

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

**FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

**TEZĂ DE DOCTORAT
REZUMAT**

COMBINAȚII COMPLEXE HETEROTRISPIN

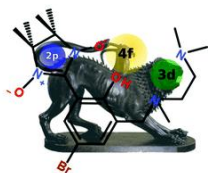
Doctorand:

Andrei-Alunel Pătrașcu

Conducător doctorat:

Acad. Marius Andruh

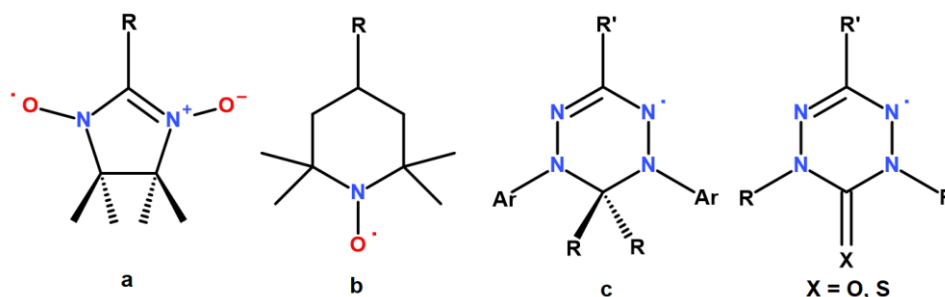
2025



Teza de doctorat intitulată „Combinatii Complexe Heterotrispin“ înglobează studii din cadrul domeniilor de cercetare ale chimiei organice, chimiei coordinative, ingineriei cristaline și magnetismului molecular. Subiectul principal al acesteia este reprezentat de sinteza și caracterizarea liganzilor de tip bază Mannich, a radicalilor stabili nitronil nitroxid și a compușilor de coordinare cu trei purtători de spin diferiți. Pe lângă complexii heterotrispin, teza include și compuși heterobispin.

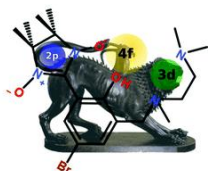
Lucrarea de doctorat cuprinde șase capitole, dintre care două de literatură și patru de contribuții originale. În cadrul tezei sunt prezentați 57 de compuși, dintre care 5 combinații complexe heterobinucleare $3d-4f$, 2 complexi $2p-3d$ și 6 complexi $2p-4f$, 25 combinații complexe heterotrispin $2p-3d-4f$, respectiv 19 compuși heterotrimetalici $3d-4f-5d$.

1. În primul capitol de literatură, „Introducere în chimia radicalilor stabili“, sunt descriși radicalii organici liberi împreună cu o scurtă clasificare a acestora. Radicalii organici stabili sunt de interes în rândul chimiștilor datorită prezenței electronilor neîmperecheați. Moleculele purtătoare de grupări radicalice, care prezintă și atomi donori, oxigen sau azot, sunt utilizați în chimia coordinativă în reacții cu ioni metalici paramagnetici în vederea obținerii de combinații complexe cu proprietăți magnetice interesante. Din punct de vedere structural și al modurilor de coordinare posibile, radicalii stabili de interes în domeniile menționate mai sus sunt nitroxid, verdazil și nitronil nitroxid (Schema 1).



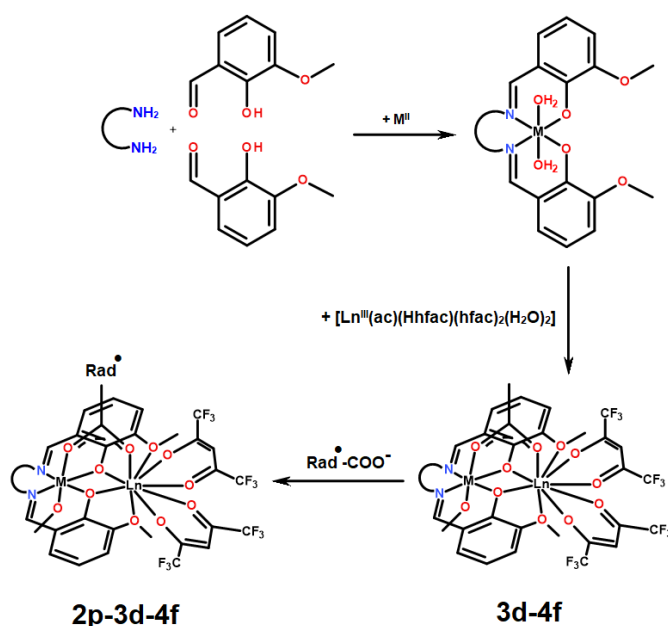
Schema 1. Structurile radicalilor nitronil nitroxid (a), TEMPO (b) și verdazil (c).

2. În cadrul celui de-al doilea capitol de literatură, „Combinatii complexe heterotrispin $2p-3d-4f$ derivate de la radicali organici“, sunt ilustrați radicalii organici stabili (TEMPO, verdazil, TCNQ^{•-}, respectiv nitronil nitroxid), care au contribuit semnificativ la dezvoltarea magnetismului molecular al combinațiilor complexe heterotrispin $2p-3d-4f$. Liganzii paramagnetici sunt importanți datorită versatilității lor pentru a forma specii complexe cu



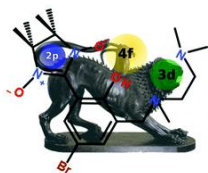
diferiți ioni metalici. Temperaturile de ordine magnetică pentru magneții pur organici sunt scăzute. Prin urmare, combinarea acestora cu ioni metalici ($3d$, $4d$ și $4f$), în vederea îmbunătățirii performanțelor magnetice, este cea mai utilizată strategie. Dezavantajul acesteia îl reprezintă, însă, necesitatea unui control precis al sintezelor pentru a asigura cuplajele magnetice dorite și pentru a înțelege pe deplin interacțiunile magnetice dintre purtătorii de spin. Aceștia pot fi decorați cu diverse grupări coordinante, structurile lor permițându-le să aibă moduri de coordonare diferite, ceea ce le face utile pentru crearea combinațiilor complexe cu topologii, nuclearități și dimensionalități diferite. Acest capitol de literatură descrie compuși discreți, polimerii de coordonare monodimensionali, precum și bidimensionali formați de radicalii organici stabili împreună cu doi ioni metalici diferiți.

3. Capitolul III, „Precursori pentru obținerea de sisteme $2p-3d-4f$ ”, contribuții originale, prezintă: i) dezvoltarea unei strategii de sinteză a polimerilor de coordonare heterometalici $3d-4f$ folosind abordarea *node-and-spacer*, ii) sinteza a doi compuși $2p-3d-4f$ utilizând un precursor heterobimetalic conținând o grupare acetato care poate fi substituită cu ușurință (Schema 2).



