

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMAT TEZA DE DOCTORAT

**HETERODINUCLEAR 3d-4f COMPLEXES AS
TECTONS IN OBTAINING NEW MAGNETIC
AND LUMINESCENT MATERIALS**

Doctorand:
Traian-Dinu Păsătoiu

Conducător doctorat:
Acad. Marius Andruh

Comisia de doctorat:

Președinte: Prof. Dr. Camelia Bala
Conducător doctorat: Acad. Marius Andruh
Referenți oficiali:

1. Prof. Dr. Mihaela Hillebrand, de la Universitatea din București
2. Prof. Dr. Cristian Silvestru, de la Universitatea Babes-Bolyai, Cluj Napoca
3. Dr. Narcis Avarvari, de la Universitatea din Angers, Franța

2012

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMAT TEZA DE DOCTORAT

**COMPLECȘI HETERODINUCLEARI 3D-4F FOLOSIȚI DREPT
TECTONI ÎN OBȚINEREA DE NOI MATERIALE CU
PROPRIETĂȚI MAGNETICE ȘI LUMINESCENTE**

Doctorand:
Traian-Dinu Păsătoiu

Conducător doctorat:
Acad. Marius Andruh

Comisia de doctorat:

Președinte: Prof. Dr. Camelia Bala
Conducător doctorat: Acad. Marius Andruh
Referenți oficiali:

1. Prof. Dr. Mihaela Hillebrand, de la Universitatea din București
2. Prof. Dr. Cristian Silvestru, de la Universitatea Babes-Bolyai, Cluj Napoca
3. Dr. Narcis Avarvari, de la Universitatea din Angers, Franța

2012

Cuprins (numarotarea paginilor corespunde tezei de doctorat)

Mulțumiri	I
Abrevieri	VIII
Reprezentare schematică a liganzilor de tip baza Schiff	X

Partea teoretică 1

I.	Capitolul 1 I – Introducere în chimia sistemelor heterometalice 3d-4f	3
I.1.	Complecși moleculari 3d-4f	5
I.2.	Construirea sistemului de la simplu la complex: ingineria cristalină	7
I.3.	Bibliografie	8

II.	Capitolul II – Sisteme heterometalice 3d-4f obținute folosind liganzi bază Schiff derivați de la salicilaldehidă și o-vanilină	11
II.1.	Complecși heteronucleari $[Cu^{II}-Ln^{III}]$ cu liganzi bază Schiff	17
II.2.	Complecși heteronucleari $[Ni^{II}-Gd^{III}]$ cu liganzi bază Schiff	43
II.3.	Complecși heteronucleari $[Co^{II}-Gd^{III}]$ cu liganzi bază Schiff	49
II.4.	Complecși heteronucleari $[V^{IV}O-Gd^{III}]$ cu liganzi bază Schiff	52
II.5.	Complecși heteronucleari $[Fe^{II}-Gd^{III}]$ cu liganzi bază Schiff	57
II.6.	Complecși heteronucleari $[Fe^{III}-Gd^{III}]$ cu liganzi bază Schiff	60
II.7.	Interacția magnetică $[Cu^{II}-Ln^{III}]$ în complecși heteronucleari $[Cu^{II}-Ln^{III}]$ cu liganzi bază Schiff	64
II.8.	Concluzii	66
II.9.	Bibliografie	68

III.	Capitolul III - Lantanidele – Diversitate în similaritate	73
III.1.	O scurtă istorie a elementelor f	77
III.2.	Caracteristicile lantanidelor	78
III.3.	Lantanidele în cadrul sistemului periodic	79
III.4.	Contrația lantanidelor	80
III.5.	Numere de coordinare în complexii lantanidelor	81
III.6.	Magnetismul ionilor lantanidelor	83
III.7.	Diagrama nivelelor energetice și spectrele electronice ale ionilor Ln^{III}	85
III.7.1.	Spectre electronice	87
III.7.2.	Tranziții hipersensibile	89
III.8.	Proprietățile luminescente ale ionilor Ln^{III}	91
III.8.1.	Mecanismul luminescenței	91

III.8.2.	Luminescența europiului	94
III.8.3.	Stingerea luminescenței	96
III.8.4.	Efectul antenă	97
III.8.5.	Aplicații ale luminescenței	98
III.9.	Bibliografie	101

Partea originală

103

IV.	Capitolul IV – Complecși heterodinucleari $[Zn^{II}-Ln^{III}]$ cu proprietăți luminescente	105
IV.1.	Strategie de sinteză	110
IV.2.	Familia de complecși heterodinucleari 3d-4f $[Zn^{II}(valpn)Ln^{III}]$	112
IV.2.1.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	112
IV.2.2.	Spectre electronice	119
IV.2.2.1.	Diagrama Dieke	119
IV.2.2.2.	Spectre electronice ale complecșilor $[Zn^{II}(valpn)Ln^{III}]$	122
IV.2.3.	Proprietăți fotofizice	129
IV.2.3.1.	Luminescența complecșilor care conțin Sm^{III} , Tb^{III} , și Dy^{III}	129
IV.2.3.2.	Luminescența complecșilor care conțin Nd^{III} , Er^{III} , și Yb^{III}	136
IV.2.3.3.	$[Zn(H_2O)(valpn)Eu(O_2NO)_3]$ – Un caz special de luminescență	137
IV.2.4.	Proprietățile magnetice ale complecșilor $[Zn^{II}(valpn)Ln^{III}]$	144
IV.3.	Familia de complecși heterodinucleari 3d-4f $[Zn^{II}(valdmpn)Ln^{III}]$	147
IV.3.1.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	147
IV.3.2.	Spectre electronice ale complecșilor $[Zn^{II}(valdmpn)Ln^{III}]$	154
IV.3.3.	Proprietăți fotofizice. Luminescența complecșilor care conțin Sm^{III} , Tb^{III} și Dy^{III}	155
IV.3.3.1,	Luminescența datorată excitării cu 1 foton	155
IV.3.3.2,	Luminescența datorată excitării cu 2 fotoni	162
IV.4.	Familia de complecși heterodinucleari 3d-4f $[Zn^{II}(valdap)Ln^{III}]$	165
IV.4.1.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	166
IV.4.2.	Spectre electronice ale complecșilor $[Zn^{II}(valdap)Ln^{III}]$	168
IV.4.3.	Proprietățile fotofizice ale complexului $[Zn(H_2O)(valdap)Sm(O_2NO)_3]$	169
IV.5.	Concluzii	170
IV.6.	Bibliografie	172

V.	Capitolul V – Complecși heterodinucleari $[Ni^{II}-Ln^{III}]$	181
V.1.	Strategie de sinteză	185
V.2.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	187
V.3.	Spectre electronice ale complecșilor $[Ni^{II}(valpn)Ln^{III}]$	197
V.4.	Proprietățile magnetice ale complecșilor $[Ni^{II}(valpn)Ln^{III}]$	206
V.5.	Dinamica spinului în complecșii $[Ni^{II}(valpn)Ln^{III}]$ – Studii RMN	212

V.5.1.	Spectre ^1H NMR	212
V.5.2.	Timpul de relaxare al spinului (T_2), intensitatea semnalului protonului în RMN și efecte de anihilare	214
V.5.3.	Viteza de relaxare spin nuclear-rețea (NSLR): T_1^{-1}	217
V.5.	Concluzii	220
V.6.	Bibliografie	221
VI.	Capitolul VI - Complecși heterodimetaliți obținuți folosind precursori $[\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}]$	225
VI.1.	Strategie “ <i>node and spacer</i> ”	227
VI.1.1.	Complecșii heterodinucleari ca <i>noduri</i>	230
VI.2.	Complecși heterodimetaliți 3d-4f care conțin 4,4'-bispiridil-etena ca ligand exobidentat	231
VI.2.1.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	231
VI.3.	Complecși heterodimetaliți 3d-4f care conțin 4,4'-azo-bis(piridina) ca ligand exobidentat	235
VI.3.1.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	235
VI.4.	Complecși heterodimetaliți 3d-4f care conțin ligandul azido ca <i>spacer</i>	240
VI.4.1.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	240
VI.5.	Complecși heterodimetaliți 3d-4f care conțin anionul 2,6-piridin-dicarboxilat ca <i>spacer</i>	242
VI.5.1.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	243
VI.5.2.	Proprietăți magnetice	247
VI.6.	Complecși heterodimetaliți 3d-4f care conțin anionul tereftalat ca <i>spacer</i>	253
VI.6.1.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	254
VI.6.2.	Proprietăți magnetice	260
VI.7.	Bibliografie	265
VII.	Capitolul VII – Complecși heteropolinucleari cu trei purtători de spin diferiți: $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$	267
VII.1.	Familia de complecși heterotrinucleari $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$	270
VII.1.1.	Strategie de sinteză	270
VII.1.2.	Determinări cristalografice și descrierea structurii	272
VII.1.3.	Proprietățile spectroscopice ale complecșilor $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$	277
VII.1.4.	Proprietățile magnetice ale complecșilor $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$	279
VII.2.	Concluzii	285
VII.3.	Bibliografie	286
VIII.	Capitolul VIII - Concluzii	289
IX.	Anexe	301
	Detalii experimentale	303
IX.1.	Sinteza compușilor	305

IX.1.1.	Familia de complecși heterodinucleari 3d-4f [$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}$]	305
IX.1.2.	Familia de complecși heterodinucleari 3d-4f [$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valdmpn})\text{Ln}^{\text{III}}$]	306
IX.1.3.	Familia de complecși heterodinucleari 3d-4f [$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valdap})\text{Ln}^{\text{III}}$]	306
IX.1.4.	Familia de complecși heterodinucleari 3d-4f [$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}$]	307
IX.1.5.	Complecși heterodimetalici 3d-4f care conțin 4,4'-bispiridil-etena ca ligand exobidentat	308
IX.1.6.	Complecși heterodimetalici 3d-4f care conțin 4,4'-azo-bis(piridina) ca ligand exobidentat	308
IX.1.7.	Complecși heterodimetalici 3d-4f care conțin ligandul azido ca <i>spacer</i>	308
IX.1.8.	Complecși heterodimetalici 3d-4f care conțin anionul 2,6-piridin-dicarboxilat ca <i>spacer</i>	309
IX.1.9.	Complecși heterodimetalici 3d-4f care conțin anionul tereftalat ca <i>spacer</i>	309
IX.1.10.	Familia de complecși heterotrinucleari [$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}$]	310
IX.2.	Determinări cristalografice și parametri de rafinare a structurii	311
IX.3.	Datele măsurătorilor magnetice - [$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}$]	322
IX.4.	Spectre IR	325
IX.5.	Detalii experimentale	334
IX.5.1.	Spectroscopie IR	334
IX.5.2.	Spectroscopie UV-Vis-NIR	334
IX.5.3.	Măsurători fotofizice	334
IX.5.4.	Difracție de raze X pe monocristal	337
IX.5.5.	Difracție de raze X pe pulbere	337
IX.5.6.	Măsurători magnetice	338
IX.5.7.	Spectroscopie RMN	338
IX.6.	Bibliografie	338
	Diseminarea rezultatelor	341
IX.7.	Lista de lucrări	343
IX.8.	Lista de participări la conferințe naționale și internaționale de chimie	345
IX.9.	Lista de participări și premii la sesiunile științifice studențești	347

Cuprins (numerotarea paginilor corespunde rezumatului)		
I.	Introducere	1
II.	Complecși heterodinucleari $[Zn^{II}-Ln^{III}]$ cu proprietăți luminescente	3
III.	Complecși heterodinucleari $[Ni^{II}-Ln^{III}]$	17
IV.	Capitolul VI - Complecși heterodimetaliți obținuți folosind precursori $[Ni^{II}-Ln^{III}]$	25
V.	Complecși heteropolinucleari cu trei purtători de spin diferiți: $[Ni^{II}Ln^{III}W^V]$	38
VI.	Concluzii	43
VII	Bibliografie	51
VIII.	Diseminarea rezultatelor științifice	55
	Lucrări publicate	57
	Participări la conferințe naționale și internaționale de chimie	58
	Lista de participări și premii la Sesiunile de Comuniări Științifice Studentești	60

I. Introducere

Chimia coordinativă a cunoscut o dezvoltare extraordinară în ultimii ani, un interes din ce în ce mai ridicat manifestându-se față de abordările interdisciplinare. Au apărut noi teme de cercetare, iar cele vechi au atins un nivel fără precedent. Motivul acestei creșteri explozive îl constituie nevoia de materiale cu potențiale aplicații tehnologice (magneți moleculari, solide conductoare, materiale de tip zeolitic, materiale cu proprietăți luminescente sau care pot fi folosite pentru stocarea unor gaze, etc.).

Pentru a putea prevedea și controla proprietățile acestor materiale, structura lor trebuie să fie cunoscută și să poată fi controlată. Acest lucru presupune cunoștințe din diverse domenii ale științei: chimie organică, anorganică și supramoleculară, inginerie cristalină, fizică cuantică, magnetism, luminescență, etc.

Într-o abordare de tipul “*bottom-up*”, de la simplu la complex, designul compușilor având structura dorită pornește de la ionul metalic, ale cărui proprietăți sunt definitorii pentru materialul ce urmează a fi obținut. Ionii lantanidelor au o serie de caracteristici care îi recomandă pentru obținerea de materiale cu importante proprietăți magnetice și luminescente. Momentele magnetice mari și, în unele cazuri, o anizotropie ridicată determină utilizarea acestor ioni când se urmărește obținerea unor compuși cu proprietăți magnetice importante. Pe de altă parte, benzile de emisie înguste, puțin influențate de înconjurarea ionului metalic, precum și timpii de viață lungi care caracterizează emisiile luminescente,¹ determină utilizarea ionilor lantanidelor într-o serie de materiale folosite în lămpi fluorescente, ecrane, dispozitive electroluminescente, markeri biologici sau în imagistica celulelor vii.²

Alături de ionul metalic, un rol important este deținut și de ligandul organic utilizat pentru obținerea complexului dorit. Pentru a ajunge la arhitectura dorită în stare solidă, o importanță crucială o au principiile ingineriei cristaline și ale chimiei supramoleculare.

Prin combinarea unor purtători de sarcină diferiți în cadrul aceleiași entități moleculare rezultă o gamă largă de proprietăți magnetice ale complexilor polinucleari astfel obținuți.³ Aceștia sunt importanți nu numai în chimia materialelor, dar și în fizica și chimia teoretică, pentru că studiul lor generează noi modele și teorii. Sistemele de tip heterospin au ilustrat o multitudine de concepte importante în magnetismul molecular, precum compușii cu stări neregulate de spin sau lanțurile ferimagnetice.⁴

Dezvoltarea magnetismului molecular din ultimele trei decenii a condus la o creștere accentuată a chimiei sistemelor 3d-4f.⁵ La început, interesul a fost acaparat de lucrările lui Gatteschi și ale colaboratorilor săi, care au arătat că interacțiunea magnetică dintre ionii Cu^{II} și Gd^{III} este feromagnetică.⁶ Studiile ulterioare au arătat că interacțiunea $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ este feromagnetică în majoritatea cazurilor.⁷

Într-o primă etapă, la începutul anilor '90, chimiștii au încercat să sintetizeze magneți moleculari (clasici) bazându-se pe spinul înalt al ionului de gadolinu ($S = 7/2$) și pe existența unei interacțiuni de natură feromagnetică în perechea $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$. Faptul că ionul Gd^{III} nu prezintă contribuție orbitală la momentul magnetic, datorită unei stări fundamentale nedegenerate orbital, $^8\text{S}_{7/2}$, a condus la utilizarea pe scară largă a acestui ion metalic, deoarece permitea determinarea directă a constantelor de schimb magnetic, prin utilizarea unui Hamiltonian izotrop Heisenberg–Dirac–van Vleck (HDVV), evidențiind astfel factorii care influențează tipul și mărimea interacției de schimb $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$. Rezultatele obținute au fost departe de a fi spectaculoase, temperaturile de ordonare magnetică fiind extrem de joase. Necesitatea efectuării de corelații magneto-structurale viabile a stimulat căutarea de căi de sinteză rațională care să permită obținerea unei mari varietăți de complecși oligonucleari 3d-4f cu punți fenoxo-, oxalato-, ciano-, etc.

Urmatoarea etapă a presupus înlocuirea Gd^{III} cu ioni ai lantanidelor cu anizotropie magnetică. Prezența acestor ioni reprezintă una dintre condițiile obținerii unor materiale magnetice având o deschidere pronunțată a curbei de histerezis.⁸ Cu toate acestea, interesul pentru astfel de sisteme a scăzut ulterior, din cauza faptului că interacția de schimb magnetic $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ este slabă, ceea ce conduce la temperaturi critice scăzute ale magneților moleculari rezultați ($T_c < 2 \text{ K}$).⁹

Ulterior, chimiștii anorganicieni s-au reorientat către lantanidele cu o puternică anizotropie de tip Ising drept premisă a obținerii de compuși de tip SMM (*single-molecule magnet*) și SCM (*single-chain magnet*). Candidații ideali sunt ionii de Tb^{III} ($^7\text{F}_6$), Dy^{III} ($^6\text{H}_{15/2}$) și Ho^{III} ($^5\text{H}_8$). Au fost obținuți magneți moleculari utilizând ioni metalici 3d și ioni puternic anizotropi ai lantanidelor¹⁰ sau chiar complecși mononucleari ai Tb^{III} și Dy^{III} care prezintă o relaxare lentă a magnetizării.¹¹ Sunt, de asemenea, cunoscuți compuși de tipul SCM obținuți din ioni anizotropici ai lantanidelor.¹²

Compușii conținând ioni Gd^{III} pot fi folosiți în domeniul agenților de răcire magnetici (*magnetic refrigerants*),¹³ în timp ce utilizarea ionului Zn^{II} în complecșii 3d-4f a

condus la obținerea de numeroase materiale moleculare luminescente care conțin ioni Nd^{III} , Sm^{III} , Eu^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} , Er^{III} , Yb^{III} .¹⁴

În acest context, teza de doctorat abordează două dintre direcțiile menționate mai sus (compușii de tip SMM/SCM și cei cu proprietăți luminescente), descriind sinteza și proprietățile pentru o serie de sisteme 3d-4f construite folosind ionii 3d Ni^{II} și Zn^{II} , respectiv ioni Ln^{III} . Alegerea ionului Ni^{II} este justificată de faptul că studiile magneto-structurale sistematice sunt mult mai sărace în comparație cu alte sisteme 3d-4f. Ionul Zn^{II} a fost ales deoarece este diamagnetic și astfel permite elucidarea naturii interacției de schimb magnetic $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ din compușii izostructurali cu ei, $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$; în plus, complexii heterodinucleari $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ conținând Nd^{III} , Sm^{III} , Eu^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} , Er^{III} , Yb^{III} prezintă proprietăți luminescente interesante.

II. Complecși heterodinucleari [$\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$] cu proprietăți luminescente

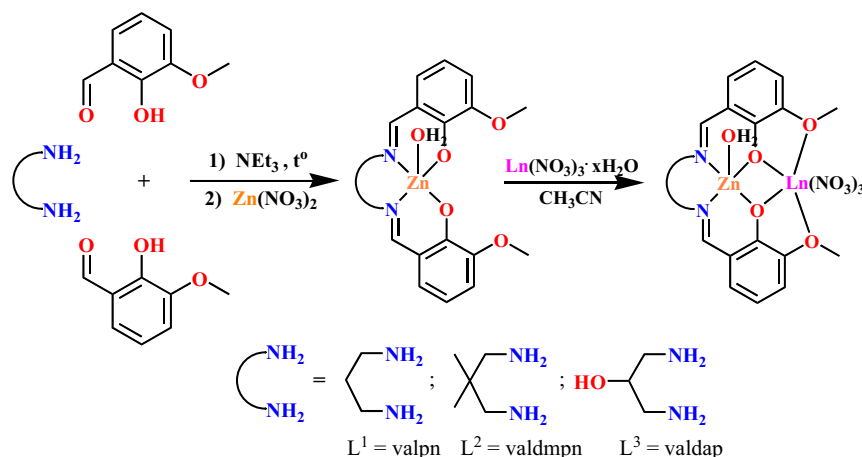
Strategia de sinteză utilizată pentru obținerea de materiale luminescente 3d-4f se bazează pe trăsăturile intrinseci ale ionilor de lantanide și pe caracteristicile liganzilor utilizați în această lucrare.

Alegerea ionilor Ln^{III} se bazează pe proprietățile lor luminescente unice, cu benzi de emisie foarte înguste și stări excitate având o viață lungă, ceea ce permite utilizarea lor într-o gamă variată de aplicații. Proprietățile spectroscopice ale ionilor Ln^{III} rezultă din ecranarea orbitalilor 4f de către substraturile complet ocupate 5s și 5p, ceea ce are drept rezultat benzi de emisie în domeniul VIS-NIR foarte înguste și caracteristice fiecărui ion.

Pe de altă parte, este cunoscut faptul că liganzii hexadentați de tip bază Schiff derivați de la o-vanilină și diamine pot găzdui doi ioni metalici, făcând posibilă obținerea pe cale rațională a complexilor heterodinucleari 3d-4f. Ionul 3d ocupă compartimentul de coordinare interior rigidizând ligandul organic; în plus, configurația electronică ($3d^{10}$) împiedică tranzițiile d-d, ducând la lipsa absorbției în domeniul vizibil și prin urmare a culorii compușilor acestui ion. Datorită acestei trăsături, emisia luminescentă a ionului 4f, plasat în situsul de coordinare exterior al ligandului, este posibilă.

Strategia de sinteză pe care am adoptat-o pornește de la o serie de complecși mononucleari cu ligand bază Schiff derivați de la o-vanilină, de tipul [$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^i)$] [$\text{L}^1 = \text{valpn}$, $\text{L}^2 = \text{valdmpn}$, and $\text{L}^3 = \text{valdap}$; $\text{H}_2\text{valpn} = 1,3\text{-diamino-propan-diilbis}(2\text{-iminometilen-6-metoxi-fenol})$, $\text{H}_2\text{valdmpn} = 2,2\text{-dimetil-1,3-propandiilbis}(2\text{-iminometilen-6-metoxi-fenol})$]

și H₂valdap = 2-hidroxi-1,3-propan-diilbis(2-iminometilen-6-metoxi-fenol)]. După obținerea, izolarea și purificarea complexului mononuclear, prin reacția acestuia cu sarea corespunzătoare de lantanid se obține complexul heterodinuclear dorit (Schema 1).



Schema 1. Strategia de sinteză a complexelor heterodinucleari $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^i)\text{Ln}^{\text{III}}]$ ($\text{L}^1 = \text{valpn}$, $\text{L}^2 = \text{valdmpn}$, and $\text{L}^3 = \text{valdap}$)

Utilizând această cale de sinteză au fost obținuți și caracterizați complecși heterodinucleari aparținând celor trei familii de compuși 3d-4f, specifice fiecărui ligand L^i utilizat.

Atunci când ligandul folosit a fost H₂valpn au fost obținuți 15 complecși heterodinucleari, care aparțin la două tipuri structurale și pot fi descriși prin una dintre următoarele două formule: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}$ **1**, Ce **2**, Pr **3**, Nd **4**, Sm **5**, Eu **6**, Gd **7**, Tb **8**, Dy **9**) și $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{NO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}$ **10**, Dy **11**, Ho **12**, Er **13**, Tm **14**, Yb **15**).

Complecșii heterodinucleari aparținând tipului structural I au formula generală $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}$ **1**, Ce **2**, Pr **3**, Nd **4**, Sm **5**, Eu **6**, Gd **7**, Tb **8**, Dy **9**) și cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$. În cazul complexului care conține samariu, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ **5** (Figura 1), ionul Zn^{II} ocupă situsul interior de coordinare și are o stereochemie de piramidă pătrată, cu un plan bazal N_2O_2 format de atomii donori ai ligandului organic [$\text{Zn1} - \text{N1} = 2,049(6)$; $\text{Zn1} - \text{N2} = 2,047(6)$; $\text{Zn1} - \text{O2} = 2,035(4)$; $\text{Zn1} - \text{O3} = 2,031(4)$ Å] și un ligand aqua în poziție apicală [$\text{Zn1} - \text{O14} = 2,055(6)$ Å].

