

Rezumat

Teza de abilitare *Materiale moleculare pe bază de ciano complecși* cuprinde principalele realizări academice și științifice care au urmat obținerii titlului de Doctor, în anul 2009, conform Ordinului Ministerului Educației, Cercetării și Inovării, Nr. 6026/27.11.2009.

Teza de abilitare este alcătuită din două părți:

Partea I: ACTIVITATE ACADEMICĂ ȘI DE CERCETARE

Partea a-II-a: PRINCIPALELE REZULTATE ȘTIINȚIFICE

Partea I prezintă, cronologic, cele mai importante rezultate, atât în plan academic/didactic, cât și științific. În ceea ce privește planul academic, începând cu anul 2009, când am ocupat poziția de asistent universitar în cadrul Universității Politehnica din București, am fost implicată în activități:

- de conducere a lucrărilor de diplomă sau master ale studenților
- de predare de cursuri (printre care, cursurile de Inorganic Chemistry și Transition Metals Chemistry)
- organizatorice, în comisii ale concursurilor științifice organizate de către Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii: Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești și Concursul Național “Costin D. Nenițescu” pentru elevi de liceu și concursul “Petru Spacu” care se adresează studenților din anii I și II.

Principalele rezultate care au fost incluse în **Partea a-II-a** sunt corelate cu stagiile postdoctorale (două stagii, între 2010 - 2013 și 2013 - 2015), proiectele de cercetare și stagiile scurte în laboratoare din Spania și Franța. Am avut șansa să urmez cele două stagii postdoctorale sub îndrumarea Acad. Marius Andruh, la Universitatea din București, iar începând din anul 2012, am efectuat stagii scurte la Universitatea din Valencia, Prof. Miguel Julve și la Universitatea Sorbona, Prof. Rodrigue Lescouëzec. O parte dintre rezultate au reprezentat premiere în domeniul Chimiei Coordinative, mai specific complecși cu proprietăți interesante magnetice și/sau fluorescente. În continuare, voi prezenta rezultatele relevante pentru domeniul tezei de abilitare.

Partea a-II-a cuprinde rezultate care se încadrează în domeniul magnetismului molecular (**Capitolul 1**) și proprietăților optice, fluorescență/luminescență (**Capitolul 2**) proprietăți care fac obiectul acestei Teze de abilitare. În **Partea a-II-a** sunt descrise și Perspectivile (**Capitolul 3**) activității mele de cercetare.

Capitolul 1, intitulat *Materiale magnetice moleculare construite pe bază de ciano complexi*, este cel mai consistent capitol dintre cele trei și abordează aspecte specifice magnetismului molecular. **Capitolul 1** este împărțit în două subcapitole: *Nanomagneți moleculari pe bază de ciano complexi* (1.1) și *Ciano complexi care pot prezenta proprietatea de tranziție de spin* (1.2). În subcapitolul 1.1, este descrisă o serie formată din cinci complexi ai $\text{Co}^{\text{II/III}}$ care sunt folosiți cu rol de cărămizi moleculare în construcția polimerilor de coordinație: $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{AA})(\text{CN})_4\}$, $\{\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-}2,5\text{-dpp})(\text{CN})_8\}$ și $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmphen})(\text{CN})_3\}$, unde AA = etilendiamină, 2-(aminometil)piridină, 4,4'-dmbipy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridină și phen = 1,10-fenantrolină; 2,5-dpp = 2,5-bis(2-piridil)pirazină și dmphen = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină. Pe baza acestor cărămizi moleculare am sintetizat șase compuși coordinativi heterometalici care pot fi descriși din punct de vedere al proprietăților magnetice ca unități *Single-ion magnets* (SIM) conectate prin tectoni diamagnetici:

- trei polimeri de coordinație ai fragmentelor SIM Mn^{III} :

- 1-D $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmbipy})\text{Mn}^{\text{III}}\}$, $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\mu\text{NC})_2\text{Co}^{\text{III}}(4,4'\text{-dmbipy})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$
- 1-D $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmphen})\text{Mn}^{\text{III}}\}$, $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\mu\text{NC})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmphen})(\text{CN})_2]\}_n$
- 2-D $\{\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{salen}\}$, $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]_2\{(\mu\text{-NC})_4\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-}2,5\text{-dpp})(\text{CN})_4\}\}_n$.