Schema 2. Schema reacției de obținere a derivaților $2p-3d-4f$ utilizând combinații complexe $3d-4f$ și radicali anionici.

Înlocuirea ligandului acetato cu alți liganzi anionici care conțin o grupare carboxilat (anionul izonicotinat, respectiv anionul radicalului 4-carboxi-TEMPO) constituie o metodă de



sinteză promițătoare pentru noi sisteme moleculare magnetice. Capacitatea ligandul acetato de a fi înlocuit cu ușurință și de a forma structuri extinse a fost demonstrată prin utilizarea acidului izonicotinic ca *spacer*. Au fost obținuți patru noi polimeri de coordinare monodimensionali ($^1\infty[\text{Co}(\text{valpn})\text{Gd}(\text{hfac})_2(\text{IN})]$ **1**, $^1\infty[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Gd}(\text{hfac})_2(\text{IN})]$ **2**, $^1\infty[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Dy}(\text{hfac})_2(\text{IN})]$ **3** și $^1\infty[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Pr}(\text{hfac})_2(\text{IN})]$ **4**), respectiv un compus oligonuclear, $[\text{Zn}(\text{valpn})\text{Eu}(\text{hfac})_2(\text{IN})]$ **5**.

Sinteza compușilor de tip $[\text{M}(\text{valpn})\text{Ln}(\text{hfac})_2(\text{IN})]$ a fost realizată prin formarea ligandului de tip bază Schiff în prima etapă, urmată apoi de complexarea ionilor metalici $3d$ și $4f$, și, finalizată prin adăugarea acidului izonicotinic deprotonat cu trietilamină. În cazul ionului de Co^{II} procedura a fost optimizată prin lipsa deprotonării ligandului bază Schiff, prevenind astfel oxidarea la Co^{III} în condițiile bazice.

Compușii izostructurali de Ni^{II} (**2**, **3** și **4**) prezintă similarități structurale compusului de Co^{II} **1**. Diferențele majore constau în orientarea axelor nodurilor dinucleare, care influențează topologia rezultată, și anume: compusul **1** prezintă o structură de lanț liniar și, în cazul compușilor **2** - **4** structură în zigzag (Figura 1). Nodurile dinucleare $3d-4f$ sunt interconectate prin *spaceri* anionici izonicotinato. Fiecare *spacer* de acest tip realizează punți *syn-syn* prin intermediul grupării carboxilato, care leagă ionii metalici din aceeași unitate dinucleară; în plus, atomul de azot piridinic coordonează la ionul de cobalt/nichel din cadrul unei unități dinucleare adiacente, formându-se astfel polimerul de coordinare.

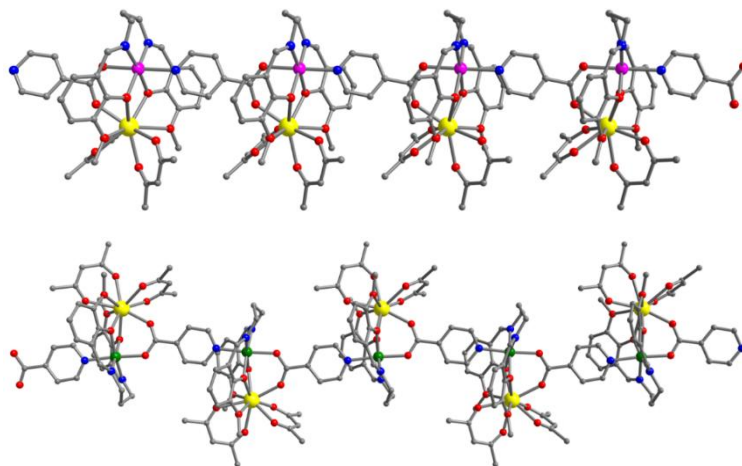
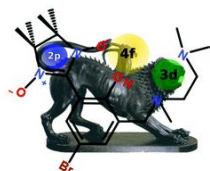


Figura 1. Structurile lanțurilor **1** (sus), respectiv **2-4** (jos).

Măsurătorile susceptibilității magnetice AC ale compusului **3** indică o slabă dependență de frecvență a susceptibilității AC la temperaturi joase sub câmp aplicat de 1 kOe, ceea ce corespunde relaxării lente a magnetizării, caracteristică pentru un SMM (Figura 2). În cazul compușilor **1** și **2** nu au fost evidențiate dependențe de frecvență la temperaturi joase, nici în



absența câmpului magnetic extern, nici sub aplicarea unui câmp magnetic extern de 1 kOe. Compusul **3** ca un lanț în care nodurile binucleare au proprietate de SMM.

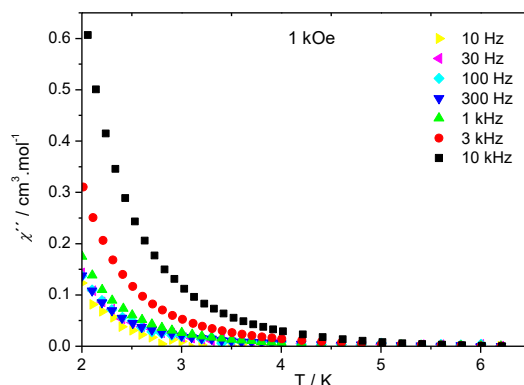


Figura 2. Dependența de temperatură a componentei susceptibilității magnetice AC *out-of-phase* χ'' pentru compusul **3** la $H_{\text{extern}} = 1$ kOe, la diferite frecvențe ale câmpului magnetic.

Structura complexului $[\text{Zn}(\text{valpn})\text{Eu}(\text{hfac})_2(\text{IN})]$ **5** constă în două unități diferite în unitatea asimetrică, care diferă între ele prin natura *spacer*-ului, stabilizate prin cocrystalizare și având formula moleculară $[\text{Zn}(\text{valpn})\text{Eu}(\text{hfac})_2(\text{IN})][\text{Zn}(\text{valpn})\text{Eu}(\text{hfac})_2(\text{ac})]$. Prima unitate prezintă anionul izonicotinato ca punte între cei doi ioni metalici, iar a doua unitate prezintă anionul acetato în punte.

Au fost obținuți doi noi compuși heterotriscin: $[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Pr}(\text{hfac})_2(4\text{-carboxi-TEMPO})]$ **6** și $[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Gd}(\text{hfac})_2(4\text{-carboxi-TEMPO})]$ **7**, în care ionii de Ni^{II} și Gd^{III} sunt conectați prin puntea carboxilato a radicalului 4-carboxi-TEMPO și prin punți fenoxido (Figura 3). Distanțele dintre radicalul organic și cei doi ioni metalici este relativ mare ($\text{Ni1} - \text{N3} = 7,144(8)$ respectiv $\text{Gd1} - \text{N3} = 6,959(8)$ Å), ceea ce indică o izolare din punct de vedere magnetic a electronului 2p față de cei doi ioni metalici paramagnetici.

