

**UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI”**  
**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**

**SINTEZA UNOR ETERI COROANĂ CU BRAȚE PENDANTE**  
**AROMATICI ȘI A UNOR REȚELE METAL ORGANICE**

**Rezumatul tezei**

**Maria COROȘ**

**Conducător științific:**  
**Prof. Dr. Mircea VLASSA**

**Cluj-Napoca**  
**2010**

**UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA**

**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**

**SINTEZA UNOR ETERI COROANĂ CU BRAȚE PENDANTE  
AROMATICE ȘI A UNOR REȚELE METAL ORGANICE**

**Doctorand**

**Maria COROȘ**

**Comisia:**

**Președinte:** **Conf. Dr. Cornelia Majdik** – Decan, Facultatea de  
Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

**Conducător Științific:** **Prof. Dr. Mircea Vlassa** - Facultatea de Chimie  
și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

**Referenți:** **Prof. Dr. Anca Silvestru** - Facultatea de Chimie  
și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

**Prof. Dr. Ionel Mangalagiu** -Facultatea de Chimie,  
Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași

**CS I dr. Ing. Valer Almășan** - INCDTIM Cluj-  
Napoca

**Cluj-Napoca**

**2010**

## *CUPRINS*

### Introducere

#### I.1. Sinteze de poliamine

#### I.2. Sinteza eterilor coroană funcționalizați

#### I.3. Contribuții originale

##### I.3.1. Sinteza dietiltriaminelor permetilate

##### I.3.2. Sinteza poliaminelor supuse unui studiu de lipofilitate

##### I.3.3. Sinteza propiltriaminelor benzilate

##### I.3.4. Sinteza dietiltriaminei metilate și benzilate

##### I.3.5. Sinteza spermidinei

##### I.3.6. Sinteza ciclenului

###### I.3.6.1. Sinteza ciclenului tetrafuncționalizat

###### I.3.6.2 Sinteza ciclenului monofuncționalizat prin intermediari protejați cu fosfor

###### I.3.6.3. Sinteza ciclenului monofuncționalizat prin triprotejare cu hidrat de cloral

###### I.3.6.4. Sinteza ciclenului monofuncționalizat prin funcționalizare directă

###### I.3.6.5. Sinteza ciclenului monofuncționalizat din precursori aciclici

##### I.3.7. Sinteza ciclamului monofuncționalizat prin triprotejare cu etiltrifluoroacetat

##### I.3.8. Sinteza ciclamului monofuncționalizat prin funcționalizare directă

#### II.1. Sinteze de MOF-uri

#### II.2. Contribuții originale

##### II.2.1. Sinteza $\text{Cu}(\text{INA})_2$

###### II.2.1.1. Sinteza $\text{Cu}(\text{INA})_2$ în stare solidă

II.2.1.2. Sinteza solvotermică a  $\text{Cu}(\text{INA})_2$

II.2.2. Sinteza  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$

II.2.3. Sinteza MOF-5

II.2.4. Sinteza compușilor de tipul  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{acid})_2(\text{ligand})_2$

II.2.4.1. Sinteza  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{BDC})_2$  (bmmk)<sub>2</sub>

II.2.4.2. Sinteza  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{INA})_2$  (bmmk)<sub>2</sub>

II.2.4.3. Sinteza  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{BTC})_2$  (bmmk)<sub>2</sub>

II.2.5. Alți compuși de tipul  $\text{M}_4\text{O}(\text{acid})_2(\text{bmmk})_2$

III. Partea experimentală

IV. Concluzii

V. Bibliografia

Anexa 1.

Anexa 2.

**Cuvinte cheie:** eteri peraza coroață, compuși macropoliciclici, structuri metal-organice.

## ***INTRODUCERE***

Capitolul I cuprinde sinteze de poliamine; multe amine sunt disponibile comercial; compușii disponibili includ tri și tetra-amine cu un amestec de lanțuri etilenice, trimetilenice și tetrametilenice între atomii de azot. Sunt interesante aminele în care două grupări interne sunt terțiare și aminele terminale sunt secundare. Aceste amine sunt folosite în reacții de închidere de ciclu pentru obținerea de eteri perazacoroană. Eterii peraza-coroană formează cel mai numeros grup de compuși macrociclici polidentati și deci cel mai studiat. Interesul acordat acestora își are explicația în numeroasele lor aplicații datorită proprietății lor, unice și selective, de a forma complecși cu cationi, anioni și molecule organice. Complecșii acestora sunt folosiți în cele mai diferite domenii ale activității umane: tratarea apelor poluate<sup>1</sup>, ca și enzime artificiale<sup>2</sup> sau agenți de contrast în imagistica RMN,<sup>3</sup> în tratamentul cancerului sau al SIDA,<sup>4</sup> pentru a mobiliza celulele stem<sup>5</sup> sau ca și catalizatori<sup>6</sup> etc. Ei sunt și blocuri de construcție în sintezele produșilor naturali cu potențiale acțiuni farmaceutice.<sup>7,8</sup>

Primele două părți cuprind un studiu de literatură privind metodele de sinteză utilizate pentru obținerea poliaminelor precum și metode de funcționalizare a eterilor coroană. A treia parte prezintă contribuțiile originale aduse în cadrul studiilor efectuate asupra unor poliamine cu scopul utilizării acestora în construcția unor structuri supramoleculare. Cercetările au urmat câteva direcții: prepararea unor poliamine noi, metodele de sinteză pentru aceste poliamine, care s-au folosit la obținerea eterilor perazacoroană corespunzători, sinteza ciclenului și metode de monofuncționalizare a ciclenului și a ciclamului.

Capitolul II tratează un domeniu de interes, care a luat amploare în ultimii ani, studiul unor structuri metal-organice (MOFs). Această clasă de compuși include polimeri de coordonare ce cuprind ioni metalici legați prin punți organice. Chimia structurilor metal-organice este în continuă dezvoltare, cu o

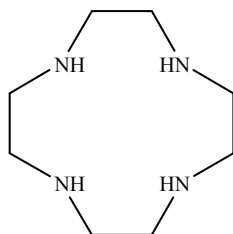
creștere exponențială a numărului de articole și review-uri apărute în literatura de specialitate.<sup>9</sup>

Aceste materiale sunt compuși ce conțin atât jumătăți organice cât și anorganice ca părți ale unei rețele cu o conectivitate infinită de legături în cel puțin una dintre dimensiuni. Această definiție exclude sistemele în care partea organică este doar un musafir în interiorul unei porozități anorganice ca și zeoliții. Rețelele hibride sunt împărțite în două categorii: 1) polimerii de coordinare sau rețelele metal organice care sunt definite ca rețele extinse compuse din atomi de metal izolați sau aglomerate de molecule ce sunt legate de grupuri moleculare organice polifuncționale și 2) hibrizii anorganici extinși care conțin adesea rețele infinite metal-oxigen-metal ca parte din structura lor.<sup>10</sup> Ne vom concentra asupra rețelelor metal-organice.

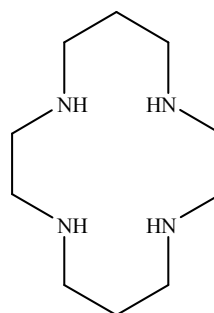
În partea de literatură sunt prezentate metodele de sinteză utilizate pentru obținerea structurilor metal organice și utilizările acestora. Partea de contribuții originale prezintă sinteza și analizarea unor compuși cristalini, microporoși din familia structurilor metal-organice. Caracterizarea acestor produși a fost realizată prin spectroscopie IR, difractometrie de raze X în pulbere, analiză termogravimetrică, adsorbția/desorbția azotului la 77K.

### ***1.1. SINTEZE DE POLIAMINE***

În această lucrare s-a urmărit sinteza și caracterizarea unor poliamine în vederea utilizării lor pentru obținerea eterilor perazacoroană corespunzători. Ciclenul (1,4,7,10-tetraazaciclododecanul) și ciclamul (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecanul) sunt printre eterii perazacoroană cei mai utilizați în sintetizarea multor molecule importante cu aplicații practice ca și agenți de contrast în imagistica RMN sau senzori pentru probe fluorescente și pentru metale grele<sup>12, 13</sup> (ciclenul) sau în medicină<sup>14</sup> (ciclamul).



Ciclen

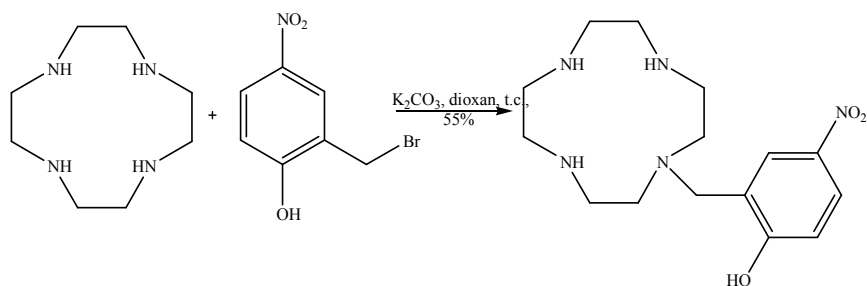


Ciclam

## ***1.2. SINTEZA ETERILOR COROANĂ FUNCȚIONALIZAȚI***

În principiu, există trei metode generale de sinteză ale eterilor coroană N-funcționalizați: sinteza din precursori aciclici, tratarea eterului cu agenți de acilare ori de sulfonare, sau combinații ale acestora. Sinteza din precursori aciclici este prima metodă prin care s-au sintetizat eteri peraza coroană și presupune manipularea unor grupe protectoare pentru a obține compușii doriți. Având în vedere că ciclenul este în prezent disponibil comercial, metodele moderne de sinteză a ciclenilor N-funcționalizați implică funcționalizarea directă prin utilizarea unei largi varietăți de agenți de alchilare, acilare sau sulfonare.<sup>12</sup>

Benzil ciclenul N-monosubstituit poate fi obținut (randament 55%, după separare pe coloană cromatografică) prin agitarea (la temperatura camerei) a unui amestec de ciclen, bromură de 2-hidroxi-5-nitrobenzil și carbonat de potasiu în dioxan.<sup>43</sup>



### ***1.3. CONTRIBUȚII ORIGINALE***

Acest capitol prezintă contribuțiile originale aduse în cadrul studiilor efectuate asupra unor poliamine cu scopul utilizării acestora în construcția unor structuri supramoleculare. Cercetările au urmat câteva direcții:

- prepararea unor poliamine noi, metodele de sinteză pentru aceste poliamine, care s-au folosit la obținerea eterilor perazacoroană corespunzători,
- sinteza ciclenului și
- metode de monofuncționalizare a ciclenului și a ciclamului.

