UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE CHIMICA

ARHITECTURI SUPRAMOLECULARE BAZATE PE CLUSTERI POLIOXOMETALATI/OXID DE MOLIBDEN

Rezumatul tezei de doctorat

Julia Szakács

Conducator stiintific
Prof. Dr. Mariana Rusu

Cluj-Napoca
2010

UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE CHIMICA
CATEDRA DE CHIMIE ANORGANICA

ARHITECTURI SUPRAMOLECULARE BAZATE PE CLUSTERI POLIOXOMETALATI/OXID DE MOLIBDEN

Rezumatul tezei de doctorat

Julia Szakács

Conducator stiintific
Prof. Dr. Mariana Rusu

Comisia:

PRESEDINTE
Conf. Dr. Cornelia Majdik, Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica, Universitatea “BABES-BOLYAI” Cluj-Napoca

REFERENTI
Prof. Dr. Mircea Palamaru, Universitatea “A.l.Cuza”, Iasi
Prof. Dr. Lelia Ciontea, Universitatea Tehnica, Cluj-Napoca
Conf. Dr. Edit Fórizs Universitatea, “Babes-Bolyai”, Cluj-Napoca

Cluj-Napoca
2010

Cuprins

Cuvinte cheie

polioxometalati • delocalizarea electronului • chimie de tip "gazda-oaspete" • Keplerati • polioxomolibdat de tip Keggin • transfer de electron cuplat cu proton • nanoacizi • analiza structurala cu radiatii X pe monocristal • acizi dicarboxilici • spectroscopie RMN • studii de echilibru • legare cationi • functii de tip eter-coroana.

Lista compusilor descrisi in disertatie [1]

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI})Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(CH_3COO)\}_{30}]$
$\cdot ca.300H_2O\cdot ca.10CH_3COONH_4$ **1***

$[Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]$
$\cdot ca.150H_2O$ **2***

$[(NH_4)_{72}\{(Mo^{VI})Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(SO_4)\}_{30}]\cdot ca.200H_2O$ **3***

$[H_xPMo_{12}O_{40}\subset H_4Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}(CH_3COO)_{15}O_{254}(H_2O)_{98}]\cdot ca.60H_2O$ **4***

$Na_4[SiMo_{12}O_{40}\subset H_4Mo^{VI}_{70}Mo^{V}_2Fe^{III}_{30}O_{254}(H_2O)_{98}(CH_3COO)_{16}]$
$\cdot ca.60H_2O$ **5**

$[AsMo_{12}O_{40}\subset H_4Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}O_{252}(H_2O)_{98}(CH_3COO)_{15}]\cdot ca.\ 60H_2O$ **6**

$[HPW^{VI}_{11}W^{V}O_{40}\subset Mo^{VI}_{65}W^{VI}_7Fe^{III}_{30}(CH_3COO)_{15}O_{252}(H_2O)_{98}]\cdot ca.120H_2O$ **7**

$Ba_5[Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}O_{252}(CH_3COO)_{15}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{Mo_2O_8(H_2O)\}$
$(OH)_{10}(H_2O)_{81}]\cdot ca.150H_2O$ **8**

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6)\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH{=}CHCOOH_{cis})_{30}\}]$
$\cdot ca.300\ H_2O$ **9**

$[HPW^{VI}_{11}W^{V}O_{40}\subset Mo^{VI}_{65}W^{VI}_7Fe^{III}_{30}(CH_3COO)_{15}O_{252}(H_2O)_{98}]\cdot ca.120H_2O$ **7**

$Ba_5[Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}O_{252}(CH_3COO)_{15}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{Mo_2O_8(H_2O)\}$
$(OH)_{10}(H_2O)_{81}]\cdot ca.150H_2O$ **8**

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6)\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH{=}CHCOOH_{cis})_{30}\}]$
$\cdot ca.300\ H_2O$ **9**

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6)\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH(OH)CH_3)\}_{30}]\cdot ca.250$
H_2O **10**

[1] Compusii sintetizati de autor in perioada de cercetare si compusii care nu au fost sintetizati de autor, marcati cu (*), dar care vor fi amintiti in capitolele urmatoare pentru o referinta mai usoara.

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6)\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH_2COOH)_{28}(CH_3COO)_2\}]$
$\cdot ca.300\ H_2O$ **11**

$[(CH_3)_2NH_2]_{42}[\{Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH_2CH_2COOH)\}_{30}]$
$\cdot ca.300\ H_2O$ **12**

$Na_{11}[(CH_3)_2NH_2]_{33}[\{(Mo^{VI})Mo^{VI}_5O_{21}\}_{12}(H_2O)_{68}(CH_3COO)_2$
$\{Mo^{V}_2O_4(CH_3COO)\}_{30}] \cdot ca.\{300H_2O + CH_3COO^- + (CH_3)_2NH_2^+\}$ **13**

$[(CH_3)_2NH_2]_{42}[\{(Mo^{VI})Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(H_2PO_2)\}_{30}]\cdot ca.300H_2O$ **14**

$(NH_4)_{19}Li_2[H_3Mo_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}]$ **15**

$(NH_4)_{21}[H_3Mo_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}]$ **16***

$(NH_4)_{60}\{U_3\subset\{(Mo^{VI})Mo_5{}^{VI}O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo_2{}^{V}O_4(SO_4\}_{30}]\cdot 308\ H_2O$ **17**

Introducere

Rezultatele experimentale obtinute in urma cercetarii, partial prezentate in teza de doctorat, se refera la sinteza si caracterizarea moleculelor anorganice de dimensiuni nano, apartinand familiei polioxometalatilor.

Investigatiile facute pe durata perioadei de cercetare dezvaluie potentialul polioxomolibdatilor de tip sfera de a incorpora/gazdui molecule mici. A fost exploatata in special functia de gazda a clusterului de tip $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, scopul investigatiilor constand in intelegerea dinamicii proceselor de interactiune intre "gazda", clusterul de tip $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, si "oaspete", clusterul de tip Keggin $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$.

Un alt punct de interes il constitue clusterii de dimensiuni nano avand formula generala $(pentagon)_{12}(linker)_{30}$. Scheletul robust de tip sfera prezinta 20 de pori si 20 de canale, fiecare terminandu-se intr-o cavitate comuna de dimensiune nano. Provocarea stiintifica consta in modificarea suprafetei interioare a acestor capsule anionice si implicit a sarcinii lor, a dimensiunii porilor, rezultand in proprietati diferite ale acestora. Scopul a fost investigarea acestor proprietati in functie de aciditate, temperatura si timp.