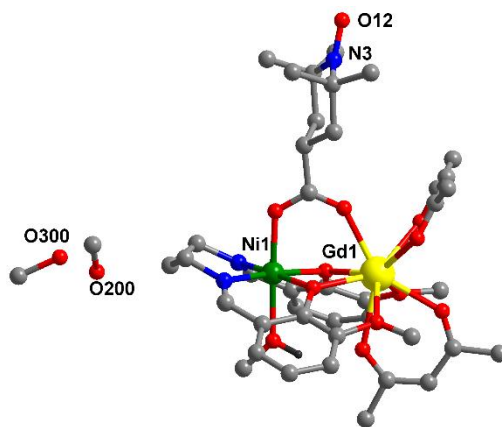
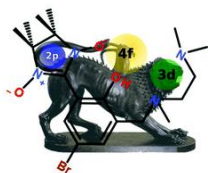
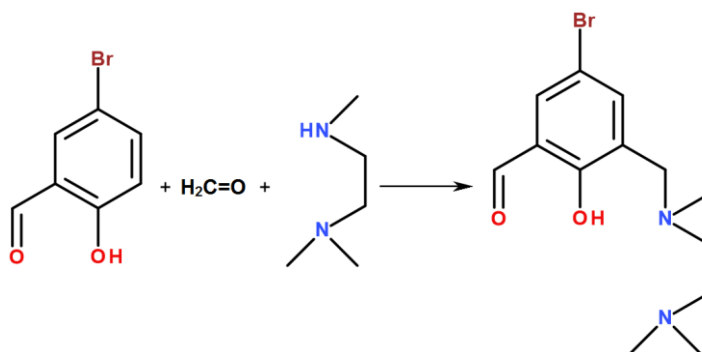


Figura 3. Reprezentarea structurală a compusului $[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Gd}(\text{hfac})_2(4\text{-carboxi-TEMPO})]$ **7**.

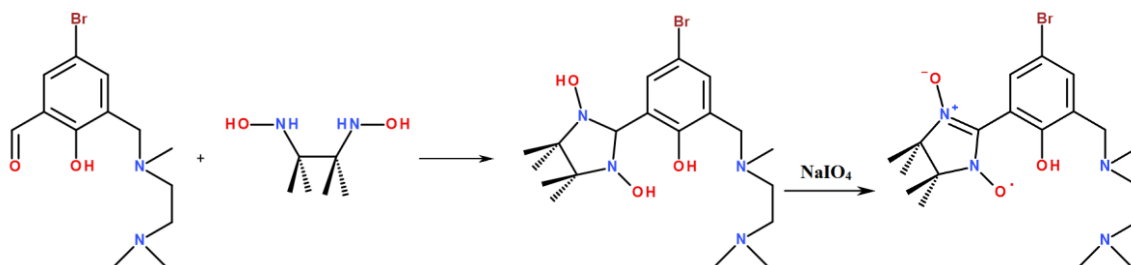


4. În capitolul IV, „Compuși oligonucleari $2p-3d-4f$ construiți utilizând radicali organici nitronil nitroxid compartimentali“, s-a ilustrat sinteza și caracterizarea compușilor oligonucleari $2p-3d$, $2p-4f$, respectiv $2p-3d-4f$, utilizând un radical organic nitronil nitroxid compartimental disimetric (HL) obținut de la baza Mannich care conține un braț derivat de la N,N,N'-trimetiletilendiamină (Schema 3). Acesta prezintă o selectivitate clară față de ioni metalici, adaptată pentru a acomoda atât ioni $3d$, cât și $4f$.

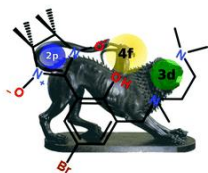


Schema 3. Schema de reacție a bazei Mannich compartimentale.

Utilizarea radicalilor nitronil nitroxid compartimentali (Schema 4) reprezintă o strategie nouă prin care se pot obține structuri predictibile, capabile să genereze interacțiuni magnetice puternice între toți purtătorii de spin. În vederea validării comportamentului coordinant al radicalului nitronil nitroxid bicompartimental, s-au efectuat o serie de experimente în care s-a reacționat radicalul separat cu diferite tipuri de precursori: $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{M}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, precum și cu un amestec echimolar al acestora. Radicalul bicompartimental s-a dovedit a avea o selectivitate ridicată în interacțiunile sale cu diferiți ioni metalici: compartimentul OO' a fost adecvat pentru ioni oxofili de lantanide, în timp ce compartimentul ONN' a fost optim pentru ioni metalici tranziționali.



Schema 4. Schema de obținere a radicalului nitronil nitroxid compartimental HL.



Trei clase principale de compuși au fost sintetizate (Figura 4):

- i. Complecși $2p-4f$: $[\text{Tb}(\text{LH})(\text{hfac})_3]$ **8** și $[\text{Dy}(\text{LH})(\text{hfac})_3]$ **9**, cu ionul Ln^{III} oxofil localizat în compartimentul $\{\text{OO}'\}$, care este alcătuit dintr-un atom de oxigen fenoxido și un atom de oxigen provenit de la o grupare aminoxil a radicalului. Compartimentul $\{\text{ONN}'\}$ nu este implicat în coordinare;
- ii. Complecși $2p-3d$: $[\text{Mn}_2\text{L}(\text{hfac})_3]$ **10** și $[\text{Co}_2\text{L}(\text{hfac})_3]$ **11**, care au arătat că ionii metalici $3d$ pot ocupa ambele compartimente ale ligandului, $\{\text{OO}'\}$ respectiv $\{\text{ONN}'\}$, fără preferință clară pentru atomii de azot sau oxigen;
- iii. Complecși $2p-3d-4f$: $[\text{CoGdL}(\text{hfac})_4]$ **12**, $[\text{CoTbL}(\text{hfac})_4]$ **13** și $[\text{CoDyL}(\text{hfac})_4]$ **14**, cu ionul metalic $3d$ localizat în primul compartiment $\{\text{ONN}'\}$, iar ionul $4f$ în al doilea compartiment $\{\text{OO}'\}$.