#### ***1.3.1. Sinteza dietiltriaminelor permetilate***

Metoda folosită pentru sintetizarea poliaminelor constă în protejarea grupărilor amino primare, funcționalizarea aminei secundare, apoi deprotejare.

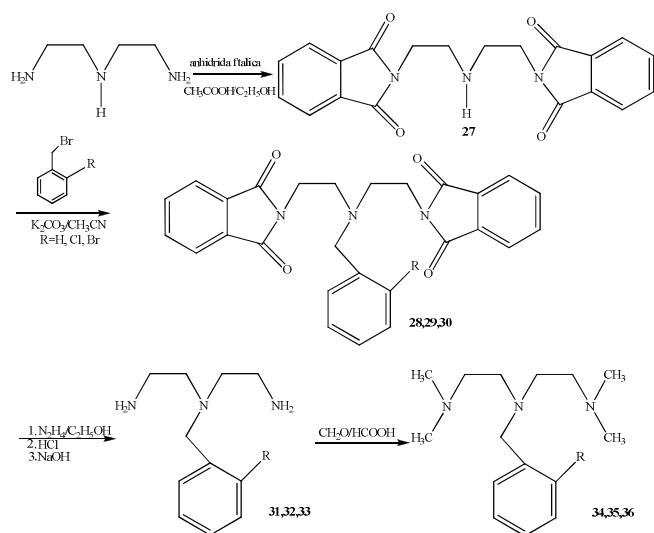
Pentru obținerea N, N''-tetrametil-N'-benzil dietiltriaminelor, cu clor sau brom în poziția *orto* a nucleului benzenic, s-a utilizat ca materie primă dietiltriamina, disponibilă comercial. Problemele care intervin în sintetizarea compușilor menționați mai sus se datorează faptului că materia primă conține funcțiuni amino primare și o amină terțiară internă. În acest caz grupările amino primare trebuie protejate cu grupări ftalil, obținându-se bisftalimide.

Sinteza compușilor **34**, **35**, **36** începe cu protejarea grupărilor amino primare prin ftalilare, utilizându-se pentru aceasta anhidrida ftalică în acid acetic. Pentru a precipita amina protejată se adaugă etanol, după ce acidul acetic

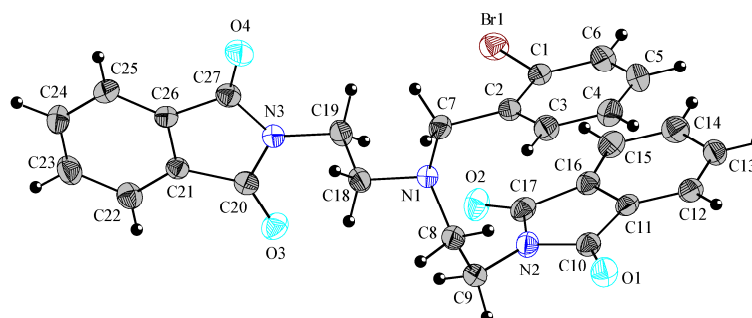


a fost îndepărtat prin distilare.<sup>56</sup> Etapa următoare implică metilarea sau benzilarea atomului de azot terțiar. Metilarea se face în acid formic cu paraformaldehidă; după neutralizare se obține compusul dorit sub forma unui precipitat alb.<sup>57</sup> Benzilările au loc în acetonitril, cu carbonat de potasiu și bromură de benzil, bromură de brombenzil sau bromură de clorbenzil, după caz. Amestecul se refluxează timp de 48 de ore apoi se prelucrează, obținându-se compuși benzilați sub formă de pulberi.<sup>58</sup>

Pentru deprotejare s-a făcut hidrazinoliză (în cazul poliaminelor benzilate) sau acidoliză (în cazul aminei metilate) rezultând aminele libere. La final, compușii s-au permetilat prin metilare reductivă utilizându-se un amestec de paraformaldehidă și acid formic:<sup>57</sup>



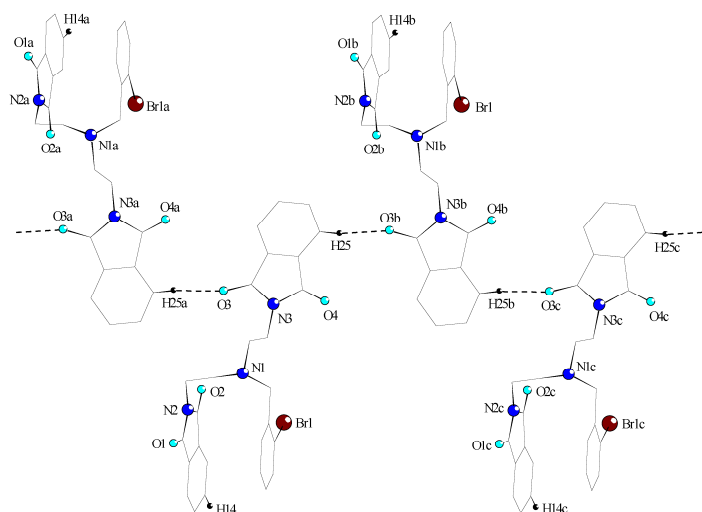
Intermediarul 30 a fost analizat în detaliu.



**Figura I.6.** Diagrama ORTEP a compusului [2-{1',2'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br (30)

Molecula compusului **30** (*figura I.6*) expune trei fragmente fundamental planare: două ftalimido-conținând fragmente de  $C_6H_4(CO)_2NC$  și grupul  $CC_6H_4Br$ . Ca rezultat, părțile centrale ale  $NC_3$  incluzând atomii N(2) și N(3) sunt planare, cu distanțe diferite între atomii de azot și cei de carbon, adică două legături mai scurte N-C(sp<sup>2</sup>) (cca. 1.39 Å) din fracțiunea aromatică ftalimido și o legătură mai lungă N-C(sp<sup>3</sup>) (cca. 1.45 Å). Al treilea miez  $NC_3$  din jurul lui N(1) al brațului care atârână este, cum era de așteptat, distorsionat *pseudo*-tetraedric, cu distanțe între legătura N-C(sp<sup>3</sup>) de aproximativ 1.46 Å. O caracteristică interesantă a moleculei compusului **30** este aceea că unul din brațele ce poartă o grupare ftalimido este răsucit pentru a aduce fragmentul planar  $C_6H_4(CO)_2NC$  aproape paralel cu fragmentul  $CC_6H_4Br$  [ $C_6H_4(CO)_2N(2)C / CC_6H_4Br$  unghi diedru 3.6°], un comportament ce se poate datora unor interacțiuni  $\pi$ - $\pi$  între cele două sisteme aromatice. Al doilea braț este răsucit în direcție opusă față de fragmentul său de  $C_6H_4(CO)_2NC$  aproape ortogonal față de cele două sisteme planare anterioare [ $C_6H_4(CO)_2N(3)C / C_6H_4(CO)_2N(2)C$  și  $C_6H_4(CO)_2N(3)C / CC_6H_4Br$  unghiuri diedre de 88.1° și, respectiv, de 84.8°].<sup>60</sup>

O analiză mai atentă a structurii de cristal a dezvăluit că moleculele sunt asociate într-un lanț de polimeri (*Figura I.7*) prin legături intermoleculare O(3)⋯H(25a) (2.41 Å) mai scurte decât suma razelor van der Waals pentru atomii corespunzători [cf.  $\Sigma r_{vdw}(O,H)$  cca. 2.60 Å].<sup>61</sup>



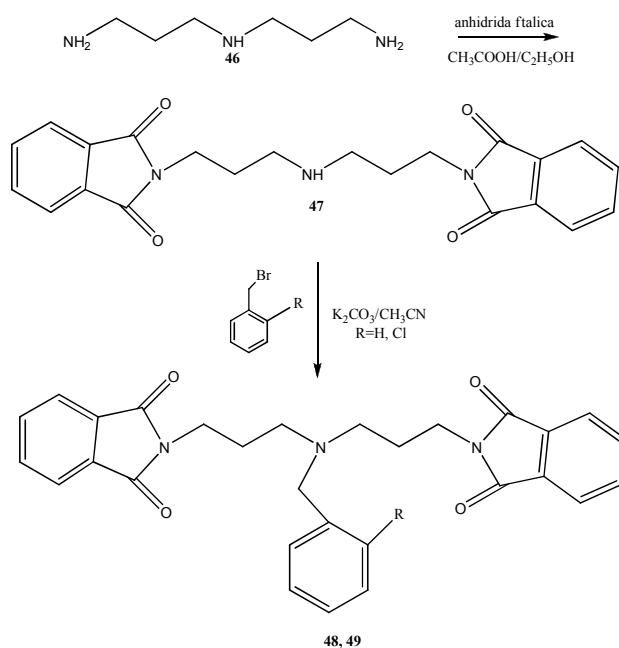
**Figura I.7.** Vedere a asocierii lanțului de polimeri în cristalul compusului **30** datorită legăturilor intermoleculare O...H (se văd doar hidrogenii implicați în asemenea legături) [atomi simetrici echivalenți  $(x, 2.5 - y, 0.5 + z)$ ,  $(x, 2.5 - y, -0.5 + z)$ , și  $(x, y, -1 + z)$  sunt dați de “a”, “b” și “c”].

### ***I.3.2. Sinteza poliaminelor supuse unui studiu de lipofilicitate***

Lipofilicitatea este o proprietate a unei molecule ce depinde de structura moleculară și poate fi schimbată prin modificări ale acesteia.<sup>67</sup> Lipofilicitatea unora dintre poliamine sintetizate a fost determinată prin folosirea cromatografiei în fază inversă și au fost comparate valorile de lipofilicitate calculate prin metode computerizate.