Aceste asa numite "capsule" sunt captivante datorita faptului ca pot fi descrise ca si celule artificiale si pot fi utilizate pentru a modela transportul pasiv al ionilor printr-o membrana anorganica precum si reactia celulei la stimuli.

Teza este impartita in doua parti, prima fiind partea teoretica descrisa in capitolul intai si a doua parte, cea experimentala, este descrisa

in capitolele 2-7, continand rezultate experimentale originale obtinute pe durata perioadei de cercetare. Fiecare capitol incepe cu o scurta introducere teoretica.

Rezumatul capitolelor din teza de doctorat

Primul capitol intitulat "**Theoretical background of the polyoxomolybdate chemistry**" prezinta un scurt istoric al polioxometalatilor, incepand de la Berzelius, care in 1826 a descris precipitatul galben care se formeaza in solutie apoasa la reactia molibdatului de amoniu cu acid fosforic, cunoscut sub numele de molibdofosfat de amoniu, $(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$. Capitolul continua cu diverse exemple propuse cu scopul de a ilustra compozitia heteropolianionilor, ajungand apoi la isopolioxometalatii moderni cu structura de tip sfera uriasa si roata uriasa, sintetizate de grupul lui A. Müller in Bielefeld, Germania.

Capitolul al doilea, intitulat "**A Unique Metal-Oxide Based Reduced Hybrid: Core-Shell Electron Transfer upon Encapsulation**", se refera la sinteza si caracterizarea clusterilor de tip "gazda-oaspete" cu formula simplificata $[SiMo_{12}O_{40}\subset Mo^{VI}_{70}Mo^{V}_{2}Fe^{III}_{30}]$, anionul $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ de tip Keggin jucand rolul de oaspete iar clusterul de tip $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ rolul de gazda. Scopul a fost gasirea unei metode de preparare optime pentru a obtine entitati supramoleculare de puritate si randament inalt. Noul cluster a fost studiat prin diverse metode spectroscopice: IR, electronica, Raman, ^{57}Fe Mössbauer, RMN ^{31}P, precum si prin analiza structurala cu radiatii X pe monocristal. A fost luata in considerare competitia pentru electroni intre componentii clusterului de tip "gazda-oaspete", atat nucleul, anionul de tip Keggin, cat si carcasa sferica avand proprietatea de a accepta electroni (nucleul poate fi considerat un "quantum dot").

Pozitionarea electronilor prezinta un interes deosebit datorita faptului ca cuplurile Mo^{VI}/Mo^{V} si Fe^{III}/Fe^{II} au aproximativ acelasi potential redox. Analiza datelor spectroscopice a stabilit ca aceste sisteme gazda-oaspete contin anioni de tip Keggin neredusi incapsulati in clusteri de tip gazda redusi. Rezultatele pot fi explicate in modul urmator: electronii "prefera" sa evadeze spre periferia sistemului si sa fie delocalizati pe arii mai mari (aici in cadrul pentagoanelor de tip $(Mo)Mo_5$), extinderea delocalizarii peste linkerii Fe(III) din "invelis" ramanand de determinat. Pe viitor, se urmareste studiul detaliat al mecanismului de formare al acestor sisteme fascinante, in particular specificarea rolului transferului de electroni.

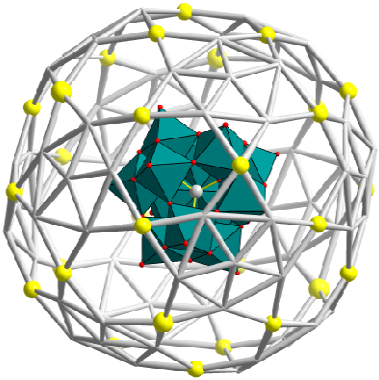

Figura 1. *Reprezentare combinata, atat poliedrica cat si wire-frame a clusterului* $[SiMo_{12}O_{40} \subset Mo^{VI}_{70}\ Mo^{V}_{2}Fe^{III}_{30}]$*: capsula metalica de tip* $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ *in reprezentare wire frame - cu 30 de centrii* Fe^{III} *(sfere galbene) legand cele 12 unitati pentagonale de tip* $\{(Mo)Mo_5\}$ *– si nucleul Keggin (idealizat) in reprezentare poliedrica.*

Capitolul al treilea din teza, intitulat "**Molybdenum-Oxide Based Unique Nanoacid of the Type $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ Showing Deprotonation and Interaction with Alkali Earth Metal Cations**", descrie un nou compus care evidentiaza proprietatile acide ale clusterului sferic de tip $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$,

datorate celor treizeci de grupari cu functie acida, moleculele de apa legate covalent la centrii de fier. La dizolvarea clusterului in apa are loc o deprotonare, ceea ce determina o crestere a sarcinii negative a clusterului, urmata de interactiunea cu cationi alcalini, in exemplul de fata, cu bariu. Adaugarea treptata de hidroxid de sodiu la solutia apoasa a clusterului de tip $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, o data cu schimbarea pH-ului solutiei, poate conduce la trei tipuri de reactii:

a. Deprotonarea liganzilor de apa cu caracter acid legati la centri de fier.
b. Eliminarea unei ape si formarea legaturilor de tip Fe-O-Fe sau in cazul prezent formarea legaturii de tip Ba-O-Fe intre clusterii initial discreti.(Figura 2)
c. Descompunerea compusului la pH alcalin.

Compusul $\{Ba_5Mo_{72}Fe_{30}\}$ este format din macroioni de tip $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ conectati prin atomi de bariu, pH-ul reactiei fiind ales cu grija, deoarece trebuie atinsa o sarcina adecvata a anionului (-10) pentru a interactiona cu cationul de bariu.

Capitolul al patrulea, intitulat **"Surface Reactions Inside the Porous Nanocapsule Cavity Tuning the Internal Capsule Functionalities"** se refera la sinteza si caracterizarea a patru compusi noi obtinuti prin schimbarea liganzilor coordinati la linkerul de tip $\{Mo^{V}_2\}$, ceea ce duce la modificarea interiorului cavitatii capsulei sferice de tip $\{Mo_{132}\}$. In acest scop liganzii de acetat au fost schimbati cu alti liganzi organici cu mai multe grupari functionale (de exemplu acidul maleic, malonic, lactic sau succinic). Reactia de schimb/inlocuire a liganzilor are

loc la temperatura camerei si la pH mic, scaderea pH-ului fiind determinata de adaosul diferitilor acizi dicarboxilici.