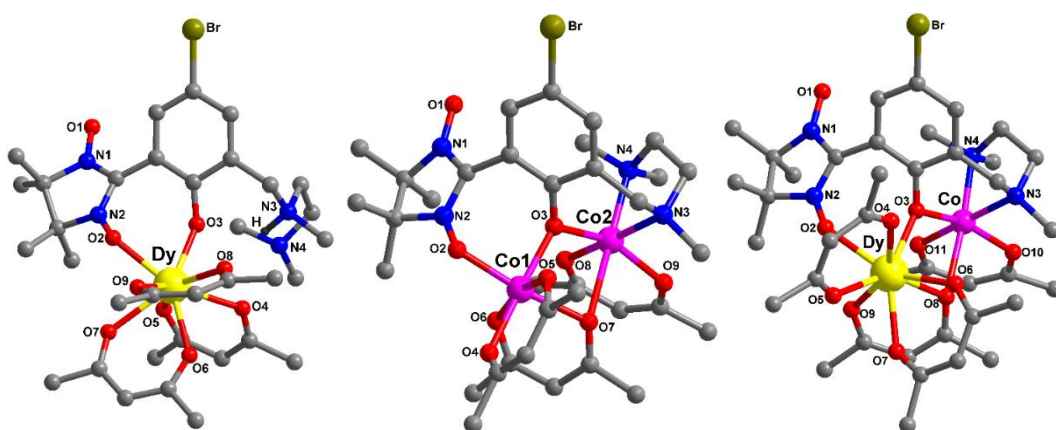


Figura 4. Structura moleculară a compușilor $[\text{Dy}(\text{LH})(\text{hfac})_3]$ **9**, $[\text{Co}_2\text{L}(\text{hfac})_3]$ **11** și $[\text{CoDyL}(\text{hfac})_4]$ **14**.

Comportamentul magnetic al compusului $[\text{Dy}(\text{LH})(\text{hfac})_3]$ **9** indică prezența unei interacțiuni feromagnetice între ionul Dy^{III} și radicalul organic. Aceasta este evidențiată prin creșterea valorii produsului χ_{MT} la temperaturi scăzute (sub 45 K). Ionul de Dy^{III} prezintă o anizotropie axială puternică, cu o valoare mare a componentei g de-a lungul axei principale ($g_z = 19,2$). Prima stare excitată este bine separată de starea fundamentală (112 cm^{-1}), sugerând stabilitate magnetică și posibilitatea comportamentului de magnet molecular cu un singur ion (SIM).

Proprietățile magnetice dinamice evidențiate prin măsurători de susceptibilitate AC au arătat relaxarea lentă a magnetizării pentru compusul $[\text{Dy}(\text{LH})(\text{hfac})_3]$ **9**. La temperaturi scăzute și câmp magnetic nul, a fost observat fenomenul de tunelare cuantică a magnetizării. Acest comportament a fost suprimat prin aplicarea unui câmp magnetic extern ($H = 1 \text{ kOe}$) (Figura 5).

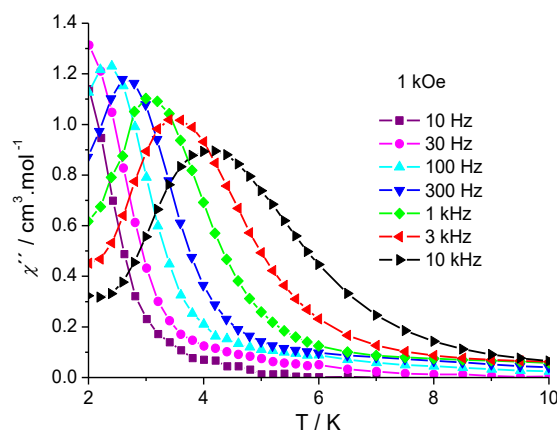
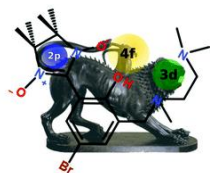


Figura 5. Dependența de temperatură a componentei susceptibilității *out-of-phase* χ'' pentru compusul $[\text{Dy}(\text{LH})(\text{hfac})_3]$ **9** măsurate sub influența unui câmp extern aplicat $H = 1$ kOe.

Radicalul organic din compusul $[\text{CoDyL}(\text{hfac})_4]$ **14** interacționează feromagnetic cu ionii Dy^{III} și Co^{II} cu valorile: $J_{\text{DyRad}} = 0,78 \text{ cm}^{-1}$ și $J_{\text{CoRad}} = 0,12 \text{ cm}^{-1}$. Interacțiunea dintre Dy^{III} și Co^{II} este antiferomagnetică, cu $J_{\text{CoDy}} = -2,0 \text{ cm}^{-1}$.

Spre deosebire de compusul $[\text{Dy}(\text{LH})(\text{hfac})_3]$ **9**, compusul $[\text{CoDyL}(\text{hfac})_4]$ **14** nu prezintă dependență de frecvență a susceptibilității magnetice AC la câmp magnetic static zero. Sub câmp extern nenul ($H = 1,5$ kOe) apare o dependență slabă de frecvență, indicând comportament slab de SMM (Figura 6). Axele de magnetizare ale ionilor de Dy^{III} și Co^{II} sunt înclinate la un unghi de 63° , ceea ce poate explica acest comportament magnetic observat.

Compusul $[\text{CoDyL}(\text{hfac})_4]$ **14** reprezintă un exemplu de succes în sinteza dirijată de complecși heterotriscipin noi cu structuri predictibile, deși proprietățile magnetice observate nu au atins nivelul dorit.

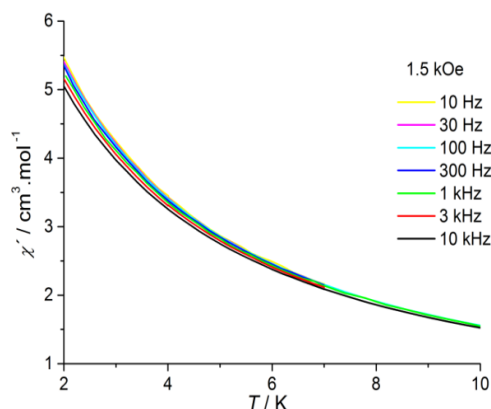
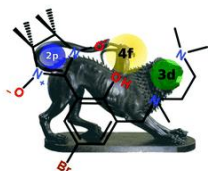
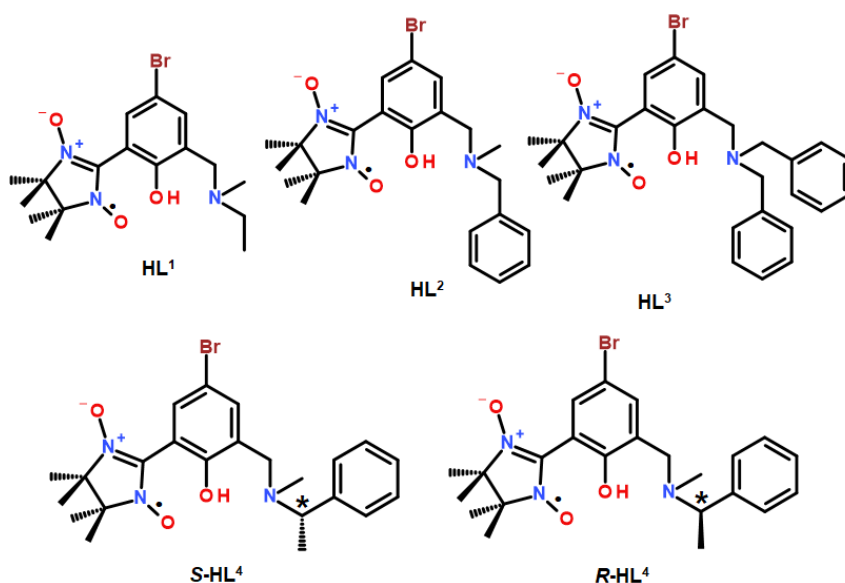