- trei polimeri de coordinație monodimensional ai fragmentelor SIM Co^{II} :

- $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmphen})\text{Co}^{\text{II}}\}$, $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OH})_2][(\mu\text{-NC})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmphen})(\text{CN})_2]_2\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$
- $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{dppCo}^{\text{II}}\}$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{DMSO})_2(\mu\text{-NC})_2\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-}2,5\text{-dpp})(\text{CN})_6]_n \cdot 4n\text{CH}_3\text{OH}$
- $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{dppCo}^{\text{II}}\text{bik}\}$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bik})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})(\mu\text{-NC})_2\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-}2,5\text{-dpp})(\text{CN})_6]_n \cdot 1.4n\text{H}_2\text{O}$.

[H_2salen = N,N'-etilenbis(salicilimină); DMSO = dimetilsulfoxid; bik = bis(1-metilimidazol-2-il)cetonă].

Fragmentele SIM constau în cationi complexi ai ionilor Co^{II} și Mn^{III} , anizotropia pe care o prezintă acești ioni fiind la originea fenomenului de relaxare lentă a magnetizării.

De asemenea, în subcapitolul 1.1, am prezentat și un polimer de coordinație monodimensional cu proprietăți ferimagnetice: $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\}$, $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\mu\text{-NC})_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmphen})(\text{CN})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, alcătuit din ionii complecși de spin maxim $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ și conectorii de spin minim, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmphen})(\text{CN})_3]^-$. Acesta a constituit primul exemplu raportat în literatură de compus în care se manifestă interacție magnetică între ionii Mn^{III} și Co^{II} prin punte ciano.

În al-2-lea subcapitol (1.2), *Ciano complecși care pot prezenta proprietatea de tranziție de spin*, am prezentat o serie de șase compuși asamblați din ciano metaloliganzi diamagnetici și unități $[\text{Fe}(\text{tptz})]^{2+}$. Dintre aceștia, doi compuși cu structură de tip lanț dublu și doi compuși de tip sare ionică sunt construiți din tetraciano complecșii $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ și ionii complecși $[\text{Fe}(\text{tptz})]^{2+}$, $\text{M} = \text{Pd}$ și Pt ; $\text{tptz} = 2,4,6\text{-tri}(2\text{-piridil})\text{-}1,3,5\text{-triazină}$:

- 1-D $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}\}_n$ și $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}\}_n$, $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tptz})(\mu\text{-CN})_3\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$
- 0-D $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}]$ și $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tptz})_2][\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\cdot 4.25\text{H}_2\text{O}$

Lanțurile duble pot fi descrise ca fiind formate din noduri de $[\text{Fe}(\text{tptz})]^{2+}$ conectate de *spacer*-i $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$, în timp ce sărurile ionice sunt formate din anionii complecși $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ și cationii complecși $[\text{Fe}(\text{tptz})]^{2+}$.

Cealalți doi compuși sunt asamblați pornind de la cărămida moleculară $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ și unitățile de tip $[\text{Fe}(\text{tptz})]^{2+}$, de unde rezultă un compus trinuclear și un compus de tip cation complex-anion complex:

- 0-D $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{tptzAu}_2^{\text{I}}\}$, $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})[(\mu\text{-CN})\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})]_2\}$
- 0-D $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{tptz}][2\text{Au}^{\text{I}}]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tptz})_2][\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Lanțurile duble, $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}\}_n$ și $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}\}_n$, prezintă fenomenul de tranziție de spin (SCO) incompletă, iar complecșii de tip cation complex-anion complex, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}]$ și $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}]$, sunt diamagnetici în intervalul de temperatură 2-400 K. Complexul trinuclear, $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{tptzAu}_2^{\text{I}}\}$, rămâne de spin înalt, iar sarea ionică $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{tptz}][2\text{Au}^{\text{I}}]$, de spin jos, între 2-300 K.