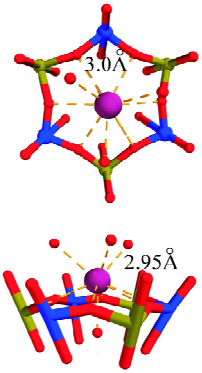

Figura 2. *Reprezentare wire-frame a unui complex de tip* $[Ba(H_2O)_9]^{2+}$ *care interactioneaza cu unul din pori de tip* $\{Mo_3Fe_3O_6\}$ *ai capsulei de* $\{Ba_5Mo_{72}Fe_{30}\}$*; Cod de culoare: Mo – albastru, Fe – verde, Ba – violet, O – rosu.*

Utilizarea liganzilor dicarboxilici cu o grupare functionala carboxilat deprotonata si necoordinata , orientata spre interiorul clusterului de tip $\{Mo_{132}\}$ deschide noi perspective in studiul si cercetarea proceselor prin care hibrizii sunt generate. Generarea formei deprotonate este importanta datorita proprietatilor lor puternice de directionare. In acelasi timp, gruparea functionala carboxilat necoordinata poate interactiona cu ioni metalici, ducand la incapsularea lor in cavitatea clusterului. Acest rezultat deschide drumul studiului selectivitatii ionilor incapsulati, de exemplu este de asteptat ca ionii de calciu sa fie preferati datorita interactiunilor foarte puternice cu acizi dicarboxilici.

Capitolul cinci, intitulat "**Synthesis and Characterization of Spherical Giant Polyoxomolybdates as Substrate Specific Nanosponges**" pune accent pe structurile clusterilor de tip $\{Mo_{132}\}$ si

intelegerea legaturilor dintre atomii componenti, a grupurilor de atomi, a unitatilor de formare la nivel molecular. Primul cluster de tip $\{Mo_{132}(acetat)_{30}\}$ a fost sintetizat ca sare de amoniu, cistalizand in sistemul cubic si facand imposibila determiarea exacta a structurii si rezolvarea dezordinii centrilor metalici, precum si a liganzilor de tip acetat. Astfel s-a pus problema posibilitatii sintetizarii de compusi cu structura similara dar care sa cristalizeze intr-un sistem cu simetrie mai joasa decat cea cubica, ceea ce simplifica rafinarii structurii si face posibila determinarea/recunoasterea dezordinii in interiorul moleculei care contine mai mult de 500 de atomi.

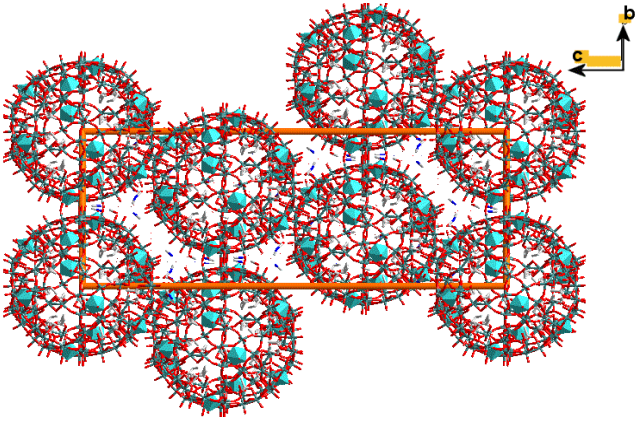

Figura 3. *Reprezentarea aranjamentului cristalin in compusul* $\{Na_{11}[(CH_3)_2NH_2]_{33}Mo_{132}\}$ *(model ball-and-stick/poliedric vazut prin directia axelor a si b). Anionii sferici sunt organizati in aranjament romboedric, suprafata exterioara fiind formata din atomi de oxigen terminali.*

Desi au fost planificate sinteze “one-pot” si alesi parametrii bine definiti, organizarea atomilor este foarte greu de controlat. In final, a fost sintetizata sarea de dimetil-amoniu a clusterului de tip $\{Mo_{132}\}$ (sistem cristalin romboedric, grup spatial R-3) (Figura 3), ceea ce a permis

rezolvarea dezordinii celor treizeci de liganzi de acetat coordinati la linkeri de tip $\{Mo^{V}_{2}\}$ si a 3 liganzi de acetat coordinati la unitatile pentagonale.

Acest capitol este dedicat si descrierii nanoobiectelor cu structura sferica neobisnuita, avand la baza unitatea pentagonala $[(Mo)Mo_5]$ si posedand 20 pori de tip $\{Mo_9O_9\}$ cu propritate de receptori, asemanatori cu liganzii macrociclici, proprietate care ajuta la descoperirea de noi tehnici in nanotehnologia supramoleculara datorita eficientei acestora de recunoastere specifica a diferitelor substraturi. Diametrul maximal al unui por de tip $\{Mo_9O_9\}$ este aproximativ 0.8 nm. Marimea porilor se schimba in functie de linkerul care leaga unitatile pentagonale $[(Mo)Mo_5]$ in clusterul sferic cu formula generala $[(pent)_{12}(linker)_{30}]$.

Rezultatele prezentate pot fi considerate ca inceputul unei chimii a suprafetelor sferice si a compusilor nanaporosi, o chimie cu aspect interdisciplinar utilizata in modelarea virusilor sferici si a proceselor catalitice si biomimetice datorita prezentei simultane a mai multor pori largi prin care poate fi accesata cavitatea interioara a unei sfere de dimensiuni nano. Ar mai fi de mentionat ca obiectele sferice sunt importante pentru intelegerea structurii virusilor sau a constructiei domului Buckminster Fuller.

Capitolul al saselea, "**Observation on Dynamic Equilibria Between Inside and Outside Guests of the $\{Mo_{132}\}$ Type Capsule**", include investigatiile de stabilitate si studiile de echilibru dinamic, folosind masuratori de rezonanta magnetica si spectroscopie Raman, care au loc la modificarea sarcinii anionului de tip $\{Mo_{132}\}$. Este discutata atractivitatea cercetarii noilor complecsi precum si intelegerea

mecanismului prin care oaspetii de tip anionic/cationic sunt preluati/eliberati de catre capsulele de tip sferic. Acest subiect este considerat ca unul inovator, fiind posibila urmarirea tipului de schimb a oaspetilor politopici, coordinati la pozitii diferite in capsula sferica. Sub consideratii formale aceasta este situatia unei celule care interactioneaza specific cu mediul inconjurator (substratul) si prezinta o dinamica interioara relevanta.

