

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

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**NOI CĂI DE SINTEZĂ
ÎN CHIMIA *CLUSTERILOR* MAGNETICI *3d-4f***

Doctorand:

Alina-Simona Dincă

Conducător doctorat:

Acad. Marius Andruh

2013

NOI CĂI DE SINTEZĂ ÎN CHIMIA *CLUSTERILOR* MAGNETICI *3d-4f*

Subiectul acestei teze este înscris în domeniul chimiei coordinative și al magnetismului molecular. Primul domeniu se referă la sinteza de liganzi și sisteme complexe care să fie precursori de sisteme magnetice moleculare, iar cel de-al doilea definește proprietățile magnetice și magnetocalorice studiate pe parcursul investigațiilor realizate.

Scopul tezei de doctorat este acela de a sintetiza complecși magnetici heteropolinucleari *3d-4f* cu nuclearitate înaltă utilizând diferite familii de liganzi organici.

Obiectivul tezei

Dezvoltarea unor căi de sinteză a sistemelor de tip *cluster 3d-4f* cu nuclearitate înaltă care să permită studiul comportamentului nanomagnetic (relaxarea lentă a magnetizării) și al efectului magnetocaloric.

Direcțiile de studiu

Pe parcursul celor trei ani de doctorat au fost abordate mai multe direcții de cercetare:

- sinteza unor noi clase de complecși heterododecanucleari *3d-4f*, $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$, pentru studiul interacțiilor magnetice dintre ionii *3d-4f* și al efectului magnetocaloric manifestat în acest tip de *cluster*-i.
- obținerea și caracterizarea magneto-structurală a unor sisteme heterododecanucleare *3d-4f*, $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$, care se comportă ca nanomagneți moleculari. Sistemele polinucleare sunt obținute prin conectarea a șase unități heterodinucleare, $[M^{II}Ln^{III}]$, prin intermediul unor punți oxalat.

■ prepararea și caracterizarea unor sisteme complexe tetranucleare, $[M^{II}_2Ln^{III}_2]$, ($M^{II} = Co^{II}$ și Cu^{II}), pornind tot de la conectarea unor entități heterobinucleare prin punți oxalat, au fost investigate pentru studiul magnetic și magnetocaloric.

■ sinteza unor sisteme $3d$ și, respectiv, $3d-3d'$, conținând diferiți liganzi organici, a reprezentat o direcție de investigare importantă pentru obținerea de sisteme magnetice și a unora de tip *Metal Organic Frameworks* (MOF).

Cuvinte cheie: metal tranzițional, lantanid, sisteme heteropolinucleare, *cluster*, *Single Molecule Magnet*, *Single Ion Magnet*, *Metal Organic Frameworks*, corelații magneto-structurale, domeniu nanomagnetic, efect magnetocaloric.

Conținutul tezei

Lucrarea de doctorat ”Noi căi de sinteză în chimia *clusterilor magnetici 3d-4f*” reunește datele obținute în sinteza, caracterizarea structurală și magnetică a unor serii de *cluster*-i heteropolimetalici *3d-4f* care prezintă relaxare lentă a magnetizării sau efect magnetocaloric. Ultima secțiune include investigațiile structurale și spectrale ale unor sisteme homopolinucleare *3d-3d'*, precursori de sisteme magnetice.

Prima parte, introductivă, este consacrată magnetismului molecular cuprinzând noțiuni teoretice fundamentale care stau la baza înțelegerii proceselor de magnetizare și de relaxare lentă a magnetizării. Aceste considerente teoretice se află la baza strategiilor de sinteză adoptate pentru obținerea sistemelor heterometalice *3d-4f* de tip magnet monomolecular.^[1-5]

Ce-a de-a doua parte a segmentului teoretic se axează pe descrierea efectului magnetocaloric (*magnetocaloric effect*, MCE). Se realizează o prezentare sistematizată a celor mai importante lucrări care examinează structurile și comportamentul magnetocaloric al unor compuși moleculari conținând ioni *4f* cuplați cu ioni metalici *3d*.

Partea originală debutează prin prezentarea metodelor de sinteză și caracterizare structurală și magnetică a unor sisteme heteropolinucleare noi $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$ obținute pornind de la acidul 3-formilsalicilic.^[6-8]

Capitolul IV abordează o direcție foarte puțin exploatată a chimiei complexilor *3d-4f*: sinteza de sisteme heteropolinucleare *3d-4f* cu punți oxalat. Strategia utilizată presupune conectarea a șase unități heterobinucleare $[M^{II}Ln^{III}]$ prin liganzi oxalat pentru sinteza de *cluster*-i heterododecanucleari în vederea studierii proprietăților magnetice .

Al cincilea capitol este dedicat unor combinații complexe tetranucleare care conțin fragmente $[Co^{II}Ln^{III}]$ și $[Cu^{II}Ln^{III}]$ conectate prin punți oxalat și care prezintă proprietăți magnetice, $[Co^{II}_2Tb^{III}_2]$, și magnetocalorice, $[Cu^{II}_2Gd^{III}_2]$.

Ultimul capitol descrie o serie de compuși *3d-3d'* obținuți utilizând trei liganzi diferiți: H_3L-H_2L : oxima acidului 3-formilsalicilic, $H_3felden$: anionul *N,N*-dimetilendiamina(2,4,6-triformilfluoroglucinol) și (*S*, *R*) – valbn: anionul *N,N'*-binaftilbi(3-metoxisalicilideniminato).

CONTRIBUȚII ORIGINALE

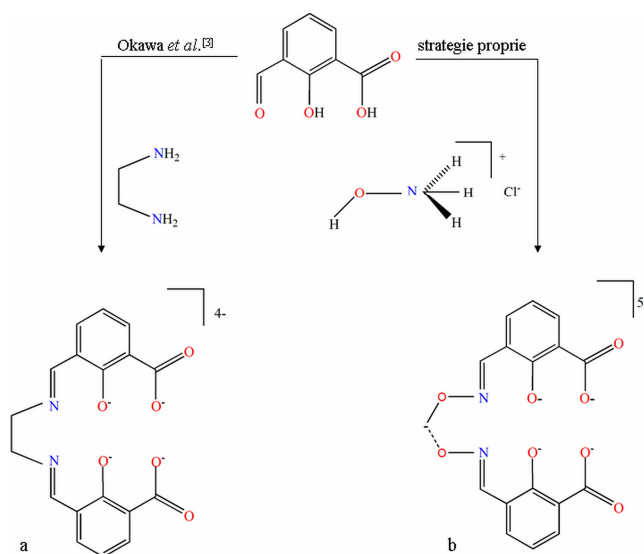
Capitolul III. Efectul magnetocaloric în sisteme moleculare heterododecanucleare

III.1. Strategia de sinteză a complexelor dodecanucleari $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$, ($M^{II} = Cu, Zn$; $Ln^{III} = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$)

În sinteza rațională a sistemelor polinucleare, în speță a celor $3d-4f$, se urmărește controlul asupra:

- nuclearității (numărul ionilor metalici)
- dimensionalității sistemului polimetalic
- topologiei centrilor metalici

Ne-am propus să studiem posibilitatea obținerii unor sisteme heterometalice $3d-4f$, cu nuclearitate înaltă, în vederea studierii proprietăților lor magnetice și magnetocalorice. În acest sens, am adaptat strategia de sinteză a grupului Okawa^[9] utilizând un ligand de tip bază Schiff, derivat al acidului 3-formilsalicilic, ioni metalici $3d$ (Cu^{II} și Zn^{II}) și $4f$ (Ln^{III}). Modificarea sintetică presupune înlocuirea aminei utilizate inițial de Okawa *et al.*, etilendiamina, cu hidroxilamină, cu scopul obținerii unui ligand de tip bază Schiff, care să aibă o flexibilitate mai mare și care, în prezența unor ioni metalici, să conducă la structuri heteropolinucleare rigide (**schema III.1**).



Schema.1. Sinteza ligandului raportat în literatură^[3] (a) și reacția (strategie proprie) de obținere a unui ligandul bicompartimental supramolecular (b).

III.2. Caracterizarea sistemelor dodecanucleare $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$ ($M^{II} = Cu, Zn$; $Ln^{III} = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$)

► $[Cu^{II}_6Ln^{III}_6]$

Complecșii dodecanucleari 3d-4f au fost obținuți în formă cristalină prin evaporare lentă la temperatura camerei și caracterizați prin difracție de raze X pe monocristal. Măsurătorile cristalografice au evidențiat existența unui *cluster* neutru dodecanuclear care conține șase ioni de cupru(II) și șase ioni de lantanid(III). Compușii dodecanucleari **1 – 9** $[\{(HL)(L)(DMF)Cu^{II}Ln^{III}(DMF)(H_2O)\}_6] \cdot 6DMF$, $Ln^{III} = Gd$ **1**, Tb **2**, Dy **3**, Ho **4**, Pr **5**, Nd **6**, Sm **7**, Eu **8**, La **9**; sunt izostructurali, în **figura III.1** este prezentată structura moleculară a *cluster*-ului dodecanuclear care conține ioni de Cu^{II} și ioni de Gd^{III} .