Capitolul 2 conține rezultatele obținute cu privire la materiale moleculare pe bază de ciano complecși cu proprietăți optice. În primul subcapitol sunt descriși trei complecși ai ionului Ag(I) și un complex heterodinuclear Ag(I)Zn(II) care prezintă fluorescență centrată pe ligand, după cum urmează:

- doi polimeri de coordinație 3-D ai Ag(I) cu ligandul TPymT, $[\text{Ag}_4(\text{TPymT})(\text{CN})_4]_n$, și $[\text{Ag}_5(\text{TPymT})(\text{CN})_5]_n$; TPymT = 2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,3,5-triazină
- un complex discret, trinuclear, heterobimetallic $\{\text{Ag}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}\}$ cu ligandul tptz, $[\text{Zn}(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})][(\mu\text{-CN})\text{Ag}(\text{CN})_2]$; tptz = 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazină
- o rețea 3-D a Ag(I) cu ligandul TPymT, $[\text{Ag}_6(\text{CN})_6(\text{TPymT})_2]_n$.

Subcapitolul 2.2 este dedicat compușilor coordinativi cu proprietăți luminescente care conțin liganzi organici sau metaloliganzi cu rol de *antena* (pentru transferul de energie către ionul Ln^{III}) stimulând luminescența ionilor Ln^{III} . Exemplele de complecși cu liganzi organici cu efect de *antena* sunt:

- complexul mononuclear cu formula: $\text{Tb}(\text{dtptz})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$
- o serie de complecși ai Ln^{III} cu ligandul dppn cu trei structuri diferite: $[\text{Ln}(\text{dppn})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, unde $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ și Gd ; $[\text{Ln}(\text{dppn})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}$; și $[\text{Ln}(\text{dppn})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ho}, \text{Er}$; dppn = 3,6-di(2-piridil)piridazină.

Utilizând cărămida moleculară $\{\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-2,5-dpp})(\text{CN})_8\}$ pentru a sintetiza complecși heterometalici $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Ln}^{\text{III}}\}$ și a studia efectul *antena* al ciano metaloligandului, am obținut complecșii trinucleari, $[\text{Ln}(\text{DMSO})_6(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-NC})\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-2,5-dpp})(\text{CN})_7] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}, \text{Tb}$, and Dy ; DMSO = dimetilsulfoxid; 2,5-dpp = 2,5-bis(2-piridil)pirazină].

În Capitolul 3 este prezentat Planul de dezvoltare profesională. Perspectivele științifice se bazează pe rezultate preliminare convingătoare. Următoarele direcții de cercetare vor fi explorate:

- *Nanomagneți moleculari luminescenți*. Ciano complecșii ionului Co^{III} prezentați în **Capitolul 1**, pot fi utilizați ca metaloliganzi care să conecteze ionii Ln^{III} . Astfel, scopul asamblării de nanomagneți moleculari luminescenți este fezabil și reprezintă una dintre perspective. Și alți

metaloliganzi diamagnetici pot fi luați în considerare în același scop, cum ar fi: ionii complecși tetracianopaladat(II) și tetracianoplatinat(II)

- *Ciano complecși care prezintă tranziție de spin.* Aceiași metaloliganzi diamagnetici menționați anterior, precum și alți ciano complecși de spin jos ai Fe^{II} , Co^{III} sau Ag^{I} vor fi folosiți pentru a conecta ioni complecși ai Fe^{II} și, astfel, să genereze polimeri de coordinație ai unităților Fe^{II} cu tranziție de spin.
- *Nanomateriale obținute pornind de la ciano complecși* prin metode aparținând chimiei blânde (soft chemistry), precum sinteze hidrotermale, pornind de la precursori de tip ciano complecși. În general, prin acest tip de sinteze, se obțin oxizi.