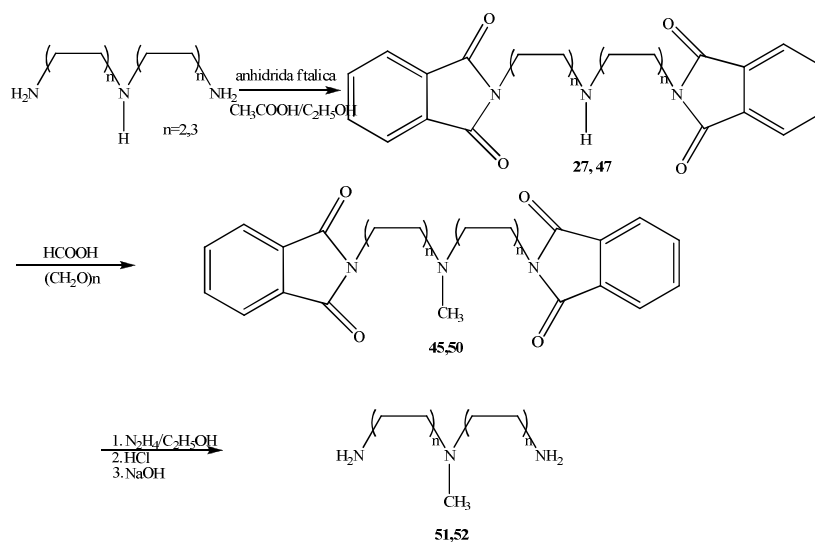
### *1.3.3. Sinteza propiltriameinelor benzilate*

S-au sintetizat, de asemenea, poliamine având ca materie primă N-(3-aminopropil)-1,3-propan diamina (norspermidina-disponibilă comercial):

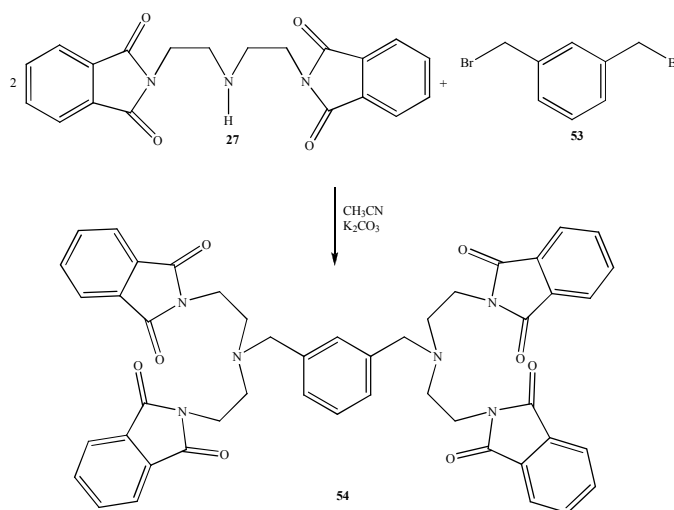


### *1.3.4. Sinteza dietiltriameinei metilate și benzilate*

Dietiltriamina ftalilată a fost și metilată, compusul fiind utilizat pentru obținerea ciclului funcționalizat cu metil:



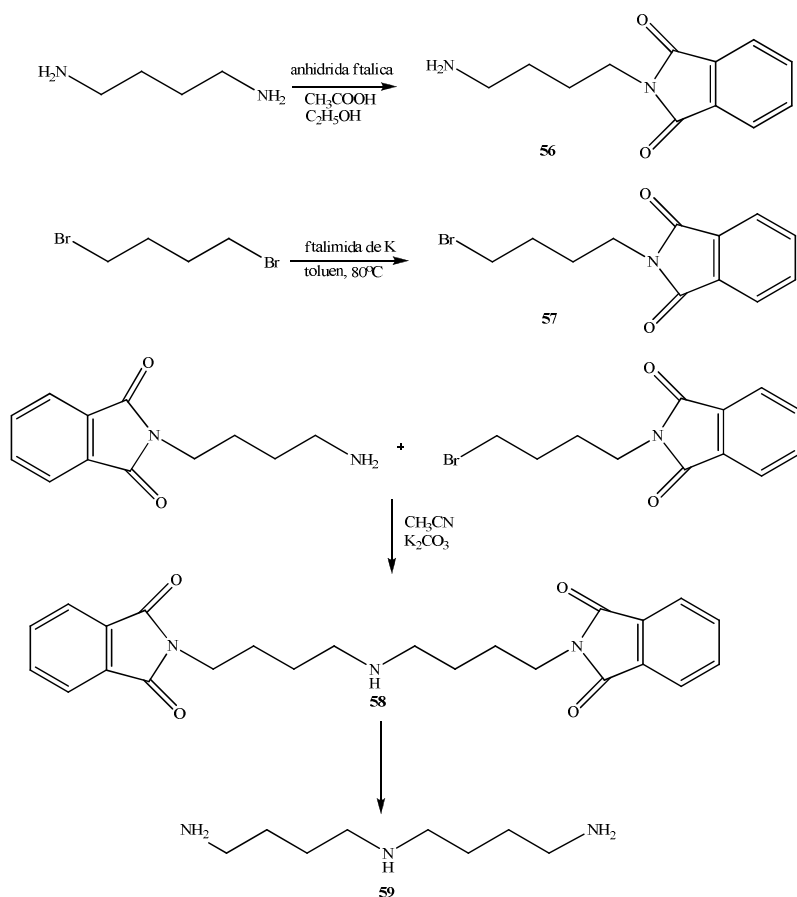
În vederea sintetizării unui macrociclu cu potențiale utilizări în medicină, **55**, (figura I.9) am obținut compusul **54** pornind de la dietilentriamina protejată în reacție cu  $\alpha, \alpha'$ -dibromo m-xilen:



Acesta urmează a fi utilizat într-o reacție de ciclizare cu dietanolamină tritosilată; după deprotejare se va încerca monofuncționalizarea cu 4-bromobutilftalimidă.

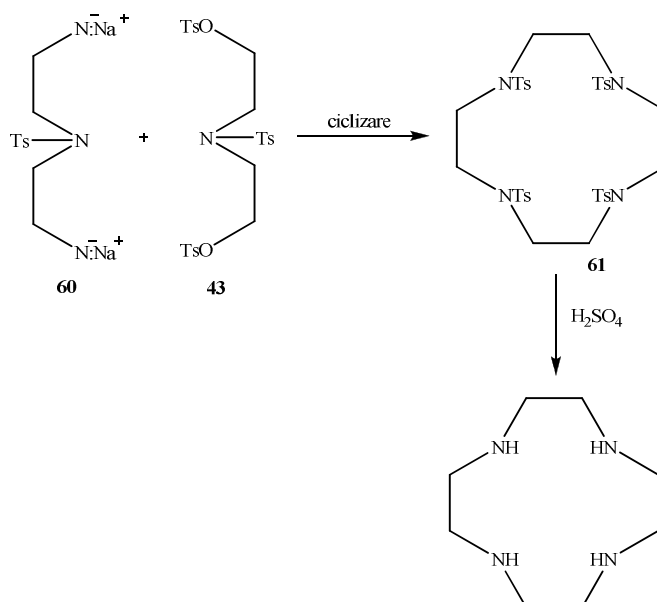
### 1.3.5. Sinteza spermidinei

Tetraetilentriamina (spermidina) (**59**) s-a sintetizat, în  $\text{CH}_3\text{CN}$ , în prezență de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , prin reacția dintre 1,4-diaminobutan monoftalilat (**56**) și 1,4-dibrombutan monoftalilat (**57**).



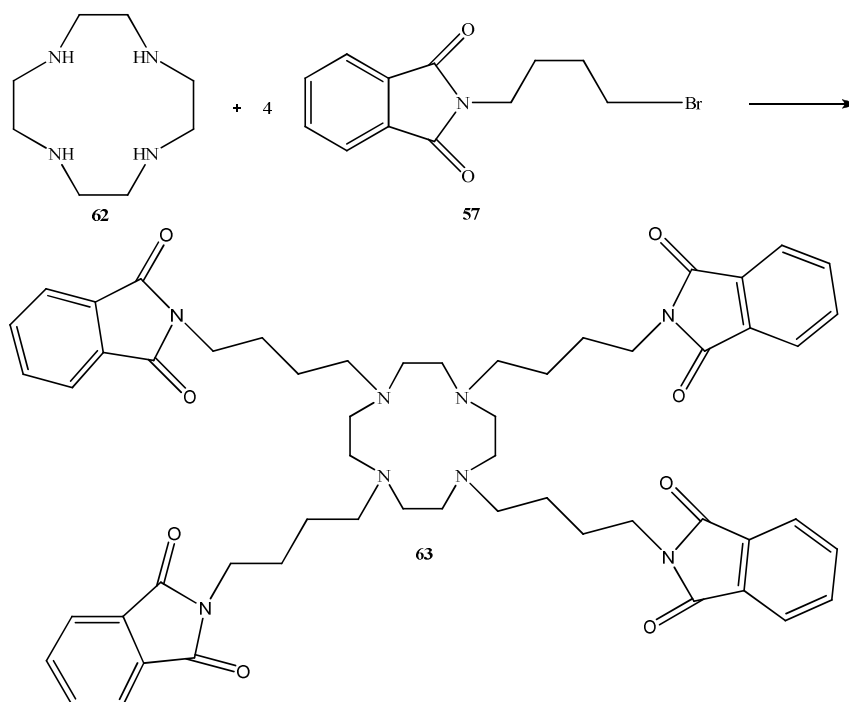
### 1.3.6. Sinteza ciclenului

Pentru sinteza ciclenului tetratosilat (**61**) s-a preparat întâi sarea de sodiu a dietilentriaminei tritosilate care s-a dizolvat în DMF, la această soluție s-a adăugat o soluție de dietanolamină tosilită (**43**). Amestecul s-a menținut la  $100^\circ\text{C}$  timp de 2 ore. După răcire se adaugă apă și precipită ciclenul tetratosilat. Pentru detosilare s-a tratat ciclenul tosilat cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



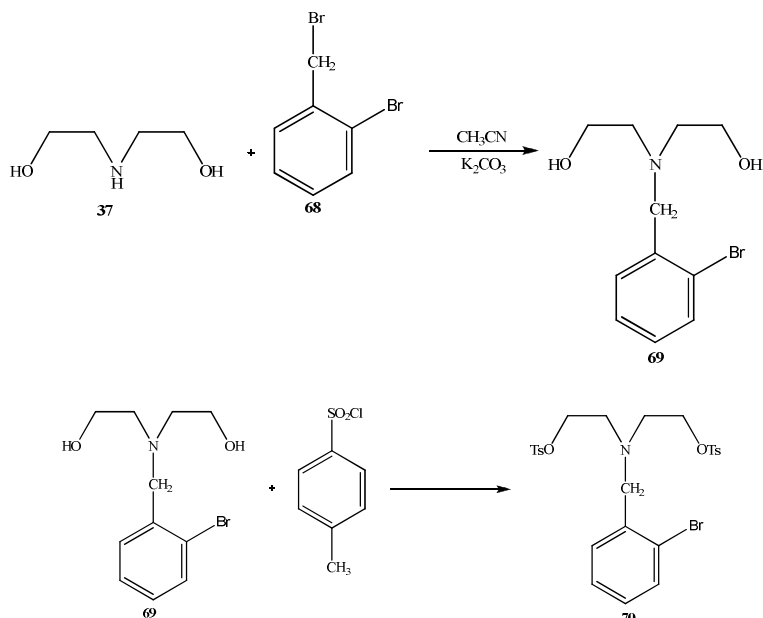
### ***1.3.6.1. Sinteza ciclenului tetrafuncționalizat***

S-a funcționalizat ciclenul prin reacția cu N-(4-bromobutil)-ftalimidă, obținută prin monoftalilarea 1,4-dibromobutanului:



### ***I.3.6.2. Sinteza ciclenului monofuncționalizat din precursori aciclici***

Pentru obținerea ciclenului monofuncționalizat s-a pornit de la dietanolamina care s-a benzilat, apoi s-a tosilat, urmând etapa de ciclizare cu sarea de sodiu a dietilentriaminei tritosilate:



Analiza structurală a acestor compuși s-a efectuat utilizând difracția de raze X (pentru unul dintre compuși), spectrele <sup>1</sup>H și <sup>13</sup>C RMN la temperatura camerei, spectre COSY și HMQC.