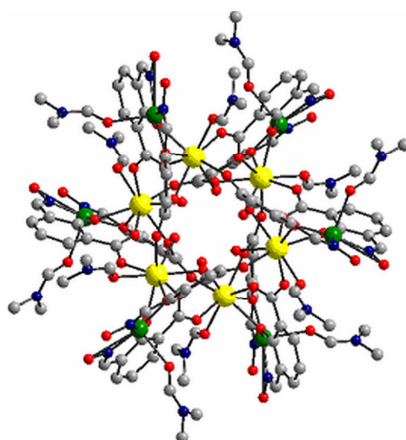


Figura III.1. Structura cristalină a compusului $[\{(HL)-L)(DMF)Cu^{II}Gd^{III}(DMF)(H_2O)\}_6] \cdot 6DMF$ **1**

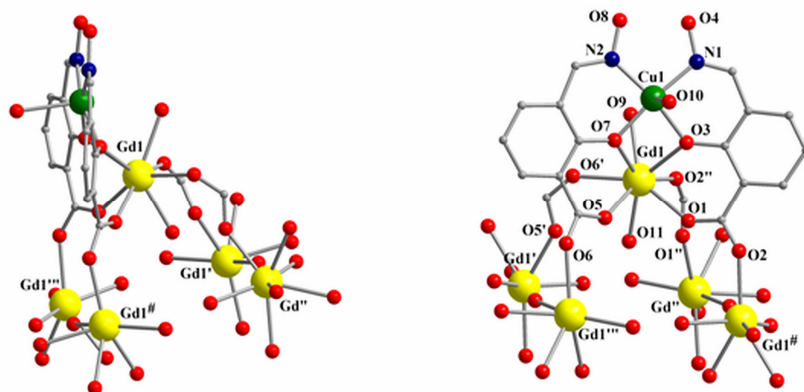


Figura III.2. Modul de conectare de tip *syn-anti* al ionilor de Gd^{III} prin intermediul grupărilor carboxilat.

Complexul dodecanuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_6]$ se formează prin conectarea a șase unități binucleare $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}]$ prin punți carboxilat: fiecare grupare carboxilat este coordonată la doi ioni de Gd^{III} , coordonarea fiind una de tip *syn-anti* (**figura III.2**), ionii de gadolinium(III) legându-se fiecare de alți patru ioni de același fel prin intermediul grupărilor carboxilat. Distanțele dintre atomii de gadolinium sunt următoarele: $\text{Gd1}\cdots\text{Gd1}' = 5.982$, $\text{Gd1}\cdots\text{Gd1}'' = 6.075$, $\text{Gd1}\cdots\text{Gd1}''' = 5.982$ și $\text{Gd1}\cdots\text{Gd1}^\# = 6.075$ Å (codurile de simetrie: ' : $-x + y$; $-x$; z . '' : y ; $-x + y$; $2 - z$. ''' : $-y$; $x - y$; z ; #: $x - y$; x ; $2 - z$).

Conectarea ionilor $4f$ conduce la formarea unui octaedru care se află inserat în interiorul unei structuri de tip octaedru formată prin unirea ionilor de Cu^{II} , astfel că structura obținută ar putea fi descrisă ca fiind un *cluster 3d-4f* cu motiv structural de tip “octaedru în octaedru” (**figura III.3a**).

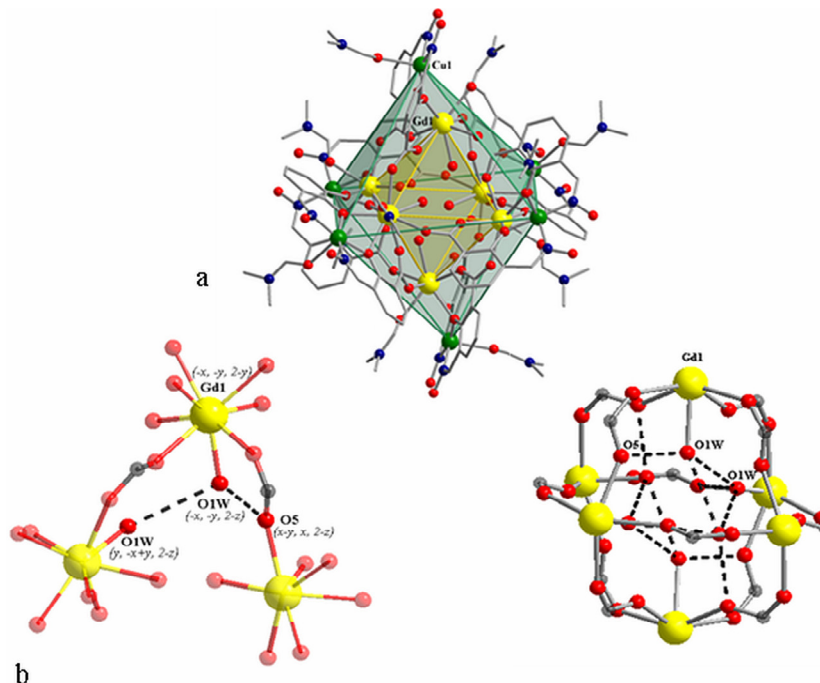
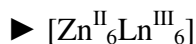


Figura III.3. Structura de tip ‘octaedru în octaedru’ și detaliu al sistemului de legături de hidrogen existent în structura complexului **1**.

În cadrul structurii de tip “octaedru în octaedru” a compusului dodecanuclear **1** ionii de gadolinium(III), aflați într-o înconjurare de antiprismă pătrată, conțin în sfera de coordinare câte o moleculă de apă. După cum se arată în **figura III.3b**, acest motiv structural, obținut prin unirea ionilor de același fel, pune în evidență formarea unor legături de hidrogen. Fiecare moleculă de apă generând două legături de hidrogen ($\text{O1W} - \text{O1W}''' = 2.975$ și $\text{O1W} - \text{O5}'' = 2.647$ Å, codurile de simetrie fiind: '' : y ; $-x + y$; $2 - z$).

''' : $-y$; $x-y$, z): una formată cu atomul de oxigen al moleculei de apă coordnată la un ion de Gd^{III} învecinat, iar cea de-a doua cu un atom de oxigen de tip carboxilat.



Scopul pentru care s-a recurs la sinteza de sisteme care să conțină ioni de Zn^{II} și ioni de Ln^{III} a fost acela de a determina contribuția magnetică a centrelor metalice $4f$. Ionul de zinc(II) este o specie diamagnetică, având o configurație electronică d^{10} care face imposibilă apariția unor tranziții d-d sau a transferului de sarcină dintre metal și ligand, astfel, sigura contribuție la apariția semnalului magnetic va fi cea a ionului de lantanid. Prezența ionilor de lantanid poate conduce și la apariția proprietăților de luminescență, coordinarea ionului de zinc(II) la ligandul organic având rol în producerea luminescenței prin efectul de antenă.

Complecșii dodecanucleari $3d-4f$ care conțin ioni de zinc(II) și de lantanid(III) au fost obținuți sub formă de monocristal, măsurătorile cristalografice au evidențiat existența unui *cluster* neutru dodecanuclear (**figura III.4**) care conține șase ioni de zinc și șase ioni de lantanid.

Compușii **10** și **11**, $[(HL)(L)(DMF)Zn^{II}Ln^{III}(DMF)(H_2O)]_6 \cdot 3DMF \cdot 4.2H_2O$, $Ln^{III} = Dy$ **10**, Sm **11**, sunt izostructurali cu cei care conțin ioni de cupru(II) și ioni de lantanid(III).

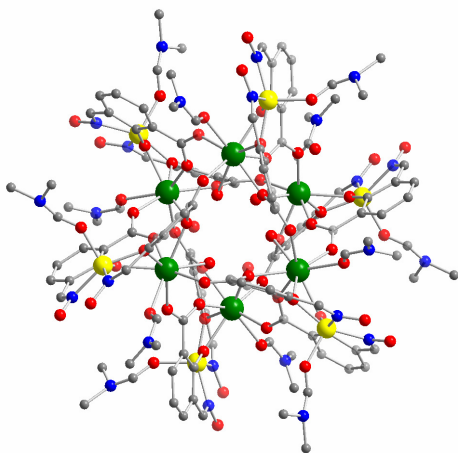


Figura III.4. Structura moleculară a compusului $(HL)(L)(DMF)Zn^{II}Dy^{III}(DMF)(H_2O)]_6 \cdot 3DMF \cdot 4.2H_2O$ **10**.

III.3. Proprietăți magnetice și magnetocalorice în *cluster*-ii $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$

III.3.1. Caracterizarea magnetică a complexului $[Cu^{II}_6Gd^{III}_6]$

Comportamentul magnetic al compusului **1** este pus în evidență în urma reprezentării grafice a produsului $\chi_M T$ în funcție de temperatură (**figura III.5**), χ_M fiind susceptibilitatea magnetică molară. La 300 K, produsul $\chi_M T$ are o valoare egală cu 49.5 $\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$ ușor mai ridicată decât valoarea calculată teoretic (49 $\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$), calculată pentru 12 purtători de spin, șase ioni de cupru(II) și șase ioni de gadoliniu(III) care nu interacționează magnetic. Sistemul **1** poate fi considerat ca fiind format din șase entități magnetice $[Cu^{II}Gd^{III}]$ independente, caracterizate de o stare fundamentală $S = 4$.

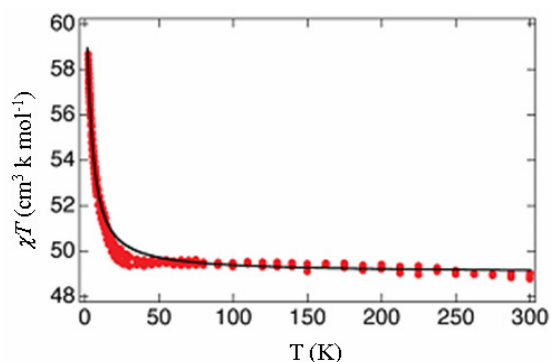


Figura III.5. Variația produsului $\chi_M T$ în funcție de temperatură pentru compusul **1** (●), linia continuă reprezintă fitarea datelor experimentale (-).