Cel mai important, conform spectrului EXSY (Figura 4), este ca exista nu numai un interschimb intre liganzii de acetat interni, coordinati la linkerul de tip $\{Mo^{V}_{2}\}$, si cei externi (peak-urile 0.7 si 1.85 ppm) dar si intre liganzii de acetat interni coordinati la linker sau la unitatile pentagonale $[(Mo)Mo_5]$ (peak-uile 0.7 si 0.9). Totodata, liganzii de acetat coordinati la unitatile pentagonale nu prezinta interschimb cu acetatii externi. Schimbarea/inlocuirea totala este reprezentata in schema urmatoare:

{intern[pentagon ⇆ linker] ⇆ extern}.

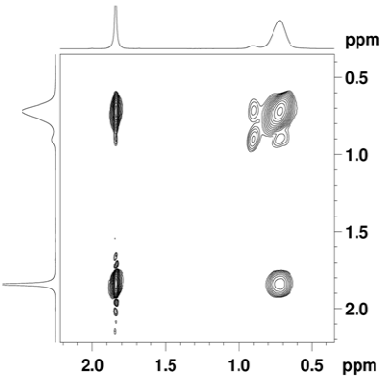

Figura 4. *Spectrul ^{1}H EXSY al solutiei de $\{Mo_{132}$-acetat$\}$ in D_2O masurat la temperatura camerei (pH = 5.10) (timp de amestec 1 s).*

Interschimbul liganzilor de acetat interni si externi si echilibrul dinamic interior fara precedent pot fi observate datorita "compartimentalizarii", separarea "interiorului" de "exterior", capsulei poroase. Comunicarea intre substraturi este controlata prin coordinarea capsulei, flexibilitatea porilor capsulei si semnale din exterior, cum ar fi variatiile in concentratia protonului. Bazandu-ne pe aceste rezultate exista posibilitatea efectuarii unor studii relevante si pe alti substrati/liganzi.

Capitolul sapte, intitulat "**Supramolecular Chemistry on Cluster Surface; Tentative Complexation of Lithium and Ammonium Cations on {Mo_{57}} Type Cluster**", contine in titlu cuvantul "tentativa" pentru a sublinia ca a fost testata posibilitatea de a cristaliza cluster anionic de tip {Mo_{57}} ca sare de litiu cu scopul de a studia modul in care acestia interactioneaza cu suprafata acestuia. Rezultatul prezentat, anticipat de chimistii teoreticieni, ar putea initia investigatii noi referitoare la modalitatea de distribuire a cationilor pe suprafetele clusterilor anionici avand la baza unitatea de constructie [(Mo)Mo_5], clusteri cu functionalitate specifica - complexarea selectiva a cationilor la scara nano.

In capitolul opt "**Summary and conclusions**" sunt rezumate rezultatele cercetarii, urmate de concluziile.

Complecsii mari a nanocosmosului – ca si proteinele – pot activa, stoca, transfera informatii complexe, transferand si separand cu precizie mare substrati si functii. Chimia neobisnuita si unica a oxomolibdatilor - sub conditii de reducere ofera posibilitatea de a genera sisteme relevante nano. In solutia complecsilor oxoanionilor formati cu metale tranzitionale, ca si molibdenul, sub legare/formare controlata a unitatilor

de constructie din “libraria virtuala” – se obtin arhitecturi moleculare noi de marime nano. Aceste arhitecturi supramoleculare au doua categorii mari: “molibden de albastru” si “molibden de maro”. In aceasta teza sunt prezentate cativa compusi polioxometalati noi care apartin grupului “molibden de maro”

Referitor la chimia “gazda-oaspete” a polioxometalatilor care include clusterul de tip $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, a fost aratat un characteristic interesant a clusterilor de acest tip, cum ar fi caracterul acidic a compusului, abilitatea lui de a se deprotona si interactiona cu metali alkalini.

$$Ba_5[Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}O_{252}(CH_3COO)_{15}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{Mo_2O_8(H_2O)\}(OH)_{10}(H_2O)_{81}] \cdot ca.150H_2O \equiv \mathbf{8a} \cdot ca.150H_2O \equiv \mathbf{8}$$

Ramanand la ideea incapsularii anionilor in clusterul sferic de tip $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, a fost observat formarea unui compus de tip “gazda-oaspete” , unde un anion inorganic, mic de tip Keggin se incapsuleaza in interiorul clusterurui, cum ar fi $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$, $[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$ si $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Formarea compusilor **5a**, **6a** si **7a** din **2a** (generat prin sinteze “one-pot”) au rezultat:

$$Na_4[SiMo_{12}O_{40}\subset H_4Mo^{VI}_{70}\,Mo^{V}_{2}Fe^{III}_{30}O_{254}(H_2O)_{98}(CH_3COO)_{16}]\cdot ca.\ 60H_2O \equiv \mathbf{5a.}\ ca.\ 60H_2O \equiv \mathbf{5}$$

$$[H_xAsMo_{12}O_{40}\subset Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}O_{252}(H_2O)_{98}(CH_3COO)_{15}] \cdot ca.\ 60H_2O \equiv \mathbf{6a}\ ca.\ 60H_2O \equiv \mathbf{6}$$

$$[HPW^{VI}_{11}W^{V}O_{40}\subset Mo^{VI}_{65}W^{VI}_{7}Fe^{III}_{30}(CH_3COO)_{15}O_{252}(H_2O)_{98}]\cdot ca.120H_2O \equiv \mathbf{7a} \cdot ca120H_2O \equiv \mathbf{7}$$

In chimia schimbarii liganzilor interiori implicand clusterul de tip $\{Mo_{132}\}$ a fost observata posibilitatea unei modificari a suprafetei

interioare in cavitatea capsulei, de exemplu liganzii care sunt legati covalent de linkerii $\{Mo_2\}$, unde acizi dicarboxilici pot lua locul acizilor monofunctionali. Formarea compusilor **9a**, **10a**, **11a** si **12a** au dat dovada acestei asteptari:

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6)\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH{=}CHCOOH_{cis})_{30}\}]$ ·ca 300 $H_2O \equiv (NH_4)_{42}$ ·**9a** ·ca 300 $H_2O \equiv$ **9**

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6)\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH(OH)CH_3)_{30}\}]$·ca 250 $H_2O \equiv (NH_4)_{42}$ ·**10a** ·ca 250 $H_2O \equiv$ **10**

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6)\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH_2COOH)_{28}(CH_3COO)_2\}]$ ·ca 250 H_2O · $3(^{-}OOCCH_2COOH) \equiv (NH_4)_{42}$ **11a** ·ca 250 H_2O·$3(^{-}OOCCH_2COOH) \equiv$ **11**

