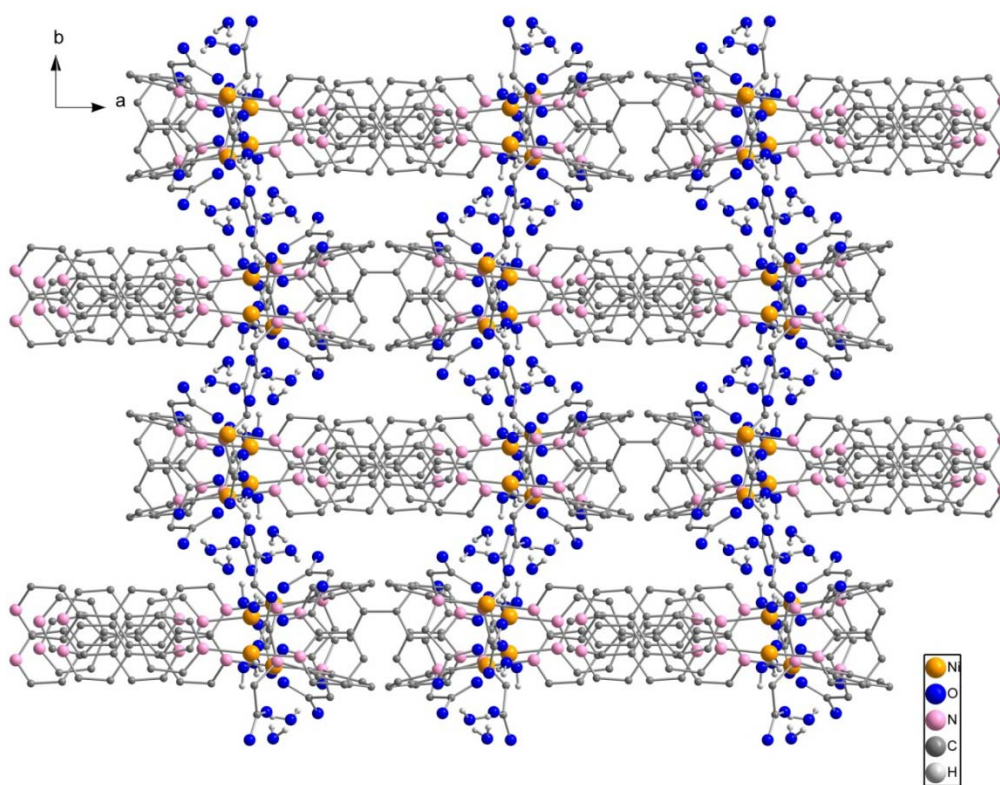


Figure 53 Structura 3D a compusului **26**, o vedere de-a lungul axei  $c$

### *10 Masuratori DTA*

Masuratori DTA au fost realizate cu compusii: **13**, **14**, **16**, **17** si **20–27** intr-o atmosfera de heliu si au avut ca si scop determinarea stabilitatii termice a compusilor investigati. Analiza termogravimetrica a compusilor **17**, **20**, **21**, **23**, **24**, **26** si **27** au fost insotite de determinari prin spectrometrie de masa. Datele MS au fost inregistrate cu un spectrometru QMS 403C Aeolos Netzsch. Viteza de incalzire a fost 10 °C/minut in toate experimentele si probele analizate au avut mase cuprinse in intervalul 18–26 mg.

Curba TG a lui **21** (**Error! Not a valid bookmark self-reference.**) prezinta doua paliere. In prima etapa; apa este pierduta la aproximativ 150 °C, masa pierduta este de 3,63% sugerand eliminarea unei molecule de apa / in timp ce in al doilea pas are loc descompunerea polimerului (procesul incepe la 320 °C) cu o pierdere de masa de 73.81%. Descompunerea are loc cu pierdere de apa, CO si CO<sub>2</sub>.