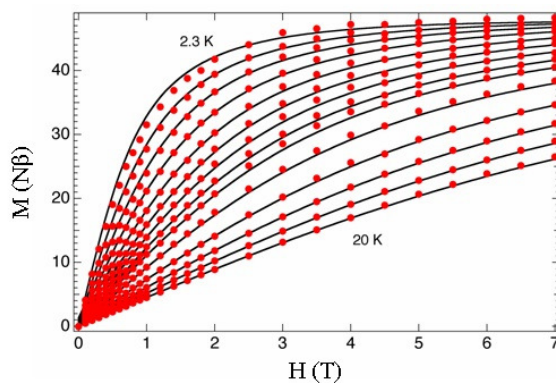


Figura III.6. Dependența magnetizării de câmpul magnetic aplicat în complexul **1** (●), linia continuă reprezentând funcția Brillouin construită pentru șase unități ($S = 4$) necuplate (-).

Interacția feromagnetică stabilită în interiorul celor șase fragmente heterobinucleare $[Cu^{II}Gd^{III}]$ este susținută și de variația magnetizării sistemului **1** în funcție de câmpul magnetic (**figura III.6**), în domeniul de câmp 0 – 7 T și la diferite temperaturi 20 – 2.3 K.

Cluster-ul dodecanuclear **1**, care conține ioni de cupru(II) și de gadoliniu(III) are toate

caracteristicile necesare unui compus care poate fi caracterizat din punctul de vedere al efectului magnetocaloric (**figura III.7**): caracterul izotrop al ionului de Gd^{III} , sarcina mare a *cluster*-ului dodecanuclear și valoarea mare a raportului masic metal/ligand.^[16]

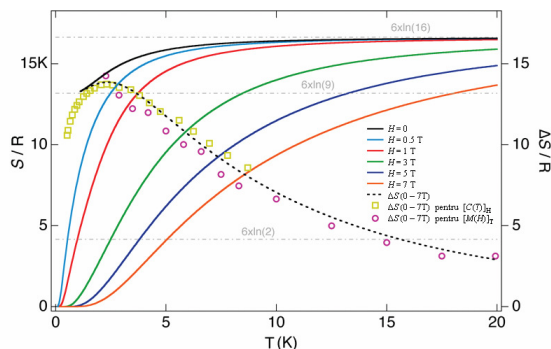


Figura III.7. Curba entropiei S/R versus T calculată pentru mai multe câmpuri magnetice, H , (linia continuă). Variația entropiei ΔS_m pentru $\Delta H = 0 - 7$ T; $\Delta S_m[0 - 7$ T] evaluată direct din căldura specifică și datele de magnetizare utilizând ecuațiile Maxwell (linia întreruptă).

Valoarea maximă a variație de entropie a fost evaluată la o temperatură de 2.3 K aceasta fiind $\Delta S_m(T) [0 - 7 \text{ T}] = 13.8R$, în unități molare sau, $\Delta S_m(T) [0 - 7 \text{ T}] = 23.5 \text{ JK}^{-1} \text{K}^{-1}$, în unități de masă.

III.3.2. Caracterizarea magnetică a complexului $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$

Complexul $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6] \cdot 10$ a fost caracterizat din punct de vedere magnetic în câmp magnetic continuu (DC) (**figura III.8**) și în câmp magnetic alternativ (AC), **figura III.9**.

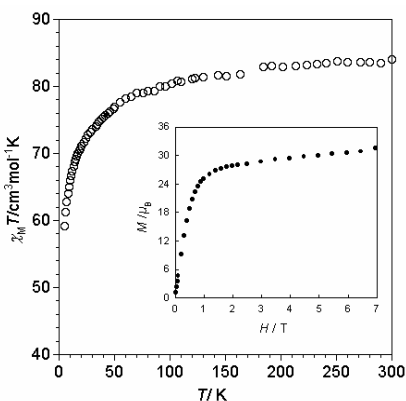


Figura III.8. Produsul $\chi_M T$ în funcție de temperatură pentru compusul **10** la aplicarea unui câmp magnetic în curent continuu (DC) de 5000 G ($300 \leq T \leq 30$ K) și, respectiv, de 250 G ($T < 30$ K). Graficul inserat prezintă comportamentul magnetizării în funcție de H la 2.0 K.

Măsurătorile magnetice în câmp magnetic alternativ (AC), la frecvențe cuprinse în domeniul 0 - 1000 Hz, au demonstrat existența unor semnale magnetice atât ale componentei reale a susceptibilității magnetice (χ_M') cât și ale componentei imaginare (χ_M''), **figura III.9**.

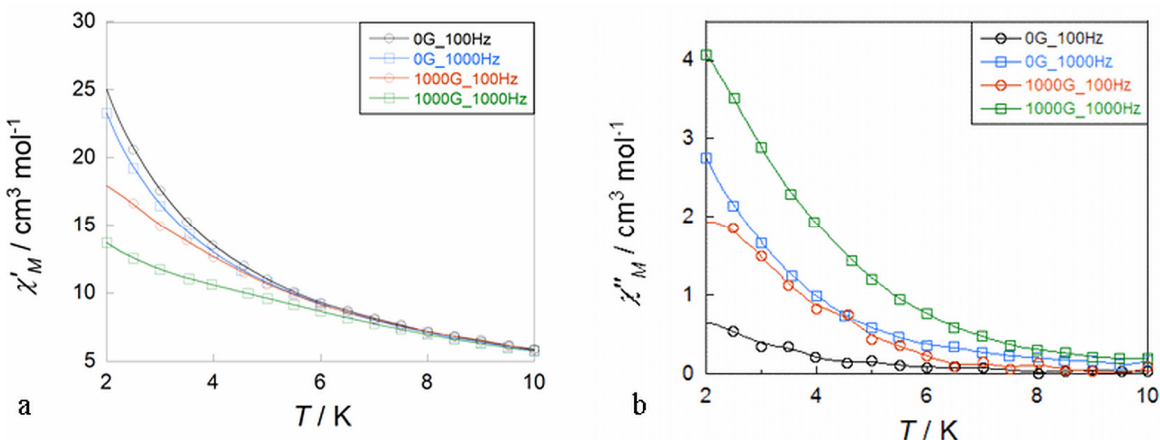


Figura III.9. Dependența χ_M' în AC în funcție de T (a) și a χ_M'' în AC în funcție de T (b) pentru compusul **10**.

Sistemul dodecanuclear $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$ **10** prezintă un comportament de *single ion magnet*, reprezentând de fapt o însumare a șase nanomagneți monomoleculari pe bază de disprosiu(III).

Capitolul IV. Sisteme moleculare heterododecanucleare 3d-4f cu comportament de *single molecule magnet*

În acest capitol, investigațiile și-au propus să dezvolte căi de sinteză care să conducă la obținerea de sisteme polimetalice 3d-4f discrete, cu nuclearități înalte.

Strategia propusă are la bază conectarea unor complecși cationici oligonucleari 3d-4f prin intermediul ligandului oxalat. Obținerea sistemelor heteropolimetalice 3d-4f cu punți oxalat nu a fost întotdeauna o sarcină facilă, deoarece prin reacția directă dintre ionii 3d, 4f și anionul oxalat se obțin polimeri amorfi. Tot ceea ce a fost publicat până-n prezent, sunt sisteme în care puntea oxalat apare din descompunerea lentă a unora dintre reactivi.^[10-13]

IV.1. Caracterizarea structurală a complexelor dodecanucleare $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$

Aplicând strategia propusă în scopul sintezei de complecși heteropolinucleari $3d-4f$ obținuți conectând prin intermediul unor punți oxalat entități heterodinucleare am obținut trei familii de complecși dodecanucleari de tip *cluster 3d-4f*.

Analiza cristalografică prin difracție de raze X pe monocristal în cazul celor trei familii de compuși, $[Cu^{II}_6Ln^{III}_6]$, $[Ni^{II}_6Ln^{III}_6]$, $[Zn^{II}_6Ln^{III}_6]$, confirmă prezența aceluiași model structural.

► $[Cu^{II}_6Ln^{III}_6]$

Măsurătorile cristalografice pe monocristal au evidențiat existența unui *cluster* dodecanuclear care conține șase ioni de cupru(II) și șase ioni de lantanid(III): $[\{ Cu^{II}(valpn)Ln^{III}(CH_3COO)_2 \}_6 (C_2O_4)_6] \cdot 3H_2O$, $Ln^{III} = Dy$ **12**, Tb **13**, **figura IV.1**.

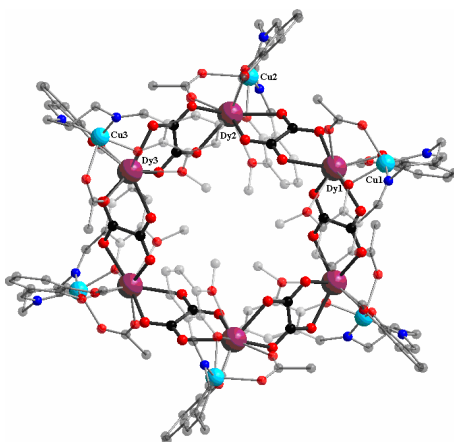


Figura IV.1. Structura moleculară a compusului $[Cu^{II}_6Dy^{III}_6]$ **12**.