Ionul Sm^{III} ocupă compartimentul exterior și este decacoordinat de către atomi de oxigen: doi atomi de oxigen proveniți de la grupările fenolato, doi atomi de oxigen

proveniți de la grupările metoxi de la baza Schiff [Sm1 – O1 = 2,556(4); Sm1 – O2 = 2,360(4); Sm1 – O3 = 2,409(4); Sm1 – O4 = 2,563(4) Å] și câte doi atomi de oxigen de la fiecare dintre liganzii nitrato chelatici [Sm1 – O5 = 2,490(5); Sm1 – O7 = 2,479(6); Sm1 – O8 = 2,522(5); Sm1 – O10 = 2,523(4); Sm1 – O11 = 2,586(5); Sm1 – O12 = 2,567(5) Å].

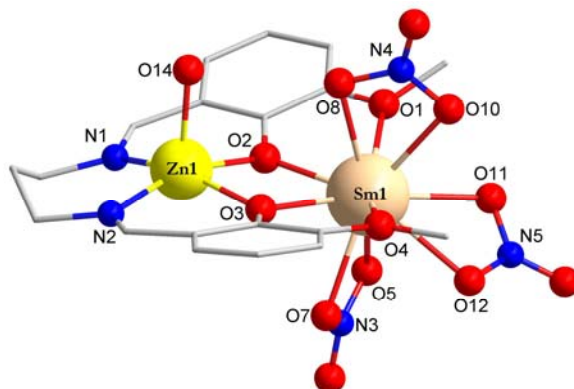


Figura 1. Structura moleculară a complexului $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$, **5**.

La nivel supramolecular, unitățile dinucleare interacționează prin legături de hidrogen stabilite între atomul de oxigen al ligandului aqua (O14) și atomul de oxigen (O13) al unui ligand nitrato al unui complex vecin, ceea ce conduce la formarea unui lanț supramolecular (Figura 2).

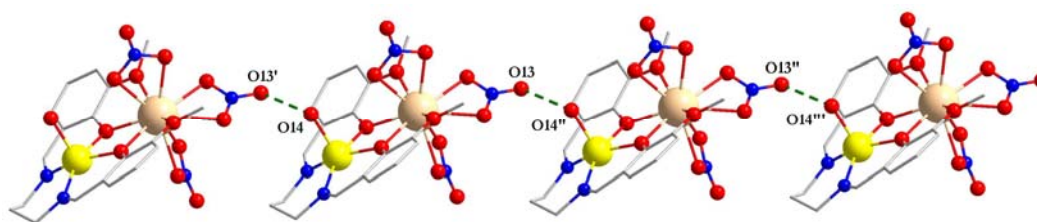


Figura 2. Diagrama de împachetare pentru compusul **5** indicând formarea lanțurilor supramoleculare (' = $x, y, 1+z$; '' = $x, y, -1+z$; ''' = $x, y, -2+z$).

Al doilea tip structural este reprezentat de compuși având formula $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}$ **10**, Dy **11**, Ho **12**, Er **13**, Tm **14**, Yb **15**), care cristalizează în sistemul triclinic *P*-1. Structura derivatului de Ho^{III} este ilustrată în Figura 3. Ionul Zn^{II} are o stereochimie de piramidă pătrată, cu un plan bazal N_2O_2 format de atomii donori ai ligandului organic [$\text{Zn1} - \text{N1} = 2,063(2)$; $\text{Zn1} - \text{N2} = 2,066(2)$; $\text{Zn1} - \text{O2} = 2,0626(19)$; $\text{Zn1} - \text{O3} = 2,0703(17)$ Å] și un ligand nitrato coordonat monodentat în poziție apicală [$\text{Zn1} - \text{O5} = 2,047(2)$ Å].

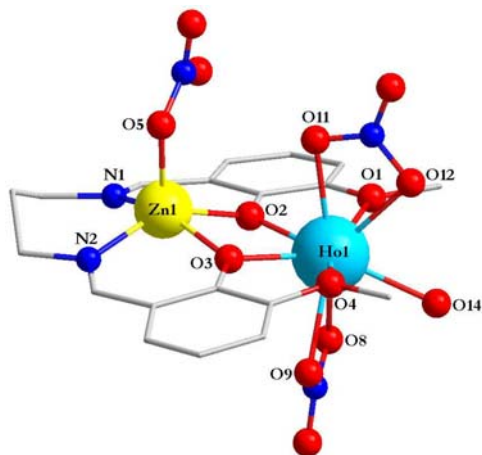


Figura 3. Vedere a unității moleculare $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valpn})\text{Ho}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})]$

Ionul de lantanid este coordonat în situsul exterior, fiind înconjurat de nouă atomi de oxigen: doi atomi de oxigen proveniți de la grupările fenolato, doi atomi de oxigen de la grupările metoxi de la baza Schiff $[\text{Ho1} - \text{O1} = 2,451(2)$; $\text{Ho1} - \text{O2} = 2,2704(17)$; $\text{Ho1} - \text{O3} = 2,2663(19)$; $\text{Ho1} - \text{O4} = 2,455(2)$ Å], patru atomi de oxigen proveniți de la doi liganzi nitrato chelatici $[\text{Ho1} - \text{O8} = 2,453(2)$; $\text{Ho1} - \text{O9} = 2,484(6)$; $\text{Ho1} - \text{O11} = 2,483(2)$; $\text{Ho1} - \text{O12} = 2,414(2)$ Å] și un atom de oxigen al unui ligand aqua $[\text{Ho1} - \text{O14} = 2,374(2)$ Å].

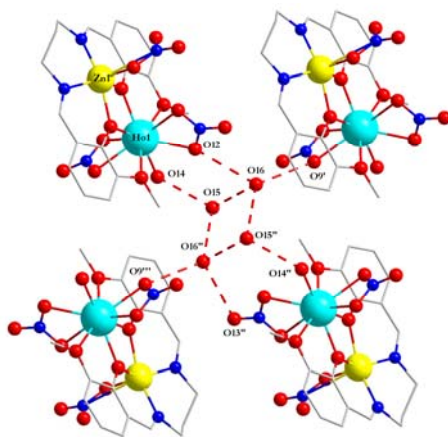


Figura 4. Vedere a clusterului tetranuclear format în structura cristalină a complexului **12**
 $[\text{O15} \cdots \text{O16} = 3.008$; $\text{O15}'' \cdots \text{O16}'' = 3.008$; $\text{O16} \cdots \text{O15}'' = 2.783$; $\text{O15} \cdots \text{O16}'' = 2.783$ Å]

La nivel supramolecular se stabilesc legături de hidrogen între moleculele de apă de cristalizare, liganzii aqua și atomii de oxigen ai liganzilor nitrato monodentați, ceea ce

conduce la o arhitectură tridimensională, în care moleculele de apă de cristalizare formează clusteri tetramerici (Figura 4).

Un caz deosebit în cadrul seriei de complecși $[\text{Zn}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ este întâlnit pentru sistemul $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}]$, pentru care au fost identificate două tipuri de cristale, unul aparținând tipului I (9), iar celălalt tipului 2 (11). Difrakția de raze X efectuată pe pulberea obținută prin mojararea cristalelor colectate dintr-un pahar în care s-a efectuat sinteza (Figura 5) a confirmat prezența celor două faze cristaline, produsul de reacție majoritar fiind $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Dy}(\text{O}_2\text{NO})_3]$.

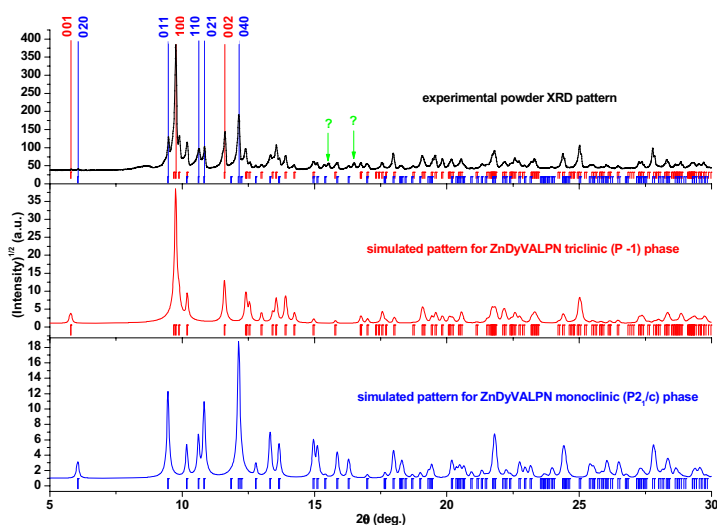


Figura 5. Difractograma pe pulbere obținută experimental pentru sistemul $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Dy}^{\text{III}}]$ și cele simulate. Liniile verticale scurte arată pozițiile reflexiilor Bragg. Indexarea picurilor de difracție distincte este de asemenea prezentată pentru fiecare fază.

Studiul proprietăților fotofizice ale complecșilor $[\text{Zn}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ a evidențiat câteva aspecte deosebit de interesante. În cazul complexului $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{Eu}(\text{valpn})(\text{NO}_3)_3]$, efectul antenă nu a fost observat la 298 K. La aceasta temperatură, cea mai puternică emisie a ionului Eu^{III} , caracteristică tranziției ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_2$, este rezultatul excitării directe a ionului de lantanid cu o radiație având $\lambda = 535$ nm (Figura 6). Prin coborârea temperaturii la 80 K, se observă că emisia Eu^{III} se datorează excitării în maximul benzii intense, de energie joasă, care caracterizează transferul de sarcină de la ligand la metal (TSLM), cu $\lambda = 425$ nm. Explicația acestei comportări dependente de temperatură este dată de pozițiile relative ale benzii TSLM și nivelului ${}^3\pi\pi^*$ al ligandului față de energiile stărilor excitate ale ionului Eu^{III} . Totodată, acesta poate fi și motivul pentru care *efectul antenă* nu este observat în cazul mai multor complecși ai europiului cu un ligand de acest tip.

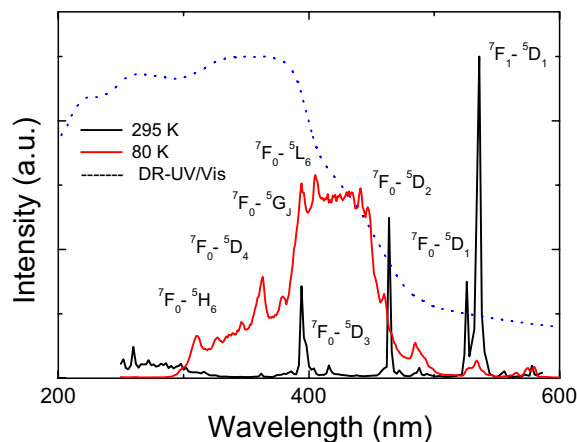


Figura 6. Spectrul de excitare al $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Eu}(\text{O}_2\text{NO})_3] \mathbf{6}$ măsurat la 295 și 80 K

Spectrul de excitare al $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$, înregistrat pentru cea mai intensă bandă a ionului Sm^{III} ($\lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}$), corespunzătoare tranziției $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{5/2}$, scoate în evidență o bandă largă cu un maxim la $\sim 390 \text{ nm}$. Emisia roșie, caracteristică ionului Sm^{III} , poate fi observată cu ochiul liber (Figura 7) și în cazul în care se folosește pentru excitare o lampă UV standard ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).

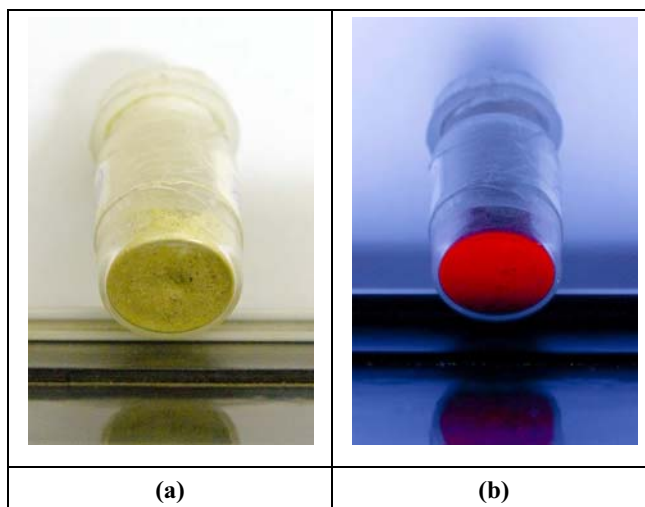


Figura 7. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ – înainte (a) și după iradierea folosind o lampă UV (b)

Patru dintre benzile de emisie caracteristice ionului de Sm^{III} , rezultat al tranzițiilor de pe nivelul $^4\text{G}_{5/2}$ pe nivelul $^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$), au fost observate la aproximativ 560, 594, 640 și, respectiv 710-720 nm (Figura 8). În momentul în care timpul de integrare a fost crescut, banda corespunzătoare tranziției $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{13/2}$ a fost detectată la 784 nm.

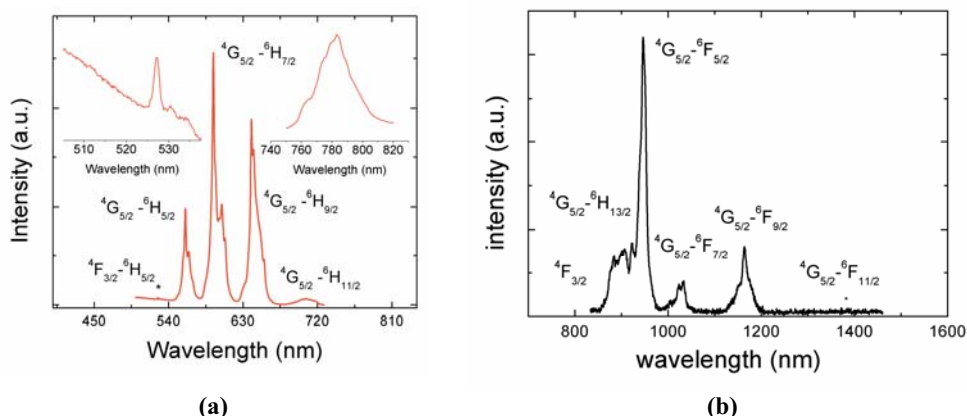


Figura 8. (a) Spectrul de emisie al $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ în domeniul vizibil ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$). Inserate – benzile corespunzătoare tranzițiilor $^4\text{F}_{3/2} - ^6\text{H}_{5/2}$ (stânga sus) și $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{11/2}$ (dreapta sus); (b) Spectrul de emisie al $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ în domeniul NIR, urmare a iradierii în domeniul UV

Lipsa liganzilor aqua coordinați la ionul Sm^{III} face posibilă observarea benzilor de emisie din domeniul NIR, corelate cu tranzițiile de pe starea excitată $^4\text{G}_{5/2}$ pe nivelurile $^6\text{F}_J$ ($J = 5/2-11/2$), cea mai intensă fiind tranziția $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{F}_{5/2}$ ($\lambda = 950 \text{ nm}$).

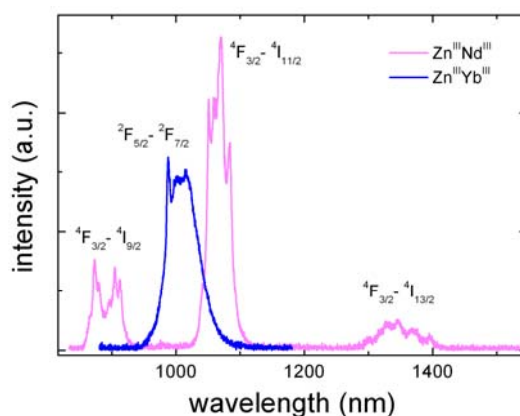


Figura 9. Emisia în domeniul NIR pentru complexii $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_3]$, **4** și $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valpn})\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **15**

Pentru compusul $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ **4** a fost observată emisia în domeniul infraroșu apropiat, la $\sim 900 \text{ nm}$ ($^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{9/2}$, Figura 9), 1065 nm ($^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$) și 1330 nm ($^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{13/2}$). Ionul Yb^{III} are o singură stare excitată, $^2\text{F}_{5/2}$, la $\sim 10200 \text{ cm}^{-1}$ deasupra nivelului fundamental, $^2\text{F}_{7/2}$. Spectrul de emisie al $\{[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valpn})\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_2\}$ **15** (Figura 9) prezintă o bandă cu un pic bine

definit la 978 nm, care corespunde unei tranziții zero-fononice, și componente mai largi la lungimi de undă mai mari, care pot fi atribuite tranzițiilor între nivelurile Stark $^2F_{5/2}$ - $^2F_{7/2}$.

Înlocuirea ligandului valpn^{2-} cu valdmpn^{2-} a condus la obținerea complexelor heterodinucleari **16–24**. Complecșii heterodinucleari **16–20** aparțin tipului structural I, au formula generală $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ce } \mathbf{16}, \text{Nd } \mathbf{17}, \text{Sm } \mathbf{18}, \text{Eu } \mathbf{19}, \text{Tb } \mathbf{20}$) și cristalizează în grupul spațial ortorombic $P2_12_12_1$, care este non-centrosimetric.

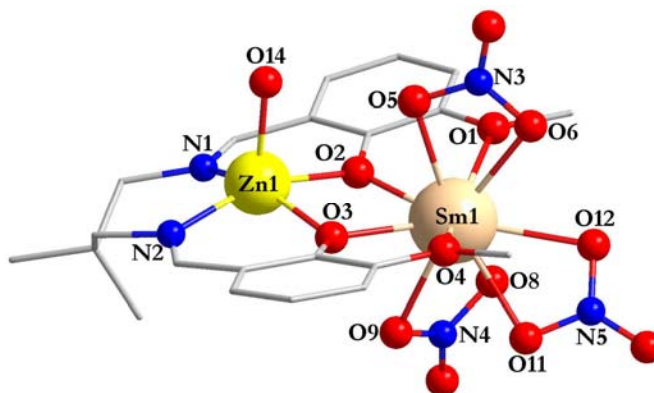


Figura 10. Structura moleculară a $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$, **18**.

În cazul complexului care conține samariu, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ **18** (Figura 10), ionul Zn^{II} ocupă situsul interior de coordinare și are o stereochemie de piramidă pătrată, cu un plan bazal N_2O_2 format de atomii donori ai ligandului organic [$\text{Zn1} - \text{N1} = 2,048(3)$; $\text{Zn1} - \text{N2} = 2,051(3)$; $\text{Zn1} - \text{O2} = 2,051(2)$; $\text{Zn1} - \text{O3} = 2,058(2)$ Å] și un ligand aqua în poziție apicală [$\text{Zn1} - \text{O14} = 2,077(3)$ Å]. Ionul Sm^{III} ocupă compartimentul exterior și este decacoordinat de către atomi de oxigen: doi atomi de oxigen fenolato și doi atomi de oxigen metoxidici de la baza Schiff [$\text{Sm1} - \text{O1} = 2,574(3)$; $\text{Sm1} - \text{O2} = 2,334(2)$; $\text{Sm1} - \text{O3} = 2,364(2)$; $\text{Sm1} - \text{O4} = 2,542(3)$ Å] și câte doi atomi de oxigen de la fiecare dintre liganzii nitrato chelatici [$\text{Sm1} - \text{O5} = 2,536(3)$; $\text{Sm1} - \text{O6} = 2,509(3)$; $\text{Sm1} - \text{O8} = 2,512(3)$; $\text{Sm1} - \text{O9} = 2,567(3)$; $\text{Sm1} - \text{O11} = 2,569(3)$; $\text{Sm1} - \text{O12} = 2,554(3)$ Å].

La nivel supramolecular, unitățile dinucleare interacționează prin legături de hidrogen stabilite între atomul de oxigen al ligandului aqua și atomul de oxigen al unui ligand nitrato al unui complex vecin, ceea ce conduce la un lanț supramolecular ($\text{O8} \cdots \text{O14}' = 2,8466(1)$ Å, $' = 1-x, -0,5+y, 0,5-z$). Între lanțurile supramoleculare astfel formate se stabilesc interacții de π - π stacking ($\sim 3,53$ Å) care implică nucleele aromatice ale liganzilor organici din lanțurile vecine (Figura 11).

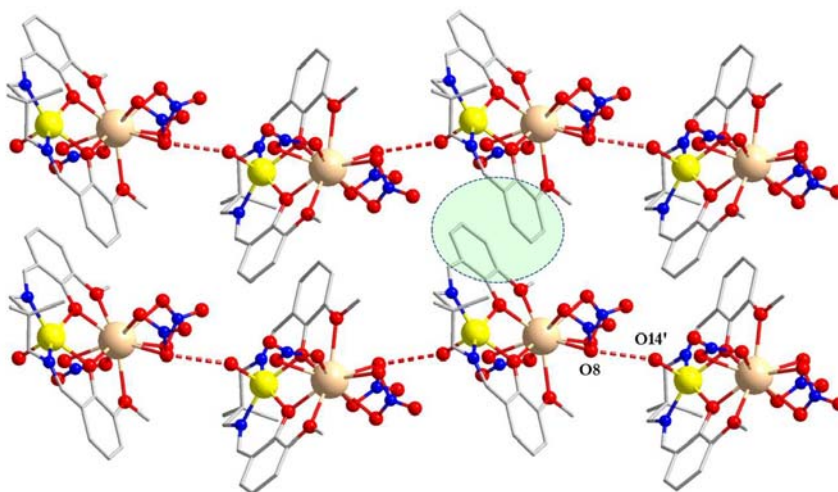


Figura 11. Vedere de-a lungul axei cristalografice c a lanțurilor supramoleculare formate prin legături de hidrogen; între lanțurile vecine se stabilesc interacții de π - π stacking

Complecșii heterodinucleari aparținând tipului II au formula generală $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}$ **21**, Tb **22**, Dy **23**) și cristalizează în grupul spațial triclinic, centrosimetric, $P-1$. Datorită izostructuralității acestor compuși, tipul II va fi ilustrat doar pentru complexul $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Tb}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **22**.

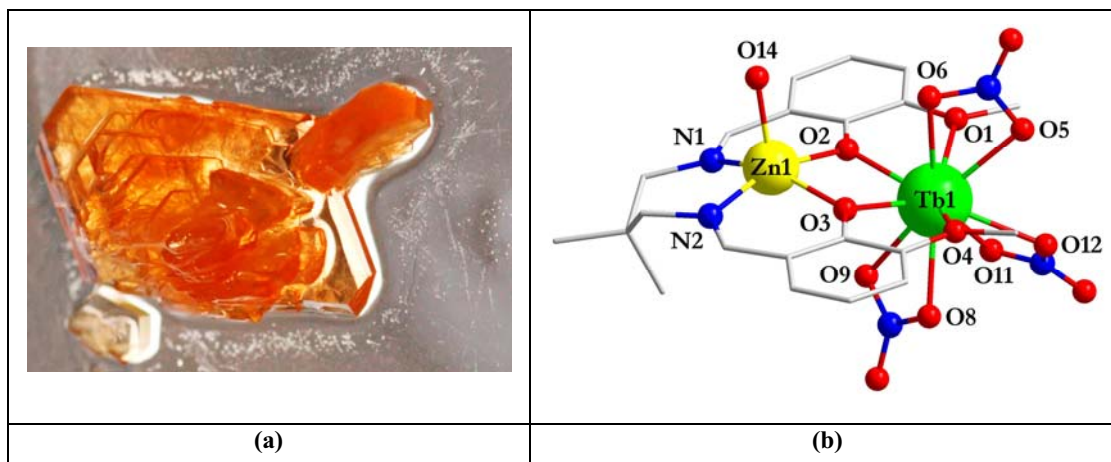


Figura 12. (a) Cristale galbene ale compusului **22**. (b) Vedere a entității moleculare $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Tb}(\text{O}_2\text{NO})_3]$, **22**.

În unitatea dinucleară $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Tb}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ (Figura 12), ionul de Zn^{II} ocupă situsul interior de coordinare și are N.C. = 5. Planul bazal N_2O_2 al piramidei pătrate este format de atomii donori ai ligandului organic valdmpn^{2-} [$\text{Zn1} - \text{N1} = 2,061(2)$; $\text{Zn1} -$

N2 = 2,037(3); Zn1 – O2 = 2,038(2); Zn1 – O3 = 2,037(2) Å], iar poziția apicală este ocupată de atomul de oxigen al unui ligand aqua [Zn1 – O14 = 2,056(3) Å].

Ionul de terbiu este coordonat în situsul exterior, fiind înconjurat de zece atomi de oxigen: câte doi atomi de oxigen proveniți de la grupările fenolato și metoxi de la baza Schiff [Tb1 – O1 = 2,576(2); Tb1 – O2 = 2,317(2); Tb1 – O3 = 2,293(2); Tb1 – O4 = 2,496(2) Å] și șase atomi de oxigen proveniți de la trei liganzi nitrato chelatici [Tb1 – O5 = 2,497(2); Tb1 – O6 = 2,514(3); Tb1 – O8 = 2,470(3); Tb1 – O9 = 2,515(3); Tb1 – O11 = 2,545(3); Tb1 – O12 = 2,521(3) Å].

