

**COMPUȘI COORDINATIVI BI- ȘI POLINUCLEARI  
AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE CU LIGANZI DIOXIMICI  
ÎN BAZA PUNȚILOR BIPYRIDINICE**

*Eduard COROPCEANU*

*Institutul de Chimie al AȘM*

A fost elaborată strategia de evoluție a sintezei compușilor mono-, bi- și polinucleari cu liganzi dioximici în baza punților bipiridinice. A fost realizată sinteza orientată a 11 complecși binucleari ai cuprului, zincului și cadmiului și a 9 polimeri coordinativi ai zincului și cadmiului, compoziția și structura cărora au fost determinate cu ajutorul metodelor de cercetare contemporane: spectroscopia în IR, analiza cu raze X. S-a stabilit că zincul și cadmiul, manifestând numărul de coordinare 6, pot forma polimeri coordinativi, iar natura anionilor din sarea inițială are un aport determinant în constituirea arhitecturii lor moleculare. Natura ligandului punte influențează asupra specificității lanțului polimeric. Capacitatea anionilor sulfat de a coordina prin atomii de oxigen la cationii generatorului de complex permit legarea lanțurilor polimerice între ele.

**Cuvinte-cheie:** *compuși coordinativi, binucleari, polimeri coordinativi, cupru, zinc, cadmiu.*

**ASSEMBLY OF BI- AND POLYNUCLEAR COORDINATION COMPOUNDS OF SOME  
TRANSITION METALS WITH DIOXIME LIGANDS BASED ON BRIDGING BIPYRIDINES**

The strategy of evolving synthesis of mono-, bi- and polynuclear compounds with dioxime ligands based on bridging bipyridines has been developed. Oriented synthesis of 11 copper, zinc and cadmium binuclear complexes and 9 zinc and cadmium coordination polymers has been performed. Their composition and structure were determined by modern investigation methods: IR spectroscopy, X-ray analysis. It was established that zinc and cadmium, are able to form coordination polymers with coordination number 6 and anions nature of the initial salt has a decisive contribution on building up their molecular architecture. The type of bridging ligand influences the specificity of polymeric chain. The ability of sulfate anions to coordinate by the oxygen atoms to the cation of central atom allows the binding of the polymeric chains with each other.

**Keywords:** *coordination compounds, binuclear, coordination polymers, copper, zinc, cadmium.*

**Introducere**

Complecșii metalelor tranziționale cu liganzi chelați ocupă un loc important în chimia compușilor coordinativi. Din această clasă fac parte și dioximații, care se deosebesc prin stabilitatea poliedrului de coordinare și prezintă obiecte interesante din punctul de vedere atât al studiilor teoretice, cât și practice [3,5,6]. Compușii coordinativi ai dioximelor cu cuprul sunt mai bine cunoscuți în literatură [2,13,15,20,21,22], pe când informații despre complecșii zincului și cadmiului sunt rar întâlnite [1,4,18].

În compușii coordinativi cu dioximele cuprul poate avea numărul de coordinare 4,5 sau 6 [15,20,21], manifestând capacitatea de a coordina atât prin intermediul atomului de azot, cât și al celui de oxigen în dependență de condițiile de sinteză [15,20]. Dioximele pot coordina la atomul de cupru ca ligand neutru, monodeprotonat sau bideprotonat [2,13,21]. În literatură sunt descriși compuși în care se urmărește evoluția de la complecși cu nuclearitate joasă ai cuprului cu liganzi oximici spre cei polinucleari [14,19]. Un interes deosebit prezintă includerea liganzilor cu funcție de punte între atomii generatorului de complex, care creează condiții pentru formarea compușilor bi- și polinucleari [14,23,26]. În unii polimeri ai Cu(II) descriși anterior funcția de punte este îndeplinită de anioni anorganici [26]. Liganzii bipiridinici s-au manifestat în calitate de punți organice comode pentru sinteza complecșilor bi- și polinucleari [16,17] cu dioximele.