În complecșii heterododecanucleari $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$, obținuți prin conectarea a șase unități binucleare $3d-4f$, se observă faptul că ionii de lantanid sunt despărțiți de anioni oxalat coordinați chelatic.

Unitatea asimetrică a sistemul heterododecanuclear de cupru(II) și disprosiu(III) este prezentată în **figura IV.2**. Anionii oxalat funcționează ca punte între doi ioni $4f$, modul de coordinare al grupării oxalat fiind bis(chelat $\mu_1-\eta^2$). Anionul acetat funcționează ca punte între ionii $3d$ și $4f$ conținuți în aceeași unitate heterodinucleară, modul de coordinare al grupării acetat fiind de tipul $\mu_2 \text{ syn} - \text{syn}$.

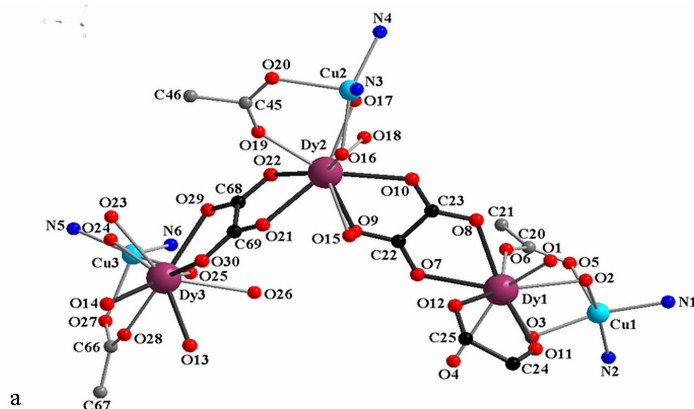


Figura IV.2. Unitatea asimetrică a sistemului dodecanuclear **12**.

Ionii de lantanid uniți prin punți oxalat sunt dispuși într-o conformație de tip scaun, dispunere asemănătoare cu cea a ciclohexanului (**figura IV.3**).

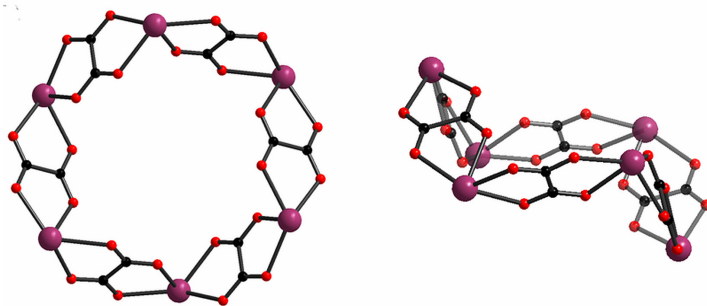


Figura IV.3. Conformația de tip scaun a compusului dodecanuclear **12**.



Celula elementară pentru compusul heterododecanuclear de Ni^{II} și de Dy^{III} , $[\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{HCOO})_{0.6}(\text{NO}_3)_{0.4}(\text{H}_2\text{O})_{0.33}(\text{EtOH})_{0.67}\}_6(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot x\text{Solv}$ **14**, **figura IV.4**, conține șase unități binucleare cu aceeași structură unite prin liganzi oxalat.

În structura cristalină a compusului dodecanuclear se poate observa faptul că unitățile heterobinucleare sunt unite prin intermediul anionilor oxalat în timp ce ionii diferiți ai unei unități heterodinucleare $[\text{M}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$ sunt despărțiți de punți formiat și, respectiv, azotat caracterizate de un factor de ocupare. Gradul de ocupare este determinat de dezordinea cristalografică existentă. Modul de coordonare al grupărilor azotat și formiat este unul de tip $\mu_2 \text{ syn} - \text{syn}$, iar al grupărilor oxalat este de tip bis(chelat $\mu_1 - \eta^2$).

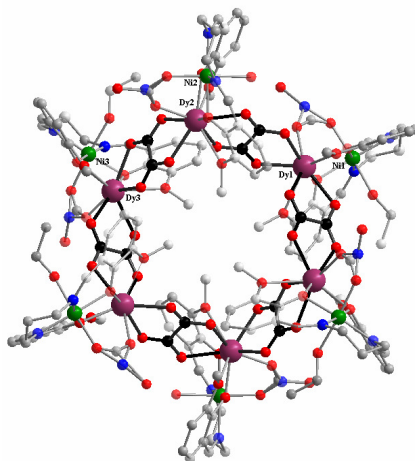


Figura IV.4. Structura moleculară a compusului $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$ **14**.

► $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6]$

Structura compușilor **15**, **16**, **17**, **18** și **19** conține ioni de zinc(II) și ioni de lantanid(III) fiind rezultatul conectării a șase unități heterobinucleare prin punți oxalat:

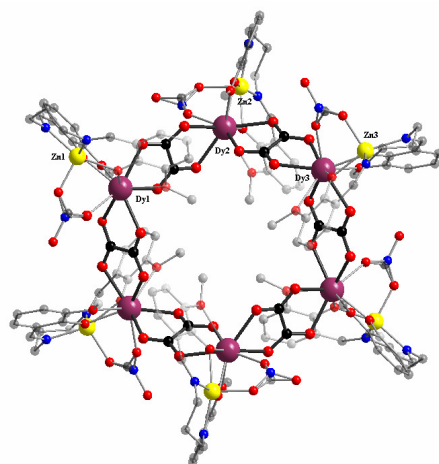
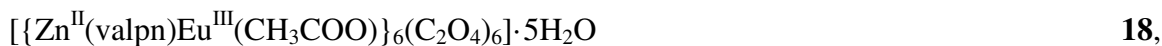
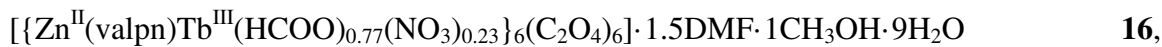
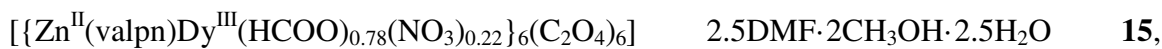


Figura IV.5. Structura sistemului $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$ **15**.

Compușii dodecanucleari $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6]$ sunt izostructurali, diferențele sunt reprezentate de puntea (anioni formiat și azotat în cazul complexelor **15** și **16**; anioni acetat în cazul sistemelor **17** – **19**) care unește centrele metalice 3d și, respectiv, 4f ale aceleiași unități heterodinucleare și de moleculele de solvent de cristalizare. Structura cristalină a complexului heterododecanuclear de Zn^{II} și de Dy^{III} , **15**, este prezentată în **figura IV.5**.

IV.2. Proprietățile magnetice și de fluorescență ale complexelor $[\text{M}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6]$

IV.2.1. Relaxarea lentă a magnetizării în sistemele dodecanucleare $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Tb}^{\text{III}}_6]$, $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$ și, respectiv, $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$

► $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Tb}^{\text{III}}_6]$

Măsurătorile susceptibilității magnetice au fost realizate în câmp magnetic continuu (măsurătoare DC) și în câmp magnetic alternativ (măsurătoare AC). Măsurătorile AC (**figura IV.6**) au fost înregistrate în intervalul de temperatură 2 - 6 K, aplicând un câmp magnetic de 1500 G și frecvențe cuprinse în domeniul 8000 – 100 Hz.

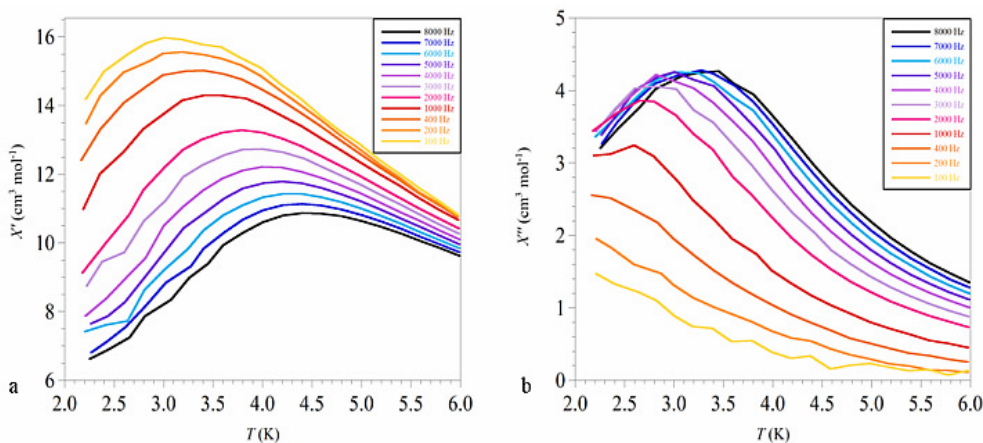


Figura IV.6. Curba χ'_M versus T (a) și, respectiv, χ''_M versus T , (b) pentru complexul $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Tb}^{\text{III}}_6]$.

Pentru completarea studiului magnetic, comportamentul dinamic al compusului este caracterizat utilizând legea Arrhenius valabilă pentru un proces de relaxare lentă a magnetizării care prezintă un singur timp de relaxare. În urma fitării liniare (**figura IV.7**) a datelor magnetice se obțin valorile barierei de potențial (12.12 cm^{-1}) și ale parametrului

preexponențial τ_0 ($5.91 \cdot 10^{-8}$ s).