Legăturile de hidrogen dintre liganzii aqua, moleculele de apă de cristalizare și unul dintre atomii de oxigen ai liganzilor nitrato chelatici ai complexilor vecini (O14···O15 = 2,673; O15···O7' = 3,039 Å, ' = -x, 2-y, 1-z) conduc la formarea de lanțuri supramoleculare (Figura 13).

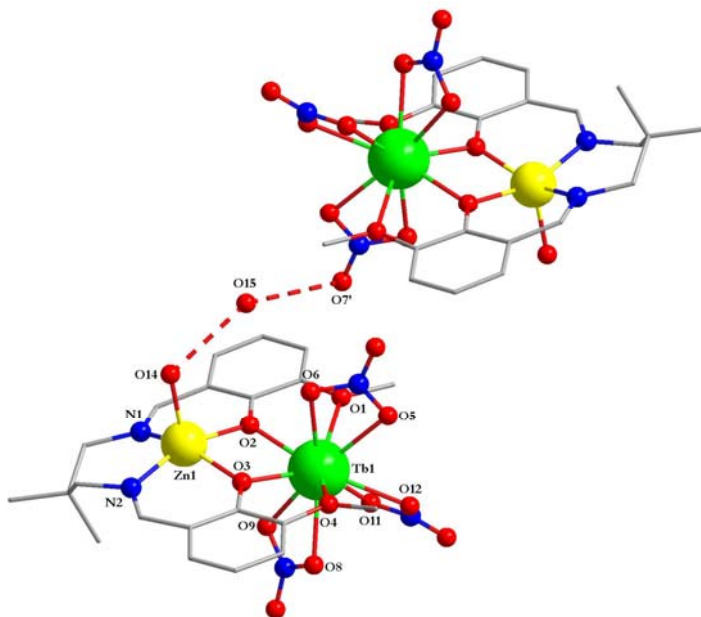


Figura 13. Vedere a legăturilor de hidrogen formate în cristalele compusului $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdmpn})\text{Tb}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, **22** [O14···O15 = 2.673; O15···O7' = 3.039 Å]. (' = -x, 2-y, 1-z).

Tipului structural III îi aparține compusul **24**, care cristalizează în sistemul triclinic centrosimetric *P*-1, descris de formula $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valdmpn})\text{Er}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

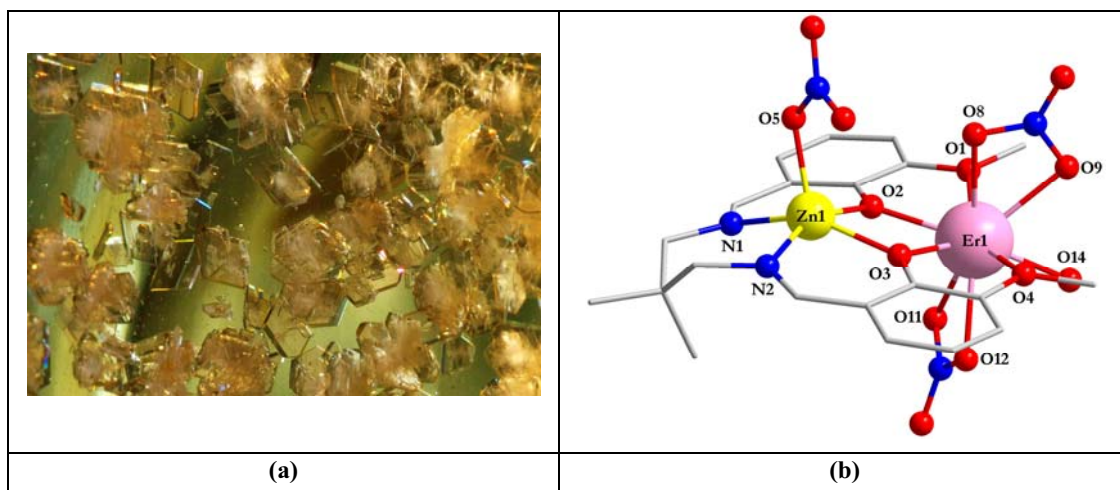


Figure 14. (a) Cristale galbene ale compusului **24**. (b) Unitatea moleculară $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valdmpn})\text{Er}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})]$

Unitatea dinucleară $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valdmpn})\text{Er}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 14) conține un ion de Zn^{II} pentacoordinat [$\text{Zn1} - \text{N1} = 2,087(4)$, $\text{Zn1} - \text{N2} = 2,031(4)$, $\text{Zn1} - \text{O2} = 2,037(3)$, $\text{Zn1} - \text{O3} = 2,050(3)$, $\text{Zn1} - \text{O5} = 2,022(4)$ Å], în timp ce ionul Er^{III} prezintă numărul de coordinare 9 [$\text{Er1} - \text{O1} = 2,467(3)$, $\text{Er1} - \text{O2} = 2,254(3)$, $\text{Er1} - \text{O3} = 2,276(3)$, $\text{Er1} - \text{O4} = 2,437(3)$, $\text{Er1} - \text{O8} = 2,429(4)$, $\text{Er1} - \text{O9} = 2,417(4)$, $\text{Er1} - \text{O11} = 2,437(4)$, $\text{Er1} - \text{O12} = 2,426(4)$, $\text{Er1} - \text{O14} = 2,363(3)$ Å].

La nivel supramolecular, legăturile de hidrogen dintre liganzii aqua și atomi de oxigen ai liganzilor nitrato monodentați sau chelatici ai complexelor vecini ($\text{O14} \cdots \text{O6}' = 2.910$, $\text{O11} \cdots \text{O7}' = 3.025$ Å, $' = 1+x, y, z$) conduc la formarea de lanțuri supramoleculare (Figura 15), la care sunt atașate, prin legături de hidrogen, moleculele de solvent ($\text{O14} \cdots \text{N6}'' = 2.857$ Å, $'' = 2-x, -y, -z$).

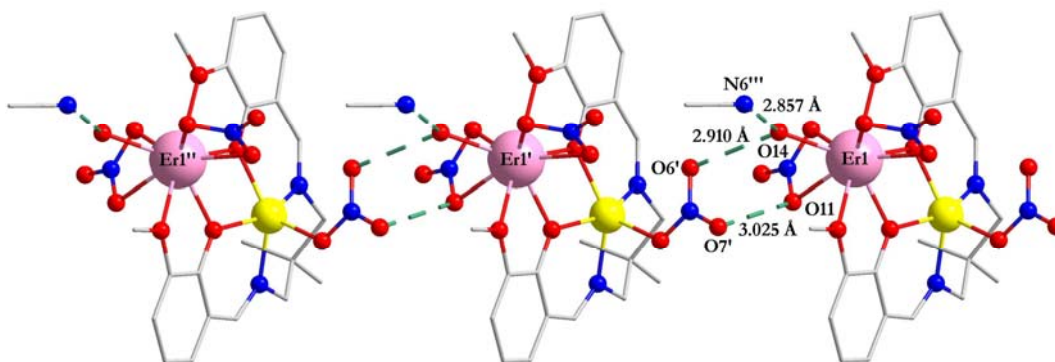


Figura 15. Vedere a lanțului supramolecular format în cristalele compusului $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valdmpn})\text{Er}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, **24**
($' = 1+x, y, z$; $'' = 2+x, y, z$; $''' = 2-x, -y, -z$).

În cazul complexelor $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valdmpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$, studiul proprietăților luminescente – folosind abordarea clasică – a condus la evidențierea unei emisii bazate pe *efectul antenă*, cu benzi de emisie caracteristice ionilor Ln^{III} .

Deoarece complexii heterodinucleari aparținând tipului I structural cristalizează într-un grup spațial non-centrosimetric, aceștia pot prezenta proprietăți de optică neliniară. În urma excitării cu o sursă laser, în domeniul NIR ($\lambda_{\text{ex}} = 775 \text{ nm}$), au fost observate în domeniul vizibil benzile de emisie tipice ionilor Sm^{III} și Tb^{III} (Figura 16).

Folosind aceeași radiație pentru excitare ($\lambda_{\text{ex}} = 775 \text{ nm}$), alături de emisia datorată excitării cu 2 fotoni (Two Photon Excitation = TPE), a fost observat un alt proces neliniar. Fluorescența albastră observată la $\lambda_{\text{em}} = 387.5 \text{ nm}$ ($= 775/2 \text{ nm}$) este rezultatul generării unei armonice secundare (Secod Harmonic Generation = SHG). SHG este un proces optic neliniar de ordinul doi, în timp ce TPE și TPA (unde Two Photon Absorption, TPA = absorbția de doi fotoni) sunt procese de ordinul 3. Din motive de simetrie, procesele optice neliniare de ordinul 2 sunt limitate la molecule non-centrosimetrice, în timp ce pentru procesele de ordinul 3 nu există restricții dictate de simetrie. Din acest motiv, SHG a fost observată pentru compușii **18** și **20** (grup spațial non-centrosimetric $P2_12_12_1$), dar nu este regăsită în cazul complexului **22**, centrosimetric, (grup spațial $P-1$ - conduce la lipsa SHG).

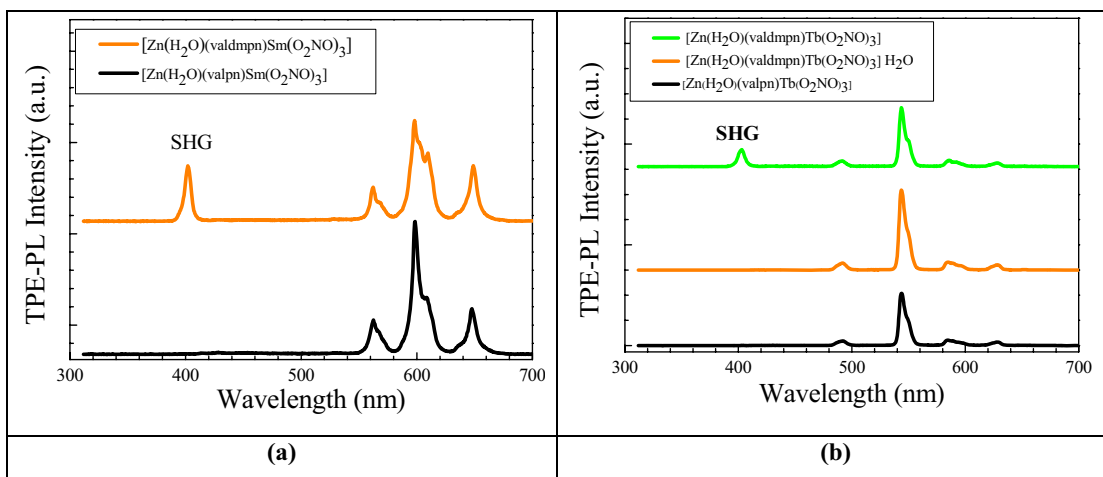


Figura 16. Spectrele de excitare cu 2 fotoni (TPE) pentru complexii **18** și **20**. Pentru comparație au fost incluse și spectrele pentru complexii **5** și **8**.

Complexii **18**, **20** și **22** nu absorb la 775 nm , deoarece ionii Sm^{III} și Tb^{III} au domenii spectrale $[\sim 580\text{-}880 \text{ nm}$ în cazul Sm^{III} și $\sim 500\text{-}1600 \text{ nm}$ pentru Tb^{III}] în care nu absorb. Pe de altă parte, absorbția datorată tranzițiilor f-f ale Sm^{III} și Tb^{III} la $\sim 775/2 \text{ nm}$ este foarte slabă, în timp ce cei doi fotoni la 775 nm se potrivesc perfect cu maximul în

spectrele de excitare ale compușilor **18**, **20** și **22**. Prin urmare, emisia TPE este rezultatul absorbției simultane a fotonilor la 775 nm de către liganzii cu *efect antenă* via o stare excitată virtuală, urmată de transferul energetic către ionii de Sm^{III} , respectiv Tb^{III} .¹⁵

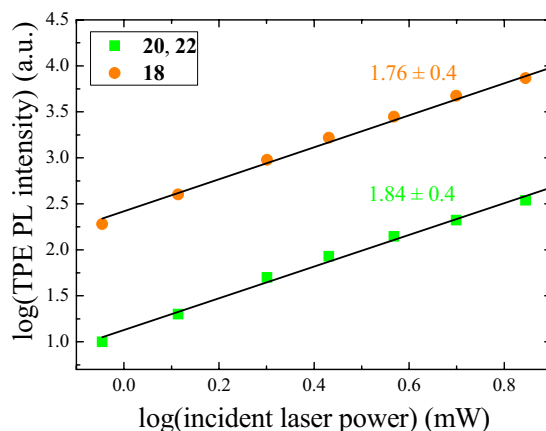


Figura 17. Dependența intensității emisiei datorate excitării cu 2 fotoni (TPE) de puterea laserului utilizat pentru complexii **18** și **20** (**22**)

Figura 17 arată dependența intensității emisiei datorate excitării cu 2 fotoni (TPE) de puterea laserului utilizat, în cazul complexelor **18** și **20** (**22**). A fost obținută o pantă egală cu $\sim 1.76 \pm 0.4$ (**18**), respectiv 1.84 ± 0.4 (**20**, **22**), ceea ce indică originea TPE a luminescenței celor 2 compuși.¹⁶

Măsurătorile efectuate în cazul compușilor $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO}_3)_3]$ **5** și $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Tb}(\text{O}_2\text{NO}_3)_3]$ **8** au arătat TPE, dar SHG lipsește deoarece cei doi complecși cristalizează într-un grup spațial centrosimetric ($P2_1/c$).

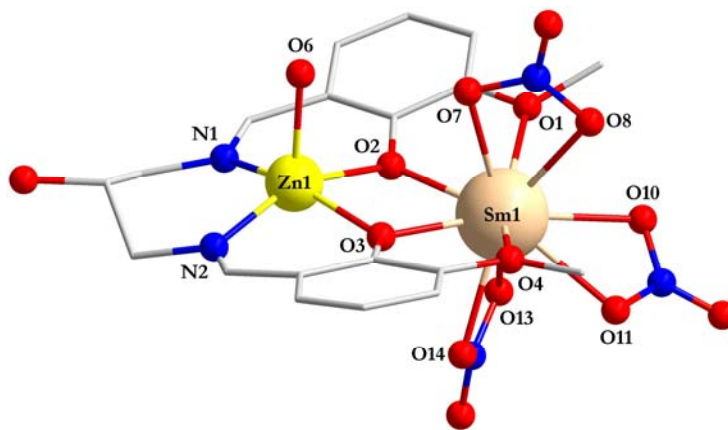


Figura 18. Structura moleculară a $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdap})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO}_3)_3]$, **25**

Utilizarea 2-hidroxi-1,3-propilendiaminei a condus la complexii heterodinucleari $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdap})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ **25** și $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valdap})\text{Tb}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ **26** [H_2valdap = 2-hidroxi-1,3-propan-diilbis(2-iminometilen-6-metoxi-fenol)], cu o structură (Figura 18) similară tipului I pentru complexii $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$ derivați de la liganzii valpn^{2-} și valdmpn^{2-} .

Studiul proprietăților fotofizice ale complexilor **25** și **26** a scos în evidență o emisie ce este rezultatul *efectului antenă*, cu benzi caracteristice ionilor Ln^{III} .

$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ – măsurători magnetice

Proprietățile magnetice ale complexilor **2-15** au fost studiate pe pulberile obținute prin mojararea cristalelor rezultate în urma sintezei. Pentru complexii care conțin ioni Ln^{III} cu o diferență energetică semnificativă între starea fundamentală și prima stare excitată (Ce^{III} - Nd^{III} și Gd^{III} - Yb^{III}), la temperatura camerei este populat doar nivelul fundamental, iar susceptibilitatea magnetică poate fi calculată cu ecuația (1):¹⁷

$$\chi_M = (Ng_J^2 \beta^2 / 3kT) J(J+1), \quad (1)$$

unde:

$$g_J = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1)$$

Pentru toți ionii Ln^{III} paramagnetici, cu excepția Gd^{III} , produsul $\chi_M T$ scade în continuu când temperatura este coborâtă, datorită depopulării nivelelor Stark (Figura 19).¹⁸

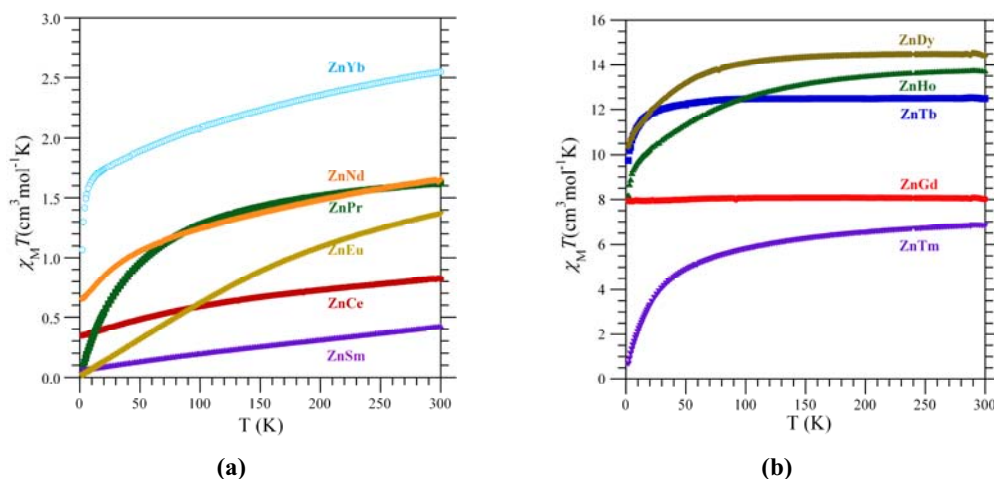


Figura 19. Variația produsului $\chi_M T$ pentru compuși **2-6** și **13** (a) **7-12** (b).

Ionii Sm^{III} și Eu^{III} reprezintă un caz special, deoarece prima stare excitată este apropiată energetic de nivelul fundamental. Datorită acestei trăsături, starea excitată este populată la temperatura camerei, conducând la valori ale produsului $\chi_{\text{M}}T$ mai ridicate decât cele date de ecuația 1.

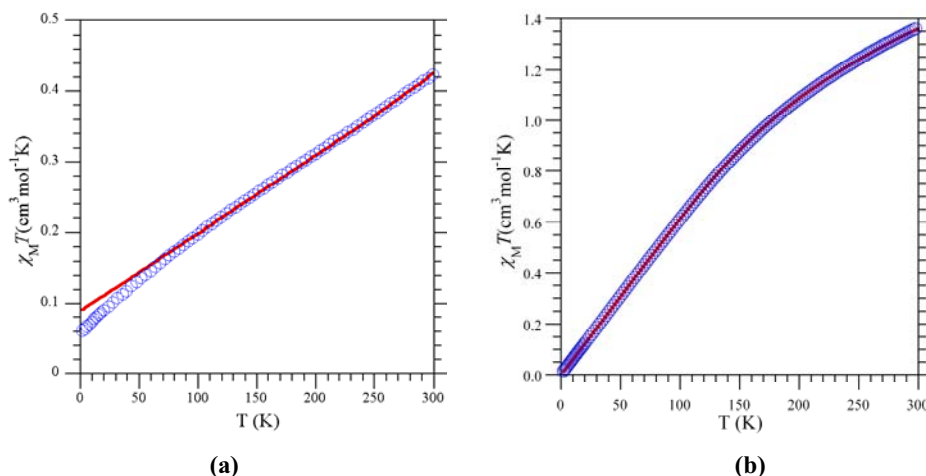


Figura 20. Fitarea datelor magnetice pentru $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3]$, **5** (a) și $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Eu}(\text{O}_2\text{NO})_3]$, **6** (b).

În urma fitării datelor magnetice, au rezultat valorile pentru parametrul λ care caracterizează cuplajul spin-orbita: $\lambda = 208 \text{ cm}^{-1}$ pentru derivatul de samariu, **5**, și $\lambda = 339 \text{ cm}^{-1}$ pentru complexul de europiu, **6** (Figura 20).

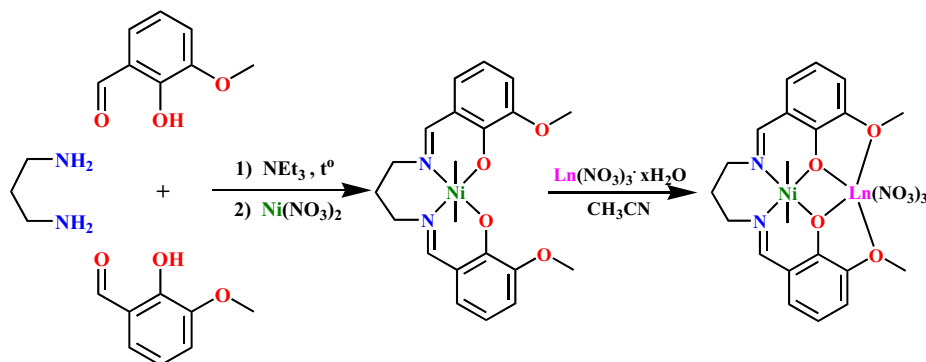
Datele rezultate în urma acestui studiu sunt folosite pentru a interpreta comportamentul – din punct de vedere magnetic – al complexelor izostructurali ai Ni^{II} , $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$, cu scopul de a stabili natura interacției magnetice în cuplurile de ioni paramagnetici $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$.

III. Complecși heterodinucleari $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$

Complecșii heterodinucleari $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}]$ se obțin folosind o strategie similară celei utilizate în cazul familiilor de complecși $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}]$.

Într-o primă etapă se obține complexul mononuclear $[\text{Ni}(\text{valpn})(\text{H}_2\text{O})_2]$, ca un precipitat verzui, care este separat și uscat. Ulterior, în urma reacției cu azotatul de lantanid corespunzător, $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}^{\text{III}} - \text{Tb}^{\text{III}}$) sau $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}^{\text{III}} - \text{Yb}^{\text{III}}$), în raport molar 1:1 se obțin complecșii heterodinucleari doriți. Evaporarea lentă a

solventului (CH_3CN) conduce, după câteva zile, la cristale ale complexelor $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ (Figura 21).



Schema 2. Strategia de sinteză a complexelor heterodinucleari $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$

Au fost obținuți astfel 13 compuși $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}]$. Cu două excepții, **38** și **39**, aceștia sunt complexe heterodinucleari $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ anticipați ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}$ **27**, Ce **28**, Pr **29**, Nd **30**, Sm **31**, Eu **32**, Gd **33**, Tb **34**, Dy **35**, Ho **36**, Er **37**). În cazul yterbiului, se obține complexul tetranuclear $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{valpn})\text{Yb}(\text{NO}_3)(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ **38**, în timp ce pentru ceriu se obține un compus ce constă din specii dinucleare, **28**, și complexul tetranuclear $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu^2\text{-ONO}_2)(\text{valpn})\text{Ce}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **39**.

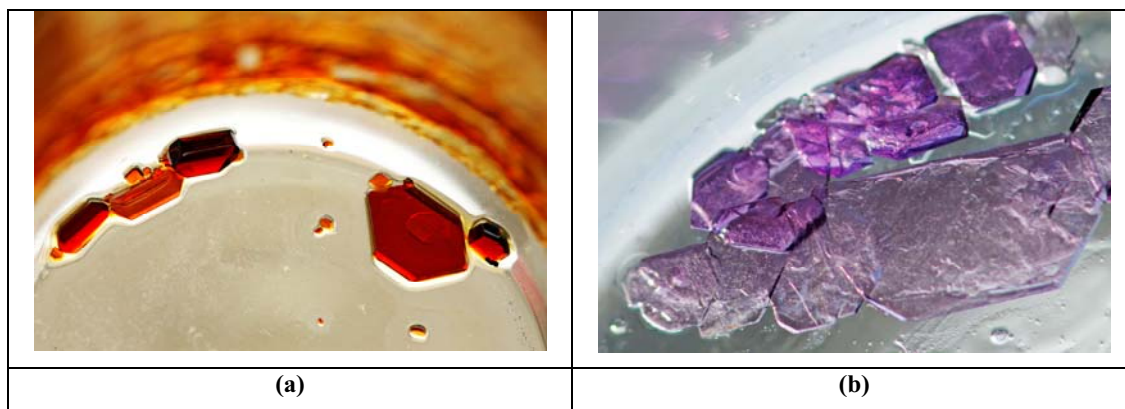


Figura 21. Monocristale ale compuşilor **32** (a) și **33** (b)

Din analiza datelor cristalografice au rezultat șase tipuri de structuri pentru complexe dinucleare **27-37**, cu patru tipuri de organizări ale unităților dimetalice. Diferențele apar din modul în care coordonează moleculele de solvent (H_2O , MeCN) și anionii NO_3^- . Clasificarea în patru tipuri structurale (I-IV) care corespund unei anume

structuri a unității dimetalice este dată mai jos; tipul I are trei subtipuri correlate cu moleculele de solvent din rețeaua cristalină.