$[C_2H_6NH_2]_{42}[\{(Mo^{VI}Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6)\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(OOCCH_2CH_2COOH)_{30}\}]$ ·ca 300 $H_2O \equiv [C_2H_6NH_2]_{42}$·**12a** ·ca 300 $H_2O \equiv$ **12**

In contextul chimiei “gazda-oaspete”, prezenta porilor de tip coroana eter $\{Mo_9O_9\}$, aflati in clusterul sferic de tip $\{Mo_{132}\}$ au fost evidentiate. Aceasta teza demonstreaza ca clusterii de tip **1a** cu marimea adecvata a porilor $\{Mo_9O_9\}$ pot lega cationi mari ca si dimetil amoniu prezent in solutia de reactie, formand compusii **13a** si **14a**:

$Na_{11}[(CH_3)_2NH_2]_{33}\{(Mo^{VI})Mo^{VI}_5O_{21}\}_{12}(H_2O)_{68}(CH_3COO)_2\{Mo^{V}_2O_4(CH_3COO)\}_{30}]$ · ca.$\{300H_2O + CH_3COO^{-} + (CH_3)_2NH_2^{+}\} \equiv [(CH_3)_2NH_2]_{44}$· **13a** ·ca.$\{300H_2O + CH_3COO^{-} + (CH_3)_2NH_2^{+}\} \equiv$ **13**

$[(CH_3)_2NH_2]_{42}[\{(Mo^{VI})Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(H_2PO_2)\}_{30}]$·ca.$300H_2O \equiv [(CH_3)_2NH_2]_{42}$·**14a** ·ca.$300H_2O \equiv$ **14**

In clusterul sferic de tip $\{Mo_{132}\}$ porii $\{Mo_9O_9\}$ permit nu numai intrarea unor cationi organici mari, dar si “oaspeti” metalici mai mici, cum ar fi sodiu, potasiu, ceriu sau chiar uraniu, care daca intra in interiorul

capsulei, se leaga de linkerii {Mo_2} care sunt stabilizati printr-o grupare functionala. Un astfel de compus este obtinut si caracterizat in detaliu:

$(NH_4)_{60}\{U_3\subset\{(Mo^{VI})Mo_5^{VI}O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo_2^{V}O_4(SO_4)_{30}\}\cdot 308H_2O \equiv$ **17**

Fenomenul discutat in capitolele anterioare, chimia "gazda-oaspete", legarea cationilor au fost observate prin precipitarea cristalelor complecsilor corespunzatoare, in acelasi timp se pune intrebarea legata de stabilitatea si echilibrul acestor sisteme.

Capitolul 6 da raspunsuri referitor la stabilitatea si echilibrul acestor schimbari intra- si intermoleculare, folosind masuratori de rezonanta magnetica si spectroscopie Raman.

Liganzii interiori si exteriori – interschimbarea liganzilor de acetati – si observatia fara precedent a dinamicii echilibriului interior, pot fi observati din cauza compartimentalizarii, clusterul poros de marime nano separand "spatiul" intre interior si exterior. Comunicarea intre substrati e controlata prin abilitatea coordinarii lor la capsula, prin flexibilitatea porilor capsulei si prin semnalele din afara, cum ar fi variatia concentratiei de protoni.

In ideea schimbarii functionalitatii pe suprafata clusterului polioxometalat, a fost planificat obtinerea clusterului de tip {Mo_{57}}:

$(NH_4)_{21}Li_2[H_3Mo_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}] \equiv$ **15a** $\cdot xH_2O \equiv$ **15**

care se formeaza prin procese de asamblare in cele sase cavitati exterioare si pot fi investigati interactiunea lor cu cationi pentru a modela proprietati specifice suprafetelor de tip oxid de metal.

Teza continua apoi cu capitolul noua, intitulat **"Appendix I Experimental methods and Appendix II TG-DTA spectra of compound listed in the thesis**" unde sunt descrise metodele de analiza

si caracterizare utilizate in determinarea proprietatilor si in identificarea structurii compusilor de tip polioxometalat.

Capitolul zece include tabele cu datele cristalografice "**Crystal data for the compounds listed in the thesis**", fiind urmat de bibliografie "**Bibliography**" la sfarsit.

Bibliografie

1. A. Hatzor-de Picciotto, A. D. Wissner-Gross, G. Lavallee, P. S. Weiss, *Journal of Experimental Nanoscience,* **2007**, *2*, 3-11.
2. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives,* Weinheim : VCH, **1995**.
3. J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem,* **1978,** *50*, 871-892.
4. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1990**, *29*, 1304-1319.
5. Baxter, P. N. W. [book auth.] J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vogtl and J. M. Lehn J. L. Atwood. *Comprehensive Supramolecular Chemistry.* Vol 9. Oxford : Pergamon/Elsevier, **1996**.
6. G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Angewandte Chemie Int. Ed*., **2007**, *46*, 2366-2393.
7. J. Emsley, *Nature's building blocks.* Oxford : Oxford University Press, **2001,** pp. 262-266.
8. J. Berzelius, *Pogg. Ann.*, **1826**, *6*, 380.
9. H. Struve, L. Svanberg, *J. Prakt. Chem.*, **1848**, *44*, 291.
10. C. Marignac, *C. R. Acad. Sci.*, **1862**, *55*, 888.
11. R. Pizzighelli, A. Miolati, *J. Prakt. Chem.*, **1908**, *77*, 417.
12. M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates.* Berlin : Springer, **1983**.
13. L. C. Pauling, *J. Am. Chem. Soc*., **1929**, *51*, 2868.
14. J. F. Keggin, *Nature*, **1933**, *131*, 908.
15. J.W. Illingworth, A.J. Bradley, *Proc. Roy. Soc. A*, **1936**, *157*, 113.
16. H. T. Evans, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 1291.
17. H. T. Evans, Jr., *J. Am. Chem. Soc*., **1968**, *90*, 3275.
18. M.T. Pope, H. So, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 1441-1443.
19. J. Aveston, *Inorg. Chem.*, **1964**, *31*, 981-986.
20. W. Shum, W.G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc*., **1976**, *98*, 8291-8293.
21. L. Pettersson, *Molecular Engineering*, **1993**, *3*, 29-42.
22. L. Cronin, E. Diemann, A. Müller. [ed.] J. Derek Woollins. *Inorganic Experiments.* 2nd Ed., Wiley-VCH, **1993**, pp. 340-346.
23. *http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography.* [Online]
24. T. Liu, B. Imber, E. Diemann, G. Liu, K. Cokleski, H. Li, Z. Chen, A. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15914-15920.
25. L. Liu, T. Liu, *Langmuir*, **2005**, *21*, 2713-2720.
26. D. L. Kepert, *Inorganic Chemistry*, **1969**, *8*, 1556-1558.
27. H.T. Evans, Jr., *Perspec. Struct. Chem*., **1971**, *4*, 1.
28. A. Müller, S. Roy, *Coordination Chemistry Reviews*, **2003**, *245*, 153-166.