Figura 6. Dependența de temperatură a componentei susceptibilității *in-phase* χ' pentru compusul $[\text{CoDyL}(\text{hfac})_4]$ **14** sub câmp $H_{\text{ext}} = 1,5$ kOe.



5. În capitolul V, „Primii compuși heterotriscipin $2p-3d-4f$ cu ioni metalici diferiți uniți printr-o grupare aminoxil“, sunt prezentate rezultatele privind utilizarea de radicali nitronil nitroxid compartimentali disimetrice, în care aminele care formează brațul bazei Mannich au un singur atom de azot (HL^1 , HL^2 , HL^3 , $S\text{-}HL^4$ și $R\text{-}HL^4$) (Schema 5). Acest lucru a permis schimbarea dispunerii purtătorilor de spin și a interacțiunilor dintre aceștia spre deosebire de compușii descriși în capitolul IV.



Schema 5. Schemele radicalilor nitronil nitroxid disimetrice obținuți.

Utilizarea noilor radicali compartimentali a condus la sinteza a 22 de noi compuși. Complecșii rezultați includ diverse combinații de ioni ai metalelor Co, Mn, Ni, Zn cu lantanidele Gd, Tb, Dy, și Y, ceea ce permite explorarea comportamentului lor magnetic în detaliu. O particularitate importantă, observată în toți compușii heterotriscipin, o reprezintă transferul protonului de la gruparea fenolică la atomul de azot al grupării aminice. Prin urmare, brațul aminic al bazei Mannich nu este implicat în coordinarea la ioni metalici. Relevant în acest caz este și faptul că ambii ioni M^{II} și Ln^{III} coordonează la același atom de oxigen al radicalului.

Compușii $2p-3d-4f$ descriși în acest capitol reprezintă primele exemple în care gruparea aminoxil funcționează ca punte care prezintă un electron neîmperecheat între doi ioni metalici diferiți (Figura 7). Mai precis, cei trei purtători de spin diferiți interacționează direct, fără a fi necesară o altă punte auxiliară.

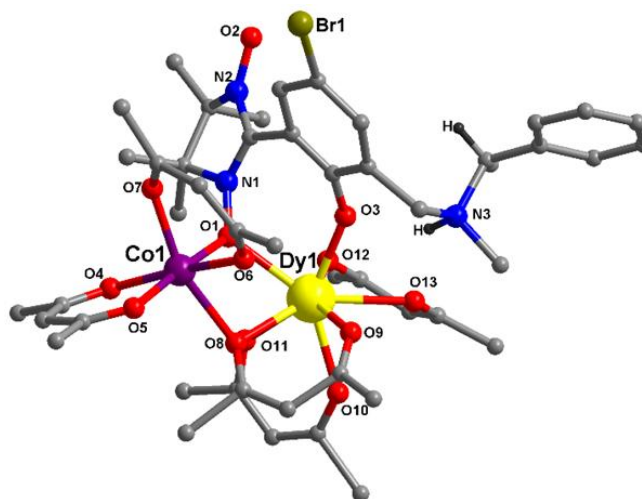
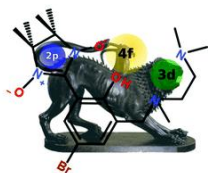


Figura 7. Reprezentarea structurală a unei unități binucleare cristalografic independentă a compusului $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33**.

Din totalul compușilor sintetizați, au fost obținuți trei compuși $2p-4f$: $[\text{Dy}(\text{L}^2\text{H})(\text{hfac})_3]$ **18**, $[\text{Dy}(\text{L}^3\text{H})(\text{hfac})_3]$ **20** și $[\text{Dy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **31** (Figura 8). Nu s-a reușit sinteza niciunui compus $2p-3d$. Această observație poate indica o anumită selectivitate a radicalilor nitronil nitroxid pentru ionii $4f$ față de ionii $3d$.

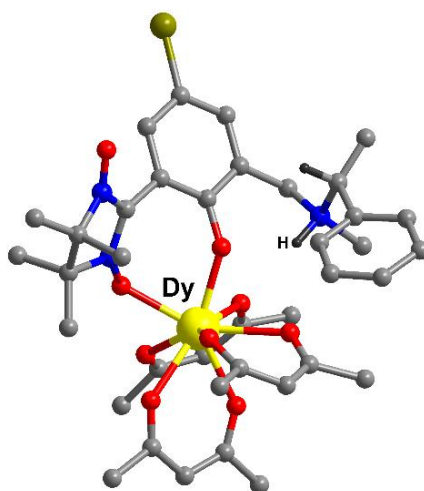


Figura 8. Structura compusului mononuclear chiral $[\text{Dy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **31**.

În compusul chiral **33**, privind ambele unități independente în cristal, se observă că într-o unitate atomul de azot amino devine chiral prin protonare, prezentând configurația *R*, iar în cealaltă unitate are configurația *S*. Atât ionii de Co^{II} cât și ionii de Dy^{III} sunt chirali. În cadrul unei unități, centrii N3, Co1 și Dy1 prezintă configurațiile *S*, Δ și Δ (**33**_(S $\Delta\Delta$)), iar în cealaltă unitate, centrii N6, Co2 și Dy2 prezintă configurațiile *R*, Δ și Δ (**33**_(R $\Delta\Delta$)). Din aceasta rezultă faptul că în cristalul **33** sunt prezenți doi diastereoizomeri (Figura 9).