Tipul I.1 - $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3]: \text{La}$ (**27**), Pr (**29**)

Tipul I.2 - $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}: \text{Sm}$ (**31**)

Tipul I.3 - $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}: \text{Eu}$ (**32**), Gd (**33**), Er (**37**)

Tipul II - $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Ce}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{ONO}_2)]$

$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ce}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**28**)

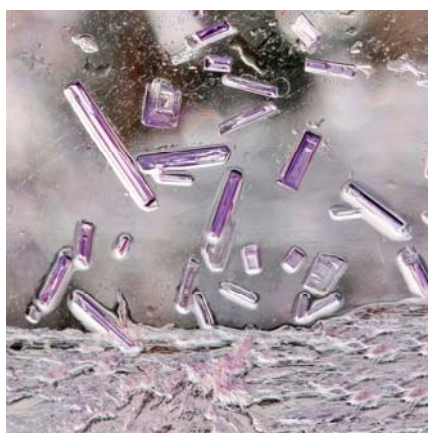
Tipul III - $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_3]$

$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**30**)

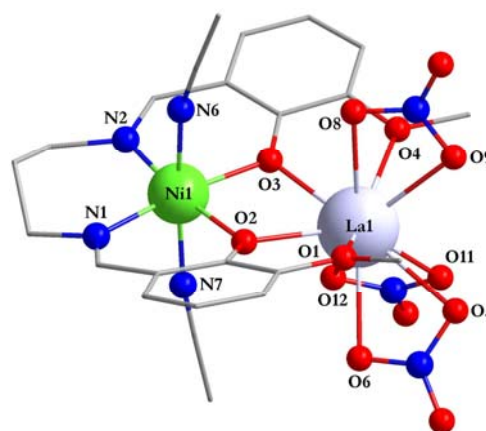
Tipul IV - $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}: \text{Tb}$ (**34**), Dy (**35**)

Compușii **27**, **29**, **31-33** și **37** aparțin tipului I și au același tip de organizare al unității dimetalice, diferența fiind făcută doar de moleculele de solvent.

Compusul **27** cristalizează în grupul spațial $P2_1/n$ și constă din unități neutre $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{La}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ (Figura 22b). Ionul de nichel prezintă o înconjurare octaedrică, planul ecuatorial N_2O_2 fiind realizat de atomi donori ai ligandului valpn^{2-} [$\text{Ni1} - \text{N1} = 2,020(2)$, $\text{Ni1} - \text{N2} = 2,040(2)$, $\text{Ni1} - \text{O2} = 2,053(2)$, $\text{Ni1} - \text{O3} = 2,032(2)$ Å], în timp ce în pozițiile apicale sunt coordonate două molecule de acetonitril [$\text{Ni1} - \text{N6} = 2,120(3)$, $\text{Ni1} - \text{N7} = 2,139(2)$ Å].



(a)



(b)

Figura 22. (a) Cristale violet ale compusului $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{La}(\text{NO}_3)_3]$, **27**.
(b) Structura moleculară a compusului **27**.

Ionul La^{III} ocupă compartimentul exterior și este înconjurat de 10 atomi de oxigen: patru proveniți de la ligandul de tip bază Schiff [La1 - O1 = 2,701(2); La1 - O2 = 2,412(2), La1 - O3 = 2,4394(2), La1 - O4 = 2,645(2) Å] și șase proveniți de la trei liganzi nitrato chelatici [La1 - O5 = 2,641(2), La1 - O6 = 2,576(2), La1 - O8 = 2,631(2), La1 - O9 = 2,570(2), La1 - O11 = 2,685(2), La1 - O12 = 2,632(2) Å].

Compușii **34** și **35** aparțin tipului structural IV și cristalizează în grupul monoclinic $P2_1/c$. Ei pot fi descriși de formula $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2$ ($\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}$ **34**, Dy **35**). Compusul terbiului, **34**, constă din unități cationice $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, doi anioni azotat necoordinați și două molecule de solvent de cristalizare (una de apă și una de acetonitril, Figura 23b).

Ionul de nichel are o stereochemie octaedrică, cu planul ecuatorial N_2O_2 realizat de atomi donori ai ligandului tip bază Schiff [Ni - N1 = 2,030(3), Ni - N2 = 2,021(3), Ni - N6 = 2,114(3), Ni - O2 = 2,025(2), Ni - O3 = 2,027(2), Ni - O14 = 2,168(2) Å]. Ionul Tb^{III} are N.C. = 9, realizat de cei patru atomi de oxigen ai ligandului valpn^{2-} [Tb - O1 = 2,488(2), Tb - O2 = 2,307(2), Tb - O3 = 2,318(2), Tb - O4 = 2,487(2) Å], un ligand nitrato chelatic [Tb - O5 = 2,509(2), Tb - O6 = 2,469(2) Å] și trei liganzi aqua [Tb - O8 = 2,452(2), Tb - O9 = 2,351(2), Tb - O10 = 2,436(2) Å].

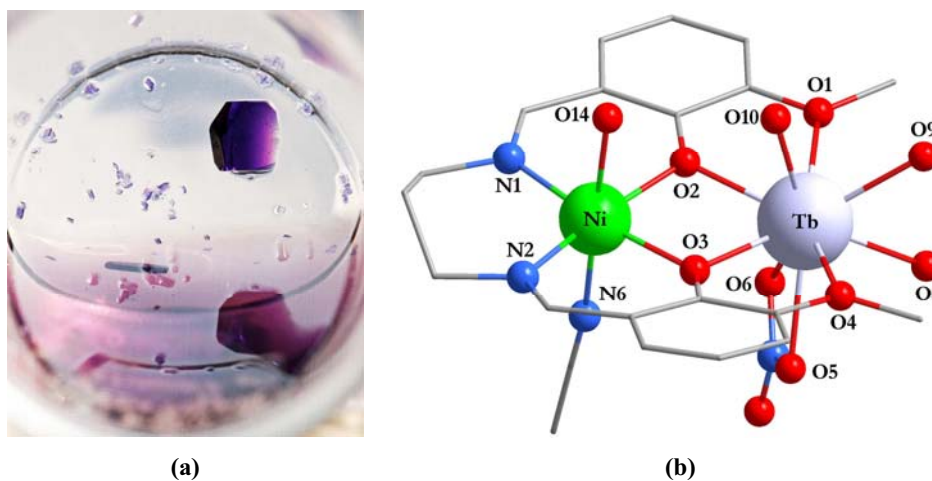


Figura 23. (a) Cristale violet ale compusului $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Tb}(\text{O}_2\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_3]$, **34**.
(b) Structura cationului $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$.

În urma comparării structurii compușilor **27-39** se observă modificări minore ale sferei de coordinare a ionului Ni^{II} , în timp ce pentru ionii Ln^{III} modificările sunt ceva mai pronunțate când se trece de la La^{III} la Yb^{III} . Acest lucru poate fi atribuit variației volumului

ionilor Ln^{III} , acesta descrescând de la stânga la dreapta în cadrul seriei 4f; de aici rezultă tendința de a înlocui anionii NO_3^- coordinați η^2 cu liganzii H_2O mult mai puțin voluminoși. Faptul că numărul de coordinare 10, realizat cu ajutorul a trei liganzi nitrato coordinați chelatic, caracteristic primei jumătăți a seriei 4f (pentru ionii cu configurație $4f^0 - 4f^7$), este întâlnit și în cazul ionului Er^{III} ($4f^{11}$) sugerează faptul că raza ionică nu este singurul parametru care dictează modul de coordinare.

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ – măsurători magnetice

Datorită obținerii și caracterizării complexilor dimetalici $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ și a omologilor lor $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ care conțin ionul 3d diamagnetic Zn^{II} , pentru aproape întreaga serie de ioni Ln^{III} , există posibilitatea de a studia interacția de schimb magnetic dintre ionii Ni^{II} și Ln^{III} în acest tip de complexe. În acest scop, au fost investigate proprietățile magnetice ale complexelor **27-38**, înregistrând susceptibilitatea magnetică molară, χ_M , în intervalul de temperatură 2-300 K.

Compușii care conțin ionii La^{III} (**27**) și Gd^{III} (**33**) reprezintă cazurile cel mai ușor de studiat. În cazul acestora, diferențele față de legea Curie sunt datorate scindării în câmp nul (Zero Field Splitting = ZFS) a ionului Ni^{II} (pentru **27**) și interacției de schimb magnetic dintre ionii Ni^{II} și Gd^{III} pentru compusul **33**. Pentru ambii compuși, acești parametri pot fi evaluați cu ușurință modelând comportamentul magnetic.

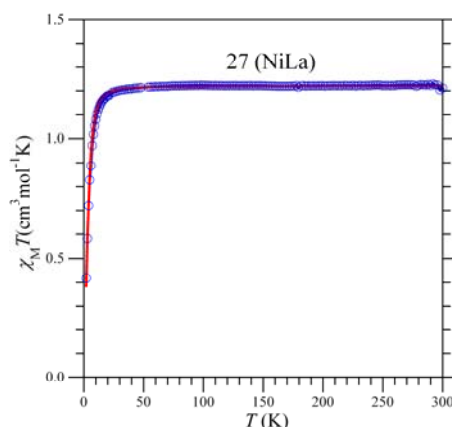


Figura 24. Valorile experimentale (○) și calculate (linia continuă) ce redau dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru compusul **27**.

Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru compusul **27** este reprezentată în Figura 24. Valoarea la temperatură ridicată, $1.22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, este în concordanță cu ceea ce se așteaptă pentru un ion de Ni^{II} . Această valoare rămâne neschimbată până la aproximativ 30 K, pentru a scădea apoi până la $0.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la 2 K.

Comportarea din punct de vedere magnetic a complexului **27** poate fi descrisă utilizând o valoare medie a susceptibilității data de formula:

$$\chi = (\chi_z + 2\chi_x)/3,$$

unde

$$\chi_z = (2Ng_z^2 \beta^2 / kT) * \exp(-D/kT) / [1 + 2\exp(-D/kT)],$$

și

$$\chi_x = (2Ng_x^2 \beta^2 / D) * [1 - \exp(-D/kT)] / [1 + 2\exp(-D/kT)].$$

În cazul complexului de gadoliniu, **33** (Figura 25), valoarea măsurată la $T = 300 \text{ K}$, $9.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ corespunde contribuției ionilor Ni^{II} și Gd^{III} care nu interacționează. Atunci când temperatura este coborâtă, valorile produsului $\chi_M T$ cresc, atingând $11.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la $T = 5 \text{ K}$, ceea ce indică un cuplaj feromagnetic $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$.

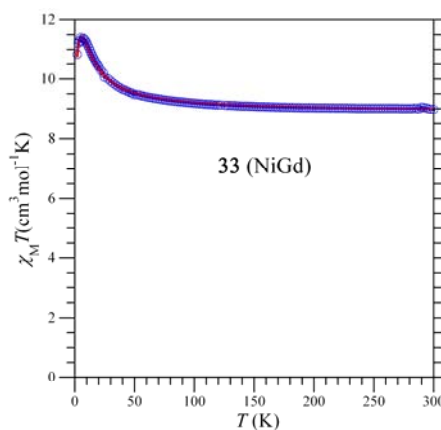


Figura 25. Valorile experimentale (○) și calculate (linia continuă) ce redau dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru compusul **33**.

Fitarea datelor magnetice a condus la următoarele valori: $D = 8.6 \text{ cm}^{-1}$ și $g = 2.21$ pentru **27**, respectiv $J_{\text{NiGd}} = 2.3 \text{ cm}^{-1}$, $D = 7.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.0$ și $zJ' = -0.11 \text{ cm}^{-1}$ pentru complexul **33**. Pentru derivatul de gadoliniu a fost utilizat un Hamiltonian $H = -JS_{\text{Ni}} \cdot S_{\text{Gd}} + DS_z^2_{\text{Ni}}$; J și J' reprezintă parametri de schimb intra- și intermolecular.

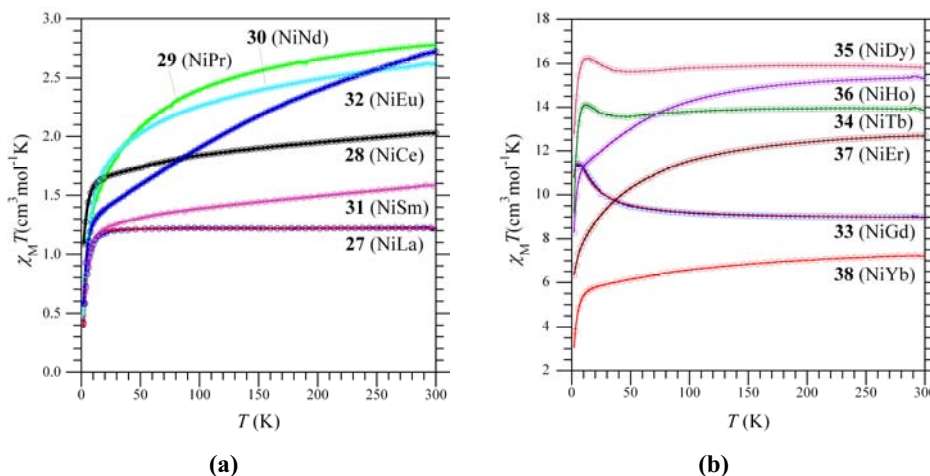


Figura 26. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru compușii 27-32 (a) și 33-38 (b).

Proprietățile magnetice ale celorlalți complecși (Figura 26) sunt mai complicate, din cauza existenței unei contribuții orbitale la momentul magnetic, acestea neputând fi tratate din punct de vedere cantitativ. În cazul acestor compuși, comportamentul din punct de vedere magnetic este rezultatul suprapunerii a două procese: în primul rând, există interacția magnetică dintre ionii Ni^{II} și Ln^{III} ; în al doilea rând, acționează o caracteristică a ionilor Ln^{III} și anume popularea termică a nivelelor Stark.¹⁹

O metodă accesibilă pentru a obține informații calitative legate de interacția de schimb constă în studiul comparativ al comportamentelor magnetice ale sistemelor $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ și omologilor lor care conțin ioni Ln^{III} drept singura componentă paramagnetică și anume sistemele $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$.²⁰ În cazul de față, metoda constă în reprezentarea diferenței $\Delta\chi_M T = \chi_M T_{(\text{NiLn})} - \chi_M T_{(\text{ZnLn})}$ în funcție de temperatură.

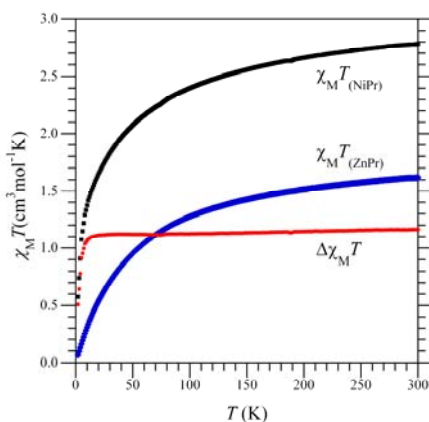


Figura 27. Dependența de temperatură a produselor $\chi_M T_{(\text{NiPr})}$ (■) și $\chi_M T_{(\text{ZnPr})}$ (■), pentru complecșii $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Pr}^{\text{III}}]$, respectiv $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pr}^{\text{III}}]$ și diferența $\Delta\chi_M T$ (●).

Figura 27 arată rezultatele obținute folosind această metodă pentru compușii care conțin ionul Pr^{III} , fiind evidențiată o interacție antiferomagnetică în cadrul perechii $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Pr}^{\text{III}}$. Un comportament similar este observat și pentru ceilalți ioni Ln^{III} din prima parte a seriei 4f.

Pentru compușii **33-35** creșterea produsului $\chi_{\text{M}}T$ la temperaturi joase indică o interacție feromagnetică între ionii Ni^{II} și Ln^{III} . Acest comportament nu este întâlnit pentru compușii cu Ho^{III} și Er^{III} , **36**, respectiv **37**, în cazul acestora produsul $\chi_{\text{M}}T$ scăzând odată cu reducerea temperaturii. Acest tip de comportament nu oferă informații precise legate de tipul de interacție dintre cei doi centri paramagnetici, fapt dovedit de studiul comparativ al complexilor care conțin ionul Er^{III} (Figura 28) pentru care s-a dovedit existența unui cuplaj feromagnetic între Ni^{II} și Ln^{III} .

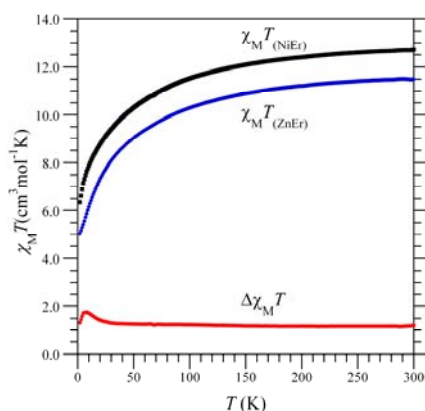


Figura 28. Dependența de temperatură a produselor $\chi_{\text{M}}T_{(\text{NiEr})}$ (■) și $\chi_{\text{M}}T_{(\text{ZnEr})}$ (■), pentru complexii $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Er}^{\text{III}}]$, respectiv $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Er}^{\text{III}}]$ și diferența $\Delta\chi_{\text{M}}T$ (●).

Acest tip de evaluare calitativă a scos în evidență o interacție antiferomagnetică în perechile $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}$ pentru ionii Ln^{III} din prima jumătate a seriei 4f ($\text{Ce}^{\text{III}}-\text{Sm}^{\text{III}}$) și una feromagnetică pentru ionii de lantanid din a doua jumătate a seriei, de la Gd^{III} la Er^{III} . Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele descrise pentru alți complecși $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$ cu liganzi tip bază Schiff.²¹

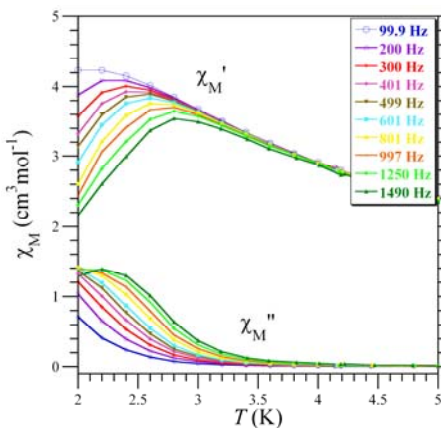
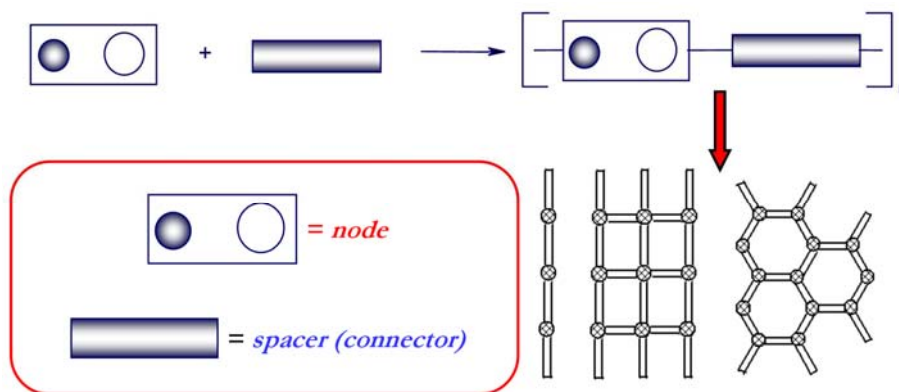


Figura 29. Dependența de temperatură a semnalelor *in-phase* (χ_M') și *out-of-phase* (χ_M'') pentru complexul **35**, la diferite frecvențe ale câmpului oscilant ($H_{DC} = 1$ kOe).

Măsurătorile în câmp magnetic AC au avut rolul de a investiga dacă complexul **35** prezintă o relaxare lentă a magnetizării. Pentru χ_M'' s-a observat o dependență de frecvența câmpului AC aplicat, la temperaturi mai mici de 4 K (Figura 29), semn al unui comportament de nanomagnet molecular (SMM).

IV. Complecși heterodimetali obținuți folosind precursori $[Ni^{II}-Ln^{III}]$

Deoarece complecșii heterodinucleari $[Zn^{II}-Ln^{III}]$ și $[Ni^{II}-Ln^{III}]$ au dovedit proprietăți luminescente și magnetice interesante, s-a încercat obținerea de sisteme noi, cu proprietăți îmbunătățite, pornind de la aceștia, folosind strategia „*node and spacer*” (Schema 3).



Schema 3. Ilustrare a strategiei “*node and spacer*”.

Strategia implică alegerea pe baze raționale, cunoscând proprietățile structurale și funcționale ale ionilor metalici, ale celor mai potrivite combinații *nod-spacer*. În cazul de față, sunt folosiți ca *noduri* complecși heterodinucleari, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]^{3+}$ care pot coordina atât ionul 3d în situsul interior de coordonare, cât și ionul 4f, mai voluminos, în compartimentul exterior. Ca *spaceri* au fost folosiți diferiți liganzi exobidentăți, conținând ca atomi donori azotul și oxigenul, ca 4,4'-bispiridil-etena (complecși **40-44**), 4,4'-azo-bis(piridina) (**45**), ionul azidă, N_3^- (**46-47**), dianionul acidului 2,6-piridin-dicarboxilic (**48-50**) sau dianionul acidului tereftalic (**51-56**).

Utilizarea 4,4'-bispiridil-etenei drept *spacer* a condus la 5 complecși heterodinucleari cu formula $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2] \cdot 3\text{bpe} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NO}_3$ (bpe = 4,4'-bispiridil-etena; Ln = Sm **40**, Tb **41**, Dy **42**, Er **43**, Yb **44**), care cristalizează în grupul triclinic *P*-1.

Compusul **42** constă din specii cationice dinucleare (Figura 30), molecule de 4,4'-bispiridil-etena necoordinate, anioni azotat și molecule de apă de cristalizare. În cadrul unității dinucleare, ionul de nichel prezintă o stereochemie octaedrică [Ni1 – N1 = 2,036(3), Ni1 – N2 = 2,007(3), Ni1 – O2 = 2,033(2), Ni1 – O3 = 2,037(2), Ni1 – N11 = 2,198(3), Ni1 – N21 = 2,174(3) Å], în timp ce ionul de lantanid este octacoordinat la atomii de oxigen ai ligandului valpn²⁻ [Dy1 – O1 = 2,553(2), Dy1 – O2 = 2,266(2); Dy1 – O3 = 2,312(2), Dy1 – O4 = 2,567(2) Å] și patru atomi de oxigen proveniți de la liganzii aqua [Dy1 – O1w = 2,321(2), Dy1 – O2w = 2,317(3), Dy1 – O3w = 2,429(2), Dy1 – O4w = 2,311(2) Å].

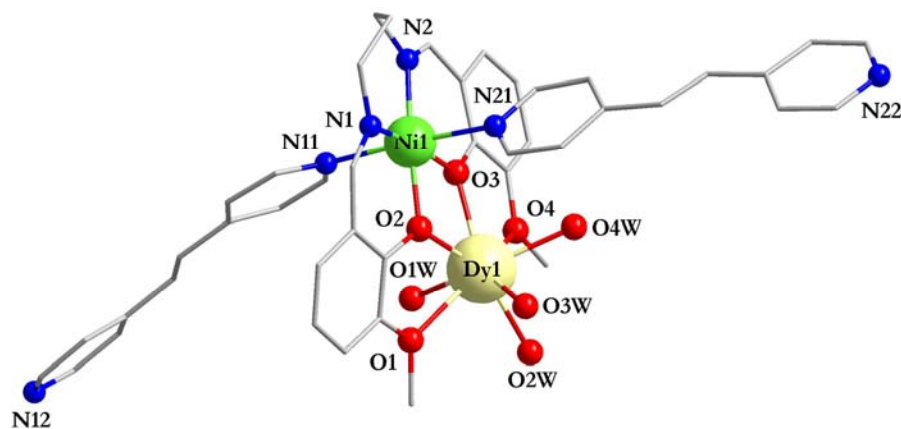


Figura 30. Unitatea cationică heterodinucleară $[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]^{3+}$

Compușii **40-44** cristalizează cu 8 molecule de apă și 3 molecule de 4,4'-bispiridil-etenă, care sunt implicate în diverse interacții non-covalente. Rezultatul acestora este o rețea supramoleculară complexă realizată prin interacții de π - π stacking între nucleele aromatice ale spacerilor și legături de hidrogen care se stabilesc între liganzii aqua, moleculele de apă de cristalizare, anionii azotat și atomii de azot ai moleculelor de 4,4'-bispiridil-etenă.