29. A. Müller, P. Kögerler, H. Bögge, *Structure & Bonding*, **2000**, *96*, 203-236.
30. D. G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, H. Cölfen, M. J. Koop, A. Müller, A. Du Chesne, *Chemistry - A European Journal*, **2000**, *6*, 385-393.
31. D. G. Kurth, D. Volkmer, M. Ruttorf, B. Richter, A. Müller, *Chemistry of Materials*, **2000**, *12*, 2829-2831.
32. D. G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, A. Müller, D. Schwahn, *Dalton Transactions*, **2000**, 3989-3998.
33. D. Volkmer, A. Du Chesne, D. G. Kurth, H. Schnablegger, P. Lehmann, M. J. Koop, A. Müller , *J. Am. Chem. Soc.,* **2000,** *122*, 1995-1998.
34. D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, J. Döring. *Nature,* **1991,** *354*, 463-465.
35. A. Müller, E. Diemann, C. Kuhlmann, W. Eimer, C. Serain, T. Tak, A. Knöchel, P. K. Pranzas, *Chem. Commun.*, **2001**, 1928-1929.
36. Liu, T, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10942-10943.
37. T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. W. M. Dress, A. Müller, *Nature*, **2003**, *426*, 59-62.
38. A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev*., **1998**, *98*, 239-271.
39. A. Müller, M. T. Pope, *Angew. Chem. Int. Ed.* , **1991**, *30*, 34-38.
40. D. Voet, J. G. Voet. *Biochemistry.* 2nd. Ed., New York : Wiley, **1995,** p. 1076.
41. A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, F. Petres, M. Schmidtmann, P. Kögerler, M. J. Koop, *Chemistry - A European Journal,* **1998,** *4*, 1000-1006.
42. A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtmann, A. Dress, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2002**, *41*, 1162-1167.
43. A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1999**, *38*, 3238-3241.
44. A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, S. Leiding, K. Wittler, *Angew. Chem. Int. Ed,* **2000,** *39*, 1614-1616.
45. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtamnn, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3360-3363.
46. A. Müller, S. K. Das, P. Kögerler, H. Bögge, M. Schmidtamnn, A. X. Trautwein, V. Schünemann, E. Krickemeyer, W. Preetz., *Angew. Chem. Int. Ed*., **2000**, *39*, 3414-3417.

47. A. Müller, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtmann, A. Botar, A. Patrut, *Chem. Commun*., **2001**, 657-658.
48. J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev*., **2007**, *36*, 151-160.
49. M. Kemp, *Kepler's cosmos, Nature*, **1998**, *393*, 123.
50. A. Müller, M. T. Pope. *Polyoxometalate Chemistry.* Netherlands : Kluwer Academic Publishers, **2001**, pp. 301-318.
51. A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtmann, C. Beugholt, *Chem. Commun*., **1998**, 1501-1502.
52. A. Müller, C. Beugholt, M. Koop, S. K. Das, M. Schmidtamnn, H. Bögge, Z. Anorg. Allg. Chem., **1999**, *625*, 1960-1962.
53. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, P. Kögerler, C. Rosu, E. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2001,** *40*, 4034-4037.
54. C. Serain, A. Müller, *Acc. Chem. Res*, **2000**, *33*, 2-10.
55. A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1995**, *34*, 2122-2124.
56. A. Müller, S. K. Das, V.P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtmann, B. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1999**, *625*, 1187-1192.
57. A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, *Nature*, **1999**, *397*, 48-50.
58. A. Müller, B. Botar, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtmann, A. Merca, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2381-2385.
59. A. Müller, S. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005,** 3561-3570.
60. A. Müller, S. K. Das, H. Bögge, M. Shmidtmann, A. Botar, A. Patrut, Chem. Commun., **2001,** 657-658.
61. J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev*., **2007**, *36*, 151-160.
62. *http://darwin-online.org.uk/darwin.htlm.* [Online]
63. A. Müller, S.K. Das, P. Kögerler, H. Bögge, M. Schmidtmann, A.X. Trautwein, V. Schünemann, E. Krickemeyer, W. Preetz, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2000**, *39*, 3414-3417.
64. A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev*., **2001**, *222*, 193-218.
65. A. Müller, *Nature*, **2007**, *447*, 1035.
66. A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, J. M. Pigga, M. L. K. Langston, T. Liu, R. Prozorov, M. Luban, C. Schröder, W. H. Casey, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2010,** *49*, 514-519.
67. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochim. acta*, **1976**, *32A,* 587-597.

68. A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3238-3241.
69. A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, P. Kögerler, H. Bögge, M. Schmidtmann, *Solid State Sci.*, **2000**, *2*, 747-854.
70. C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3194-3202.
71. R. Massart, *Ann. Chim.*, **1968**, *3*, 507-512.
72. R. Massart, Ann. Chim., **1969**, *4*, 285-296.
73. J.-M. Fruchart, P. Souchay, *C. R. Acad. Sc. Paris Serie C*, **1968**, *266*, 1571-1574.
74. J. N. Barrows, M. T. Pope, Advances in Chemistry Series, **1990**, *226*, 403-417.
75. V. Artero, A. Proust, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2393-2400.
76. B. Botar, A. Ellern, R.l Hermann, P. Kögerler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9080-9083.
77. P. C. H. Mitchell H. F. Barry, *Chemical Uses of Molybdenum.* Goodenough, J. B. [ed.], Michigan : CLIMAX Molybdenum Co., **1982**. Proc. 4th International Conference on Molybdenum.
78. H. Duclusaud, S. A. Borshch, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3489-3493.
79. S. A. Borshch, H. Ducluseaud, J.-J. M. Millet, *Appl. Catal. A General*, **2000**, *200*, 103-108.
80. A. Müller, A. M. Todea, H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel, A. Stammler, M. Rusu, Chem. Commun., **2006**, 3066-3068.
81. A. Müller, E. Krickemeyer, S. K. Das, P. Kögerler, S. Sarkar, H. Bögge, M. Schmidtmann, Sh. Sarkar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1612-1614.
82. L. An, J. M. Owens, L. E. McNeil, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13688-13689.
83. A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtamnn, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3238-3241.
84. T. Liu, B. Imber, E. Diemann, G. Liu, K. Cokleski, H. Li, Z. Chen, A. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15914-15920.
85. M. L. Kistler, T. Liu, P. Gouzerh, A. M. Todea, A. Müller, *Dalton Trans.*, **2009**, 5094-5100.
86. T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. W. M. Dress, A. Müller, *Nature*, **2003**, *426*, 59-62.
87. A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, Chem. Commun., **1999**, 1347-1358.