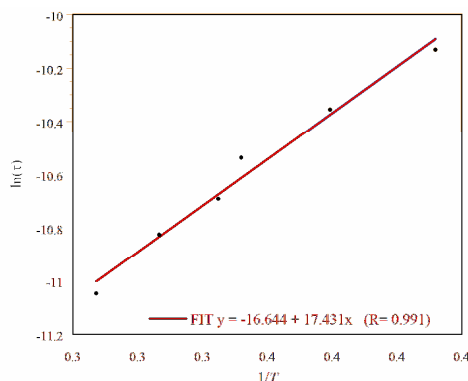


Figura IV.7. $\ln(\tau)$ în funcție de $1/T$ la 1500 G (linia continuă reprezintă fitarea liniară a datelor).

► $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$

Măsurătorile magnetice au fost realizate atât în câmp magnetic continuu (măsurătoare DC), cât și alternativ (măsurătoare AC). Susceptibilitatea magnetică în AC a fost înregistrată în domeniul de temperatură 2-7 K, la aplicarea unui câmp magnetic de 2500G și frecvențe din intervalul 10000 – 600 Hz.

Complexul de Ni^{II} și Dy^{III} prezintă semnal pentru ambele componente ale susceptibilității (χ'_M și χ''_M), **figura IV.8**, sugerând astfel prezența unui comportament de tip SMM.

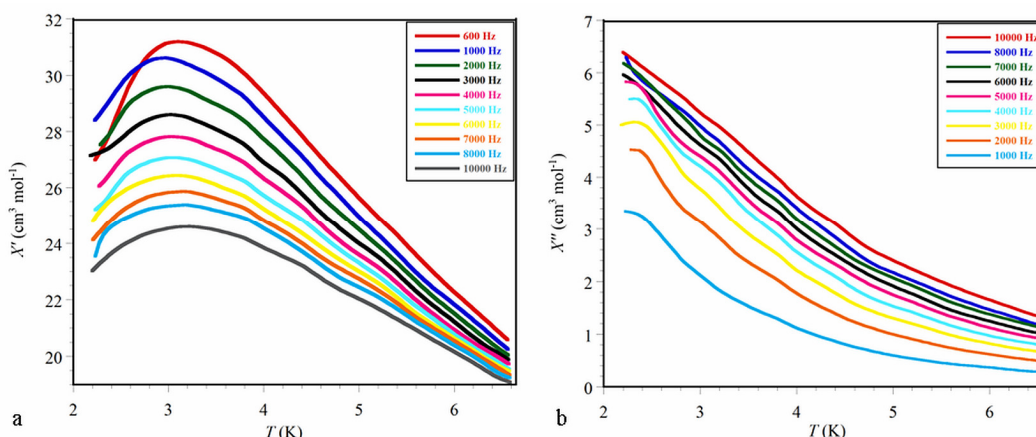


Figura IV.8. Curba χ'_M versus T (a) și, respectiv, χ''_M versus T (b) pentru *cluster*-ul $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$.

Din cauza faptului că maximum curbei χ''_M versus T este atins la temperaturi mai mici de 2 K, valoarea barierei de energie E_a și a factorului preexponențial a magnetizării, se determină utilizând metoda Bartolomé^[17] utilizată pentru caracterizarea procesului de relaxare magnetică de tip Debye. Astfel, reprezentând grafic $\ln(\chi''_M/\chi'_M)$ în funcție de

$1/T$ se obțin valorile: $+7.75 \text{ cm}^{-1}$, și, respectiv, τ_0 , $2.2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ (**figura IV.9**).

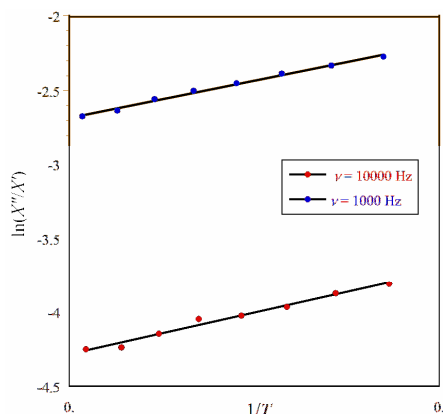
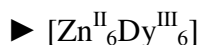


Figura IV.9. Variația $\ln(\chi''_M/\chi'_M)$ versus $1/T$ la un câmp magnetic DC aplicat de 100 G și la un câmp oscilant de 2500 G, la două frecvențe diferite (1000 și, respectiv, 10000 Hz).

Cluster-ul dodecanuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$ este un sistem format din șase unități de tip SMM, fiecare unitate heterobinucleară având comportament de magnet monomolecular.



Măsurătorile magnetice au fost realizate atât în DC și AC. Susceptibilitatea magnetică în AC a fost înregistrată în domeniul de temperatură 2 - 10 K, aplicând un câmp magnetic de 1000 G și frecvențe cuprinse în intervalul 1400 – 350 Hz. Sistemul dodecanuclear de Zn^{II} și Dy^{III} prezintă semnale pentru ambele componente ale susceptibilității (χ'_M și χ''_M), **figura IV.10**, sugerând un comportament de tip SIM.

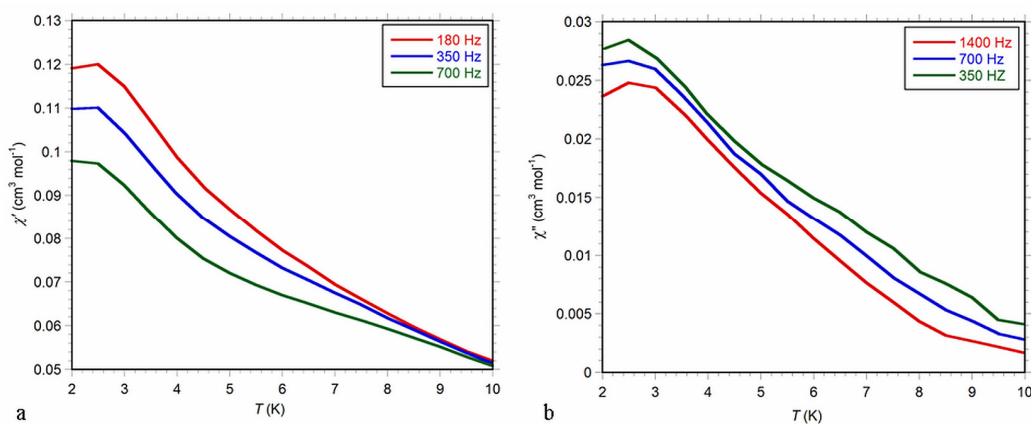


Figura IV.10. Curba χ'_M versus T (a) și, respectiv, χ''_M versus T (b) pentru *cluster*-ul $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$.

Fitarea datelor magnetice (**figura IV.11**) conduce la obținerea valorilor pentru bariera de energie E_a (2.09 cm^{-1}) și pentru factorul preexponențial τ_0 ($3.09 \cdot 10^{-3} \text{ s}$).

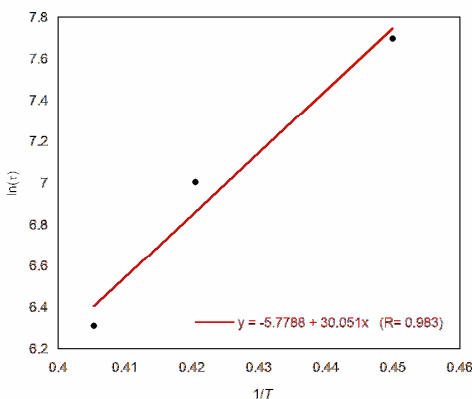


Figura IV.11. Variația $\ln(\tau)$ în funcție de $1/T$ la un câmp magnetic aplicat de 1000 G (linia continuă reprezintă fitarea liniară a datelor).

Cluster-ul dodecanuclear $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_6]$ este un sistem format din șase unități de tip SIM, fiecare ion de disprosiu(III) având comportament de magnet monomolecular.

IV.5.2. Proprietatea de luminescență în sistemele dodecanucleare $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6]$

Înregistrarea spectrelor de luminescență s-a realizat pentru sistemele heterododecanucleare $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6]$, $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}$ **16**, Sm **17** și Eu **18**. Emisia complexelor (**figura IV.12a**) $[\text{Zn}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6]$, $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}$ **16**, Sm **17** și Eu **18**, a fost observată utilizând pentru excitare o lampă UV standard ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$).

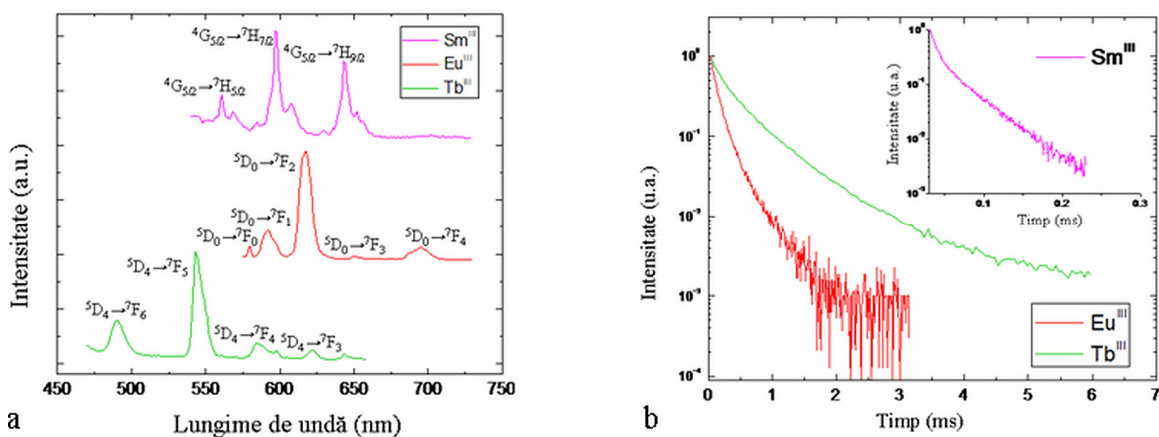


Figura IV.12. Spectrele de fotoluminescență ale compușilor **16**, **17** și **18** măsurate în stare solidă la temperatura camerei ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 597 \text{ nm}$ pentru Sm^{III} , 617 nm pentru Eu^{III} și 543 nm pentru Tb^{III}).