## ***II.1. SINTEZE DE MOF-URI***

Materialele poroase cuprind o gamă largă de adsorbenți.<sup>85,86-94</sup> Unele dintre ele, cum sunt zeoliții, sunt uniforme din punct de vedere structural cu dimensiunile și formele porilor bine definite, în timp ce altele sunt mai puțin definite structural și conțin pori cu o mare varietate de dimensiuni. Din punct de vedere istoric materialele poroase sunt definite în funcție de proprietatea lor de adsorbție.<sup>95</sup>

În ultimul deceniu, o nouă clasă de materiale sintetice poroase, structuri metal-organice (MOFs),<sup>96-98</sup> numite, de asemenea, polimeri poroși de coordonare

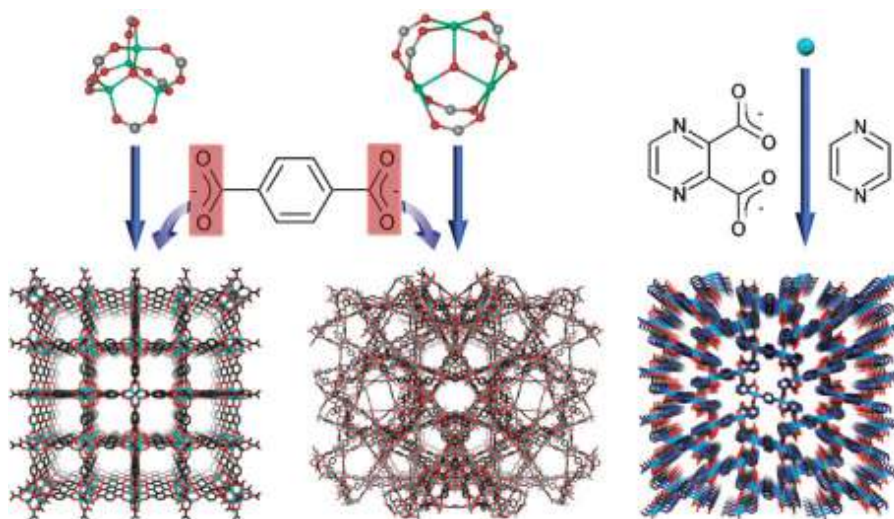


(PCPs),<sup>99</sup> rețele poroase de coordinare (PCN),<sup>100</sup> sau în alte feluri,<sup>101</sup> s-a dezvoltat în una dintre zonele cele mai prolifrice ale cercetării chimiei și a materialelor.

În timp ce obiectivul inițial în domeniul MOF-urilor a fost sinteza și caracterizarea structurală, un număr tot mai mare de MOF-uri sunt acum cercetate pentru proprietățile lor interesante, inclusiv optice,<sup>102,103-107,108-114</sup> magnetice și electronice,<sup>115-119</sup> precum și diverse aplicații potențiale, cum ar fi: cataliza,<sup>120-124</sup> schimb de ioni,<sup>101,107,125-127</sup> stocarea gazelor,<sup>128-134</sup> separarea amestecurilor de gaze sau lichide,<sup>135-138</sup> senzori,<sup>139-142</sup> polimerizare,<sup>143-145</sup> și de purtători de medicamente.<sup>146-148</sup>

MOF-urile sunt adsorbanti ideali pentru stocarea și separarea gazelor datorită suprafețelor specifice mari și a dimensiunilor reglabile a porilor. Adsorbția selectivă de gaze și separarea acestora reprezintă una dintre cele mai active domenii de cercetare în studiarea MOF-urilor.<sup>149</sup> În prezent, cercetarea MOF-urilor ca adsorbanti ai gazelor și separare este în stadiu incipient.

Figura de mai jos prezintă trei exemple de construire a unui MOF:<sup>150-152</sup>



## ***II.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE***

În această lucrare se urmărește sinteza și analizarea unor compuși cristalini, microporoși din familia structurilor metal-organice. Caracterizarea produșilor s-a făcut prin spectroscopie IR, difractometrie de raze X în pulbere, analiză termogravimetrică, adsorbția/desorbția azotului la 77K.

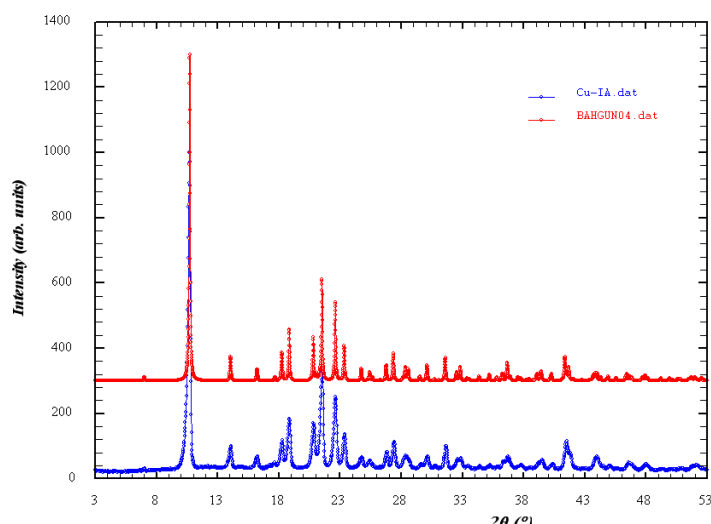
### ***II.2.1. Sinteza Cu(INA)<sub>2</sub>***

Am obținut Cu(INA)<sub>2</sub> prin două metode diferite: în stare solidă și solvotermic în încercarea de a crește suprafața specifică a compusului și, implicit, capacitatea acestuia de a stoca hidrogen.

#### ***Sinteza Cu(INA)<sub>2</sub> în stare solidă***

Am mojarat Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O cu acid izonicotinic (INA), timp de 30 de minute. Pe parcursul mojarării s-a degajat acid acetic și s-a observat schimbarea culorii de la verde la albastru. Amestecul mojarat s-a lăsat sub argon 72 de ore. S-a degazat la 125°C, sub vacuum. S-a adăugat DMF peste amestecul solid. După purificare, compusul a fost analizat. S-a obținut un compus de culoare albastru închis, **74a**. La măsurarea suprafeței specifice proba a fost degazată în prealabil la 180°C.<sup>172</sup>

În literatură sunt prezentate șapte structuri cristaline pentru Cu(INA)<sub>2</sub> înregistrate în CCD, prezentate ca: BAHGUN, BAHGUN 1, BAHGUN 2, BAHGUN 3, BAHGUN 4, UFUMUD și UFUMUD 1. S-a comparat difractograma de raze X în pulbere a compusului **74a** cu cele 7 difractograme simulate din datele de monocristal existente în Cambridge Crystallographic Database suprapunerea perfectă fiind peste difractograma codificată BAHGUN 4, confirmându-se în acest fel obținerea structurii dorite.

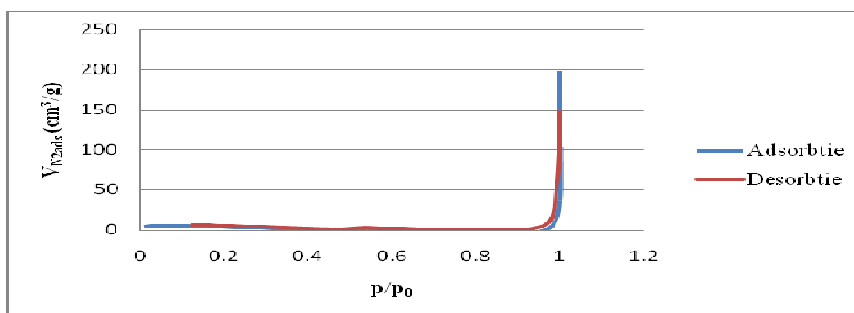


**Figura II.8.** Difractograma XRD în pulbere a **74a** (albastru) și difractograma  $\text{Cu}(\text{INA})_2$  simulată din datele cristalografice (roșu)

### **II.2.1.2. Sinteza solvotermică a $\text{Cu}(\text{INA})_2$**

Se dizolvă  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  în etanol și acid izonicotinic în DMF. Soluțiile obținute se amestecă și se pun într-o autoclavă. Se sigilează autoclava și se introduce în etuvă, setată să se încălzească la  $110^\circ\text{C}$ . Se menține la această temperatură timp de 24 h. După răcire la temperatura camerei, se separă produsul prin decantare și se purifică prin menținere sub DMF, care se schimbă de 6 ori la intervale de o zi. Activarea se face prin schimbarea solventului din pori cu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , în aceeași manieră ca și în cazul purificării, și prin degazare termică sub vid dinamic. Se obține un produs solid cristalin albastru, **74b**.

Porozitatea compusului **74b** s-a studiat prin aceeași metodă ca și pentru compusul **74a**, prin metoda volumetrică. Izotermele de adsorbție/desorbție sunt de tip I (Langmuir), deci este compus microporos (*Figura II.13.*). Din datele de fizisorbție s-au obținut valori de  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  pentru  $S_{\text{BET}}$  și  $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$  pentru volumul specific al porilor.



**Figura II.13.** Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului în compusul **74b**, la 77K

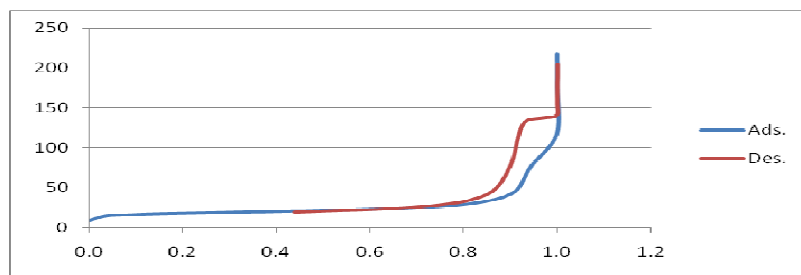
### **II.2.2. Sinteza $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$**

Am sintetizat  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$  printr-o metodă nouă, în stare solidă, compusul **75a**. Pentru aceasta s-a mojarat timp de 30 minute acetat de Cu monohidrat cu acid tereftalic 98%. A rezultat un solid albastru deschis. Pentru purificarea/activarea compusului: s-a adăugat DMF și s-a agitat 24 ore. S-a filtrat, s-a adăugat clorura de metilen și s-a lăsat peste noapte. S-a decantat solventul, iar solidul s-a degazat 4 ore la 120°C. Caracterizarea produsului s-a făcut prin spectroscopie IR, analiză termogravimetrică, adsorbția/desorbția azotului la 77K.