88. Cronin, L. *Comprehensive Coordination Chemistry II.* Vol. 7 [ed.] T. J. Meyer J. A. McCleverty. Amsterdam : Elsevier, **2004**, pp. 1-56.
89. D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Eur. J*., **2006,** *12*, 3698-3706.
90. G. Liu, T. Liu, *Langmuir*, **2005**, *21*, 2713-2720.
91. T. Liu, *J. Am. Chem. Soc*., **2003**,*125*, 312-313.
92. G. Liu, Y. Cai, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, Vol. 126, pp. 16690-16691.
93. G. Liu, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc*., **2005**, 127, 6942-6943.
94. G. Liu, T. Liu, S. S. Mal, U. Kortz, *J. Am. Chem. Soc*., **2006**, *128*, 10103-10110.
95. E. J. King, International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 15., Vol. 4, [ed.] J. E. Meyer and F. C. Tompkins E. A. Guggenheim, Oxford : Pergamon Press, **1965**, pp. 218-247.
96. S. F. Lincoln, D. T. Richens and A. G. Sykes. Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 1 [ed.] J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Amsterdam : Elsevier, **2004**, pp. 515-555.
97. A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, S. Leiding, K. Wittler, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2000**, *39*, 1614-1616.
98. A. Müller, L. Toma, H. Bögge, M. Henry, E. T. K. Haupt, A. Mix, F. L. Sousa, *Chem. Commun.*, **2006**, 3396-3398.
99. A. Müller, V. P. Fedin, C. Kuhlmann, H. Bögge, M. Schmidtmann, *Chem. Commun*., **1999**, 927-928.
100. A. Müller, Y. Zhou, H. Bögge, M. Schmidtamnn, T. Mitra, E. T. K. Haupt, A. Berkle, *Angew. Chem*., **2006**, *118*, 474-479.
101. A. Müller, S. K. Das, S. Talismanov, S. Roy, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtmann, A. Merca, A. Berkle, L. Allouche, Y. Zhou, L. Zhang, *Angew. Chem*., **2003**, *115*, 5193-5198.
102. A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, *Inorg. Synth*., **2004**, 191-200.
103. A. Müller, S. Polarz, S. K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1999**, *38*, 3241-3245.
104. A. Ziv, A. Grego, S. Kopilevich, L. Zeiri, P. Miro, C. Bo, A. Müller, I. A. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6380-6382.
105. J. W. Atwood, J. L. Steed, *Supramolecular Chemistry.* Chichester : Wiley, **1991**.
106. D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry.* 2nd. Ed., New York : Wiley, **1995**.
107. A. Müller, S. Roy, *Coord. Chem. Rev*., **2003**, *245*, 153-166.

108. A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem. Int. Ed*., **1999**, *38*, 3238-3241.
109. A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, S. Leiding, K. Wittler, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2000**, *39*, 1614-1616.
110. A. Müller, B. Botar, H. Bögge, P. Kögerler, A. Berkle, *Chem. Commun*., **2002**, 2944-2945.
111. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtamnn, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3363.
112. A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtamnn, C. Beugholt, *Chem. Commun*., **1998**, 1501-1502.
113. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry.* 2nd. Ed., Chichester : Wiley, **2008**.
114. D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Eur. J*., **2006**, *12*, 3698-3706.
115. N. Hall, *Chem. Commun*., **2003**, 803-806.
116. L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2006**, *45*, 3576-3578.
117. P. Gouzerh, M. Che, *L'Actualité Chimique*, **2006**, *298*, 9-22.
118. A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun*., **1999**, 1347-1358.
119. L. Cronin, E. Diemann, A. Müller, Inorganic Experiments [ed.] J. D. Woollins. 2nd. Ed., Weinheim : Wiley-VCH, **2003**, pp. 340-346.
120. A. Müller, S. Roy. The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. [ed.] A. Müller, A. K. Cheetham C. N. R. Rao, Weinheim : Wiley-VCH, **2004**, pp. 452-475.
121. A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, [ed.] J. R. Shapley, *Inorganic Synthesis*, **2004,** *34*, 191-200.
122. A. Müller, D. Rehder, E. T. K. Haupt, A. Merca, H. Bögge, M. Schmidtmann, G. Heinze-Brückner, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2004**, *43*, 4466-4470.
123. E. T. K. Haupt, C. Wontorra, D. Rehder, A. Müller, *Chem. Commun.*, **2005**, 3912-3914.
124. D. Rehder, E. T. K. Haupt, H. Bögge, A. Müller, *Chem. Asian J*., **2006**, *1-2*, 76-81.
125. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, S. Roy, A. Berkle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3604-3609.
126. B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter. *Molecular Biology of the Cell.* 2nd. Ed., New York : Garland Science, 2002.