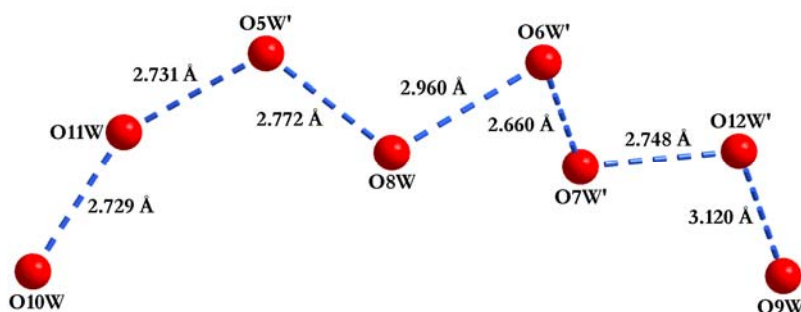


Figura 31. Reprezentare schematică a clusterului $\{H_2O\}_8$ din cristalele compusului **42**

Cea mai simplă unitate structurală este un cluster $\{H_2O\}_8$ cu structură deschisă, în zigzag (Figura 31), format în urma asamblării moleculelor de apă de cristalizare aparținând unor unități asimetrice vecine ($' = 1-x, 1-y, 1-z$), prin legături de hidrogen. Distanțele O...O sunt cuprinse între 2.660 și 3.120 Å (Tabelul 1).

Tabelul 1. Distanțe O...O (Å) și unghiuri O...O...O (°) în clusterul $\{H_2O\}_8$ din **42**

O5W'...O8W	2.772	O10W...O11W...O5W	149.92
O5W'...O11W	2.731	O11W...O5W'...O8W	114.93
O6W'...O7W'	2.660	O5W'...O8W...O6W'	103.99
O6W'...O8W	2.960	O8W...O6W'...O7W'	91.66
O7W'...O12W'	2.748	O6W'...O7W'...O12W	113.27
O9W...O12W'	3.120	O7W'...O12W'...O9W	113.34
O10W...O11W	2.729		

Folosirea 4,4'-azo-bis(piridinei) ca *spacer* a condus la complexul tetranuclear $[Ni_2(valpn)_2Dy_2(O_2NO)_2(CO_3)_2(azbpy)_2] \cdot 6H_2O$ [azpy = 4,4'-azo-bis(piridina), Figura 32], care cristalizează în grupul monoclinic C_2/c .

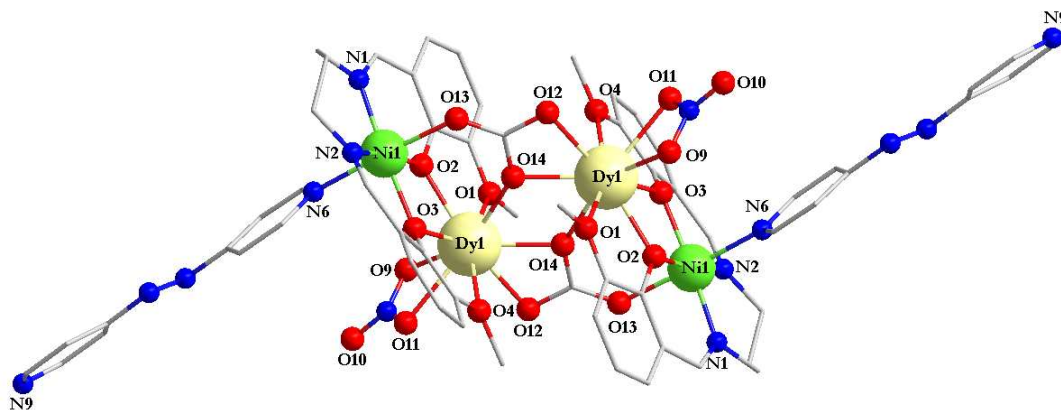


Figura 32. Structura moleculară a complexului $[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2\text{Dy}_2(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{CO}_3)_2(\text{azbpy})_2]$

Acesta constă din specii tetranucleare neutre (Figura 32) și molecule de apă de cristalizare. Ionii Ni^{II} au o stereochemie octaedrică [$\text{Ni1} - \text{N6} = 2,157(3)$, $\text{Ni1} - \text{O13} = 2,151(3)$, $\text{Ni1} - \text{N1} = 2,017(5)$, $\text{Ni1} - \text{N2} = 2,048(5)$, $\text{Ni1} - \text{O2} = 2,039(3)$; $\text{Ni1} - \text{O3} = 2,036(3)$ Å], în timp ce ionii de disprosiu, plasați în compartimentul exterior al ligandului tip bază Schiff au numărul de coordinare 9, realizat de atomii de oxigen ai ligandului valpn^{2-} [$\text{Dy1} - \text{O1} = 2,507(3)$, $\text{Dy1} - \text{O2} = 2,304(3)$, $\text{Dy1} - \text{O3} = 2,317(3)$, $\text{Dy1} - \text{O4} = 2,502(3)$ Å], doi atomi de oxigen proveniți de la un ligand nitrato coordonat bidentat [$\text{Dy1} - \text{O9} = 2,482(3)$, $\text{Dy1} - \text{O11} = 2,511(3)$ Å] și trei atomi de oxigen proveniți de la liganzii carboxilato legați în punte [$\text{Dy1} - \text{O12} = 2,424(3)$, $\text{Dy1} - \text{O14} = 2,309(3)$; $\text{Dy1} - \text{O14}' = 2,358(3)$ (apical) Å].

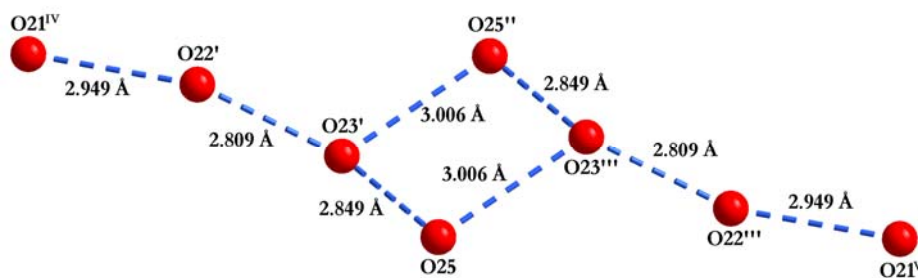


Figura 33. Clusterul $\{\text{H}_2\text{O}\}_8$ din cristalele compusului **45**
(' = -x, y, 0.5-z; ' ' = -x, -y, -z; ' ' ' = x, -y, -0.5+z, ^{IV} = -0.5+x, -0.5+y, z; ^V = 0.5-x, 0.5-y, -z).

Legăturile de hidrogen dintre moleculele de apă din rețea au condus la formarea de clusteri $\{\text{H}_2\text{O}\}_8$ (Figura 33) și $\{\text{H}_2\text{O}\}_7$ (Figura 34). Aceștia fuzionează, formând lanțuri infinite (Figura 35).

Clusterii $\{H_2O\}_8$ conțin o structură ciclică plană, cu cei 4 atomi de oxigen plasați în vârfurile unui paralelogram și distanțe $O \cdots O$ între 2.949 și 3.006 Å ($O23' \cdots O25 = 2,849$, $O23' - O25'' = 3,006$, $O25 - O23''' = 3,006$, $O25'' - O23''' = 2,849$ Å; $' = -x, y, 0.5-z$; $'' = -x, -y, -z$; $''' = x, -y, -0.5+z$; Tabelul 2). Aceste valori sunt comparabile cu cele observate de Mukhopadhyay et al. pentru un cluster $\{H_2O\}_4$.²¹

Tabelul 2. Distanțe $O \cdots O$ (Å) și unghiuri $O \cdots O \cdots O$ (°) în clusterii $\{H_2O\}_8$ și $\{H_2O\}_8$ din **45**

$O21' \cdots O22'$	2.949	$O21^{IV} \cdots O22' \cdots O23'$	145.24
$O22' \cdots O23'$	2.809	$O22' \cdots O23' \cdots O25$	119.34
$O23' \cdots O25$	2.849	$O22' \cdots O23' \cdots O25''$	120.46
$O23' \cdots O25''$	3.006	$O23' \cdots O25 \cdots O23'''$	96.09
$O25 \cdots O23'''$	3.006	$O23' \cdots O25'' \cdots O23'''$	96.09
$O25'' \cdots O23'''$	2.849	$O25 \cdots O23' \cdots O25''$	83.92
$O23''' \cdots O22''$	2.809	$O25 \cdots O23''' \cdots O25''$	83.92
$O22'' \cdots O21''$	2.949	$O25 \cdots O23''' \cdots O22''$	120.46
		$O25'' \cdots O23''' \cdots O22''$	119.34
		$O23''' \cdots O22'' \cdots O21^V$	145.24
$O25 \cdots O23'$	3.006	$O25 \cdots O23' \cdots O24'$	87.73
$O23' \cdots O24'$	2.851	$O23' \cdots O24' \cdots O26''$	110.50
$O24' \cdots O26''$	2.533	$O24' \cdots O26'' \cdots O24''$	166.61
$O26'' \cdots O24''$	3.022	$O26'' \cdots O24'' \cdots O23''$	111.54
$O24'' \cdots O23''$	2.851	$O24'' \cdots O23'' \cdots O25'''$	87.73
$O23'' \cdots O25'''$	3.006	$O23'' \cdots O25''' \cdots O25$	136.13
$O25''' \cdots O25$	2.922	$O25''' \cdots O25 \cdots O23'$	136.13

Alături de clusterii $\{H_2O\}_8$, cristalele complexului **45** conțin și clusteri $\{H_2O\}_7$ cu o structură ciclică (Figure 34). Distanțele $O \cdots O$ sunt cuprinse între 2.553–3.022 Å, în timp ce unghiurile $O \cdots O \cdots O$ au valori între 87.73 și 166.61° (Tabelul 2).

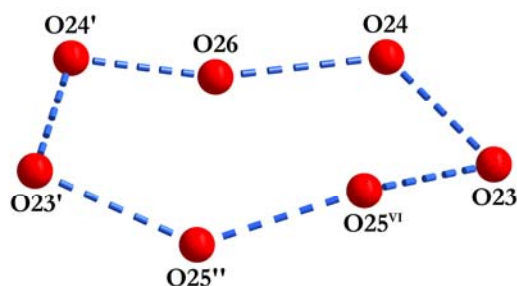


Figura 34. Clusterul $\{H_2O\}_7$ din cristalele compusului **45**
($' = -x, y, 0.5-z$; $'' = -x, -y, -z$; $^{VI} = x, -y, 0.5+z$).

Clusterii ciclici $\{H_2O\}_4$ și $\{H_2O\}_7$ vecini sunt fuzionați de-a lungul unei muchii, ceea ce conduce la o structură 1-D răsucită (Figura 35). Molecule de apă sunt atașate prin legături de hidrogen de cele două părți ale lanțului, într-o manieră alternativă sus-jos. Planele a doi clusteri tetramerici consecutivi formează un unghi diedru de 59.053° .

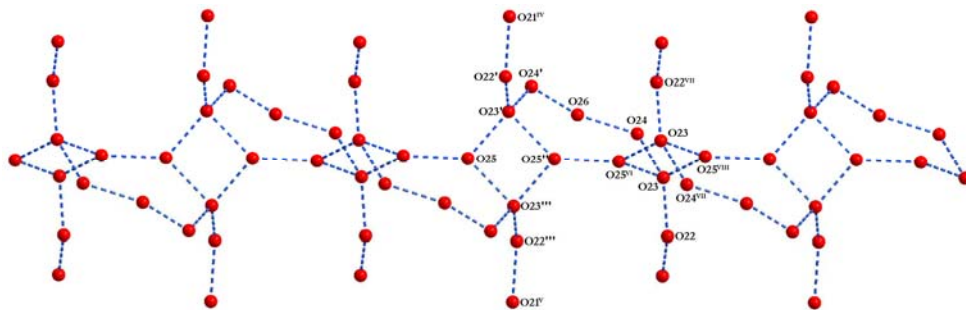


Figura 35. Lanțul supramolecular format prin fuzionarea clusterilor de apă (' = -x, y, 0.5-z; '' = -x, -y, -z; ''' = x, -y, -0.5+z; ^{IV} = -0.5+x, -0.5+y, z; ^V = 0.5-x, 0.5-y, -z; ^{VI} = x, -y, 0.5+z; ^{VII} = -x, -y, 1-z; ^{VIII} = -x, y, 0.5-z).

Folosirea anionului N_3^- ca *spacer* a condus la complexii octanucleari cu formula $\{[(N_3)_2(H_2O)Ni(valpn)Ln^{III}(H_2O)_3(O_2NO)Ln^{III}(H_2O)_3(valpn)Ni(N_3)(\mu^2-N_3)_{1/2}]_2\}(N_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3CN$ ($Ln^{III} = Sm$ **46**, Gd **47**). Structura compusului **47** este redată în Figura 36.

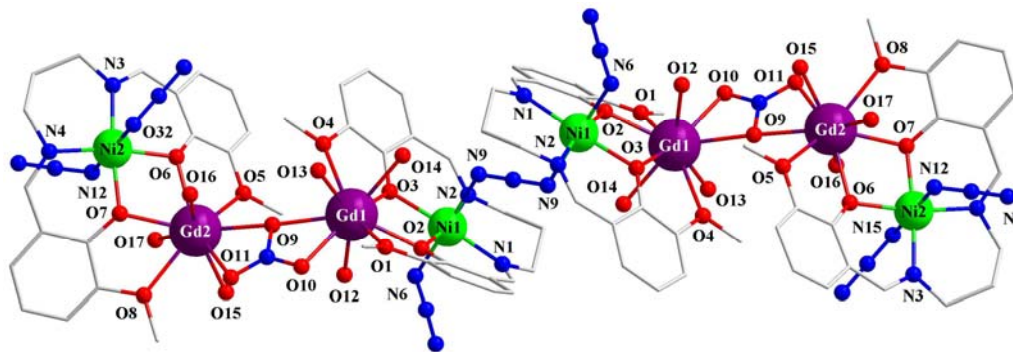


Figure 36. Specia cationică $\{[(N_3)_2Ni(valpn)Gd(H_2O)_3(O_2NO)Gd(H_2O)_3(valpn)Ni(N_3)(\mu^2-N_3)_{1/2}]_2\}^{3+}$

Conectarea nodurilor $[Ni^{II}-Ln^{III}]$ utilizând drept *spacer* $pdca^{2-}$ ($pdca^{2-}$ = dianionul acidului 2,6-piridin-dicarboxilic) a condus la un complex tetranuclear, $[Ni_2(valpn)_2Dy_2(pdca)_2(ONO_2)(H_2O)_6](NO_3) \cdot 4H_2O$ **48** (Figura 37), și doi complecși dinucleari: $[Ni(H_2O)_2(valpn)Ln^{III}(pdca)(O_2NO)] \cdot 2H_2O$ ($Ln^{III} = Ho$ **49**, Er **50**; Figura 38).

Compusul **48** constă din specii cationice tetranucleare, care pot fi descrise ca rezultând din coordonarea unui fragment $\{Ni(NO_3)(H_2O)(valpn)Dy(H_2O)_2(pdca)\}$ printr-un atom de oxigen de la o grupare carboxilat la ionul de disprosiu din cel de-al doilea fragment $\{Ni(H_2O)_2(valpn)Dy(H_2O)(pdca)\}$ (Figura 37).

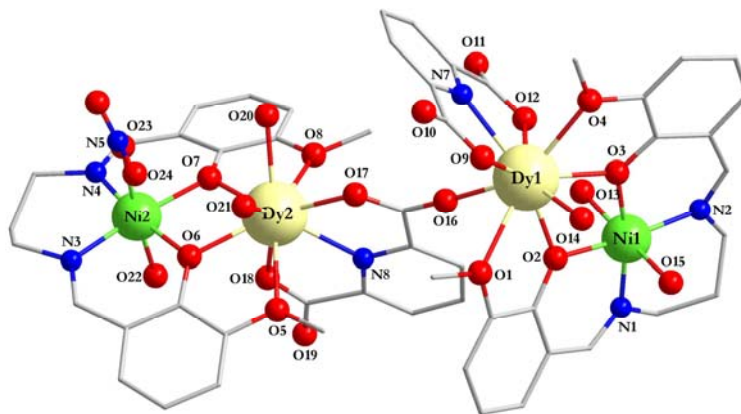


Figura 37. Structura cationului tetranuclear $[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2\text{Dy}_2(\text{pdca})_2(\text{ONO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$.

În ambele fragmente, ionii Ni^{II} sunt hexacoordinați și au o geometrie octaedrică ușor distorsată. Ionul Ni1 este înconjurat de doi atomi de azot $[\text{Ni1} - \text{N1} = 2,013(5), \text{Ni1} - \text{N2} = 2,030(4) \text{ \AA}]$ și doi atomi de oxigen proveniți de la ligandul valpn^{2-} $[\text{Ni1} - \text{O2} = 2,024(3), \text{Ni1} - \text{O3} = 2,020(3) \text{ \AA}]$, în pozițiile apicale fiind coordinați doi liganzi aqua $[\text{Ni1} - \text{O14} = 2,107(3), \text{Ni1} - \text{O15} = 2,121(4) \text{ \AA}]$. În cazul ionului Ni2, planul ecuatorial este format de atomi donori ai bazei Schiff $[\text{Ni2} - \text{N3} = 2,021(5), \text{Ni2} - \text{N4} = 2,040(5), \text{Ni2} - \text{O6} = 2,024(4), \text{Ni2} - \text{O7} = 2,024(3) \text{ \AA}]$, în timp ce pozițiile apicale sunt ocupate de un ligand aqua $[\text{Ni2} - \text{O22} = 2,105(4) \text{ \AA}]$ și un atom de oxigen al unui ligand nitrato coordonat monodentat $[\text{Ni2} - \text{O23} = 2,160(5) \text{ \AA}]$.

Ionii de disprosiu au N.C. = 9, fiind înconjurați de opt atomi de oxigen și un atom de azot. Ionul Dy1 își realizează sfera de coordinare cu ajutorul a patru atomi de oxigen de la baza Schiff $[\text{Dy1} - \text{O1} = 2,645(4), \text{Dy1} - \text{O2} = 2,329(3), \text{Dy1} - \text{O3} = 2,344(3), \text{Dy1} - \text{O4} = 2,579(3) \text{ \AA}]$, atomul de oxigen al unui ligand aqua $[\text{Dy1} - \text{O13} = 2,408(3) \text{ \AA}]$, un atom de azot și doi atomi de oxigen de la un ligand pdca^{2-} $[\text{Dy1} - \text{O9} = 2,367(3) \text{ \AA}, \text{Dy1} - \text{N7} = 2,520(4), \text{Dy1} - \text{O12} = 2,429(3) \text{ \AA}]$, și un atom de oxigen în punte de la un ligand carboxilat $[\text{Dy1} - \text{O16} = 2,339(3) \text{ \AA}]$. Cel de-al doilea ion de disprosiu, Dy2, este înconjurat de atomii de oxigen ai bazei Schiff $[\text{Dy2} - \text{O5} = 2,579(4), \text{Dy2} - \text{O6} = 2,303(3), \text{Dy2} - \text{O7} = 2,307(3), \text{Dy2} - \text{O8} = 2,540(4) \text{ \AA}]$, doi liganzi aqua $[\text{Dy2} - \text{O20} = 2,435(5) \text{ \AA}, \text{Dy2} - \text{O21} = 2,438(5) \text{ \AA}]$ și trei atomi donori de la un ligand pdca^{2-} $[\text{Dy2} - \text{O17} = 2,387(4), \text{Dy2} - \text{N8} = 2,500(4), \text{Dy2} - \text{O18} = 2,429(4) \text{ \AA}]$. Distanța $\text{Ni} \cdots \text{Dy}$ are aproximativ 3,5 Å ($\text{Ni1} \cdots \text{Dy1} = 3,498, \text{Ni2} \cdots \text{Dy2} = 3,464 \text{ \AA}$), în timp ce distanța dintre ionii de disprosiu este de aproximativ două ori mai mare ($\text{Dy1} \cdots \text{Dy2} = 6,788 \text{ \AA}$).

În cazul în care ionul de lantanid are un volum mai mic, se obțin complexii heterodinucleari $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{pdca})(\text{O}_2\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ho}$ **49**, Er **50**), care cristalizează în grupul monoclinic $P2_1/c$. Structura derivatului de holmiu este redată în Figura 38.

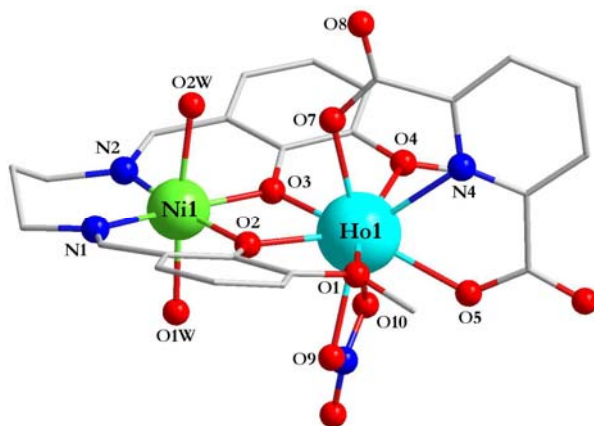


Figura 38. Structura moleculară a unității dinucleare $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{valpn})\text{Ho}^{\text{III}}(\text{pdca})(\text{O}_2\text{NO})]$.

Utilizarea anionului tfa^{2-} drept *spacer* (tfa^{2-} = dianionul acidului tereftalic) a condus la șase polimeri de coordinare, care prezintă două tipuri de topologii. Patru au o structură de tip scară și sunt descriși de formula $\infty^1[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfa})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ **51**, Dy **52**, Er **53** și Tm **54**), în timp ce complexii $\infty^1[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_2(\text{tfa})](\text{OH})_{2n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **55** și $\infty^1[\text{Ni}(\text{valpn})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Yb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})](\text{Htfa})_n$ **56** au o structură de tip lanț.

Unitatea structurală a scării este reprezentată de un cation tetranuclear $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{valpn})_2\text{Dy}_2(\text{tfa})]^{2+}$, care rezultă în urma conectării a două *noduri* $[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ cu un *spacer* tereftalat (Figura 39). Treptele succesive (Figura 40) sunt conectate prin alți anioni tereftalat, câte doi pentru fiecare unitate $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{valpn})_2\text{Dy}_2(\text{tfa})]^{2+}$. În structura compusului **52** sunt prezente două tipuri de anioni tereftalat: primul tip este unul simetric, în care anionul tereftalat conectează doi ioni de disprosiu din cadrul aceluiași pas al scării, fiecare grupare carboxilat fiind coordonată chelatic la un ion de disprosiu. Cel de-al doilea mod de coordonare constă într-o punte asimetrică formată între treptele consecutive – o grupare carboxilat este legată chelatic de ionul de disprosiu, în timp ce cea de-a doua este coordonată la ionii de nichel și disprosiu dintr-un nod dinuclear.