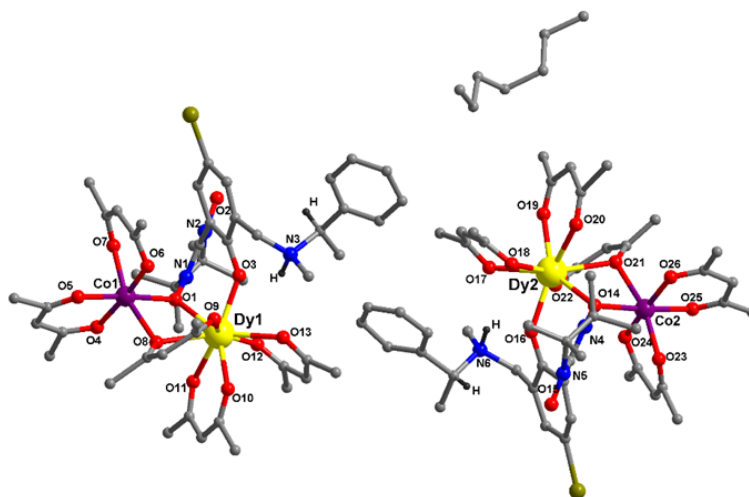
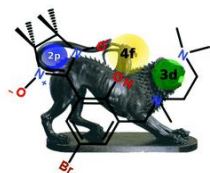


Figura 9. Reprezentarea structurală a celor două unități binucleare independente în cristallul compusului $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33**.

Natura enantiomerică a celor două cristale $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33** și $[\text{CoDy}(\text{S-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **25** a fost demonstrată prin spectrul de dicroism circular în stare solidă (Figura 10).

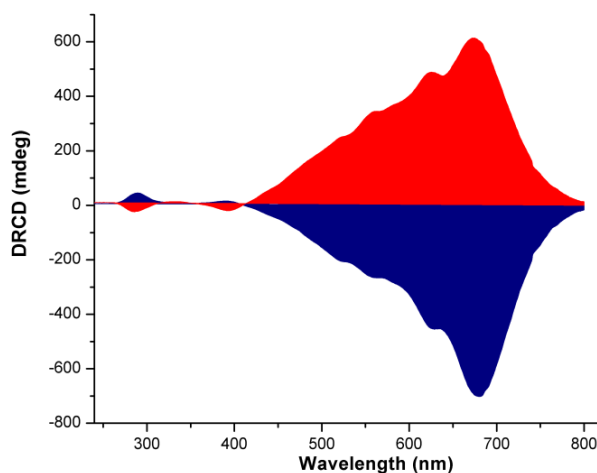
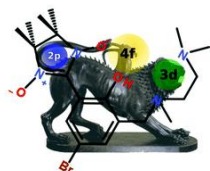


Figura 10. Spectrul de dicroism circular în stare solidă pentru **33** (albastru) și **25** (roșu).

Proprietățile magnetice ale compușilor $[\text{CoGd}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **32**, $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33** și $[\text{ZnDy}(\text{S-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **30** au fost investigate între 2 și 300 K pentru a analiza influența ionului metalic $3d$. Înlocuirea ionului paramagnetic de Co^{II} cu cel diamagnetic de Zn^{II} a eliminat căile de cuplaj $2p-3d$ și $3d-4f$.

Pentru compusul $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33**, scăderea valorii produsului χ_{MT} de la temperatură ridicată provine din magnetismul intrinsec al ionului Dy^{III} (depopularea subnivelelor M_J ale stării fundamentale $^6\text{H}_{15/2}$) și din anizotropia magnetică (cuplajul spin-



orbită) a ionului Co^{II} (Figura 10). Măsurătorile susceptibilității magnetice DC efectuate pe compusul **25** au arătat un comportament superimpozabil cu cel al enantiomerului **33**.

În cazul compusului $[\text{ZnDy}(\text{S-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **30** intervine magnetismul intrinsec al ionului Dy^{III} , însă la temperaturi foarte scăzute se observă o interacțiune feromagnetică $\text{Ni-Dy}^{\text{III}}$ (Figura 10).

În cadrul compusului $[\text{CoGd}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **32** scăderea valorii produsului $\chi_{\text{M}}T$ odată cu scăderea temperaturii indică o interacțiune antiferomagnetică Ni-Co^{II} , urmată de o creștere, ceea ce indică interacțiuni de schimb feromagnetice pentru celelalte cuplaje ($\text{Ni-Gd}^{\text{III}}$ și $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$) (Figura 10).

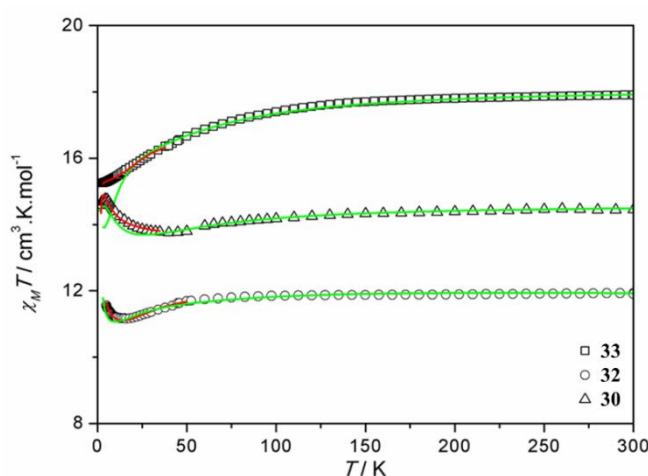


Figura 10. $\chi_{\text{M}}T$ vs. T pentru compușii $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33**, $[\text{CoGd}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **32** și $[\text{ZnDy}(\text{S-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **30**.

Complexul $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33** are o temperatură de blocare la 28 K, temperatură ridicată în rândul compușilor heterospin (Figura 11). Compusul $[\text{ZnDy}(\text{S-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **30** prezintă proprietate de SMM la 17 K, ceea ce reprezintă o temperatură normală spre ușor ridicată față de majoritatea SMM studiați în literatură (Figura 12). Compararea comportamentului magnetic al compușilor **30** și **33** a evidențiat în mod clar sinergia celor trei căi de cuplaj ($2p\text{-}3d$, $3d\text{-}4f$ și $2p\text{-}4f$), care a condus la performanțe mai mari ale combinațiilor complexe care prezintă comportament de SMM.