127. S. Frings, J. Bradley, [ed.]. *Transduction Channels in Sensory Cells.* Weinheim : Wiley-VCH, **2004**.
128. *Potassium Channels and the Atomic Basis of Selective Ion Conduction (Nobel Lecture).* R. MacKinnon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4265.
129. P. Strazzullo, A. Siani, F. P. Cappuccio, M. Trevisan, E. Ragone, L. Russo, F. Stinga, E. Farinaro, *Hypertension*, **1998**, *31*, 1284.
130. D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry.* New York : Freemann, **2005,** p. 415.
131. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, B. Botar, M. O. Talismanova., *Angew. Chem. Int. Ed*., **2003**, *42*, 2085-2090.
132. A. Müller, Y. Zhou, H. Bögge, M. Schmidtamnn, T. Mitra, E. T. K. Haupt, A. Berkle, *Angew. Chem*., **2006**, *118*, 474-479.
133. A. Zewail, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **2001**, *40*, 4371-4375.
134. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of Elements.* Oxford : Pergamon, **1989**.
135. A. Ziv, A. Grego, S. Kopilevich, L. Zeiri, P. Miro, C. Bo, A. Müller, I. A. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6380-6382.
136. E.T.K. Haupt, C. Wontorra, D. Rehder, A. Merca, A. Müller, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8808-8811.
137. C. Schäffer, H. Bögge, A. Merca, I. A. Weinstock, D. Rehder, E.T.K. Haupt, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2009,** *48*, 8051-8056.
138. D. Gatteschi, R. Sessoli, W. Plass, A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, D. Sölter, P. Adler, *Inorg. Chem.,* **1996**, *35*, 1926-1934.
139. A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, R. Sessoli, D. Gatteschi, J. Meyer, H. Bögge, M. Kröckel, A. X. Trautwein, *Inorg. Chim. Acta,* **1998,** *271*, 9-12.
140. A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, C. Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1994**, *620*, 599-619.
141. A. Müller, F. L. Sousa, A. Merca, H. Bögge, P. Miro, J. A. Fernandez, J. M. Poblet, C. Bo. *Angew. Chem*., **2009,** *121*, 6048-6051.
142. A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **1995**, *34*, 2328-2361.
143. A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, F. Petres, M. Schmidtmann, P. Kögerler, M. J. Koop, *Chem. Eur. J*., **1998**, *4*, 1000-1006.
144. R. Billing, D. Rehorek, H. Hennig, *Top. Curr. Chem*., **1990,** *158*, 151-199.
145. C. Schmuck, *Coord. Chem. Rev*., **2006**, *250*, 3053-3067.

146. F. Leroy, P. Miro, J. M. Poblet, C. Bo, J. B. Avalos, *J. Phys.Chem. B*, **2008**, *112*, 8591-8599.
147. C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A*, **2007**, *262*, 2-6.
148. M. L. Kistler, A. Bhatt, G. Liu, D. Casa, T. Liu. *J. Am. Chem. Soc*., **2007,** *129*, 6453-6460.
149. A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* , **1994,** *106*, 897-899.
150. D. Gatteschi, R. Sessoli, W. Plass, A. Müller, E. Krickemyer, J. Meyer, D. Sölter, P. Adler, *Inorg. Chem.,* **1996,** *35*, 1926-1934.
151. V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides.* Cambridge : Cambridge University Press, **1996**.
152. A. Nicoara, A. Patrut, D. Margineanu, A. Müller, *Electrochem. Commun*., **2003**, *5*, 511-518.
153. O. Nagano, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1978,** *51*, 790-793.
154. A. Müller, B. Botar, H. Bögge, P. Kögerler, A. Berkle, *Chem. Commun*., **2002**, 2944-2945.
155. B. Botar, P. Kögerler, C. L. Hill, *Chem. Commun*., **2005,** 138-3140.
156. A. Müller, A. M. Todea, J. van Slageren, M. Dressel, H. Bögge, M. Schmidtmann, M. Luban, L. Engelhardt, M. Rusu, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2005,** *44*, 3857-3861.
157. M.T. Pope, Comprehensive Coordination Chemistry II. Amsterdam : Elsevier, **2004**, pp. 635-678.
158. D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev*., **2007**, *36*, 105-121.
159. A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun*., **2008,** 1837-1852.
160. A. Oleinikova, H. Weingärtner, M. Chaplin, E. Diemann, H. Bögge, A. Müller, *ChemPhysChem*, **2007,** *8*, 646-649.
161. G. Liu, M. Cons. T. Liu, *J. Mol. Liq*., **2005**, *118*, 27-29.
162. T. Liu, E. Diemann, A. Müller, *J. Chem. Educ*., **2007,** *84(3)*, 526-532.
163. D. Gatteschi, R. Sessoli, W. Plass, E. Krickemeyer, J. Meyer, D. Sölter, P. Adler, *Inorg. Chem*., **1996**, *35*, 1926-1934.
164. A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtamnn, C. Beugholt, *Chem. Commun*., **1998**, 1501-1502.
165. A. Müller, S. Polarz, S. K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem. Int. Ed*. , **1999**, *38*, 3241-3245.

166. A. Müller, V. P. Fedin, C. Kuhlmann, H. Bögge, M. Schmidtmann, *Chem. Commun.,* **1999**, 927-928.
167. A. Müller, S. K. Das, S. Talismanov, S. Roy, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtmann, A. Merca, A. Berkle, L. Allouche, Y. Zhou, L. Zhang, *Angew. Chem.,* **2003,** *115*, 5193-5198.
168. A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, *Inorganic Synthesis*, **2004**, 191-200.
169. A. Müller, Y. Zhou, H. Bögge, M. Schmidtamnn, T. Mitra, E. T. K. Haupt, A. Berkle, *Angew. Chem*., **2006**, *118*, 474-479.
170. A. Müller, L. Toma, H. Bögge, M. Henry, E. T. K. Haupt, A. Mix, F. L. Sousa, *Chem. Commun.*, **2006**, 3396-3398.
171. A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtamnn, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **1999**, *38*, 3238-3241.
172. A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, S. Leiding and K. Wittler. *Angewandte Chemie Int. Ed*, **2000,** *39*, 614-1616.
173. G. Liu, T. Liu, *Langmuir*, **2005**, *21*, 2713-2720.
174. T. Liu, B. Imber, E. Diemann, G. Liu, K. Cokleski, H. Li, Z. Chen, A. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006,** *128*, 15914-15920.
175. M. L. Kistler, T. Liu, P. Gouzerh, A. M. Todea and A. Müller, *Dalton Trans*., **2009**, 5094-5100.
176. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtamnn, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3360-3363.
177. O. Petina, J. Szakács, D. Rehder, E. T. K. Haupt, A. Müller. **2010.** – in preparation
178. A. M. Todea, J. Szakács, S. Konar, H. Bögge, D. C. Crans, T. Glaser, H. Rousseliere, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Müller. **2010**. – submitted to *Chem. Eur. J.*
179. J. Szakács, D. Rusu, M. Rusu, **2010** – submitted to *Studia Univ. Babes-Bolyai Ser. Chemia*
180. C. A. Hutchison Jr., G. A. Candela, *J. Chem. Phys*., **1957**, *27*, 707.
181. B. Jezowska-Tezebiatowska, *J. Chem. Phys*., **1963**, *60*, 48.
182. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*, Clarendon Press, Oxford, **1980**, p. 354.
183. I. Ursu, *Magnetical Resonance of uranium compounds*, Acad. RSR, Bucureşti, **1979**, p. 189.