Figure 2 TG curve (green) and mass ion current curves of water (red), carbon monoxide (blue) and carbon dioxide (olive) of **21**

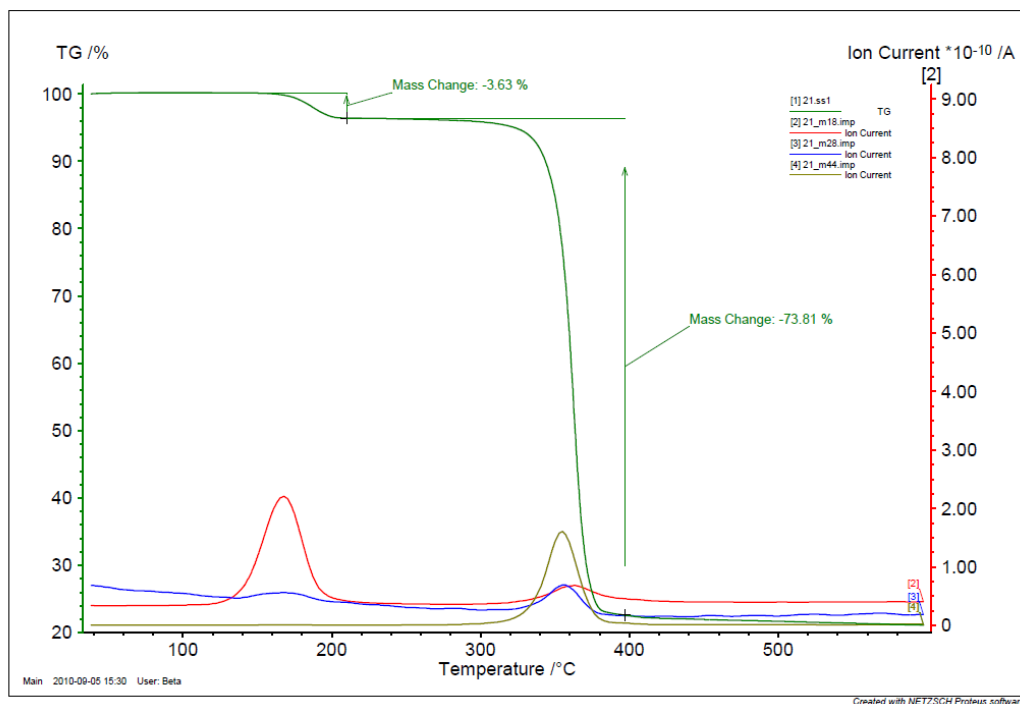


Figura 3 CurbaTG (verde) si curbele curentului ionic ale apei (rosu), CO (albastru) si CO<sub>2</sub> (olive) pentru **21**

## *12 Concluzii Generale*

In aceasta teza de doctorat au fost studiate proprietatile de coordinare ale unor liganzi policarboxilati catre metale tranzitionala cu scopul obtinerii de polimeri de coordinare, acestia avand aplicatii in multe domenii ca: stocare de gaz, cataliza, magnetism si luminiscenta.

Contributiile personale constau in sinteza si caracterizarea structurala a liganzilor policarboxilici si ai unor complecsi ai acestora cu argind, paladiu si nichel. Sinteza si caracterizarea unor polimeri de coordinare monometalici dar si heterobimetalici este de asemenea prezentata. In general, polimerii de coordinare au fost obtinuti reactionand liganzii policarboxilati cu sarea metalica corespunzatoare intr-un raport molar de 1:1 in cazul liganzilor dicarboxilati si intr-un raport molar de 1:2 in cazul ligandului tetracarboxilat folosind conditii solvotermice. Folosind 4,4'-bipiridina ca si coligand au fost obtinuti polimeri de coordinare cu liganzi micsti. Toti compusii au fost caracterizati prin difractie de raze X si /sau prin spectroscopie IR, analiza elementala iar building-block-urile au fost de asemenea caracterizate prin  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN si spectrometrie de masa. Rezultatele sunt prezentate aici:

- **trei** noi complecsi  $[Ag_2\{1,2-(HOOCCH_2O)_2C_6H_4-\kappa^2OO'\}_2\{THF\}_2](BF_4)_2$  (**5**),  $[Ni\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4-\kappa^4O,O'S,S'\}\{cis-(C_3H_4N_2)\}_2]$  (**8**) si  $cis-[PdCl_2\{1,2-((MeOOC)_2N)_2C_6H_4-\kappa^2N,N'\}]$  (**10**) au fost sintetizati si caracterizati ca si posibile building block-uri pentru sinteza rationala a polimerilor de coordinare
- **sapte** polimeri cu cadmiu au fost sintetizati: **trei** mono dimensionali ( $[Cd\{1,4-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{C_6H_5N\}_2\{H_2O\}_n]$  (**11**),  $[Cd\{1,4-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{C_5H_5N\}_3]_n$  (**12**) si  $[Cd\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{H_2O\}_2]_n \cdot (H_2O)_n$ , **doi** bidimensionali cu liganzi micsti  $Cd_2\{1,4-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}_2\{C_{10}H_8N_2\}\{H_2O\}_2]_n$  (**13**) si  $[Cd_2\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}_2\{C_{10}H_8N_2\}\{H_2O\}_2 \cdot 7H_2O]_n$  (**15**) si **doi** tri dimensionali ( $[Cd_2\{1,2-((OOCCH_2)_2N)_2C_6H_4\}\{H_2O\}_2]_n$  si  $[Cd_4\{1,2-((OOCCH_2)_2N)_2C_6H_4\}\{C_{10}H_8N_2\}_2\{H_2O\}_2 \cdot 4.25H_2O]_n$  (**25**))
- **un** polimer cu cupru mono dimensional  $[Cu_2\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{C_{10}H_8N_2\}_2 \cdot 2H_2O]_n$  (**16**) a fost sintetizat. Folosirea conditiilor hidrotermice in prezenta a 4,4'-biridina a condus la reducerea ionilor de cupru(II) la cupru(I)
- **trei** polimeri cu nichel au fost obtinuti: **doi** bi dimensionali ( $([Ni\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}\{C_{10}H_8N_2\}\{H_2O\}_2 \cdot H_2O]_n$  (**17**) and  $[Ni\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4\}\{C_{10}H_8N_2\}\{H_2O\}]_n$  (**21**)) si **unul** tri dimensional ( $[Ni_4\{1,2-((OOCCH_2)_2N)_2C_6H_4\}_2\{C_{10}H_8N_2\}_4\{H_2O\}_4 \cdot 8.5H_2O]_n$  (**26**))
- **trei** compusi cu mangan au fost sintetizati: un polimer cu liganzi micsti tri dimensional ( $[Mn_2\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4\}_2\{C_{10}H_8N_2\}]_n$  (**23**)), **un** polimer de coordinare bi dimensional ( $[Mn_2\{1,2-((OOCCH_2)_2N)_2C_6H_4\}\{H_2O\}_4 \cdot H_2O]_n$  (**27**)) si un complex binuclear ( $[Mn_2\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4-\kappa^1S'\}\{C_{10}H_8N_2-\kappa^1N'\}_2\{C_{10}H_8N_2-\kappa^2N',N'''\}\{H_2O\}_7][1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4][C_{10}H_8N_2] \cdot 6H_2O$  (**22**))
- **trei** polimeri de coordinare heterobimetalici au fost de asemenea obtinuti: **unul** cu Ca/Zn mono dimensional  $[CaZn\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}_2\{H_2O\}_4 \cdot 4H_2O]_n$  (**18**) si unul cu Ca/Ni de asemenea mono dimensional  $[CaNi\{1,2-(OOCCH_2O)_2C_6H_4\}_2\{H_2O\}_4 \cdot 4H_2O]_n$  (**19**) dar si **unul** cu Ag/Cd bi dimensional  $[Ag_2Cd_2\{1,2-(OOCCH_2S)_2C_6H_4\}_3\{H_2O\}_3 \cdot 5H_2O]_n$  (**28**) pornind de la complexul **7** ca building block

Rezultatele obtinute au aratat urmatoarele:

- Liganzii **1-4** adopta moduri de coordinare diferite in functie de metalul la care coordineaza si de folosirea de coligand. Liganzii dicarboxilati adopta conformatii semiflexibile in timp ce ligandul tetracarboxilat **4** adopta o conformatie flexibila.
- Folosirea de 4,4'-bipiridina ca si coligand duce la cresterea dimensionalitatii polimerilor cu cadmiu (vezi **12** vs **13** si **14** vs **15**)
- Sinteza compusilor cu mangan, a complexului binuclear **22**, a polimerului tri dimensional **23** si a polimerului bi dimensional **27** depinde de valoarea pH-ului amestecului de reactie (vezi **22** vs **23**) sau de folosirea de coligand (vezi **27**).
- Legaturile de hidrogen intermoleculare intre molecule de apa solvat si/sau atomi de oxigen carboxilati si molecule de apa coordinate dar si intre atomi de oxigen carboxilati si molecule de apa coordonate conduc la retele formate prin legaturi de hidrogen de dimensionalitati superioare.