Fenomenul de emisie al celor trei sisteme dodecanucleare analizate este observat în domeniul vizibil: $\lambda_{em} = 597$ nm pentru complexul de Sm^{III} , 617 nm pentru analogul de Eu^{III} și 543 nm pentru complexul de Tb^{III} .

Timpii de viață (**figura IV.12b**) obținuți pentru fenomenul de luminescență în cazul compușilor **16**, **17** și, respectiv, **18** măsurați la 597, 617 și, respectiv, la 543 nm sunt: 330, 7 și, respectiv, 131 μs .

Capitolul V. Relaxarea lentă a magnetizării și efectul magnetocaloric în complecși heterotetranucleari 3d-4f

Utilizând aceeași metodă de sinteză descrisă în capitolul IV pentru obținerea sistemelor dodecanucleare $[M^{II}_6Ln^{III}_6]$ cu punți oxalat, s-a obținut o serie de trei compuși tetranucleari $[M^{II}_2Ln^{III}_2]$, $[M^{II} = Cu^{II}, Co^{II}]$.

Sinteza acestor compuși tetranucleari 3d-4f realizându-se având la dispoziție următoarele unități constitutive:

- ligand bicompartimental bază Schiff ($valpn^{2-}$ = obținut în reacția de condensare dintre *o*-vanilină și 1,3-diaminopropan) care să permită acomodarea ionilor metalici 3d și, respectiv, 4f.
- ioni metalici 3d și, respectiv, 4f.
- anioni oxalat, formiat și, respectiv, acetat care sunt obținuți în urma reacției de descompunere lentă a acidului ascorbic.

V.1. Caracterizarea structurală a sistemelor tetranucleare $[M^{II}_2Ln^{III}_2]$

Structura complecșilor sintetizați este formată din două unități tetranucleare diferite $[M^{II}_2Ln^{III}_2]$. Scheletul unității tetranucleare este construit conectând două entități heterodinucleare $[M^{II}Ln^{III}]$ prin intermediul unor punți oxalat. Sistemele complexe $[M^{II}_2Ln^{III}_2]$ care conțin ioni de cobalt(II) și diferite lantanide(III) prezintă un model structural similar complecșilor de cupru(II) și gadolinu(III).

► $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_2]$

Compusul tetranuclear *3d-4f*, $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_2]$ (**figura V.1**), a fost obținut sub formă de monocristal și caracterizat prin difracție de raze X.

Măsurătorile cristalografice au evidențiat formarea a două unități tetranucleare care conțin câte doi ioni de cupru(II) și doi ioni de lantanid(III).

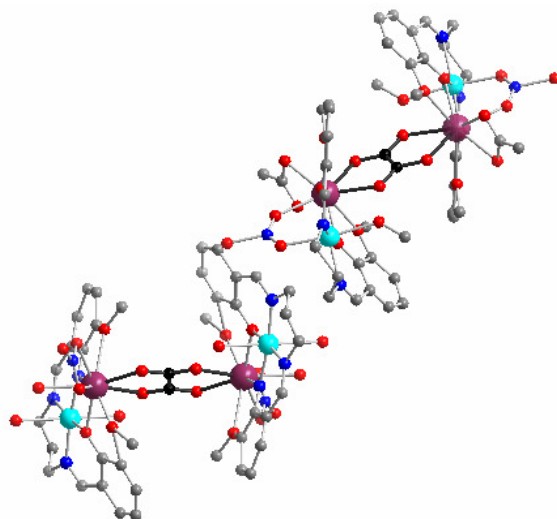


Figure V.1. Structura moleculară a compusului tetranuclear de cupru(II) și gadoliniu(III), **20**.

Sistemul complex heteronuclear de Cu^{II} și de Gd^{III} este alcătuit din două unități tetranucleare $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_2]$ diferite, fiind mai departe numite unitate tetranucleară 1 și, respectiv, 2 și caracterizate în mod individual. Diferența dintre cele două entități tetranucleare este determinată de atomii donori care asigură sfera de coordinare a ionului de cupru(II) și, respectiv, a celui de gadoliniu(III).

► $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2]$

Complecșii tetranucleari *3d-4f*, $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2]$, ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}, \text{Tb}$), au fost obținuți sub formă de monocristal prin difuzie lentă în tub și caracterizați structural prin difracție de raze X. Măsurătorile cristalografice au evidențiat formarea a două unități tetranucleare care conțin câte doi ioni de cobalt(II) și, respectiv, câte doi ioni de lantanid(III). Mai departe va fi caracterizată în detaliu combinația complexă $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_2]$ **21**, **figura V.2**. Sistemul heterotetranuclear $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Tb}^{\text{III}}_2]$ **22**, are model structural asemănător cu cel de Co^{II} și

Gd^{III}. Diferența dintre cele două sisteme este dată de doi dintre atomii componenți ai sferei de coordinare: două molecule de etanol, prezente în cazul [Co^{II}₂Gd^{III}₂], fiind înlocuite cu două grupări azotate în compusul [Co^{II}₂Tb^{III}₂].

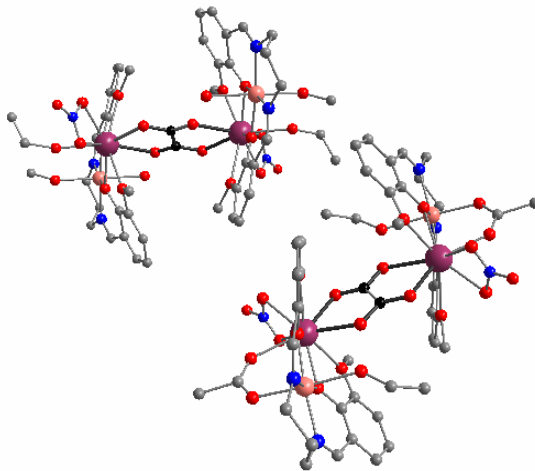


Figure V.2. Structura moleculară a compusului tetranuclear de cobalt(II) și gadoliniu(III).

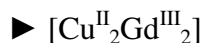
V.2. Proprietăți magnetice, [Co^{II}₂Tb^{III}₂], și magnetocalorice, [Cu^{II}₂Gd^{III}₂], în complecși tetranucleari

În acest capitol este prezentată și caracterizată o familie de complecși care conțin ioni de cobalt(II) și ioni de lantanid(III), comportamentul magnetic fiind studiat pentru [Co^{II}₂Tb^{III}₂] **22**.

Un alt sistem caracterizat este compusul de cupru(II) și gadoliniu(III) a cărui caracterizare magnetică a pus în evidență prezența unui comportament magnetocaloric. Centrele paramagnetice conținute în aceste sisteme heteropolinucleare sunt importante prin caracteristicile intrinsece pe care le posedă:

- ionul de cupru(II): specie paramagnetică (1 electron neîmperechiat), cu o configurație electronică d^9 și un spin egal cu 1/2.
- ionul de cobalt(II): specie paramagnetică (3 electroni neîmperechiați), cu o configurație electronică d^7 și un spin egal cu 1/2. Ionul paramagnetic de cobalt(II) prin prezența unei anizotropii magnetice mari rezultate din cuplajul spin-orbită semnificativ ocupă un loc important între speciile “generatoare” de magneți moleculari.

- ioni de lantanid(III): Tb^{III} și, respectiv, Gd^{III} sunt specii paramagnetice, cu o configurație electronică f^8 (termenul stării fundamentale este $^7\text{F}_6$) și, respectiv, f^7 (termenul stării fundamentale este $^8\text{S}_{7/2}$).



Au fost realizate și măsurătorile pentru determinarea efectului magnetocaloric în cazul complexului tetranuclear de cupru(II) și gadoliniu(III). În scopul evidențierii proprietăților de răcire ale sistemului tetranuclear a fost înregistrată curba căldurii specifice în funcție de temperatură, în domeniul 0.3 – 15 K.

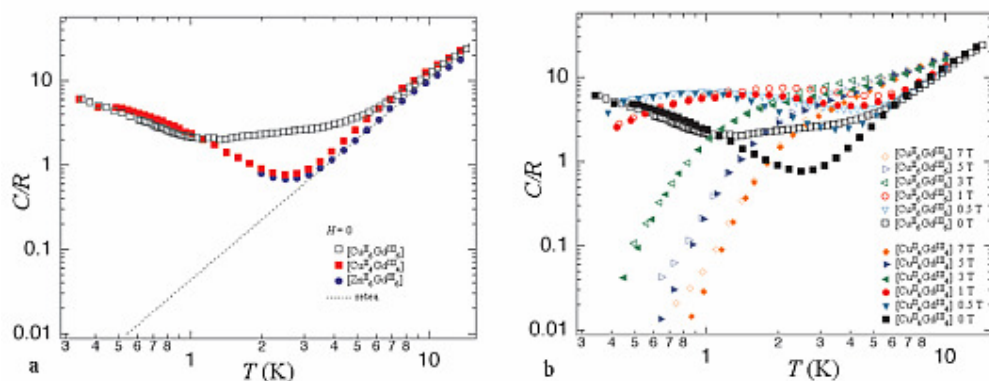
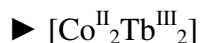


Figure V.3. Variația căldurii specifice în funcție de temperatură la câmp magnetic nul pentru cele trei sisteme care conțin ioni $3d$ și, respectiv, $4f$ (a). Căldura specifică versus temperatură la variația câmpului magnetic, de la 7 T la 0 T, pentru complexii **1** și, respectiv, **20** (b).