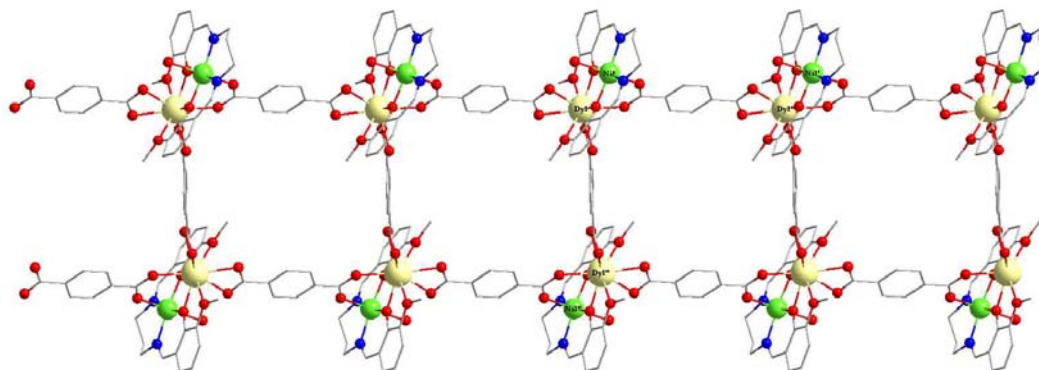


Figura 39. Structura tip scară a polimerului de coordonare **52** ($' = -1 + x, y, z$; $'' = 2 - x, 1 - y, -z$)

Ionul de nichel are o stereochimie octaedrică distorsionată, cu pozițiile ecuatoriale ocupate de atomii de azot și cei doi atomi de oxigen fenoxidici ai bazei Schiff [Ni1 – O2 = 2,038(3), Ni1 – O3 = 2,007(3), Ni1 – N1 = 2,026(4), Ni1 – N2 = 2,048(4) Å], în timp ce în pozițiile apicale sunt coordinați un ligand aqua [Ni1 – O11 = 2,203(3) Å] și un atom de oxigen provenit de la o grupare carboxilat [Ni1 – O8 = 2,038(3) Å]. Ionii de disprosiu au numărul de coordonare 9, realizat cu ajutorul celor patru atomi de oxigen ai ligandului valpn²⁻ [Dy1 – O1 = 2,644(3), Dy1 – O2 = 2,282(3), Dy1 – O3 = 2,295(3), Dy1 – O4 = 2,532(3) Å] și cinci atomi de oxigen proveniți de la trei *spaceri* tfa²⁻ [Dy1 – O5 = 2,427(3), Dy1 – O6 = 2,493(3), Dy1 – O7 = 2,381(3), Dy1 – O9 = 2,427(3), Dy1 – O10 = 2,438(3) Å].

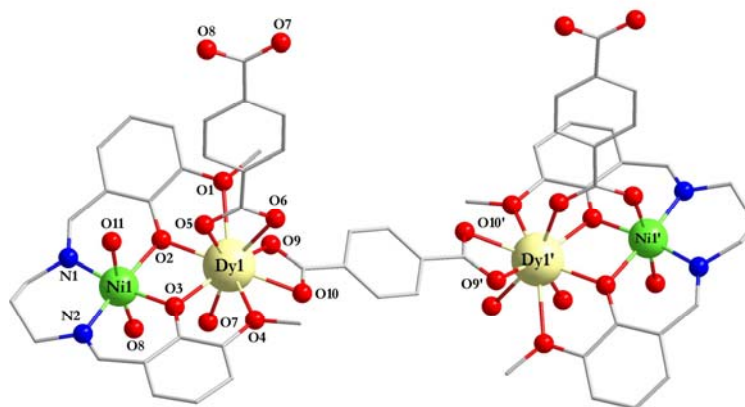


Figura 40. Vedere a unei trepte a scării în compusul **52** ($' = 2 - x, 1 - y, -z$)

Distanța Ni...Dy în interiorul unui nod este 3.383 Å, în timp ce distanțele Dy...Dy internod cele mai scurte sunt Dy...Dy'' = 11.334 Å și Dy...Dy' = 11.643 Å ($' = -1 + x, y, z$; $'' = 2 - x, 1 - y, -z$).

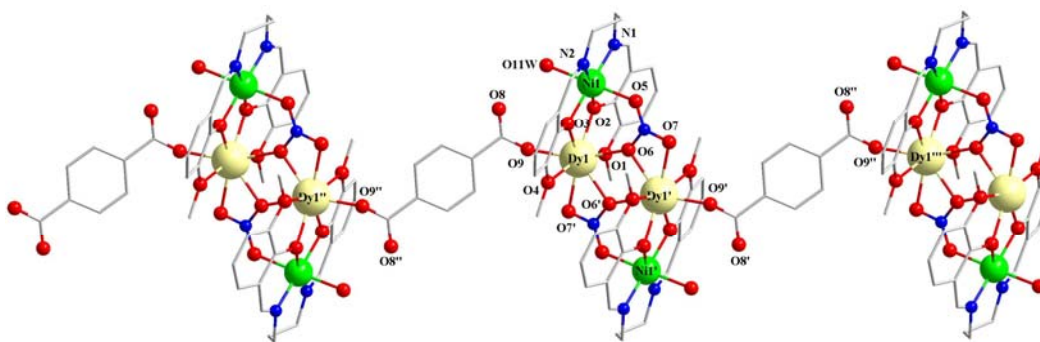


Figura 41. Structura de lanț a cationului complex $\infty^1[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_2(\text{tfa})]^{2n+}$
 (" = -x, 1-y, -z; "' = 1+x, y, 1+z)

Compusul **55**, $\infty^1[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_2(\text{tfa})](\text{OH})_{2n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, este un polimer de coordinație 1-D cu structura de lanț (Figura 41). Nodurile tetranucleare $[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_2]^{4+}$ sunt interconectate de anioni tereftalat care prezintă un mod de coordinație $\mu^2(\text{O},\text{O})$, acesta fiind singurul mod în care anionul tfa^{2-} este observat în cristalele compusului.

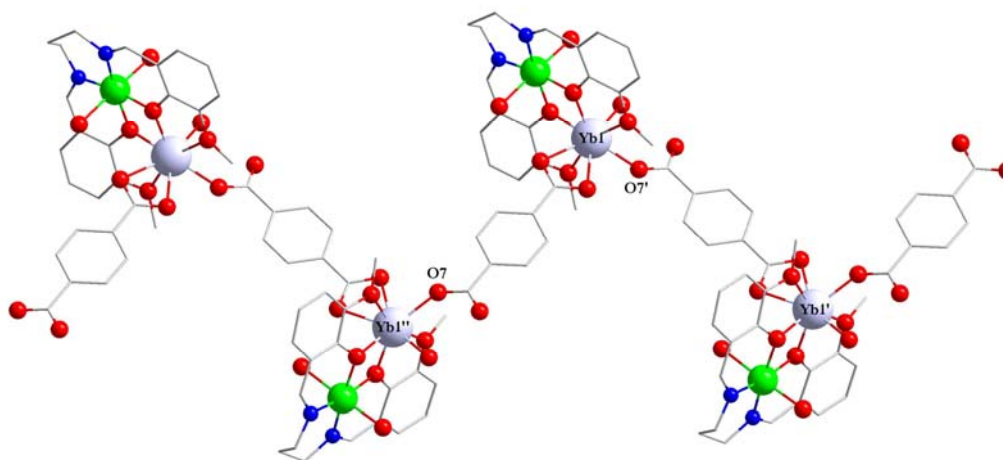


Figura 42. Structura de lanț a a cationului complex $\infty^1[\text{Ni}(\text{valpn})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Yb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})]^{n+}$
 (' = 1.5-x, -0.5+y, 1.5-z; " = 1.5-x, 0.5+y, 1.5-z)

Complexul **56** este un polimer monodimensional cu topologie de lanț (Figura 42). Nodurile dinucleare din structura $\infty^1[\text{Ni}(\text{valpn})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Yb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})](\text{Htfa})_n$ sunt unite prin anioni tereftalat care prezintă un mod de coordinație tridentat.

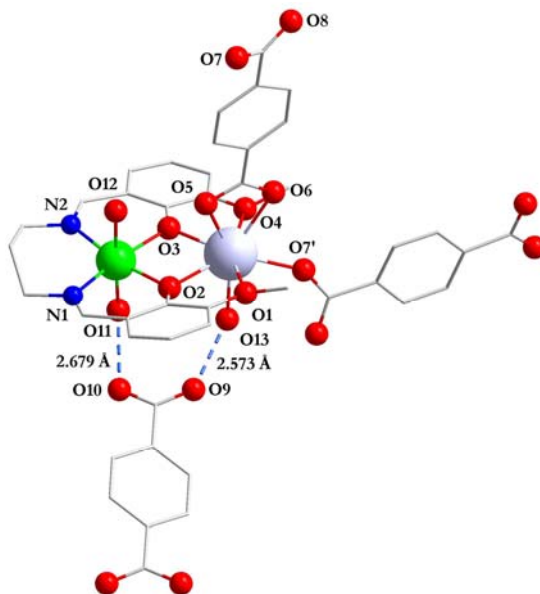


Figura 43. Structura nodului dinuclear din structura compusului **56**, evidențiind legăturile de hidrogen dintre liganzii aqua și anionul tereftalat mono-deprotonat ($' = 1.5-x, -0.5+y, 1.5-z$).

Anioni tereftalat mono-deprotonați sunt prezenți în cristal pentru a asigura neutralitatea din punct de vedere electric. Aceștia sunt atașați prin legături de hidrogen la liganzii aqua coordinați la ionii Ni^{II} [$\text{O11} \cdots \text{O10} = 2.679 \text{ \AA}$] și Yb^{III} [$\text{O13} \cdots \text{O9} = 2.573 \text{ \AA}$] în modul ilustrat în Figura 43.

Măsurători magnetice

Deoarece compușii **48** și **52** au fost obținuți pornind de la nodul dinuclear [$\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$] **35**, pentru care măsurătorile magnetice au indicat un comportament de nano-magnet molecular, au fost investigate proprietățile celor doi compuși în câmp magnetic DC și AC.

În cazul complexului tetranuclear **48**, produsul $\chi_{\text{M}}T$ are o valoare de $29.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la temperatura camerei (Figura 44), în concordanță cu cea așteptată ($30.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) pentru patru centri paramagnetici care nu interacționează: doi ioni Ni^{II} ($S = 1, g = 2$) și doi ioni Dy^{III} ($J = 15/2, S = 5/2, L = 5, {}^6\text{H}_{15/2}; g_{15/2} = 4/3$). Valoarea produsului $\chi_{\text{M}}T$ descrește odată cu scăderea temperaturii, datorită depopulării nivelelor Stark ale ionilor Dy^{III} , atingând un minim la 12 K, urmat de o creștere până $24.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la $T = 2 \text{ K}$.

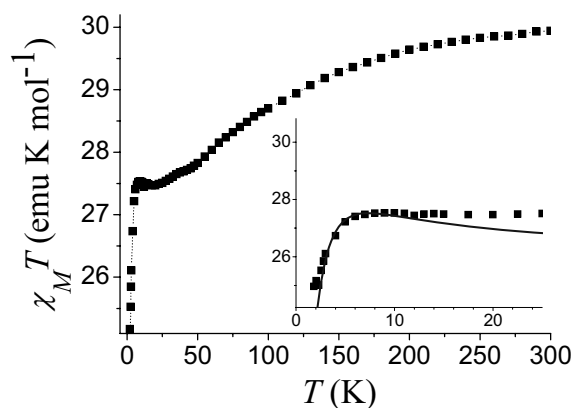


Figura 44. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru **48**. În dreapta jos: detaliu al regiunii de temperatură joasă. Linia continuă reprezintă valorile calculate pentru $\chi_M T$.

Măsurătorile în câmp magnetic AC, fără un câmp static aplicat, nu relevă un maxim al componentelor *in-phase* (χ') și *out-of-phase* (χ'') ale susceptibilității magnetice, ceea ce sugerează procese de relaxare multiple și o tunelare rapidă a magnetizării.

Pentru a reduce semnificativ procesul de tunelare, a fost aplicat un câmp magnetic static de 750 Oe. A fost observat, în acest caz, un maxim (Figura 45) al valorilor componentelor *out-of-phase* (χ'') și a fost posibilă estimarea parametrilor Arrhenius: $\Delta = 13.6$ K și $\tau_0 = 7.7 \cdot 10^{-8}$ s, ultima valoare fiind tipică unui SMM.

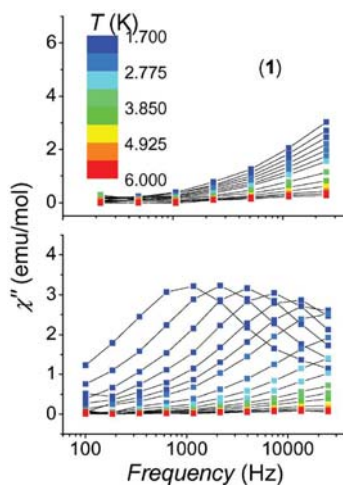


Figura 45. Dependența de frecvență a componentei *out-of-phase* (χ'') a susceptibilității magnetice în câmp DC aplicat nul (sus) și într-un câmp static de 750 Oe (jos).

În cazul compusului **52**, se observă o descreștere a produsului $\chi_M T$ de la 250 K la 30 K (Figura 46), urmată de o creștere accentuată sub temperatura de 30 K, de la 27.06 la 29.29 cm³ mol⁻¹ K la T = 5 K.

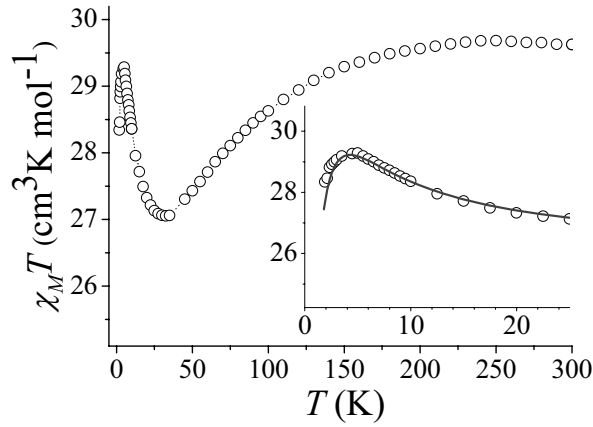


Figura 46. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru compusul **52**. În dreapta jos: detaliu al regiunii de temperatură joasă. Linia continuă reprezintă valorile calculate pentru $\chi_M T$.

Pentru zona temperaturilor joase, s-a considerat un spin efectiv $S_{eff} = \frac{1}{2}$ cu anizotropie tip Ising pentru ionul Dy^{III} și că interacțiunile magnetice mediate de liganzii tfa²⁻ sunt slabe. Ecuația rezultată este:

$$H_{pair} = -J_{Dy-Ni}^z S_{Ni}^z S_{Dy}^z + D_{Ni} \left[S_{Ni}^{z2} - \frac{1}{3} S_{Ni} (S_{Ni} + 1) \right] + g_{Dy}^z \mu_B H^z S_{Dy}^z + g_{Ni} \mu_B \mathbf{H} \mathbf{g}_{Ni} \quad (2)$$

Fitarea datelor experimentale a condus la următoarele valori: $g_{Dy}^z = 19.4$, $g_{Dy}^{x,y} = 1$, $g_{Ni} = 2.2$, $D_{Ni} = 4 \text{ cm}^{-1}$ și $J_{Ni-Dy}^z = 6 \text{ cm}^{-1}$. Valoarea mare obținută pentru g_{Dy}^z este caracteristică acestui ion și în concordanță cu modelul Ising utilizat.²² Creșterea produsului $\chi_M T$ pentru temperaturi mai mici de 30 K este datorată unei interacții feromagnetice între ionii Ni^{II} și Dy^{III} .

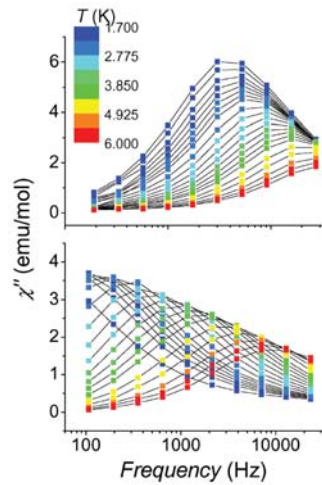
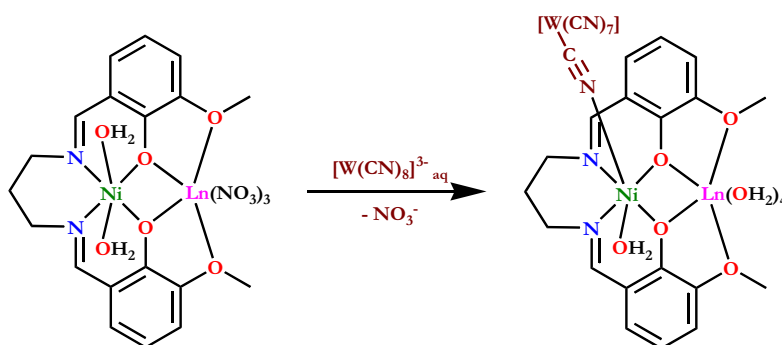


Figura 47. Dependența de frecvență a componentei *out-of-phase* (χ'') a susceptibilității magnetice pentru **52** în câmp aplicat nul (sus) și într-un câmp magnetic de 1000 Oe (jos)

Aplicarea unui camp magnetic static de 1000 Oe (Figura 47) pentru suprimarea tunelării a permis observarea maximului pentru χ'' și calcularea parametrilor Arrhenius pentru compusul **52**, obținându-se valorile: $\Delta = 17.4$ K și $\tau_0 = 8.0 \cdot 10^{-7}$ s, tipice pentru nanomagneții moleculari.

V. Complecși heteropolinucleari cu trei purtători de spin diferiți: $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$

Pornind de la complecșii heterodinucleari $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]^{3+}$ și utilizând anioni $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ pentru auto-asamblare (Schema 4), au fost obținuți și caracterizați complecși conținând trei purtători de spini diferiți $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$ (**57-62**).



Schema 4. Sinteza speciilor trinucleare $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$

Complecșii heterotrinucleari izostructurali $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$ **57-61** cristalizează în grupul spațial monoclinic $P 2_1/c$. Structura lor constă din entități neutre $[(\text{CN})_7\text{W}(\text{CN})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ **57**, Gd **58**, Tb **59**, Dy **60**, Er **61**) și o moleculă de apă de cristalizare, fiind ilustrată în Figura 48 pentru compusul **61**.

Ionul de disprosiu ocupă situsul exterior de coordinare, fiind înconjurat de opt atomi de oxigen: doi atomi de oxigen fenoxo și doi atomi de oxigen metoxi ai ligandului de tip bază Schiff [$\text{Dy1} - \text{O1} = 2,446(4)$; $\text{Dy1} - \text{O2} = 2,280(4)$; $\text{Dy1} - \text{O3} = 2,289(4)$; $\text{Dy1} - \text{O4} = 2,428(4)$ Å] și patru atomi de oxigen proveniți de la liganzii aqua [$\text{Dy1} - \text{O5} = 2,424(5)$; $\text{Dy1} - \text{O6} = 2,420(5)$; $\text{Dy1} - \text{O7} = 2,418(6)$; $\text{Dy1} - \text{O8} = 2,365(4)$ Å]. Ionul de Ni^{II} , plasat în compartimentul interior al ligandului valpn²⁻, are o stereochimie octaedrică realizată cu ajutorul a patru atomi donori ai ligandului organic [$\text{Ni1} - \text{N1} = 2,021(5)$; $\text{Ni1} -$

$N2 = 2,000(5)$; $Ni1 - O2 = 2,027(4)$; $Ni1 - O3 = 2,007(4)$ Å], un ligand aqua coordonat apical [$Ni1 - O9 = 2,243(5)$ Å] și un atom de azot provenit de la una dintre cianurile anionului octacianowolfram [Ni1 – N3 = 2,102(6) Å].

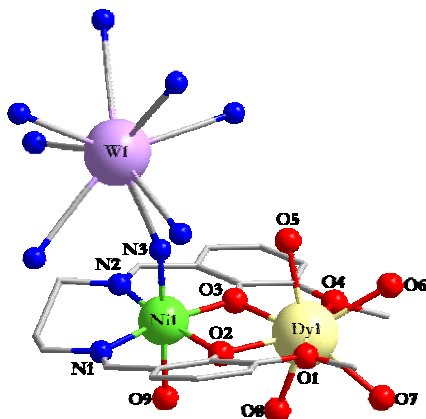


Figura 48. Structura moleculară a complexului $[(CN)_7W(CN)Ni(H_2O)(valpn)Dy(H_2O)_4]$

Distanțele interatomice $Ni \cdots Dy$, $Ni \cdots W$ și $W \cdots Dy$ au 3,477, 5,341 și respectiv 6,971 Å. Fragmentul W-CN-Ni are o structură angulară, cu un unghi C-N-Ni = 163,1(5)°. Poliedrul de coordinare al ionului W^V poate fi descris drept un dodecaedru distorsionat, cu un singur tip de grupare CN^- ca ligand în punte.

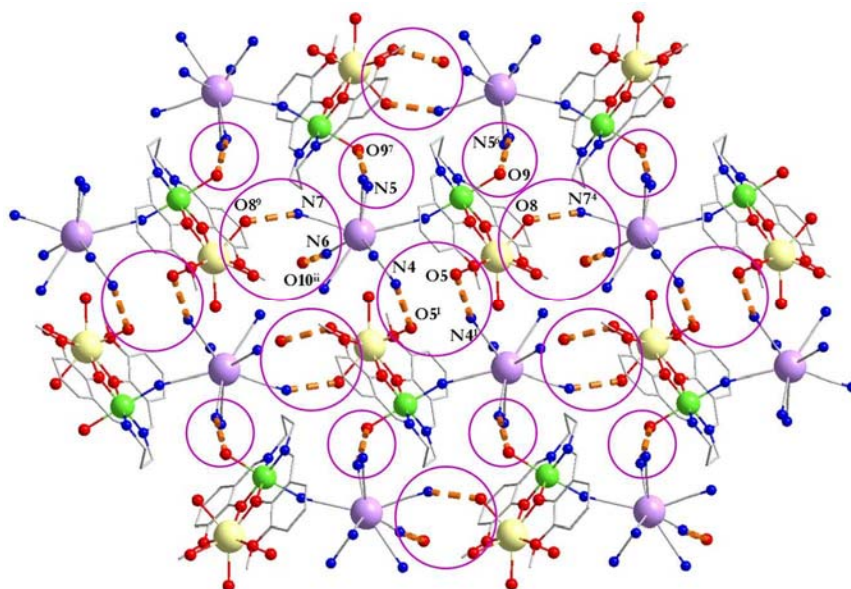


Figura 49. Detaliu al diagramei de împachetare pentru compusul **60**
 $[^1 = -x, 1-y, -z; ^4 = x, -1+y, z; ^6 = -x, -0.5+y, 0.5-z; ^7 = -x, 0.5+y, 0.5-z; ^9 = x, 1+y, z; ^{ii} = -1+x, y, z]$.

Moleculele de apă coordonate și necoordinate sunt implicate într-o rețea extinsă de legături de hidrogen.

La nivel supramolecular, fiecare unitate trinucleară interacționează prin legături de hidrogen cu 8 unități trinucleare vecine [$O5 \cdots N4^1 = 3,007$, $O6 \cdots N9^2 = 2,747$, $O8 \cdots N7^4 = 2,763$, $O9 \cdots N10^5 = 2,850$, $O9 \cdots N5^6 = 2,973$, $N4 \cdots O5^1 = 3,007$, $N5 \cdots O9^7 = 2,973$, $N7 \cdots O8^9 = 2,763$, $N9 \cdots O6^2 = 2,747$, $N10 \cdots O9^{10} = 2,850$ Å] și două molecule de apă de cristalizare [$O7 \cdots O_w10^i = 2,763$, $N6 \cdots O_w10^{ii} = 2,883$ Å] care sunt mai departe legate de alte două unități trinucleare [$O10^i \cdots N6^3 = 2,883$, $O_w10^{ii} \cdots O7^8 = 2,763$ Å] ($^1 = -x, 1-y, -z$; $^2 = 1-x, 1-y, -z$; $^3 = 1+x, -1+y, z$; $^4 = x, -1+y, z$; $^5 = 1-x, -0.5+y, 0.5-z$; $^6 = -x, -0.5+y, 0.5-z$; $^7 = -x, 0.5+y, 0.5-z$; $^8 = -1+x, 1+y, z$; $^9 = x, 1+y, z$; $^{10} = 1-x, 0.5+y, 0.5-z$; $^i = x, -1+y, z$; $^{ii} = -1+x, y, z$). Rezultatul acestor interacții este o complexă rețea supramoleculară tridimensională, un fragment din aceasta fiind ilustrat în Figura 49.

Pentru elucidarea comportamentului magnetic al complexilor heterotrinucleari $[(CN)_7W(CN)Ni(H_2O)(valpn)Ln(H_2O)_4] \cdot H_2O$, un prim pas îl constituie analiza derivatului de ytriu, $[(CN)_7W(CN)Ni(H_2O)(valpn)Y(H_2O)_4] \cdot H_2O$ **57**. Prezența ionului diamagnetic Y^{III} în acest complex permite studiul interacției magnetice *pure* $Ni^{II}-W^V$.