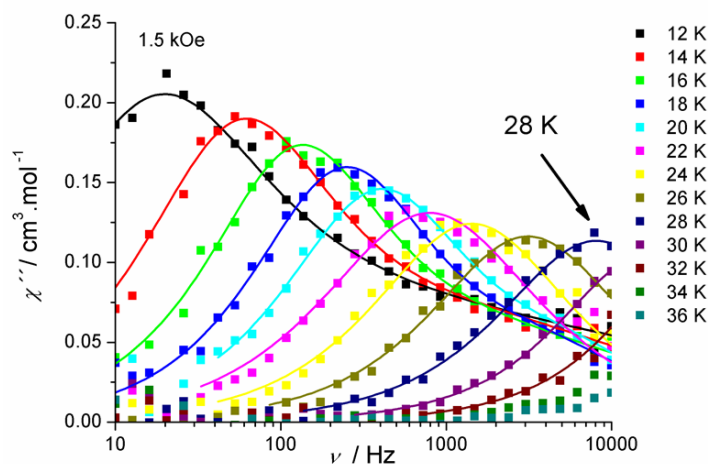
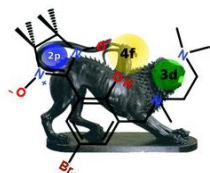


Figura 11. Dependența de frecvență la diferite temperaturi a susceptibilității magnetice *out-of-phase* χ'' , sub influența câmpului extern de $H_{dc} = 1500$ Oe, a compusului **33**.

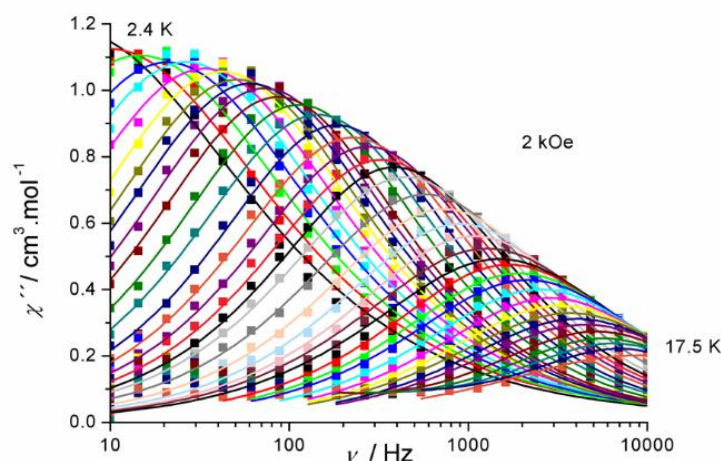
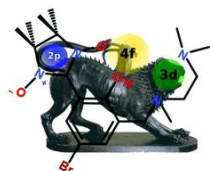


Figura 12. Dependența de frecvență la diferite temperaturi a susceptibilității magnetice *out-of-phase* χ'' sub influența câmpului extern de $H_{dc} = 2000$ Oe a compusului **30**.

Comparând compusul $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33** cu $[\text{CoDyL}(\text{hfac})_4]$ **14**, s-au observat diferențe semnificative în topologia de spin și căile de cuplaj de schimb. În timp ce $[\text{CoDyL}(\text{hfac})_4]$ **14** are o topologie liniară cu interacțiuni slabe $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$, compusul $[\text{CoDy}(\text{R-L}^4\text{H})(\text{hfac})_5]$ **33** are o topologie triunghiulară cu interacțiuni simultane între $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{II}}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ și $\text{M}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$. De asemenea, cea mai importantă deosebire dintre cei doi complecși este puntea nitroxid din compusul **33**, care intermediază interacțiuni directe între cei trei purtători de spin diferiți.



6. În continuare, preocupările noastre privind sistemele moleculare magnetice heterotrispin, ne-am propus și sinteza unor compuși heterotrimetalici. Capitolul VI, „Complecși heterotrimetalici $3d-4f-5d$ derivați de la Re^{IV} ca metaloligand. Rezultate preliminare“, ilustrează capacitatea de coordinare a unui metaloligand de Re^{IV} , anume $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-pydc})]^{3-}$ (3,5-pydc - dianionul acidului 3,5-piridindicarboxilic) (Figura 13), respectiv singurii compuși heterotrimetalici $3d-4f-5d$ care conțin ioni de Re^{IV} . Au fost sintetizate și caracterizate prin difracție de raze X pe monocristal patru serii de combinații complexe $3d-4f-5d$. Studiul a demonstrat faptul că metaloligandul poate coordina eficient prin intermediul grupărilor carboxilat atât la ioni metalici $3d$ (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}), cât și la ioni de lantanide (Ln^{III}) din cadrul unităților binucleare de tipul $[\text{M}(\text{valpn})\text{Ln}]^{3+}$. Proprietățile magnetice ale compușilor obținuți urmează să fie investigate și analizate în viitor.

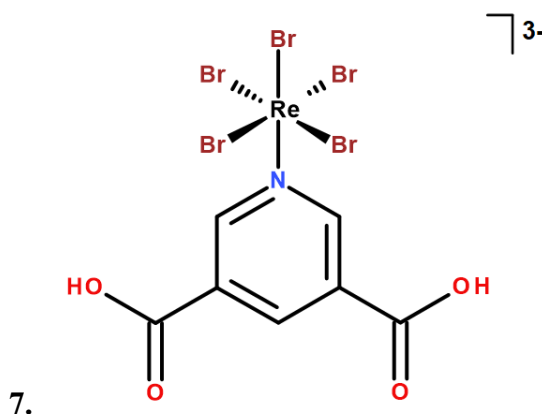


Figura 13. Reprezentarea metaloligandului $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-pydc})]^{3-}$.

În funcție de condițiile de reacție și de natura precursorilor binucleari utilizați, s-au obținut mai multe tipuri de arhitecturi de coordinare:

- Complecși hexanucleari de tipul 1: au fost obținuți 5 complecși (Figura 14). Aceștia sunt caracterizați printr-o structură planară în care două unități binucleare $\text{M}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ sunt legate de două unități de metaloligand $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-pydc})]^{3-}$. O grupare carboxilat a metaloligandului coordinează printr-o grupare carboxilat atât la ionul M^{II} , cât și la ionul Ln^{III} , acționând ca ligand în punte *syn-syn*, iar cea de-a doua doar la ionul Ln^{III} printr-un singur atom de oxigen. Acest tip de aranjament a fost observat pentru ionii metalici $3d$ hexacoordinați, cum ar fi Co^{II} și Ni^{II} .

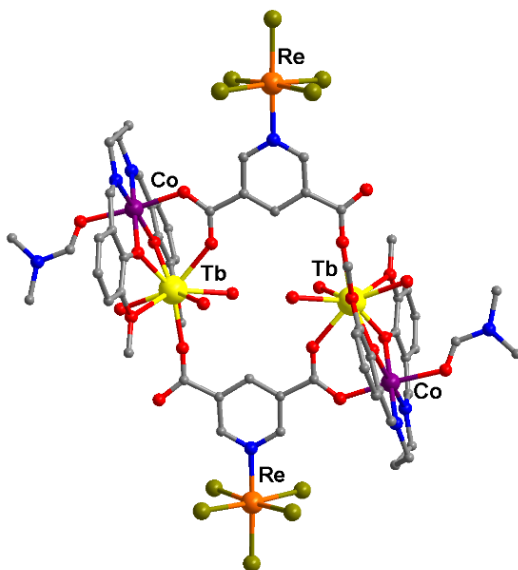
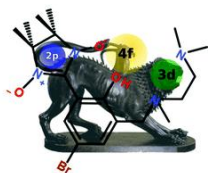


Figura 14. Reprezentarea structurală a compusului $[\{\text{ReBr}_5(3,5\text{-pydc})\}_2\{\text{Co}(\text{valpn})(\text{DMF})\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]$ **40**.