Comparând comportamentul magnetic al complexului $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_6]$ **1**, descris în capitoul III, cu cel al unor sisteme care conțin punți oxalat (complexul **20** și, respectiv, compusul dodecanuclear de Zn^{II} și Gd^{III}) se poate observa o asemănare mare a variației căldurii specifice, singura modificare fiind reprezentată de o scădere a valorii C/R în domeniu de temperatură 2-3 K. La valori mai mici de 2 K cele trei sisteme se comportă similar (**figura V.3a**). Reprezentarea grafică a căldurii specifice în funcție de temperatură, la diferite câmpuri magnetice (0, 0.5, 1, 3, 5 și 7 T), este o dovadă în plus a asemănării mari dintre comportamentul magnetic, în special, al sistemelor care conțin ioni de Cu^{II} și Gd^{III} (**figura V.3b**).

Valoarea obținută pentru variația de entropie pentru combinația complexă **20** utilizând aceeași formulă, $\Delta S_m = nR \ln(2S + 1)$, este foarte apropiată ($23.0 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) de aceea a

complexului **1**, $23.5 \text{ J K}^{-1} \text{ K}^{-1}$.



Măsurătorile susceptibilității magnetice au fost realizate în câmp magnetic continuu (măsurătoare DC) și alternativ (măsurătoare AC). Măsurătorile AC în prezența unui câmp magnetic aplicat se realizează în scopul suprimării efectului de tunelare. Determinarea susceptibilității magnetice în curent alternativ a fost realizată în domeniul de temperatură 2 - 12 K, aplicând un câmp magnetic de 1000 G și frecvențe cuprinse în intervalul 10000 – 2000 Hz.

Complexul de Co^{II} și Tb^{III} prezintă semnal atât pentru componenta disipativă a susceptibilității, χ''_M , cât și pentru componenta absorbtivă, χ'''_M (**figura V.4**), sugerând prezența unui comportament de tip SMM.

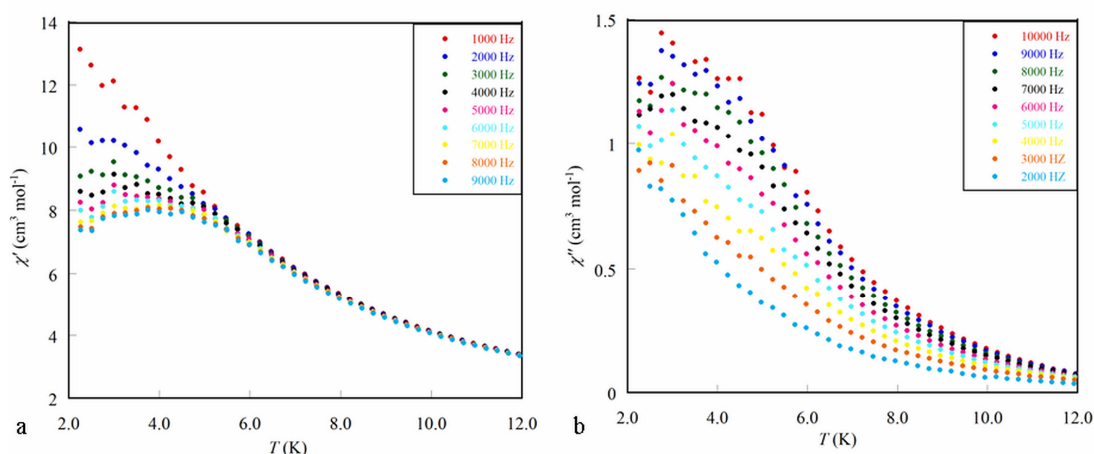


Figure V.4. Curba χ'_M versus T (a) și, respectiv, χ''_M versus T (b) a complexului **22**.

Aplicând metoda Bartolomé și reprezentând grafic $\ln(\chi''_M / \chi'_M)$ în funcție de $1/T$ la două frecvențe (**figura V.5**) se determină o valoare aproximativă a barierei de energie (9.21 cm^{-1}) și a parametrului preexponențial al magnetizării ($9.2(2) \cdot 10^{-7} \text{ s}$). Valorile prezentate sunt rezultatul unei fitări liniare.

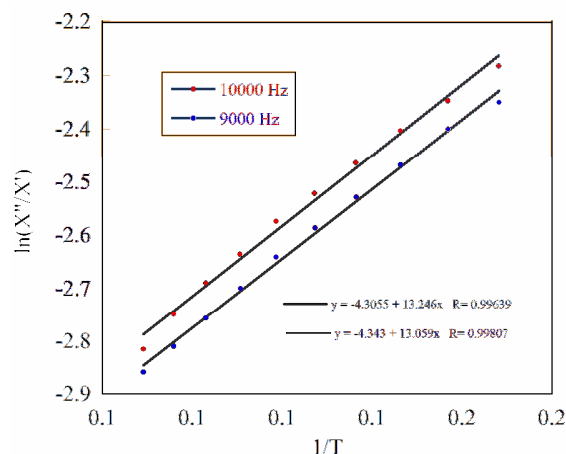


Figure V.5. Logaritmul natural al χ''/χ' versus $1/T$ la aplicarea unui câmp magnetic DC de 2500 G și un câmp magnetic oscilant de 1000 G, utilizând două frecvențe diferite.

Capitolul VI. Diverse sisteme homopolinucleare $3d-3d$ și $3d-3d'$

Capitolul VI descrie din punct de vedere structural și spectroscopic sisteme complexe polinucleare $3d-3d$ și $3d-3d'$ construite pe baza a trei liganzi diferiți (H_3L-H_2L - oxima acidului 3-formilsalicilic, (*S,R*)- H_2valbn - baza Schiff a *o*-vanilinei, $H_3felden$ – baza Schiff a 2,4,6-treiformilfluoroglucinol) și a ionilor tranziționali de cupru(II), de mangan(II) și, respectiv, de mangan(III).

I. Cazul ligandului compartimental supramolecular (H_3L-H_2L): obținut în urma reacției de condensare dintre acidul 3-formilsalicilic și hidroxilamina.^[14]

Strategia de sinteză a avut la bază obținerea unor unități heteropolinucleare $3d-3d'$ care să conțină ioni de Cu^{II} și Mn^{II} similare sistemelor complexe dodecanucleare $3d-4f$ prezentate în capitolul III. Reacția de complexare a ligandului organic (deprotonat în prealabil cu o bază tare) cu o sare de cupru(II) și, respectiv, una de mangan(II) a condus la obținerea de structuri bidimensionale prin conectarea unor entități homobinucleare de Cu^{II} prin intermediul ionilor de Mn^{II} hexacoordinați.

II. Ligandul $H_3felden$ este unul de tip bază Schiff, entitate rezultată în urma reacției de condensare dintre 2,4,6-treiformilfluoroglucinol și 2,2-dimetiletildiamina.^[15-18]

Ceea ce ne-am propus constă în obținerea unor sisteme de tip *Metal Organic*

Framework (MOF) pornind de la același ligand, H₃felden. Obiectivul principal a fost de a sintetiza rațional rețele cu model structural de tip “fagure de albine” a căror porozitate să fie variată prin utilizarea de *spacer*-i diferiți.

III. Ligandul compartimental de blocare (*S,R*) – H₂valbn este rezultatul reacției de condensare dintre *o*-vanilină și enantiomerii (*S*) și, respectiv, (*R*) ai 1,1-binaftil-2,2-diamina.^[19-21] Scopul utilizării liganzilor chirali (*S,R*) – H₂valbn alături de ioni de mangan(III) a fost de a sintetiza complecși chirali 3d care să permită studiul influenței chiralității asupra comportamentului magnetic.

Bibliografie selectivă

- [1] (a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; (b) J.J. Girerd, M. Verdaguer, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **2000**, 24, 77; (c) H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704-2710.
- [2] (a) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145-147; (b) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1760-1763; (c) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis, A. Vindigni, *Chem. Euro. J.* **2002**, 8, 286-292.
- [3] (a) H.H. Ricker, *Magnetism of the Greek era*, 2011; (b) H.H. Ricker, *Magnetism during the eighteenth century*, 2011; (c) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145; (d) S.M.J. Aubin, N.R. Dilley, M.W. Wemple, M.B. Maple, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 839.
- [4] (a) H.H. Ricker, *Magnetism during the nineteenth century*, 2011; (b) S.M.J. Aubin, N.R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M.W. Wemple, L.-C. Brunel, M.B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4991; (c) M. Verdaguer, A. Bleuzen, R. Lescouezec, V. Marvaud, C. Train, *Actualité Chimique* **2005**, 44-52, 291-292 (d) M. Ito, A. Ooba, T. Komine, R. Sugita, J. *Magn. Magn. Mater.* **2013**, 340, 61-64.
- [5] (a) B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc.* **1952**, A 214, 451-465; (b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993; (c) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006; (d) P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 2; (e) F. Palacio, E. Ressouche, J. Schweizer, *Introduction to physical Techniques in Molecular Magnetism: Magnetic phenomena in molecular magnetism*; Zaragosa, Spain, 1999.
- [6] (a) M.-J. Martínez-Pérez, O. Montero, M. Evangelisti, F. Luis, J. Sesé, S. Cardona-Serra, E. Coronado, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 4301-4305; (b) G. Karotsis, M. Evangelisti, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9928 -9931; (c) H. Kim, Y.