Datorită suprafeței specifice mici obținute prin această metodă am sintetizat  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$  și prin alte metode. S-a dizolvat acetatul de Cu și acidul tereftalic în DMF și s-au pus într-o autoclavă. S-a format un gel albastru. S-a sigilat autoclava și a fost introdusă în etuvă la 100°C.

Analizele au demonstrat că s-a obținut tot  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ . S-a studiat porozitatea compusului **75b**, datele obținute fiind comparat cu cele ale compusului **75a**.

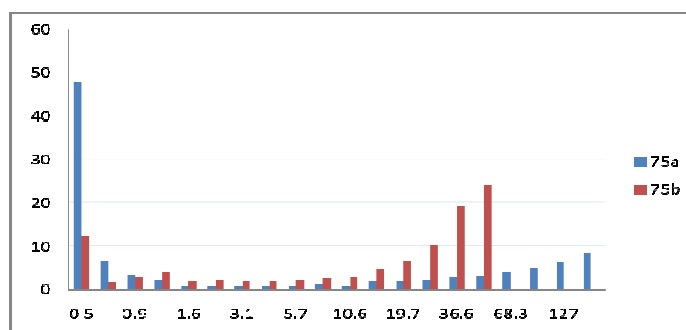
Din datele de fizisorbție s-au obținut valori de 66 m<sup>2</sup>/g pentru  $S_{\text{BET}}$  și 0.11 cm<sup>3</sup>/g pentru volumul specific al porilor. Izotermele sunt de tip Langmuir, confirmând microporozitatea permanentă a probei:



**Figura II.17.** Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului în compusul **75b**, la 77K

Izoterma prezintă histereză de tipul H2, deci structura porilor este complexă și tinde să fie alcătuită din rețele interconectate de pori cu mărimi și forme diferite.<sup>190</sup> Bucla de histerezis de acest tip este asociată cu condensarea capilară în mezopori.

Din graficul de distribuție a porilor reiese că **75a** are porii distribuiți astfel: micropori 59.57%, mezopori 14.08% și macropori 26.35% iar în **75b** distribuția este: micropori 20.4%, mezopori 55.77% și macropori 23.83%:

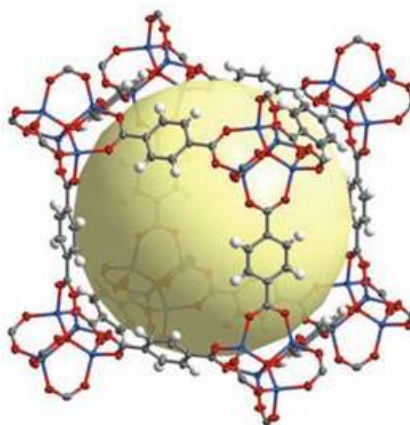


**Figura II.18.** Distribuția porilor în **75a** (albastru) și **75b** (roșu)

### II.2.3. Sinteza MOF-5

MOF-5 este cea mai investigată structură metal-organică datorită suprafeței sale specifice mari și materiilor prime ieftine<sup>150,191,192,193,194</sup>.

În *figura II.20*. structura MOF-5 este prezentată în formă de tetraedre de  $ZnO_4$  legate prin unități fenilen dicarboxilice pentru a forma o rețea cubică cu pori mici (de 8 Å) și un por mare, sferic (cu diametrul de 12 (15) Å), înscris în cub. Diametrul porului mare este determinat de distanța dintre suprafețele van der Waals ale atomilor.<sup>196</sup>



**Figura. II.20.** Structura MOF-5 (C-negru, H-alb, O-roșu, Zn-albastru)

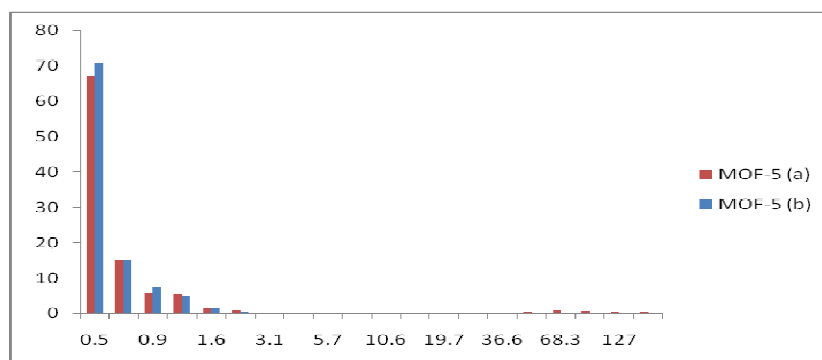
Am sintetizat MOF-5 prin două metode diferite în scopul obținerii unui compus cu suprafață specifică cât mai mare. Analiza IR pentru cei doi compuși sintetizați confirmă obținerea MOF-5, datele obținute fiind conform cu cele din literatură.<sup>192</sup>

Pentru obținerea MOF-5(a) am dizolvat  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  și acid tereftalic 98% în DMF și  $H_2O$ , amestecul s-a încălzit la  $100^\circ C$  timp de 22 ore, fără agitare magnetică. S-au obținut cristale albe. După răcire, solventul s-a decantat, s-a introdus sub Ar. Randamentul sintezei a fost de 92%. Am sintetizat și MOF-5(b), solvotermic, în autoclavă de teflon la  $100^\circ C$ , timp de 24 de ore, randamentul fiind de 52%.

Purificarea celor doi compuși s-a făcut prin spălare cu DMF anhidru, lăsând, de fiecare dată, solidul în DMF, câte 8 ore. DMF s-a decantat și solidul s-a spălat cu  $CH_2Cl_2$  anhidră, lăsând, de fiecare dată, solidul în  $CH_2Cl_2$ , câte 8

ore. După ultima spălare,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  s-a sifonat și porii s-au evacuat sub vid dinamic.

Distribuția porilor pentru cele două probe este redată în *figura II.22*. MOF-5 (a) și MOF-5 (b) au 82.34, respectiv 85.58 % din pori în domeniul microporilor (diametre mai mici de 2 nm) situații confirmate și de tipul izotermelor (*figura II.21*). Cu cât dimensiunile porilor sunt mai mici cu atât energia de adsorbție este mai mare deoarece vecinătatea pereților intensifică interacțiunile adsorbat-adsorbent, scăzând și presiunea relativă la care se produce umplerea lor.



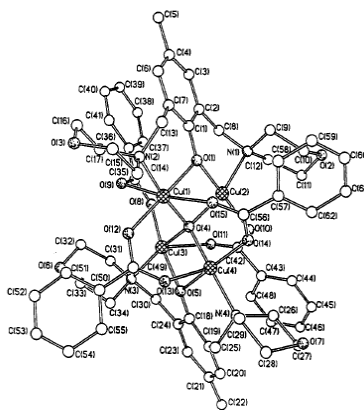
**Figura.II.22.** Distribuția porilor în MOF-5 (a) (roșu) și MOF-5 (b) (albastru)

În concluzie, s-au sintetizat două probe de MOF-5, suprafețele lor specifice nefiind însă mai mari decât cele raportate în literatură; MOF-5 având una dintre cele mai mari suprafețe specifice:  $S_{\text{BET}}$  de  $3800 \text{ m}^2/\text{g}$  și  $S_{\text{Lang}}$  de  $4400 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumul măsurat al porilor fiind de  $1.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ .<sup>191</sup>

#### **II.2.4. Sinteza compușilor de tipul $\text{Cu}_4\text{O}(\text{acid})_2(\text{ligand})_2$**

Bertrand și Bock<sup>197</sup> au caracterizat primul complex cu cupru tetranuclear, cu formula  $[\text{Cu}_4\text{OX}_{10-n}\text{L}_n]_{n-4}$  unde X reprezintă un ion de halogen iar L este un ligand. De atunci au fost sintetizați numeroși compuși de acest fel, cu formula

$\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ . Toți acești compuși au structura de bază identică: patru atomi de cupru dispuși în colțurile unui tetraedru în jurul atomului de oxigen central și atomii de halogen pe muchia tetraedrului. Primul complex de acest tip în care ionii de halogen au fost înlocuiți cu grupări benzoat este prezentat în *figura II.24*.



**Figura II.24.** Prima structură de tipul  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{OBz})_4(\text{bmmk})_2$

Cu ajutorul 2,6-bis-(morfolinometil)-4-metilfenolul am reușit să sintetizăm polimeri noi de tipul  $\text{M}_4\text{O}(\text{acid})_2$  ( $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ )<sub>2</sub>, pornind de la premiza că, prin înlocuirea acidului benzoic din complexul din *figura II.24* cu un acid dicarboxilic, s-ar putea obține structuri metal-organice.

#### **II.2.4.1. Sinteza $\text{Cu}_4\text{O}(\text{BDC})_2$ ( $\text{bmmk})_2$**

Pentru obținerea  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$  ( $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ )<sub>2</sub> (**76**) s-a adăugat o soluție de Hbmmk în metanol unei soluții de perclorat de cupru în metanol, la adăugarea soluției de Hbmmk soluția albastră de perclorat de cupru a devenit verde. Peste acest amestec s-a adăugat, sub agitare, o soluție de acid tereftalic în DMF. Soluția s-a agitat timp de 1 oră la temperatura camerei obținându-se un precipitat albastru. După purificare și desolvatare s-a obținut un produs albastru, insolubil în solvenți organici, care a fost ulterior analizat. Înlocuirea percloratului de cupru cu azotat de cupru și a metanolului cu etanol nu a influențat

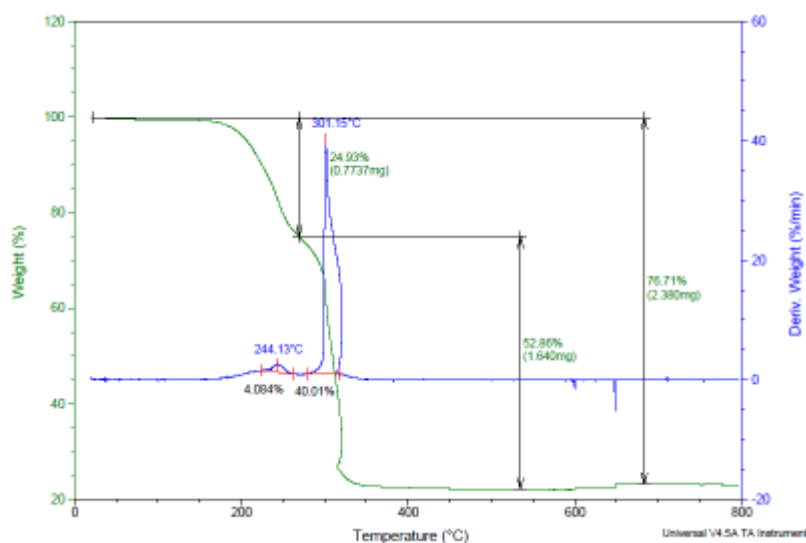


major formarea compusului singura diferență fiind o creștere ușoară a randamentului atunci când s-a folosit etanolul ca și solvent.