Valoarea produsului $\chi_M T$ la temperatura camerei pentru compusul **57** ($1.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ – Figura 50) este în concordanță cu valoarea așteptată pentru doi centri paramagnetici, cu $S = 1$ (Ni^{II}) și $S = 1/2$ (W^V) care nu interacționează. Valorile produsului $\chi_M T$ cresc odată cu scăderea temperaturii, atingând un maxim la ~ 20 K, ceea ce indică o interacție feromagnetică. La temperaturi mai mici de 20 K, produsul $\chi_M T$ scade până la $1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (2 K), fenomen care poate fi atribuit unor interacții intermoleculare antiferomagnetice.

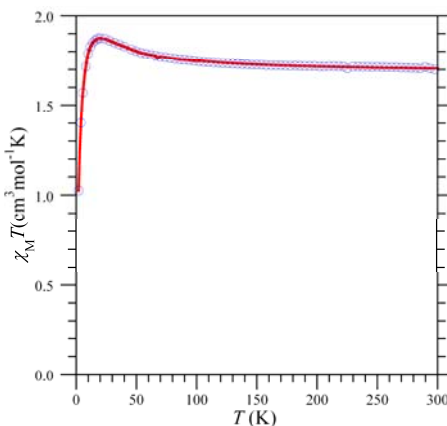


Figura 50. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru $[(CN)_7W(CN)Ni(H_2O)(valpn)Y(H_2O)_4] \cdot H_2O$, **57**.

După stabilirea naturii interacției de schimb magnetic $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$, a fost analizat comportamentul derivatului de gadoliniu, **59**, pentru a elucida tipul interacției dintre ionii de Ni^{II} și Gd^{III} . În plus, acesta este singurul complex heterotrimetalic $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}]$ cu 3 ioni metalici paramagnetici izotropi, făcând astfel posibil un studiu cantitativ al interacțiilor magnetice într-un astfel de compus. Datele din literatură pentru complecși asemănători indicau cuplaje $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ și $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ feromagnetice și un spin $S = 10$.^{13,16}

Măsurătorile magnetice au arătat o valoare a produsului $\chi_M T$ la temperatura camerei ($\chi_M T_{\text{exp.}} = 9.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ - Figura 51) corespunzătoare prezenței a 3 centri paramagnetici care nu interacționează. Valoarea teoretică pentru un ion Ni^{II} ($S = 1$), un ion Gd^{III} ($S = 7/2$; $J = 7/2$; $g_J = 2$) și un ion W^{V} ($S = 1/2$) este $\chi_M T_{\text{th.}} = 9.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ în cazul în care se presupune că $g_{\text{Ni}} = 2.2$ și $g_{\text{Gd}} = g_{\text{W}} = 2$. Interacțiunea feromagnetică $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ este ușor identificabilă în creșterea produsului $\chi_M T$ odată cu scăderea temperaturii. O valoare maximă de $13.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ este atinsă la 10 K. Sub această temperatură, valorile produsului $\chi_M T$ scad până la $9.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la 2 K. Alura curbei ce redă variația lui $\chi_M T$ în funcție de T este caracteristică unei interacții feromagnetice, urmată de interacții intermoleculare antiferomagnetice la temperaturi scăzute.

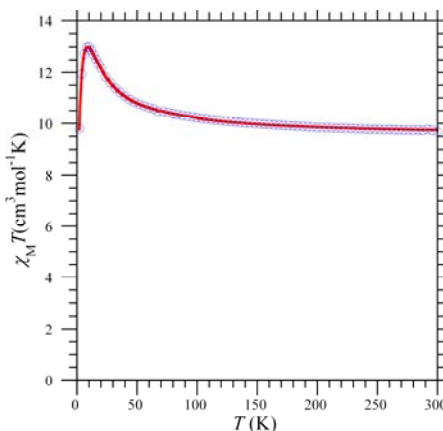


Figura 51. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru $[(\text{CN})_7\text{W}(\text{CN})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, **59**.

Pentru a putea descrie cantitativ comportamentul magnetic al complexului **59** s-a presupus ca există două căi de schimb magnetic care acționează la nivel intramolecular, ele putând fi descrise de Hamiltonianul $H = -J_{\text{NiW}}S_{\text{Ni}}S_{\text{W}} - J_{\text{NiGd}}S_{\text{Ni}}S_{\text{Gd}} + DS_z^2_{\text{Ni}}$, în timp ce interacțiile intermoleculare antiferomagnetice, mediate de legăturile de hidrogen, pot fi descrise prin factorul zJ . Fitarea datelor experimentale a condus la $J_{\text{NiW}} = 18.8 \text{ cm}^{-1}$, J_{NiGd}

$= 3.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.03$, $D_{\text{Ni}} = 0.51 \text{ cm}^{-1}$ și $zJ' = -0.07 \text{ cm}^{-1}$. Valoarea parametrului zJ' care descrie interacțiile intermoleculare antiferomagnetice este mai mică pentru **59** decât pentru derivatul ytriului (**57**), lucru surprinzător deoarece liganzii aqua sunt coordinați în acest caz la ionul de Gd^{III} puternic paramagnetic.

Pentru derivatul disprosiului, **61**, valoarea produsului $\chi_M T$ la temperatura camerei, $16.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (Figura 52), este ceva mai mare decât cea așteptată pentru 3 centri paramagnetici izolați: Ni^{II} ($S = 1$), Dy^{III} ($S = 5/2$; $J = 15/2$; $g_J = 4/3$) și W^{V} ion ($S = 1/2$), anume $15.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ presupunând $g_{\text{Ni}} = 2.2$ și $g_{\text{Gd}} = 2$. Odată cu scăderea temperaturii, produsul $\chi_M T$ scade până la o valoare minimă de $15.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la 48 K, apoi crește până la $17.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la 7 K. Sub aceasta temperatură, urmează o descreștere abruptă atingând valoarea de $14.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la $T = 2 \text{ K}$. Ușoara descreștere a produsului $\chi_M T$ între 300 și 48 K se datorează depopulării nivelelor Stark ale ionului de disprosiu, în timp ce creșterea produsului $\chi_M T$ sub 48 K se datorează interacțiilor feromagnetice $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ și $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$.

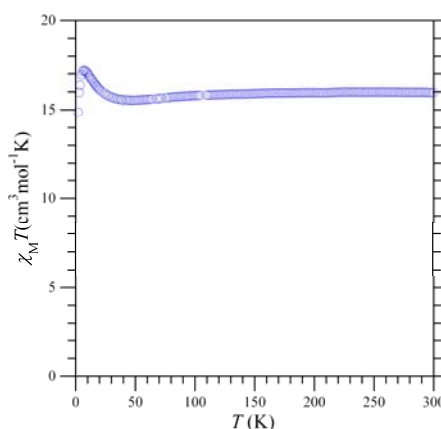


Figura 52. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru $[(\text{CN})_7\text{W}(\text{CN})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, **61**.

Determinările de susceptibilitate magnetică AC pentru compușii **60** și **61**, într-un camp magnetic DC aplicat nul, nu au evidențiat semnale dependente de frecvență pentru componentele *in-* și *out-of-phase* ale susceptibilității magnetice (Figura 53). Acest comportament indică lipsa unei relaxări lente a magnetizării care caracterizează nanomagneții moleculari.

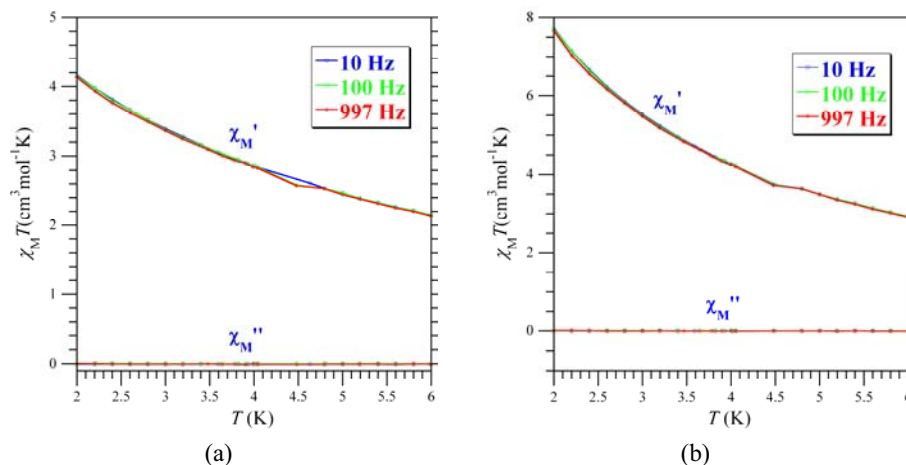


Figura 53. Dependența de temperatură a semnalelor *in-phase* (sus) și *out-of-phase* (jos) pentru compușii **60** (a) și **61** (b) la diverse frecvențe ale câmpului oscilant

În ciuda acestui dezavantaj, complexii **60** și **61** sunt bune exemple pentru investigarea din punct de vedere teoretic a cauzelor care duc la absența comportării de SMM.

VI. Concluzii

Subiectul tezei de doctorat “*Heterodinuclear 3d-4f Complexes as Tectons in Obtaining New Magnetic and Luminescent Materials*” poate fi plasat la confluența ingineriei cristaline, magnetismului molecular, luminescenței și chimiei supramoleculare.

Studiile inițiale asupra complexilor heterodinucleari 3d-4f cu liganzi de tip bază Schiff s-au concentrat pe studiul interacției magnetice Cu^{II}-Gd^{III}. Ulterior, ionul de Cu^{II} a fost înlocuit cu alți ioni tranziționali 3d (Mn^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Ni^{II}), în timp ce în locul Gd^{III} au fost utilizați alți ioni de lantanid. Cu toate acestea, unele caracteristici interesante ale perechilor de ioni 3d-4f nu au fost studiate îndeajuns.

În acest context, într-o primă etapă, au fost obținuți complecși heterodinucleari 3d-4f cu proprietăți luminescente [Zn^{II}-Ln^{III}] și magnetice interesante [Ni^{II}-Ln^{III}]. Ulterior, folosind principiile ingineriei cristaline, nodurile 3d-4f au fost asamblate în sisteme heteropolimetale cu diverse nuclearități și dimensionalități, cu păstrarea proprietăților.

Pentru sistemele $[Zn^{II}-Ln^{III}]$ au fost sintetizate și caracterizate trei familii de complecși heterodinucleari cu liganzi de tip bază Schiff.

Folosind ligandul $valpn^{2-}$ [$H_2valpn = 1,3$ -propandiilbis(2-iminometilen-6-metoxifenol)] au rezultat 15 complecși strict dinucleari, ce aparțin la două tipuri structurale. Compușii de tipul I au formula generală $[Zn(H_2O)(valpn)Ln^{III}(O_2NO)_3]$ ($Ln^{III} = La$ **1**, Ce **2**, Pr **3**, Nd **4**, Sm **5**, Eu **6**, Gd **7**, Tb **8**, Dy **9**), în timp ce aceia aparținând tipului II sunt descriși de formula $[Zn(ONO_2)(valpn)Ln^{III}(O_2NO)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ ($Ln^{III} = Tb$ **10**, Dy **11**, Ho **12**, Er **13**, Tm **14**, Yb **15**). Diferențele structurale derivă din modul în care liganzii aqua și nitrato sunt coordinați la cei doi ioni metalici. În complecșii de tipul I, ionii Ln^{III} cu rază mai mare permit coordinarea a 3 liganzi nitrato chelatici, atingând un număr de coordinare egal cu 10, în timp ce pentru complecșii de tipul II, volumul mai mic al ionului Ln^{III} are drept rezultat înlocuirea unuia dintre liganzii NO_3^- cu un ligand aqua, ceea ce reduce împiedicarea sterică în sfera de coordinare a ionului de lantanid. În cazul ionilor Tb^{III} și Dy^{III} , cu rază intermediară, se observă coexistența celor două tipuri structurale, tipul I și tipul II.

Cea mai interesantă trăsătură a complecșilor $[Zn^{II}(valpn)Ln^{III}]$ o constituie proprietățile lor luminescente. Unii dintre ionii de lantanid sunt cunoscuți pentru luminescența puternică din domeniul vizibil (Sm^{III} , Eu^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}) sau infraroșu apropiat (Nd^{III} , Er^{III} , Yb^{III}). Deoarece tranzițiile f-f sunt interzise din punctul de vedere al parității și regulii de selecție Laporte este defavorizată, coeficienții de absorbție sunt foarte mici. Acest dezavantaj poate fi surmontat prin utilizarea de liganzi organici drept cromofori care să poată induce excitarea ionilor de lantanid, prin procesul numit *efect antenă*. Bazele Schiff utilizate au dovedit capacitatea de a funcționa ca *antene*.

Pentru complecșii $[Zn(H_2O)(valpn)Sm(O_2NO)_3]$ **5**, $[Zn(H_2O)(valpn)Tb(O_2NO)_3]$ **8**, $[Zn(H_2O)(valpn)Dy(O_2NO)_3]$ **9**, $[Zn(ONO_2)(valpn)Tb(O_2NO)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ **10** și $[Zn(ONO_2)(valpn)Dy(O_2NO)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ **11**, spectrele de excitare au arătat prezența benzilor de absorbție datorate ligandului, confirmând un proces de tipul *efect antenă*. Cea mai intensă emisie este observată în cazul complexului de Sm^{III} , **5**, a cărei luminescență puternică, portocaliu-roșie ($\lambda_{em} = 594$ nm) poate fi ușor observată în urma excitării folosind o simplă lampă UV ($\lambda_{ex} = 365$ nm).

În cazul complecșilor ce conțin terbiu ($\lambda_{em} = 542$ nm) și disprosiu ($\lambda_{em} = 574$ nm), produșii de reacție sunt amestecuri statistice care conțin cele două tipuri structurale

posibile (**8** și **10** pentru Tb^{III}, **9** și **11** în cazul Dy^{III}), ceea ce conduce la spectre de emisie caracteristice prezenței a două tipuri de geometrii de coordinare.

Eficiența *efectului antenă* datorat ligandului de tip bază Schiff valpn²⁻ a fost de asemenea evidențiată în cazul lantanidelor care emit în domeniul NIR: neodimul - [Zn(H₂O)(valpn)Nd(O₂NO)₃] **4**, erbiul - [Zn(ONO₂)(valpn)Er(O₂NO)₂(H₂O)]·2H₂O **13** și yterbiul [Zn(ONO₂)(valpn)Er(O₂NO)₂(H₂O)]·2H₂O **15**.

Un caz special – din punctul de vedere al proprietăților luminescente – este reprezentat de derivatul europiului, [Zn(H₂O)(valpn)Eu(O₂NO)₃] **6** ($\lambda_{em} = 614$ nm). La temperatura camerei, nu a fost observată emisia ca urmare a excitării la o lungime de undă corespunzătoare maximului de absorbție al ligandului, ceea ce a condus la concluzia că *efectul antenă* nu este prezent. Odată ce temperatura a fost coborâtă la 80 K, spectrul de excitare s-a modificat, eficiența excitării *via* ligand devenind comparabilă cu cea corespunzătoare excitării directe a ionului Eu^{III}. O trăsătură interesantă a complexului **6** este prezența unei benzi intense, de transfer de sarcină de la ligand la metal care este asociată emisiei Eu^{III}. Pentru aprofundarea proprietăților luminescente ale complexului de Eu^{III}, a fost studiat complexul izostructural al gadoliniului, [Zn(H₂O)(valpn)Gd(O₂NO)₃] **7**, determinându-se o valoare de aproximativ 550 nm (sau 18180 cm⁻¹) pentru energia nivelului triplet ³ $\pi\pi^*$.

Alături de proprietățile luminescente ale complexelor [Zn^{II}(valpn)Ln^{III}], a fost studiat și comportamentul magnetic al acestora în intervalul de temperatură 2-300 K. Dependenta produsului $\chi_M T$ de temperatură este caracteristică ionilor Ln^{III} paramagnetici, deoarece ionul Zn^{II} este diamagnetic. Informațiile obținute din investigarea proprietăților magnetice ale familiei de complecși [Zn^{II}(valpn)Ln^{III}] este necesară pentru înțelegerea naturii interacției de schimb magnetic în familia de complecși izostructurali [Ni^{II}(valpn)Ln^{III}].

Înlocuirea 1,3-diaminopropanului cu 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan în sinteza ligandului de tip bază Schiff a condus la familia de complecși heterodinucleari [Zn^{II}(valdmpn)Ln^{III}] [H₂valdmpn = 2,2-dimetil-1,3-propanediilbis(2-iminometilen-6-metoxi-fenol)]. Acești complecși cristalizează în trei moduri diferite, care pot fi descrise de formulele [Zn(H₂O)(valdmpn)Ln^{III}(O₂NO)₃] (Ln^{III} = Ce **16**, Nd **17**, Sm **18**, Eu **19**, Tb **20**), [Zn(H₂O)(valdmpn)Ln^{III}(O₂NO)₃]·H₂O (Ln^{III} = Gd **21**, Tb **22**, Dy **23**) și [Zn(ONO₂)(valdmpn)Ln^{III}(O₂NO)₂(H₂O)]·2CH₃CN (Ln^{III} = Er **24**). În cazul primelor două tipuri, unitățile moleculare sunt identice, dar moleculele de apă de cristalizare conduc la

arhitecturi în stare solidă și grupuri spațiale diferite: grupul ortorombic non-centrosimetric $P2_12_12_1$ pentru complexii de tipul I și cel triclinic simetric $P-1$ pentru compușii de tipul II.

Spectrele de excitare pentru complexii $[Zn^{II}(\text{valdmpn})Ln^{III}]$ ($Ln^{III} = Sm^{III}$ **18**, Tb^{III} **20** și **22**, Dy **23**) evidențiază benzi datorate ligandului, confirmând un proces de tipul *efect antenă*. Luminescența puternică a compusului $[Zn(H_2O)(\text{valdmpn})Sm(O_2NO)_3]$ **18** ($\lambda_{em} = 594$ nm) este ușor vizibilă chiar și atunci când se folosește ca sursă excitatoare o simplă lampă UV.

În cazul terbiului, au fost izolate două tipuri de cristale. Compusul **20** cristalizează în sistemul cristalin ortorombic, în timp ce compusul **22** cristalizează în sistemul triclinic. Spectrele de excitare sunt ușor diferite, benzile în cazul complexului non-centrosimetric **20** fiind deplasate cu aproximativ 10 nm înspre domeniul vizibil. Diferența între cele două tipuri de cristale este cel mai bine ilustrată de timpii de viață ai stărilor excitate, aceștia fiind de aproximativ 90 μs pentru compusul **20** și peste 200 μs în cazul **22**.

Spectrul de excitare al complexului $[Zn(H_2O)(\text{valdmpn})Dy(O_2NO)_3] \cdot H_2O$ **23** confirmă *efectul antena* al ligandului, emisia fiind cea corespunzătoare ionului Dy^{III} .

Utilizarea bazei Schiff rezultate din condensarea 2-hidroxi-1,3-diaminopropanului cu o-vanilina, $H_2\text{valdap}$ [$H_2\text{valdap} = 2\text{-hidroxi-1,3-propanediilbis}(2\text{-iminometilen-6-metoxi-fenol})$], a condus la complexii heterodinucleari $[Zn(H_2O)(\text{valdap})Sm(O_2NO)_3]$ **25** și $[Zn(H_2O)(\text{valdap})Tb(O_2NO)_3]$ **26**. Studiul proprietăților fotofizice a evidențiat o luminescență puternică (portocaliu-roșie pentru compusul **25** și verzuie în cazul **26**) în urma excitării cu o lampă UV ($\lambda_{ex} = 365$ nm), ceea ce confirmă un puternic *efect antenă* al ligandului organic.

Înlocuirea ionului Zn^{II} cu Ni^{II} a condus la familia de complecși $[Ni^{II}(\text{valpn})Ln^{III}]$. 11 dintre acești compuși sunt specii dinucleare (**27-37**), în timp ce ionul de Yb^{III} , $[Ni(H_2O)_2(\text{valpn})Yb(NO_3)(\mu_2-OH)_2(NO_3)_2]$ **38**, și un complex al Ce^{III} , $[Ni(CH_3CN)(\mu^2-ONO_2)(\text{valpn})Ce(O_2NO)_2(H_2O)_2]$ **39**, au dat naștere la specii tetranucleare.

Complecșii heterodinucleari **27-37** cristalizează în moduri diverse, fiind identificate șase tipuri structurale. Determinările structurale au scos în evidență patru organizări diferite ale unităților heterodimetale, descrise drept tipurile I–IV. Acestea sunt corelate cu rolul diferitelor molecule de solvent (H_2O , MeCN) și cu modurile de coordinare ale anionilor NO_3^- .

Tipul I este subdivizat în 3 categorii pentru a evidenția moleculele de solvent din rețeaua cristalină: tipul I.1 - $[Ni(CH_3CN)_2(\text{valpn})Ln(O_2NO)_3]$ ($Ln^{III} = La$ **27**, Pr **29**), tipul

I.2 - $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Sm}$ **31**) și tipul I.3 - $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Eu}$ **32**, Gd **33**, Er **37**).

Pentru complexii de tipul II a fost obținută o singură structură, în cazul ionului Ce^{III} , $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Ce}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{ONO}_2)][\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ce}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **28**, în timp ce ionul Nd^{III} duce la o structură de tipul III și anume $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{valpn})\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_3][\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ **30**. Complecșii heterodinucleari care conțin ionii Tb^{III} și Dy^{III} cristalizează ca tipul IV, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}$ **34**, Dy **35**).

Determinarea susceptibilităților magnetice molare pentru compușii **27-38** și compararea rezultatelor obținute pentru complecșii $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ și analogii lor $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ au condus la stabilirea naturii interacției de schimb magnetic între ionul de Ni^{II} și ionii trivalenți din seria 4f. S-a stabilit astfel că interacția $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ este antiferomagnetică pentru ionii de la începutul seriei 4f ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) și devine feromagnetică începând cu ionul Gd^{III} . Fitarea datelor experimentale pentru complexul gadoliniului, **33**, a condus la $J_{\text{NiGd}} = 2.3 \text{ cm}^{-1}$, $D = 7.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.0$ și $zJ' = -0.11 \text{ cm}^{-1}$.

Ionii Ln^{III} paramagnetici, cu excepția Gd^{III} , sunt caracterizați de o contribuție orbitală la momentul magnetic, tăria acesteia variind semnificativ în cadrul seriei 4f. Anizotropiile și momentele magnetice ridicate ale ionilor de Tb^{III} și Dy^{III} îi fac buni candidați pentru obținerea de nano-magneți. Determinările în câmp magnetic AC au evidențiat o relaxare lentă a magnetizării în cazul complexului **35**.

Mai departe, s-a urmărit asamblarea complecșilor heterodinucleari $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ în structuri complexe utilizând strategia “*node and spacer*”. Nodurile dinucleare utilizate conțin doi ioni metalici, Ni^{II} și Ln^{III} , cu preferințe stereochemice și electronice diferite. Dacă ionul de lantanid are o preferință puternică către atomi donori oxigen, ionul de nichel este mai versatil, acceptând în sfera de coordinare atât atomi donori azot, cât și oxigen.

Moleculele utilizate drept spaceri sunt diverși liganzi exo-bidentați, cu atomi donori azot și oxigen, atât neutri [1,2-bis(4-piridil)etena și 4,4'-azo-bis(piridina)], cât și anionici $[\text{N}^{3-}$, dianionul acidului 2,6-piridin-dicarboxilic și dianionul acidului tereftalic].

Utilizarea ca spacer a 1,2-bis(4-piridil)etenei a condus la cinci complecși heterodinucleari, care cristalizează în sistemul triclinic *P* -1 și sunt descriși prin formula $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2] \cdot 3\text{bpe} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NO}_3$ [$\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Sm}$ **40**, Tb **41**, Dy **42**, Er **43**, Yb **44**; $\text{bpe} = 1,2\text{-bis(4-piridil)etena}$]. Ligandul exo-bidentat coordonează doar la ionul de Ni^{II} .

Analiza împachetării în cristale a scos la iveală auto-asamblarea moleculelor de apă de cristalizare în clusteri octanucleari cu structură deschisă.

Utilizarea 4,4'-azo-bis(piridinei) drept ligand a condus la compusul tetranuclear $[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2\text{Dy}_2(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{CO}_3)_2(\text{azbpy})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **45** [azbpy = 4,4'-azo-bis(piridina)] în care ligandul exo-bidentat este coordonat doar la ionul metalic 3d. Prin asocierea moleculelor de apă din cristal rezultă clusteri octanucleari și clusteri heptanucleari, care sunt mai departe fuzionați, prin legături de hidrogen, într-o structură monodimensională.