- Chae, D.H. Lee, M. Kim, J. Huh, Y. Kim, H. Kim, H.J. Kim, S.O. Kim, H. Baik, K. Choi, J.S. Kim, G.-R. Yi, K. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5712–5716.
- [7] (a) S. Nayak, M. Evangelisti, A.K. Powell, J. Redijk, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12865; (b) R.Z. Levitin, V.V. Snegirev, A.V. Copylov, A.S. Lagutin, A. Gerber, *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *170*, 223–227; (c) T. Hashimoto, T. Numasawa, M. Shino, T. Okada, *Cryogenics* **1981**, *21*, 647; (d) R. Shaw, R.H. Laye, L.F. Jones, D.M. Low, C. Talbot-Eeckelaers, Q. Wei, C.J. Milios, S. Teat, M. Helliwell, J. Raftery, M. Evangelisti, M. Affronte, D. Collison, E.K. Brechin, E.J.L. McInnes, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 12; (e) H. Oesterreicher, F.T. Parker, *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 4334; (f) M.D. Kuzmin, A.M. Tishin, *Cryogenics* **1992**, *32*, 545.
- [8] (a) H. Szymczak, R. Szymczak, *Materials Science* **2008**, *26*, 4; (b) K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 387; (c) V.I. Zverev, A.M. Tishin, M.D. Kuz'min, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 043907; (d) E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* **1881**, *13*, 141.
- [9] N. Matsumoto, M. Sakamoto, H. Tamaki, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.* **1989**, 853.
- [10] (a) R. Gheorghe, P. Cucos, M. Andruh, J.-P. Costes, B. Donnadieu, S. Shova, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 187–203; (b) R. Gheorghe, M. Andruh, J.-P. Costes, B. Donnadieu, M. Schmidtman, A. Müller, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 4044–4050.
- [11] (a) A. Wambuimunyaka, E. Edwardmakule, I. Oey, A. Van Loey, A. Hendrickx, *Journal of Food Science* **2010**, *75*, 4; (b) M.A.M. Abu Youssef, F.A. Mautner, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2895–2900, (c) P. Orioli, B. Bruni, M. Di Vaira, L. Messori, F. Piccioli, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 17.
- [12] (a) T. Fossati, N. Solinas, D. Porro, P. Branduardi, *Metabolic Engineering* **2011**, *13*, 177–185; (b) L.N. Vhangani, J. Van Wyk, *Food Chemistry* **2013**, *137*, 92–98; (c) B. Pecherer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3827–3830;
- [13] (a) W. Lertittikul, S. Benjakul, M. Tanaka, *Food Chemistry* **2007**, *100*, 669–677; (b) F.-L. Gu, J.M. Kim, S. Abbas, X.-M. Zhang, S.-Q. Xia, Z.-X. Chen, *Food Chemistry* **2010**, *120*, 505–511; (c) D.B. Shin, M.S. Feather, *J. Carbohydr. Chem.* **1990**, *9*, 461–469; (d) I. Nemet, V.M. Monnier, *J. Biol. Chem.* **2011**, *286*, 37128–37136; (e) M. Smuda, M.A. Glomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1–6; (f) C. Ünarelöğlu, B. Zumreoğlu-Karan, Y. Zencir, T. Hökelek, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2155–2161.
- [14] K. Ikeda, M. Ohba, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3119–3124.
- [15] J.H. Chong, M. Sauer, B. O. Patrick, M.J. MacLachlan, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3823–3826.
- [16] (a) T. Glaser, M. Heidemaier, R. Fröhlich, S. Grimme, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5192; (b) T. Glaser, M. Heidemaier, R. Fröhlich, P. Hildebrandt, E. Bothe, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5467; (c) T. Glaser, M. Heidemeier, E. Krickemeyer, H. Bogge, A. Stammer, R. Fröhlich, E. Bill, J. Schnack, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 607; (d) T. Glaser, M. Gerenkamp, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2002**, *20*, 114; (e) T. Glaser, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 116; (f) S. Walleck, H. Theil, M. Heidemeier, G. Heinze-Brückner, A. Stammer, H. Bögge, T. Glaser, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 4287; (g) B. Feldscher, A. Stammer, H. Bögge, T. Glaser, *Polyhedron* **2011**, *30*, 3038.
- [17] (a) T. Glaser, M. Heidemeier, T. Lügger, *Dalton Trans.* **2003**, 2381; (b) T. Glaser, M. Heidemeier, H. Theil, A. Stammer, H. Bögge, J. Schnack, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 192; (c) B. Feldscher, A. Stammer, H. Bogge, T. Glaser, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11675; (c) T. Glaser, M. Heidemeier, T. Weyhermuller, R.-D. Hoffmann, H. Rupp, P. Muller,

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6033; (d) T. Glaser, M. Heidemeier, J.B.H. Strautmann, H. Bögge, A. Stammler, E. Krickemeyer, R. Huenerbein, S. Grimme, E. Bothe, E. Bill, *Chem.–Eur. J.* **2007**, *13*, 9191; (e) Richthofen, A. Stammler, H. Bögge, M.W. DeGroot, J.R. Long, T. Glaser, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10165.
- [18] A.E. Ion, S. Nica, A.M. Madalan, F. Lloret, M. Julve, M. Andruh, *Cryst Eng Comm* **2013**, *15*, 294–301
- [19] (a) Y. Wang, T.P.D.Stack, *J. Am. Soc.* **1996**, *118*, 13097; (b) J.M. Becker, J. Barker, G.J. Clarkson, R. van Gorkum, G.K. Johal, R.I. Walton, P. Scott, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2309–2326; (c) C.-W. Ho, W.-C. Cheng, M.-C. Cheng, M. Peng, K.-F. Cheng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 405–414; (d) K. Bernardo, S. Leppard, A. Robert, G. Commenges, F. Dahan, B. Meunier, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 387–396.
- [20] (a) W.-Y. Bi, X.-Q. Lü, W.-L. Chai, J.-R. Song, W.-Y. Wongb, W.-K. Wong, R.A. Jones, *J. of Mol. Struct.* **2008**, *891*, 450–455; (b) N. Hoshino, T. Shiga, M. Nihei, H. Oshio, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1754–1757; (c) C.-M. Che, H.-L. Kwong, W.-C. Chu, K.-F. Cheng, W.-S. Lee, H.-S. Yu, C.-T. Yeung, K.-K. Cheung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1456–1463.
- [21] (a) M.P. Doyle, M.N. Protopopova, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7919; (b) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553; (c) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.Engl.* **1986**, *25*, 1005; (d) H. Fritschi, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541; (e) D. Muller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232; (f) D.A. Evans, K.A. Woerpel, M.M. Hinman, M. . Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726; (g) R.E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005; (h) T.G. Gant, M.C. Noe, E.J. Corey, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8745; (i) Y. Uozumi, H. Kyota, E. Kishi, K. Kitayama, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry* **1996**, *7*, 1603; (j) S.G. Kim, C.W. Cho, K.H. Ahn, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1023.

Lista lucrărilor publicate și comunicate

Publicații științifice

1. *Dodecanuclear [Cu^{II}₆Gd^{III}₆] Nanoclusters as Magnetic Refrigerants*,
Alina S. Dinca, Alberto Ghirri, Augustin M. Madalan, Marco Affronte, Marius Andruh, *Inorganic Chemistry*, **2012**, *51*(7), 3935–3937.
2. *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new [Zn^{II}₆Dy^{III}₆] dodecanuclear motif*
Alina S. Dinca, Julia Vallejo, Sergiu Shova, Francesc Lloret, Miguel Julve, Marius Andruh, *Polyhedron*, **2013**, *in press*.

Comunicări științifice

1. *Complecși oligonucleari utilizați drept tectoni în ingineria cristalină*
Alina-Simona Dincă, Marius Andruh
“Sesiunea de Comunicări Științifice” Facultatea de Chimie, București, România /
13 mai 2012 / prezentare.
2. *Dodecanuclear $[Cu^{II}_6Gd^{III}_6]$ Nanoclusters as Magnetic Refrigerants*
Alina-Simona Dincă, Alberto Ghirri, Augustin M. Madalan, Marco Affronte, Marius Andruh
“New Trends in Materials Science” Workshop, ID: POSDRU/89/1.5/S/58852, Academia Română, București, România / poster.
3. *Dodecanuclear $[Cu^{II}_6Ln^{III}_6]$ nanoclusters ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho$). A new magnetic refrigerant*
Alina-Simona Dincă, Alberto Ghirri, Augustin M. Madalan, Marco Affronte, Francesc Lloret, Miguel Julve, Marius Andruh,
“The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)” Valencia, Spania,
09-13 septembrie 2012 / poster.
4. *A simple synthetic route towards oxalato-bridged dodecanuclear 3d-4f clusters gathering six single ion magnets or six single molecule magnets*
Alina-Simona Dinca, Julia Vallejo, Sergiu Shova, Catalin Maxim, Francesc Lloret, Miguel Julve, Marius Andruh
“XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry”, Smolenice, Slovacia,
02-07 iunie 2013 / poster.

Doctorand:

Alina-Simona Dincă

Coordonator:

Acad. Marius Andruh