- ii. Complecși hexanucleari de tipul 2: au fost obținuți doi complecși (Figura 15). Diferența majoră față de tipul 1 constă în aranjamentul în formă de „V” al unităților binucleare și ale metaloliganzilor, rezultat al utilizării ionilor metalici $3d$ pentacoordinați, Cu^{II} și Zn^{II} . O grupare carboxilat acționează ca ligand în punte *syn-syn* între cei doi ioni metalici ai precursorului binuclear $3d\text{-}4f$, în timp ce a doua coordinează terminal prin intermediul unui singur atom de oxigen la ionul oxofilic Ln^{III} .

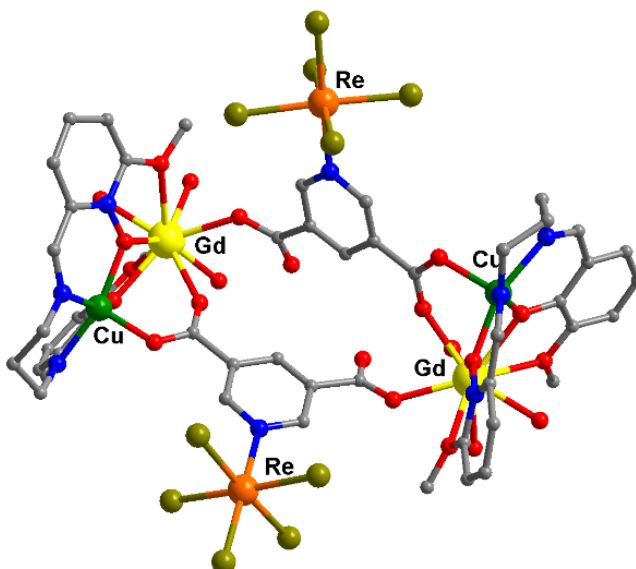
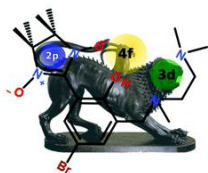


Figura 15. Reprezentarea structurală a compusului $[\{\text{ReBr}_5(3,5\text{-pydc})\}_2\{\text{Cu}(\text{valpn})\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]$ **44**.



- iii. Polimeri de coordinare monodimensionali de tipul 1: au fost obținute 6 lanțuri (Figura 16). Aceste structuri liniare sunt formate din unități binucleare $M^{II}-Ln^{III}$ și unități $[ReBr_5(3,5-pydc)]^{3-}$ dispuse în zigzag, acționând ca liganzi în punte. Metaloligandul $[ReBr_5(3,5-pydc)]^{3-}$ coordinează prin cele două grupări carboxilat deprotonate atât la ionul metalic M^{II} , cât și la ionul Ln^{III} . Ambele grupări carboxilat acționează ca ligand în punte *syn-syn* între cei doi ioni metalici ai precursorului binuclear $3d-4f$. Tipul de polimer de coordinare depinde de geometria de coordinare a ionilor metalici $3d$, mai precis cei hexacoordinați Co^{II} și Ni^{II} .

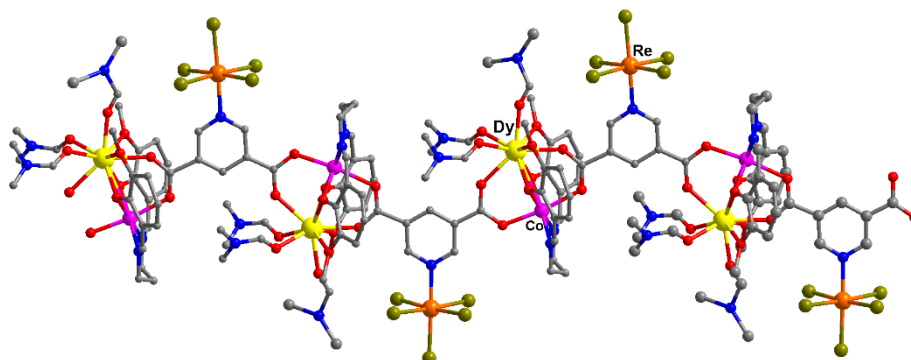
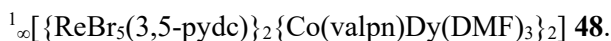


Figura 16. Reprezentarea structurală a compusului



- iv. Polimeri de coordinare monodimensionali de tipul 2: au fost obținute 6 lanțuri (Figura 17). Metaloligandul $[ReBr_5(3,5-pydc)]^{3-}$ coordinează prin cele două grupări carboxilat deprotonate atât la ionul metalic M^{II} , cât și la ionul Ln^{III} . O grupare carboxilat acționează ca ligand în punte *syn-syn* între cei doi ioni metalici ai precursorului binuclear $3d-4f$. Cea de-a doua grupare carboxilat coordinează printr-un singur atom de oxigen la ionul de Ln^{III} provenit dintr-o unitate binucleară $M^{II}-Ln^{III}$ adiacentă. Acest tip de aranjament a fost observat pentru ionii metalici $3d$ pentacoordinați Cu^{II} și Zn^{II} .

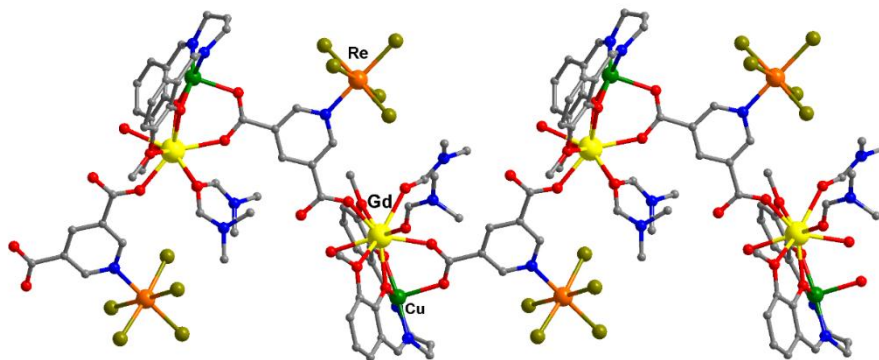


Figura 17. Reprezentarea structurală a compusului