O structură ipotetică a compusului **76** este reprezentată în figura de mai jos (C-gri, N-albastru, O-roșu, atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate):



Analiza termogravimetrică s-a efectuat în aer, cu o încălzire de 5°C/min. Curbele DSC-TGA dovedesc că produsul este stabil termic până la 300°C.



**Figura II.26.** Curba TGA pentru compusul **76**

Din analiza termogravimetrică se poate determina dacă formula presupusă a compusului este cea corectă. Formula presupusă pentru compusul **76** este:  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 (\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3)_2$ , masa moleculară fiind 1212. Din termogramă se observă că descompunerea compusului începe la 200°C. Din curba termogravimetrică reiese că produsul nu mai conține solvent. Prima pierdere de

masă (24.93%) poate fi datorată pierderii acidului, apoi fragmentului de bmmk (52.86%) reziduu rămas fiind oxidul de cupru (22.21%).

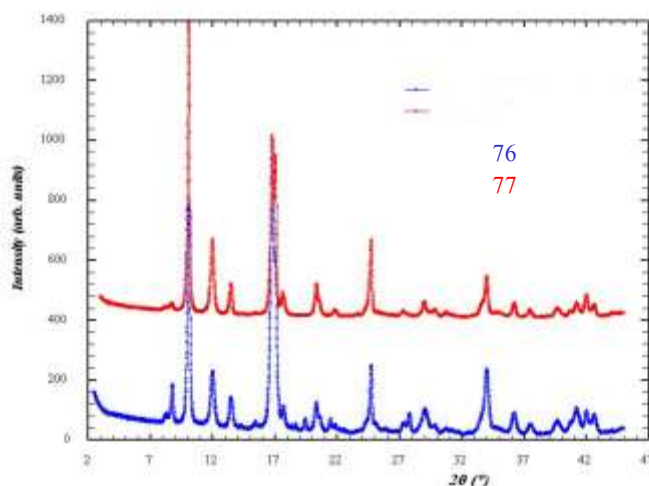
În *tabelul II.1.* sunt trecute valorile calculate și cele experimentale:

**Tabel. II.1.**

	BDC (%)	Bmmk (%)	Oxid de cupru (%)
experimental	24.93	52.86	22.21
calculat	27.06	50.49	22.44

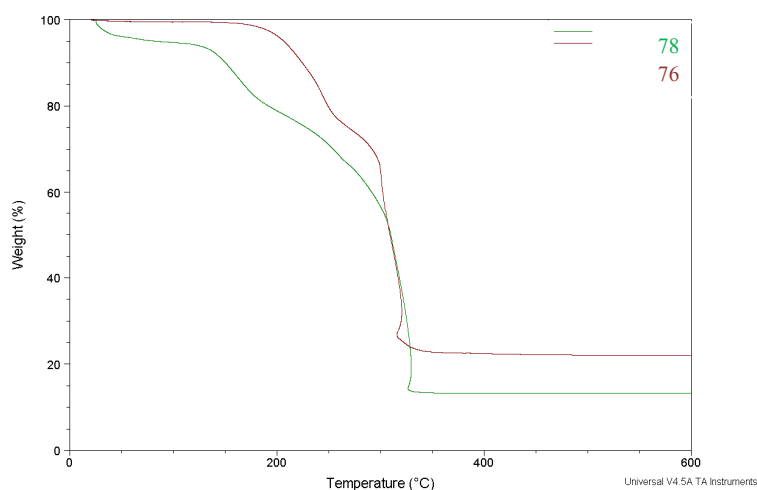
Valorile apropiate dintre experimental și teoretic demonstrează faptul că formula presupusă este corectă. Urmează a se realiza analiza de raze X pentru confirmarea exactă a structurii.

Compararea difractogramelor de raze X în pulbere a compusului **76**, sintetizat cu perclorat de cupru, cu a compusului **77**, sintetizat cu azotat de cupru, demonstrează faptul că înlocuirea percloratului cu azotat nu a influențat cristalinitatea compusului final.



**Figura II.27.** Difractograma XRD în pulbere a compusului **76** (albastru) și difractograma compusului **77** (roșu)

Compusul  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 (\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3)_2$  a fost sintetizat și solvotermic: S-a dizolvat  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  în etanol, Hbmmk în etanol și acid tereftalic în DMF. Soluția de hbmmk a fost picurată peste cea de azotat, obținându-se o soluție de culoare verde care se amestecă cu soluția de acid și amestecul obținut se pune într-o autoclavă. Se sigilează autoclava și se introduce în etuvă, setată să se încălzească la  $70^\circ\text{C}$ . Se menține la această temperatură timp de 6 h. După răcire la temperatura camerei, se separă produsul prin decantare și se purifică prin menținere sub DMF, care se schimbă de 6 ori la intervale de o zi. Activarea se face prin schimbarea solventului din pori cu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , în aceeași manieră ca și în cazul purificării, și prin degazare termică sub vid dinamic (câte 4 h la  $50^\circ\text{C}$  și  $100^\circ\text{C}$ ). Se obține un solid cristalin albastru, **78**.



**Figura.II.28.** Compararea termogramelor compusului **78** (verde) și **76** (maro)

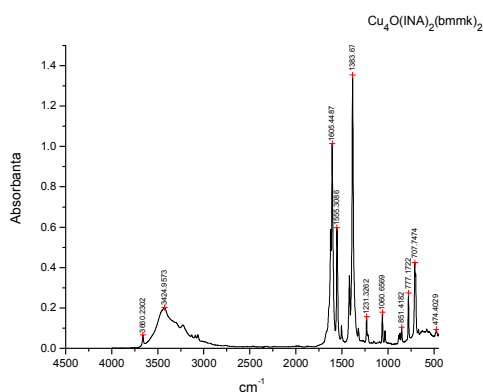
Asemănarea curbelor termogravimetrice confirmă faptul că produsul **78** are structura identică cu a compusului **76**. Compușii obținuți vor fi în continuare analizați pentru stabilirea suprafețelor specifice și a capacității lor de a adsorbi hidrogenul.

### II.2.4.2. Sinteza $\text{Cu}_4\text{O}(\text{INA})_2$ (*bmmk*)<sub>2</sub>

Schimbarea acidului tereftalic cu alți acizi mono, di- sau tricarboxilici a dus la obținerea unor structuri similare cu cea descrisă anterior, noi complecși de tip  $\text{Cu}_4\text{O}$ .

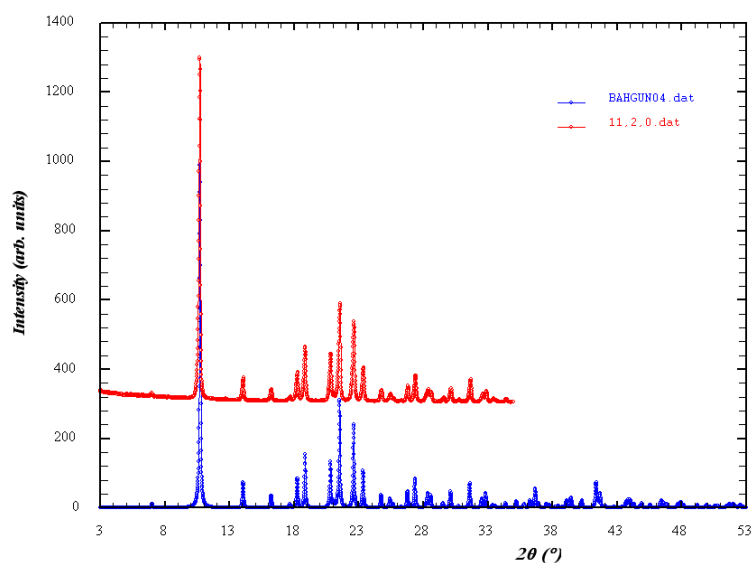
#### Spectroscopie IR

Spectrul IR pentru **79** este dominat de benzile foarte intense ale vibrațiilor simetrice și asimetrice ale carboxilatului  $\nu_{\text{sym}}(\text{CO})(1383 \text{ cm}^{-1})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})(1605 \text{ cm}^{-1})$  și banda largă  $\nu(\text{OH})$  ( $3424 \text{ cm}^{-1}$ ); nu se regăsesc în spectru semnalele caracteristice legăturii Cu-O  $\nu_{\text{Cu-O}}(\text{Cu}_4\text{O})$ .



**Figura II.29.** Spectrul IR al compusului **79**

Difracția de raze X în pulbere confirmă faptul că produsul obținut este de fapt  $\text{Cu}(\text{INA})_2$ , obținut prin reacția dintre azotatul de cupru și acidul izonicotinic, observându-se o suprapunere perfectă a difractogramelor celor doi compuși.