Folosirea azidei, N_3^- , drept ligand în punte a condus la doi complecși octanucleari $[(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_2\text{NO})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{valpn})\text{Ni}(\text{N}_3)(\mu^2\text{-N}_3)_{1/2}]_2(\text{N}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Sm}$ **46**, Gd **47**). Aceștia conțin trei tipuri de liganzi azidă: necoordinată, coordnată ca ligand terminal (în pozițiile apicale ale ionilor Ni^{II}) și ligand în punte între cei ioni de nichel din interiorul structurii.

Conectarea nodurilor heterodinuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}]$ cu ligandul rezultat prin deprotonarea acidului 2,6-piridin-dicarboxilic, pdca^{2-} ($\text{pdca}^{2-} = \text{dianionul acidului 2,6-piridin-dicarboxilic}$), a condus atât la complecși dinucleari, cât și tetranucleari în funcție de volumul ionului de lantanid, un rol important jucându-l și posibilitățile diverse de coordinare ale gruparilor carboxilat. În cazul compusului cu disprosiu s-a obținut complexul tetranuclear $[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2\text{Dy}_2(\text{pdca})_2(\text{ONO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **48**, în timp ce pentru holmiu și erbiu s-au obținut complecși dinucleari cu formula $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{pdca})(\text{O}_2\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ho}$ **49**, Er **50**).

Compusul **48** ilustrează modul în care compuși de tipul SMM pot fi asamblați în clusteri cu nuclearitate crescută, pastrând în același timp comportamentul de nano-magneți moleculari. Măsurătorile în câmp magnetic AC au indicat o tunelare puternică pentru **48** ($\Delta = 13.6 \text{ K}$ și $\tau_0 = 7.7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$), în timp ce compusul care conține holmiu, **49**, nu se comportă ca SMM.

Utilizarea drept spacer a dianionului acidului tereftalic, tfa^{2-} , a condus la șase compuși cu structură 1-D: patru dintre acești complecși au o topologie de scară și sunt descriși de formula $[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfa})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ **51**, Dy **52**, Er **53**, și Tm **54**), în timp ce ceilalți doi, $[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_2(\text{tfa})](\text{OH})_{2n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **55** și $[\text{Ni}(\text{valpn})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Yb}(\text{tfa})(\text{H}_2\text{O})](\text{Htfa})_n$ **56**, au o structură de lanț. Complecșii **51-54** conțin două tipuri de anion tereftalat: unul formează punți între doi ioni Ln^{III} , iar celălalt leagă cei doi ioni metalici dintr-o unitate dinucleară de ionul Ln^{III} dintr-o unitate vecină. În compușii **55** și **56**, anionii tfa^{2-} sunt coordinați doar la ionii de lantanid.

Analiză detaliată a proprietăților magnetice pentru $^1[\text{Ni}_2(\text{valpn})_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfa})_3]$ **52** a scos în evidență o tunelare puternică ($\Delta = 17.4$ K and $\tau_0 = 8.0 \cdot 10^{-7}$ s), în ciuda structurii monodimensionale. Acest lucru nu este surprinzător, deoarece nu există nici o dovadă a unei interacții semnificative mediate de către liganzii diamagnetici tfa^{2-} . Bariera energetică pentru **52** este mai ridicată decât pentru **48**, în concordanță cu comportamentul în câmp magnetic DC ceea ce sugerează o separare energetică importantă între starea fundamentală și prima stare excitată de dublet a ionului de Dy^{III} . În mod surprinzător, în cazul compusului **52**, spre deosebire de **48**, tunelarea există și în absența unui câmp magnetic DC aplicat.

Înlocuirea spacerilor organici cu complexul anionic paramagnetic $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ a dovedit viabilitatea strategiei “*node and spacer*”. Drept urmare, au fost obținute 6 sisteme heterospin 3d-4f-5d noi, $[(\text{CN})_7\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Y}$ **57**, Eu **58**, Gd **59**, Tb **60**, Dy **61**, Lu **62**). Acești complecși sunt printre puținele exemple de specii moleculare care conțin 3 centri paramagnetici diferiți, ionii Ni^{II} , Ln^{III} și W^{V} . Combinarea a 3 ioni metalici diferiți în aceeași entitate moleculară poate conduce la o nouă generație de materiale magnetice, care suscită interes atât din partea chimiștilor, cât și a fizicienilor.

Analiza proprietăților magnetice pentru compusul cu Y^{III} , **57**, a permis izolarea interacției magnetice $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$, deoarece ionul Y^{III} este diamagnetic. Din fitarea datelor experimentale s-a obținut un cuplaj $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ feromagnetic ($J_{\text{NiW}} = 12.3 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.21$, $D_{\text{Ni}} = 0.97 \text{ cm}^{-1}$ și $zJ' = -1.08 \text{ cm}^{-1}$). În cazul complexului care conține gadoliniu, **59**, au fost caracterizate două căi de cuplaj magnetic, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ și $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$, ambele dovedind a avea o natură feromagnetică ($J_{\text{NiW}} = 18.8 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{NiGd}} = 3.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.03$, $D_{\text{Ni}} = 0.51 \text{ cm}^{-1}$ și $zJ' = -0.07 \text{ cm}^{-1}$).

Măsurătorile în câmp magnetic AC au avut rolul de a verifica dacă complecșii cu Tb^{III}, **60**, și Dy^{III}, **61** au un comportament de SMM. Rezultatele obținute anterior pentru complecșii **35**, **48** și **52**, precum și cele două căi de cuplaj feromagnetic întâlnite în cazul compușilor **57** și **59** sugerau un comportament de magnet molecular pentru **60** și **61**. Măsurătorile în câmp magnetic AC nu arătat, însă, o relaxare lentă a magnetizării. Analiza atentă a structurii cristaline a dus la o corelație între lipsa comportamentului de tip SMM și numeroasele legături de hidrogen stabilite, în stare solidă, între complecșii trinucleari.

Teza de doctorat descrie 62 de compuși noi, care au fost obținuți ca monocristale și caracterizați prin difracție de raze X. Metodele spectroscopice (IR, UV-Vis-NIR, spectre de excitare și emisie, RMN) și măsurătorile magnetice în camp DC și AC au fost de asemenea utilizate pentru a caracteriza noi compuși, scoțând în evidență structuri interesante și proprietățile care rezultă din acestea.

Majoritatea complexilor descriși au structuri discrete: binucleari (**1-37**, **49**, **50**), trinucleari (**57-62**), tetranucleari (**38**, **39**, **45**, **48**) sau octanucleari (**46**, **47**). Compușii obținuți de la dianionul acidului tereftalic (**51-56**) sunt polimeri de coordinare cu structuri 1-D. Compușii **1-26** sunt complecși de tipul $[Zn^{II}Ln^{III}]$, în timp ce în compușii **27-62** locul ionului Zn^{II} este luat de ionul paramagnetic Ni^{II} .

VII. Bibliografie

- (1) (a) Eliseeva S.V.; Bünzli, J.-C.G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 189. (b) Parker, D. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 109. (c) De Silva, A.P.; Fox, D. B.; Huxley, A.J.M.; Moody, T.S. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 41. (d) de Bettencourt-Dias, A. *Dalton Trans.* **2007**, 2229; (e) Hemmila, I.; Laitala, V., *J. Fluoresc.* **2005**, 15, 529. (f) Bünzli, J.-C.G. *Chem. Lett.* **2009**, 38, 104.
- (2) Bünzli, J.-C.G. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice*; Bünzli, J.-C.G., Choppin, G.R., Eds.; Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, 1989.
- (3) (a) Kahn, O *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 68, 89. (b) Kahn, O. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 179.
- (4) (a) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993. (b) Kahn, O.; Galy, J.; Journaux, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2165. (c) Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 428. (d) Zho, M.; Zhong, C.; Stern, C.; Barrett, A. G. M.; Hoffmann, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9769.
- (5) (a) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2369, and bibliografie cited therein. (b) Sutter, J.-P.; Kahn, M. L. *Magnetism: Molecules to Materials*; Miller, J.S., Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005; Vol. V, p 161.
- (6) Bencini, A.; Benelli, C.; Caneschi, A.; Carlin, R.L.; Dei, A.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8128.
- (7) (a) Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Guillou, O.; Pardi, L. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1751. (b) Andruh, M.; Ramade, I.; Codjovi, E.; Guillou, O.; Kahn, O.; Trombe, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1822. (c) Ramade, I.; Kahn, O.; Jeannin, Y.; Robert, F. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 930. (d) Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5994. (e) Sanz, J.L.; Ruiz, R.; Gleizes, A.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7384. (f) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2369.
- (8) Hulliger, F.; Landolt, M.; Vetsch, H. *J. Solid State Chem.* **1976**, 18, 283.
- (9) (a) Bartolome, F.; Bartolome, J.; Oushoorn, R. L.; Guillou, O.; Kahn, O. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 140-144, 1711. (b) Evangelisti, M.; Bartolome, F.; Bartolome, J.; Kahn, M.L.; Kahn, O. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 196-197, 584.
- (10) (a) Osa, S.; Kido, T.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 420. (b) Zaleski, C.M.; Depperman, E.C.; Kampf, J.W.; Kirk, M.L.;

Pecoraro, V.L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3012. (c) Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K.A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15648. (d) Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Christou, G.; Brechin, E.K. *Chem. Commun.* **2005**, 2086. (e) Murugesu, M.; Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K.A.; Christou, G. *Polyhedron* **2006**, *25*, 613. (f) Zaleski, C.M.; Kampf, J.W.; Mallah, T.; Kirk, M.L.; Pecoraro, V.L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1954. (g) Mori, F.; Nyui, T.; Ishida, T.; Nogami, T.; Choi, K.-Y.; Nojiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440. (h) Aronica, C.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Jacquot, J.-F.; Luneau, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4659. (i) Tang, J.; Hewitt, I.; Madhu, N.T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C.E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1729. (j) Costes, J.-P.; Auchel, M.; Dahan, F.; Peyrou, V.; Shova, S.; Wernsdorfer, W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1924. (k) Costes, J.-P.; Dahan, F.; Wernsdorfer, W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5. (l) Costes, J.-P.; Shova, S.; Wernsdorfer, W. *Dalton Trans.* **2008**, 1843. (m) Ako, A.M.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Hewitt, I.J.; Lan, Y.; Anson, C.E.; Powell, A.K. *Dalton Trans.* **2007**, 5245. (n) Mereacre, V.; Ako, A.M.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Filoti, G.; Bartolomé, J.; Anson, C. E.; Powell, A.K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9248. (o) Chandrasekhar, V.; Pandian, B.M.; Boomishankar, R.; Houri, A.; Clérac, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4918. (p) Okazawa, A.; Nogami, T.; Nojiri, H.; Ishida, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3110.

(11) (a) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2931. (b) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11265. (c) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.

(12) (a) Costes, J.-P.; Clemente-Juan, J.M.; Dahan, F.; Milon, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8200. (b) Bernot, K.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7947. (c) Bogani, L.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5817. (d) Bernot, K.; Bogani, L.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3807.

(13) (14) (a) Costes, J.P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.P. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2400. (b) Costes, J.-P.; Dahan, F.; Donnadiou, B.; Garcia-Tojal, J.; Laurent, J.P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 363. (c) Sakamoto, M.; Manseki, K.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 379. (d) Wong, W.K.; Liang, H.; Wong, W.Y.; Cai, Z.; Li, K.F.; Cheah, K.W. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 275. (e) Mohanta, S.; Lin, H.H.; Lee, C.J.; Wei, H.H. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 585. (f) Costes, J.P.; Clemente-Juan, J.M.; Dahan, F.; Dumestre,

- F.; Tuchagues, J.P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2886. (g) Elmali, A.; Elerman, Y. Z. *Naturforsch* **2003**, *58b*, 639. (h) Elmali, A.; Elerman, Y. Z. *Naturforsch* **2004**, *59b*, 530. (i) Elmali, A.; Elerman, Y. Z. *Naturforsch* **2004**, *59b*, 535. (j) Costes, J.-P.; Novotchi, G.; Shova, S.; Dahan, F.; Donnadiou, B.; Laurent, J.P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7792. (k) Novitchi, C.; Costes, J.-P.; Donnadiou, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1808. (l) Lo, W.K.; Wong, W.K.; Guo, J.P.; Wong, W.Y.; Li, K.F.; Cheah, K.W. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4510. (m) Elmali, A.; Elerman, Y. *J. Mol. Struct.* **2005**, 737, 29. (n) Koner, R.; Lee, G.H.; Wang, Y.; Wei, H.H.; Nohanta, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1500. (o) Yang, X.P.; Jones, R.A.; Lynch, V.; Oye, M.M.; Holmes, A.L. *Dalton Trans.* **2005**, 849. (p) Costes, J.P.; Dahan, F.; Wernsdorfer, W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5. (q) Yang, X.P.; Jones, R.A.; Wu, Q.Y.; Oye, M.M.; Lo, W. K.; Wong, W.K.; Holmes, A.L. *Polyhedron* **2006**, *25*, 271. (r) Yang, X.P.; Jones, R.A.; Wong, W.K.; Lynch, V.; Oye, M.M.; Holmes, A.L. *Chem. Commun.* **2006**, 1836. (s) Wong, W.K.; Yang, X.P.; Jones, R.A.; Rivers, J.H.; Lynch, V.; Lo, W.K.; Xiao, D.; Oye, M.M.; Holmes, A.L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4340. (t) Visinescu, D.; Madalan, A. M.; Andruh, M.; Duhayon, C.; Sutter, J.-P.; Ungur, L.; Van den Heuvel, W.; Chibotaru, L. F. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11808. (u) Sutter, J.-P.; Dhers, S.; Rajamani, R.; Ramasesha, S.; Costes, J.-P.; Duhayon, C.; Vendier, L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5820. (v) Dhers, S.; Sahoo, S.; Costes, J.-P.; Duhayon, C.; Ramasesha, S.; Sutter, J.-P. *CrystEngComm.* **2009**, *11*, 2078.
- (15) Lakowicz, J. R.; Piszczek, G.; Maliwal, B. P.; Gryczynski, I. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 247.
- (16) (a) Andrews, D. L. *Lasers in Chemistry*, Springer, Berlin, 3rd edn., 1997; (b) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2nd edn., 1999.
- (17) Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, **1993**
- (18) (a) Sutter, J.-P.; Kahn, M.L.; Kahn, O. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 863. (b) Kahn, M.L.; Sutter, J.-P.; Golhen, S.; Guionneau, P.; Ouahab, L.; Kahn, O.; Chasseau, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3413. (c) Sutter, J.-P.; Kahn, M.L.; Mörtl, K.P.; Ballou, R.; Porcher, P. *Polyhedron* **2001**, 1593. (d) Kahn, M.L.; Ballou, R.; Porcher, P.; Kahn, O.; Sutter, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 525. (e) Sutter, J.-P.; Kahn, M.L. *Magnetism: molecules to materials* vol. 5, Eds. Miller, J.S.; Drillon, M. Wiley-VCH, 2005, 161.
- (19) Bünzli, J.-C.G.; Chopin, G.R. in *Lanthanide Probes in Life, Chemical, and Earth Sciences: Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

- (20) (a) Kahn, M.L.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3692. (b) Sutter, J.-P.; Kahn, M.L.; Kahn, O. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 863; (c) Kahn, M.L.; Sutter, J.-P.; Golhen, S.; Guionneau, P.; Ouahab, L.; Kahn, O.; Chasseau, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3413. (d) Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4284. (e) Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.P. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1616. (f) Sutter, J.-P.; Kahn, M.L. in *Magnetism: Molecules to Materials V*; Eds. Miller, J.S.; and Drillon, M. Wiley-VCH 2005, 161. (g) Sutter, J.-P.; Kahn, M.L.; Mörtl, K.P.; Ballou, R.; Porcher, P. *Polyhedron* **2001**, 1593.
- (21) Choudhury, S. R.; Jana, A. D.; Colacio, E.; Lee, H. M.; Mostafa, G.; Mukhopadhyay, S. *Cryst. Growth & Des.* **2007**, *7*, 212.
- (22) (a) Carlin, R.D.L. *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986. (b) Wolf, W.P. *Braz. J. Phys.* **2000**, *30*, 794. (c) Chibotaru, L.F.; Ungur, L.; Soncini, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4126. (d) Bernot, K.; Luzon, J.; Bogani, L.; Etienne, M.; Sangregorio, C.; Shanmugam, M.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573. (e) Hewitt, I. J.; Lan, Y.; Anson, C.E.; Luzon, J.; Sessoli, R.; Powell, A.K. *Chem. Commun.* **2009**, 6765.

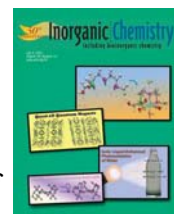
Diseminarea rezultatelor științifice



Articole publicate

Rezultatele originale din teza de doctorat au fost subiectul a 7 lucrări: cinci (1-5) au fost publicate deja, un al șaselea a fost acceptat pentru publicare (6), iar al șaptelea este în faza de revizie ce preceda acceptarea spre publicare (7):

(1) **Pasatoiu, T.D.**; Sutter, J.P.; Madalan, A.M.; Fellah, F.Z.C.; Duhayon, C.; Andruh, M. „Preparation, Crystal Structures, and Magnetic Features for a Series of Dinuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$ Schiff-Base Complexes: Evidence for Slow Relaxation of the Magnetization for the Dy^{III} Derivative”, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5890.



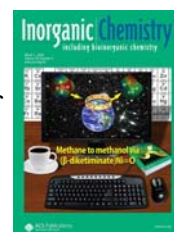
(2) **Pasatoiu, T.D.**; Tiseanu, C.; Madalan, A.M.; Jurca, B.; Duhayon, C.; Sutter, J.P.; Andruh, M. „Study of the Luminescent and Magnetic Properties of a Series of Heterodinuclear $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$ Complexes”, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5879.

(3) Khuntia, P.; Mariani, M.; Mahajan, A. V.; Lascialfari, A.; Borsa, F.; **Pasatoiu, T.D.**; Andruh, M. „Magnetic Properties and Spin Dynamics of 3d-4f Molecular Complexes”, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 184439.



(4) **Pasatoiu, T.D.**; Etienne, M.; Madalan, A.M.; Andruh, M.; Sessoli, R. „Dimers and chains of $\{3\text{d}-4\text{f}\}$ single molecule magnets constructed from heterobimetallic tectons” *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4802.

(5) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Kumke, M.U.; Tiseanu, C.; Andruh, M. „Temperature Switch of LMCT Role: From Quenching to Sensitization of Europium Emission in a $\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Eu}^{\text{III}}$ Binuclear Complex”, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2310.



(6) **Pasatoiu, T.D.**; Etienne, M.; Madalan, A.M.; Sessoli, R.; Andruh, M. „Crystal Structures and Magnetic Properties of Two New Heterodinuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}]$ Complexes Obtained Using H_2valpn and 2,6-Pyridin-dicarboxylate Ligands”, *Rev. Roum. Chim.* – accepted for publication.

(7) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Zamfirescu, M.; Tiseanu, C.; Andruh, M. „One- and Two-photon Induced Emission in Heterobimetallic $\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Sm}^{\text{III}}$ and $\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Tb}^{\text{III}}$ Complexes with a Side-off Compartmental Ligand” – submitted for publication.



Alte trei lucrări au fost publicate în reviste cotate ISI pe durata tezei (8-10):

(8) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Andruh, M. „A New Example of Coexistence of Two Different Complexes in One Crystal: $[\{Cu^{II}(acac)(phen)\}_2Co^{II}(NCS)_4] \cdot 2[Cu^{II}(acac)(phen)(NCS)]$ ”, *Rev. Roum. Chim.* **2010**, 55, 947.

(9) Mureseanu, M.; Parvulescu, V.; Ene, R.; Cicatera, N.; **Pasatoiu, T. D.**; M. Andruh, M. „Cu^{II} Complexes Immobilized on Functionalized Mesoporous Silica as Catalysts for Biomimetic Oxidations”, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 6795.

(10) Maxim, C.; **Pasatoiu, T. D.**; Kravtsov, V. Ch.; Shova, S.; Muryn, C. A.; Winpenny, R. E. P.; Tuna, F.; Andruh, M. „Copper(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff-base Ligands Derived from Salicylaldehyde and 3-Metoxysalicylaldehyde: Synthesis, Crystal Structures, Magnetic and ILuminescence Properties”, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3903.



Participări la conferințe naționale și internaționale de chimie

Rezultatele originale din teză au fost prezentate sub formă de postere la conferințe naționale și internaționale de specialitate (1-6):

(1) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Kumke, M.U.; Tiseanu, C.; Andruh, M. „Heterodinuclear Complexes with NLO Properties“, *The 31st National Chemistry Conference*, Râmnicu-Valcea, Romania, 2010.

(2) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Tiseanu, C.; Andruh, M. „Fluorescent Emission of Europium in Heterodinuclear Zn^{II}-Eu^{III} Complex, through Direct Excitation in the Visible Range“, *The 31st National Chemistry Conference*, Râmnicu-Valcea, Romania, 2010.

(3) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Tiseanu, C.; Andruh, M. „First Sm^{III} Complex Exhibiting Two-Photon Induced Fluorescent Emission“, *The 7th International Conference of Chemical Societies from South-East European Countries (ICOSECS)*, Bucharest, Romania, 2010.

- (4) **Pasatoiu, T.D.**; Duhayon, C.; Sutter, J.-P.; Etienne, M.; Sessoli, R.; Andruh, M. „Study of the Magnetic Properties of Some Heteropolynuclear Complexes Obtained Using $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})\text{Ln}^{\text{III}}]$ Nodes and Various Spacers”, *The European Conference on Molecular Magnetism (ECMM)*, Wroclaw, Poland, 2009.
- (5) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Andruh, M. „The Synthesis and Crystal Structures of a Series of Heterobinuclear $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ Complexes”, *The 30th National Chemistry Conference*, Călimănești-Căciulata, Romania, 2008.
- (6) **Pasatoiu, T.D.**; Duhayon, C.; Fellah, F.Z.C.; Andruh, M.; Sutter, J.-P. „Study of the Magnetic Exchange Interaction for a Series of Binuclear $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ and $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ Complexes”, *The 11th International Conference on Molecular Magnetism (ICMM)*, Florence, Italy, 2008.

Alte patru postere (7-10) au fost acceptate si prezentate la diverse manifestari stiintifice in perioada 2006-2008:

- (7) Rotaru, A.; **Pasatoiu, T.D.**; Rotaru, P.; Perez-Maqueda, L.A.; Andruh, M.; Segal, E. „Reconsideration of Heterogeneous Kinetics Concepts and Methods, a Case Study of the Thermal Decomposition of some Metal-pyridine Complex Compounds”, *The 13th International Conference of Physical Chemistry, Romphyschem-13*, Bucharest, Romania, 2008.
- (8) **Pasatoiu, T.D.**; Tuna, F.; Muryn, C.A.; Winpenny, R.E.P.; Andruh, M. „ $[\text{Cu}(\text{valampy})]_4(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ – Structure, Supramolecular Interactions and Magnetic Properties of a Tetranuclear Complex with Heterocubane Structure”, *The 9th FIGIPAS Meeting in Inorganic Chemistry*, Wien, Austria, 2007.
- (9) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Avarvari, N.; Kravtsov, V.Ch.; Simonov, Y.A.; Andruh, M. „From Copper(II) Tectons to Supramolecular Architectures”, *The 29th National Chemistry Conference*, Călimănești-Căciulata, Romania, 2006.
- (10) **Pasatoiu, T.D.**; Madalan, A.M.; Avarvari, N.; Kravtsov, V.Ch.; Simonov, Y.A.; Andruh, M. „Supramolecular Solid-state Architectures Obtained by Using Mono- or Binuclear Coppe(II) Complexes as Tectons”, *The 5th International Conference of Chemical Societies from South-East European Countries (ICOSECS)*, Ohrid, Macedonia, 2006.

Participări și premii la Sesiunile de Comunicări Științifice Studentești

Șase participări și premii pe parcursul tezei de doctorat:

- (1) 2012 – Premiul I la Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești
- Facultatea de Chimie, Universitatea din București.
- (2) 2011 – Premiul I la Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești
- Facultatea de Chimie, Universitatea din București.
- (3) 2010 – Premiul I la Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești
- Facultatea de Chimie, Universitatea din București.
- (4) 2009 – Premiul al III-lea la Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești - Facultatea de Chimie, Universitatea din București.
- (5) 2008 – Premiul I la Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești
- Facultatea de Chimie, Universitatea din București.
- (6) 2006 – Mențiune la Sesiunea Națională de Comunicări Științifice Studentești „C.D. Nenițescu” – Universitatea Politehnică București.