**Figura II.31.** Compararea difractogramei de raze X în pulbere a compusului **79** (roșu) cu difractograma simulată din datele cristaline pentru  $\text{Cu}(\text{INA})_2$  (albastru)

### II.2.4.3. Sinteza $\text{Cu}_4\text{O}(\text{BTC})_2$ (*bmmk*)<sub>2</sub>

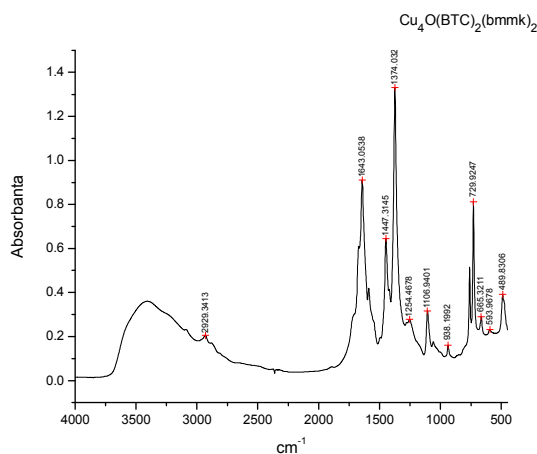
Prin înlocuirea acidului tereftalic cu acid trimesic s-a obținut un compus cristalin de culoare verde, având structura de mai jos:



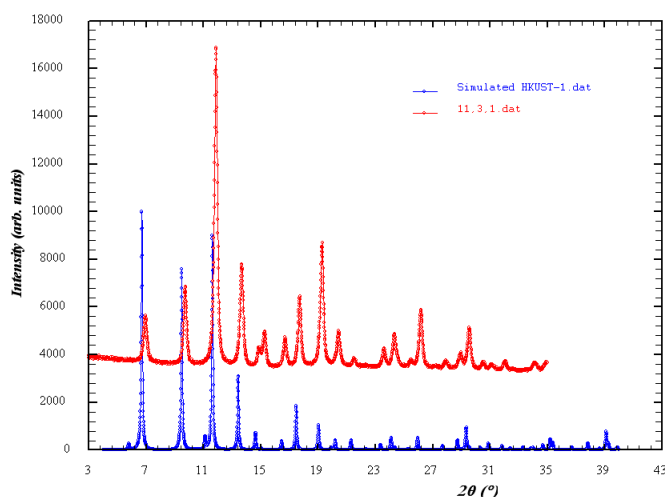
### Spectroscopie IR

Spectrul IR pentru  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3)_2$  (**80**) este dominat de benzile foarte intense ale vibrațiilor simetrice și asimetrice ale carboxilatului  $\nu_{\text{sym}}(\text{CO})(1374 \text{ cm}^{-1})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})(1643 \text{ cm}^{-1})$  și banda largă  $\nu(\text{OH}) (3419 \text{ cm}^{-1})$ ; se regăsesc în spectru și semnalele caracteristice legăturii C-H  $\nu_{\text{C-H}}(729 \text{ cm}^{-1})$  și ale

legăturii C-N  $\nu_{\text{C-N}}$  ( $1254 \text{ cm}^{-1}$ ), legătura Cu-O  $\nu_{\text{Cu-O}}(\text{Cu}_4\text{O})$  ( $593 \text{ cm}^{-1}$ ) este prezentă dar are o intensitate foarte slabă, fiind nevoie de analize suplimentare pentru elucidarea structurii compusului obținut.



**Figura II.32.** Spectrul IR pentru compusul **80**



**Figura II.34.** Compararea difractogramei de raze X în pulbere a compusului **80** (roșu) cu difractograma simulată din datele cristaline pentru HKUST-1 (albastru)

S-a comparat difractograma de raze X în pulbere a compusului obținut cu cea a compusului HKUST-1 (prescurtarea vine de la **Hong Kong University of Science and Technology- Structure 1**), care se obține prin reacția dintre azotat de

cupru și acid trimesic. Se poate observa o anumită asemănare a spectrelor dar pentru elucidarea exactă a structurii se va efectua analiza de raze X pe cristal.

### ***II.2.5. Alți compuși de tipul $M_4O(acid)_2(bmmk)_2$***

Am sintetizat și alți compuși de tipul  $M_4O(acid)_2(bmmk)_2$ , înlocuind Cu cu alte metale: Ni, Co, Zn. Compușii au fost analizați doar cu ajutorul spectroscopiei IR, urmând a se face analize suplimentare pentru caracterizarea completă a acestora.

## ***IV. CONCLUZII***

I. Partea teoretică a primei părți conține descrierea sintezei unor poliamine și a unor eteri coroană derivați din acestea. Poliaminele sunt elemente omniprezente și esențiale în celulele procariote și eucariote. Poliaminele simple, precum spermidina și spermina, pot provoca condensări și agregări ale ADN-ului. Datorită acestui fapt poliaminele au potențial pentru a fi utilizate ca și medicamente antitumorale precum și în chimioterapia bolilor tropicale; dezavantajele asociate cu utilizarea unor poliamine simple pentru transportul prin membranele biologice și diversele efecte secundare toxice împiedică încă acești compuși pentru a fi utilizați în medicină. Eterii perazacoroană proveniți din condensarea poliaminelor, ca de exemplu ciclenul și ciclamul, sunt utilizați în sintetizarea unor molecule importante cu aplicații practice ca și agenți de contrast în imagistica RMN sau senzori pentru probe fluorescente și pentru metale grele (ciclenul) sau în medicină (ciclamul).

În această lucrare s-a prezentat sinteza și caracterizarea unor poliamine noi în vederea utilizării lor pentru obținerea eterilor perazacoroană corespunzători. S-au sintetizat:

1. cinci compuși intermediari noi, poliamine benzilate cu clor și brom în poziția *orto* a nucleului benzenic, **29**, **30**, **32**, **33**, **49**.

Analiza structurală a compușilor **29**, **32**, **33**, și **49** s-a efectuat utilizând spectrele  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$  RMN la temperatura camerei. Compusul **30** a fost identificat pe baza spectrelor  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$  RMN, precum și a spectrelor bidimensional COSY și HMQC. Monocristalele intermediarului **30** au fost obținute din acetonitril iar structura moleculară a fost stabilită prin difracția razelor X. Cristalul conține monomeri discreți, fără distanțe intermoleculare neobișnuite mai scurte decât suma razelor van der Waals între atomii grei. O caracteristică interesantă a moleculei compusului **30** este aceea că unul din brațele ce poartă o grupare ftalimido este răsucit pentru a aduce fragmentul planar  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NC}$  aproape paralel cu fragmentul  $\text{CC}_6\text{H}_4\text{Br}$  [ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(2)\text{C} / \text{CC}_6\text{H}_4\text{Br}$  unghi diedru  $3.6^\circ$ ], un comportament ce se poate datora unor interacțiuni  $\pi$ - $\pi$  între cele două sisteme aromatice. Al doilea braț este răsucit în direcție opusă față de fragmentul său de  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NC}$  aproape ortogonal față de cele două sisteme planare anterioare [ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(3)\text{C} / \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(2)\text{C}$  și  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(3)\text{C} / \text{CC}_6\text{H}_4\text{Br}$  unghiuri diedre de  $88.1^\circ$  și, respectiv, de  $84.8^\circ$ ];

2. trei poliamine permetilate noi, **34**, **35**, **36** analizate cu ajutorul spectroscopiei RMN.

În cazul compusului **34** spectrul  $^1\text{H}$ -RMN indică, după cum era de așteptat, doi tripleți pentru protonii metilenici, în timp ce, pentru compușii **35** și **36** cei doi tripleți se modifică în doi dubleți de dubleți, datorită constantelor de cuplaj vicinale rezultate ca urmare a modificării unghiului diedru  $\Phi$  al H-C-C-H, indusă de prezența atomului de halogen în poziția *orto* a inelului benzenic;

3. un compus intermediar nou, poliamina **54**. Compusul **54** constituie un precursor în sinteza unui macrociclu care va fi sintetizat în experimentele următoare prin reacții de ciclizare și monofuncționalizare.



4. un nou eter perazacoroană tetrafuncționalizat, **63**;  
Macrociclul urmează a fi complexat cu Zn(II), Cu(II), Ni(III) și Co(II), complecșii ciclenului fiind foarte utilizați în aplicații medicale;
5. două poliamine noi, Br-benzilate, **69** și **70**, analizate cu ajutorul spectroscopiei RMN

II. În partea teoretică a celei de-a doua părți sunt prezentate metodele de sinteză pentru structurile metal-organice precum și utilizările acestora. Structurile metal-organice au niște proprietăți interesante, inclusiv optice, magnetice și electronice precum și diverse aplicații potențiale, cum ar fi: în cataliză, ca și schimbători de ioni, în stocarea gazelor, separarea amestecurilor de gaze sau lichide, ca și senzori, în polimerizare, sau ca și purtători de medicamente. Structurile metal-organice sunt adsorbanti ideali pentru stocarea și separarea gazelor datorită suprafețelor specifice mari și a dimensiunilor reglabile a porilor. Adsorbția selectivă de gaze și separarea acestora reprezintă una dintre cele mai active domenii de cercetare în studierea MOF-urilor.

În această lucrare s-a urmărit sinteza și analizarea unor compuși cristalini, microporoși din familia structurilor metal-organice. Caracterizarea produșilor s-a făcut prin spectroscopie IR, difractometrie de raze X în pulbere, analiză termogravimetrică, adsorbția/desorbția azotului la 77K. S-au sintetizat:

1. cinci compuși cristalini microporoși cunoscuți, **74b**, **75a**, **75b**, **75c**, **75d**, prin metode de sinteză noi, în încercarea de a crește suprafețele specifice ale acestor compuși pentru a fi cât mai eficienți în stocarea hidrogenului;

Compusul **74b** a fost obținut solvotermic, spectrul IR confirmând obținerea compusului dorit. Porozitatea compusului **74b** s-a studiat prin metoda volumetrică; izotermele de adsorbție/desorbție sunt de tip I (Langmuir), deci este compus microporos;

Compusul **75a** a fost obținut pentru prima dată printr-o sinteză în stare solidă; datorită suprafeței specifice mici ( $148 \text{ m}^2/\text{g}$ ) obținute prin această metodă am sintetizat  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$  și prin alte metode, obținând

altfel compușii **75b**– solvotermic, **75c**– în soluție, la temperatura camerei, **75d**- în soluție la temperatură scăzută. Izoterma de absorbție a compusului **75b** prezintă histereză de tipul H2, deci structura porilor este complexă și tinde să fie alcătuită din rețele interconectate de pori cu mărimi și forme diferite. Bucla de histerezis de acest tip este asociată cu condensarea capilară în mezopori, fapt confirmat și de graficul de distribuție a porilor (55.77% mezopori).

2. două probe de MOF-5, cea mai investigată structură metal-organică datorită suprafeței sale specifice mari și materiilor prime ieftine, încercându-se, și în acest caz, mărirea suprafeței specifice a compușilor obținuți. Prin metodele de sinteză încercate, 22 de ore la 100°C, fără agitare și solvotermic, s-au obținut două probe de MOF-5, suprafețele lor specifice nefiind însă mai mari decât cele raportate în literatură; MOF-5 având una dintre cele mai mari suprafețe specifice:  $S_{\text{BET}}$  de 3800 m<sup>2</sup>/g și  $S_{\text{Lang}}$  de 4400 m<sup>2</sup>/g, volumul măsurat al porilor fiind de 1.55 cm<sup>3</sup>/g.<sup>191</sup>
3. un compus nou, **76**, care va fi în continuare analizat, având în vedere faptul că pentru structurile de acest tip,  $M_4O(\text{acid})_2$  ( $C_{17}H_{26}N_2O_3$ )<sub>2</sub>, au fost raportate în literatură niște proprietăți magnetice neobișnuite; compusul a fost sintetizat prin două metode diferite: în soluție(**76**) și solvotermic (**78**), urmând a se stabili suprafețele lor specifice și capacitatea lor de a adsorbi hidrogenul. Încă 6 compuși noi de acest tip sunt în curs de analizare pentru stabilirea exactă a structurilor obținute și a proprietăților lor.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Guillard, R.; Chollet, H.; Guiberteau, P.; Cocolios, P. *PCT Int. Appl. WO 96 11056* **1996**;
2. Fabbrizzi, M.; Licchelli, M. P.; Pallavicini, P.; Parodi, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 800;
3. Aime, S.; Botta, M.; Terreno, E. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 19;
4. Paisey, S. J.; Sadler, P. J., *Chem. Commun.* **2004**, 306;
5. De Clercq, E., *Nat. Rev. Drug. Disc.* **2003**, *2*, 581;
6. Kimura, E., *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6175;
7. Kuroki, Y.; Ishihara, K.; Hanaki, N.; Ohara, S.; Yamamoto, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1221;
8. Piersanti, G., Varrese, M. A., Fusi, V., Giorgi, L., Zappia G., *Tetrahedron Letters*, **2010**, 10.1016/j.tetlet.2010.04.115;
9. Long, J. R., Yaghi, O. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1213;
10. Cheetham, A. K., Rao, C. N., Russell, K. F., *Chem. Commun.*, **2006**, 4780-47-95;
11. Gibson, M. S., Bradshaw, R. W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, *7*, 919;
12. Suchý, M., Hudson, R. H. E., *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 4847;
13. El Majzoub, A., Cadiou, C., Déchamps-Olivier, I., Chuburu, F., Aplincourt, M., Tinant, B., *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, *362*, 1169;
14. Halfen, J. A., Young, Jr., V. G., *Chem. Commun.*, **2003**, 2894;
43. Woods, M., Kiefer, G. E., Bott, S., Castillo-Muzquiz, A., Eshelbrenner, C., Michaudet, L., McMillan, K., Mudigunda, S. D. K., Ogrin, D., Tirso, G., Zhang, S., Zhao, P., Sherry, A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9248;
56. Ng, C. Y., Motekaitis, R. J., Martell, A. E., *Inorganic Chemistry*, **1979**, *18*, 2983;
57. Fasseur, D., Lacour, S., Guillard, R., *Synthetic Communications*, **1998**, *28* (2), 285;
58. Searle, H., Lincoln, S.F., Teague, S.G., Rowe, D.G., *Aust. J. Chem.*, **1979**, *32*, 519;
60. Coroş, M., Domide, D., Vlassa, M., Soran A., Silvestru, C., *Revue Roumaine de Chimie, acceptat pentru publicare*;
61. Emsley, J., *Die Elemente*, **1994**, Walter de Gruyter, Berlin;
67. Završnik, D., Spirtovic, S., Muratovic, S., *Bosn. J. Basic Med. Sci.*, **2003**, *3*, 37;
85. Barton, T. J., Bull, L. M., Klemperer, W. G., Loy, D. A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P. A., Pez, G., Scherer, G. W., Vartuli J. C. Yaghi, O. M., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2633;
86. Davis, M. E., *Nature*, **2002**, *417*, 813;
87. Kaskel, S., *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, New York, **2002**, *2*, 1190;
88. Stein, A., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 763;
89. Sanchez, C., Julian, B., Belleville P., Popall, M., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3559;
90. Bradshaw, D., Claridge, J. B., Cussen, E. J., Prior T. J., Rosseinsky, M. J., *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 273;
91. Yu J., Xu, R., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 593;
92. MasPOCH, D., Ruiz-Molina D., Veciana, J., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 770;
93. Ferey, G., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191;
94. Lim, S., Kim, H., Selvapalam, N., Kim, K.-J., Cho, S. J., Seo G., Kim, K., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3352;
95. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic: London, **1982**;
96. Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'Keeffe M., Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319;
97. Rowsell J. L. C., Yaghi, O. M., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *73*, 3;
98. Ferey, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, *170*, 66;

99. Kitagawa, S., Kitaura R., Noro, S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334;
100. Ma S., Zhou, H.-C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11734;
101. Sava, D. F., Kravtsov, V. C., Nouar, F., Wojtas, L., Eubank, Eddaoudi, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3768;
102. Evans O. R. , Lin, W., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 511;
103. Lee, E. Y., Jang S. Y., Suh, M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6374;
104. Chandler, B. D., Cramb D. T., Shimizu, G. K. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10403;
105. Rieter, W. J., Taylor, K. M. L., An, H., Lin W., Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9024;
106. Li, J.-R., Tao, Y., Yu Q., Bu, X.-H., *Chem. Commun.*, **2007**, 1527;
107. Liu, Y., Li, G., Li X., Cui, Y., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6301;
108. Halder, G. J., Kepert, C. J., Moubaraki, B., Murray K. S., Cashion, J. D., *Science*, **2002**, *298*, 1762;
109. Maspoch, D., Ruiz-Molina D., Veciana, J., *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2713;
110. Dietzel, P. D. C., Morita, Y., Blom R., Fjellvaag, H., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6354;
111. Ouellette, W., Yu, M. H., O'Connor, C. J., Hagrman D., Zubieta, J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3497;
112. Yu, C., Ma, S., Pechan M. J., Zhou, H.-C., *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 09E108/101;
113. Zhang, X.-M., Hao, Z.-M., Zhang W.-X., Chen, X.-M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3456;
114. Wang, Z., Zhang, Y., Liu, T., Kurmoo M., Gao, S., *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 1523;
115. Okubo, T., Kawajiri, R., Mitani T., Shimoda, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17598;
116. Ye, Q., Song, Y.-M., Wang, G.-X., Chen, K., Fu, D.-W., Chan, P. W.H., Zhu, J.-S., Huang S. D., Xiong, R.-G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6554;
117. Xu, Z., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2745;
118. Alvaro, M., Carbonell, E., Ferrer, B., Llabres i Xamena F. X., Garcia, H., *Chem.–Eur. J.*, **2007**, *13*, 5106;
119. Kuc, A., Enyashin A., Seifert, G., *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 8179;
120. Lin, W., *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 2486;
121. Zou, R.-Q., Sakurai, H., Han, S., Zhong R.-Q., Xu, Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8402;
122. Horike, S., Dinca, M., Tamaki K., Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5854;
123. Llabres i Xamena, F. X., Casanova, O., Galiasso Tailleur, R., Garcia H., Corma, A., *J. Catal.*, **2008**, *255*, 220;
124. Mueller, U., Schubert M. M., Yaghi, O. M., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2<sup>nd</sup> edn, **2008**, *1*, 247;
125. Hoskins B. F., Robson, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1546;
126. Gardner, G. B., Venkataraman, D., Moore J. S., Lee, S., *Nature*, **1995**, *374*, 792;
127. Lee, E., Kim, J., Heo, J., Whang D., Kim, K., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 399;
128. Ward, M. D., *Science*, **2003**, *300*, 1104;
129. Rowsell J. L. C., Yaghi, O. M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4670;
130. Lin, X., Jia, J., Hubberstey, P., Schroder M., Champness, N. R., *CrystEngComm*, **2007**, *9*, 438;
131. Collins D. J., Zhou, H.-C., *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3154;
132. Morris R. E., Wheatley, P. S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4966;
133. Ma, S. Q., Sun, D., Simmons, J. M., Collier, C. D., Yuan D., Zhou, H.-C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1012;
134. Dinca M., Long, J. R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6766;
135. Yaghi, O. M., Li G., Li, H., *Nature*, **1995**, *378*, 703;
136. Wang, Q. M., Shen, D., Bulow, M., Lau, M. L., Deng, S., Fitch, F. R., Lemcoff N. O., Semanscin, J., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**, *55*, 217;

137. Custelcean R., Moyer, B. A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1321;
138. Xiaoa, Y., Wang, L., Cuia, Y., Chen, B., Zapata, F., Qiana, G., *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**, 484, 601;
139. Zhao, B., Chen, X.-Y., Cheng, P., Liao, D.-Z., Yan S.-P., Jiang, Z.-H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15394;
140. Chen, B., Yang, Y., Zapata, F., Lin, G., Qian G., Lobkovsky, E. B., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1693;
141. Chen, B., Wang, L., Zapata, F., Qian G., Lobkovsky, E. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6718;
142. Harbuzaru, B. V., Corma, A., Rey, F., Atienzar, P., Jorda, J. L., Garcia, H., Ananias, D., Carlos L. D., Rocha, J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 1080;
143. Uemura, T., Kitaura, R., Ohta, Y., Nagaoka M., Kitagawa, S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 4112;
144. Chuck, C. J., Davidson, M. G., Jones, M. D., Kociok-Koehn, G., Lunn M. D., Wu, S., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6595;
145. Uemura, T., Hiramatsu, D., Kubota, Y., Takata M., Kitagawa, S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 4987;
146. Horcajada, P., Serre, C., Vallet-Regi', M., Sebban, M., Taulelle F., Fe'rey, G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 5974;
147. Vallet-Regi', M., Balas F., Arcos, D., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 7548;
148. Horcajada, P., Serre, C., Maurin, G., Ramsahye, N. A., Balas, F., Vallet-Regi, M., Sebban, M., Taulelle F., Ferey, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6774;
149. Li, J.-R., Kuppler, R. J., Zhou, H.-C., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1477;
150. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keefi, M., Yaghi, O.M., *Nature*, **1999**, 402, 276;
151. Kitaura, R., Kitagawa, S., Kubota, Y., Kobayashi, T. C., Kindo, K., Mita, Y., Matsuo, A., Kobayashi, M., Chang, H.-C., Ozawa, T. C., Suzuki, M., Sakata M., Takata, M., *Science*, **2002**, 298, 2358;
152. Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surble S., Margiolaki, I., *Science*, **2005**, 309, 2040;
172. Pichon, A., Lazuen-Garay, A., James, S. L., *CrystEngComm*, **2006**, 8, 211;
190. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., *Adsorption by Powders & Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*, **1999**, Academic Press;
191. Kaye, S.S., Dailly, A., Yaghi, O.M., Long, J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14176;
192. Furukawa, H., Miller, M.A., Yaghi, O.M., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 3197;
193. Latroche, M., Surble, S., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Llewellyn, P.L., Lee, J.-H., Chang, J.-S., Jhung, S.H., Ferey, G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 8227;
194. Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J., Yaghi, O.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3494;
196. Rowsell, J. L. C., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. K., Yaghi, O. M., *Science*, **2005**, 1350;
197. Bertrand, J. A., Kelley, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 4746; Bertrand, J. A., *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 495; Bock, H., Dieck, H., F'yttlik, H., Schn6ller, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1968**, 357, 54; Kilbourn, B. T., Dunitz, J. D., *Inorg. Chim. Acta*, **1967**, 1, 209;