**Discuții**

Cu scopul studierii condițiilor de sinteză a compușilor cu liganzi dipiridinici din sistemul  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CuF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - y\text{L} - x\text{DioxH}_2$ , unde  $\text{DioxH}_2$  – ligand dioximic, iar L – ligand bipiridinic, a fost realizată sinteza unei serii de complecși ai cuprului:  $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpy}]_2(\text{DH}_2)_4$  (**1**) [8],  $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpy}][\text{Cu}(\text{DH})_2\text{bpy}](\text{bpy})(\text{DH}_2)_2$  (**2**) [8],  $[\text{Cu}_2(\text{DfH})_4\text{bpy}]_2\text{DMF}$  (**3**) [25],  $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpe}]$  (**4**) [7],  $[\text{Cu}_2(\text{NioxH})_4\text{bpe}]$  (**5**) [7],  $[\text{Cu}_2(\text{DfH})_4\text{bpe}]$  (**6**) [7],  $[\text{Cu}_2(\text{DfH})_4\text{bpe}][\text{Cu}(\text{DfH})_2\text{bpe}]_2\text{DMF}$  (**7**) [7], a căror structură a fost stabilită cu ajutorul analizei cu raze X. În complecșii **1**, **2**, **7** compoziția a fost determinată de raporturile stoechiometrice ale substanțelor inițiale (variarea excesului de ligand dioximic și bipiridinic).

În baza analizei spectrelor IR ale compușilor **1** și **2** poate fi formulată concluzia că benzile la  $\sim 2920$  și  $2855\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor  $\nu(\text{CH}_3)$ . Oscilațiile de deformare ale grupelor metil  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  au fost înregistrate la  $\sim 1468$ - $1462$  și  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\sim 1377$ - $1375\text{ cm}^{-1}$ . Grupul oximic este caracterizat de benzile  $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})\sim 1225$ - $1217\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})\sim 1111$ - $1104\text{ cm}^{-1}$ . Benzile din regiunea  $1072$ - $1006\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor  $\nu(\text{C-C})$ , în timp ce  $\rho(\text{CH})$  au fost înregistrate în regiunile  $774$ - $771$ ,  $724$  și  $699$ - $694\text{ cm}^{-1}$ . Benzile intense ale vibrațiilor de deformare  $\delta(\text{CNO})$  au fost observate la  $\sim 963\text{ cm}^{-1}$ . Pe lângă oscilațiile  $\nu(\text{C=N})$  ale ligandului bpy coordonat înregistrate la  $1603$  (**1**) și  $1601\text{ cm}^{-1}$  (**2**), pentru ultimul se observă banda  $1590\text{ cm}^{-1}$ , care, probabil, corespunde ligandului necoordinat. În intervalul  $664$ - $569\text{ cm}^{-1}$  au fost înregistrate vibrațiile  $\gamma(\text{CCC})$  și  $\gamma(\text{CNC})$ , care aparțin ligandului ciclic. Oscilațiile de valență  $\nu_{\text{as}}(\text{Cu-N})$  au fost înregistrate în intervalul  $484$ - $482\text{ cm}^{-1}$ .

Compusul coordinativ **1** este format din complecși binucleari  $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpy}]$  și molecule necoordinate  $\text{DH}_2$ . La ionul de cupru coordinează patru atomi de azot de la doi monoanioni ai dimetilgloximei, iar în poziția a cincea coordinează atomul de azot al ligandului punte bpy. Moleculile libere  $\text{DH}_2$  adoptă o conformație *trans*, participând prin legături de hidrogen intermoleculare la formarea lanțurilor cu moleculele binucleare [8].

În complexul **2** se realizează asamblarea unui compus coordinativ ce conține doi complecși ai cuprului – unul binuclear, iar altul – mononuclear. Datorită excesului liganzilor  $\text{DH}_2$  și bpy, este posibilă formarea unității mononucleare  $[\text{Cu}(\text{DH})_2\text{bpy}]$ , în care 4,4'-bipiridilul are rolul de ligand coordonat numai cu unul dintre cei doi atomi de azot. În unitatea mononucleară  $[\text{Cu}(\text{DH})_2\text{bpy}]$  centrul de coordinare nu diferă esențial de cel din unitatea binucleară. Moleculile necoordinate de  $\text{DH}_2$  adoptă, ca și în **1**, o conformație *trans* cu respectarea legăturii centrale C-C. Molecula liberă bpy este într-o formă ușor răsucită cu unghiul diedru dintre inelele piridinice egal cu  $26.1^\circ$ . La împachetarea componentelor în cristal contribuie esențial: legăturile de hidrogen și interacțiunile de tip „ $\pi$ - $\pi$  stacking” dintre sistemele  $\pi$ -delocalizate. Așa cum s-a subliniat mai sus, legăturile de hidrogen acționează între liganzii coordinați și liberi de  $\text{DH}_2$ . Două molecule libere  $\text{DH}_2$  leagă unitățile binucleare  $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpy}]$  prin legăturile de hidrogen  $\text{OH}\cdots\text{O}$  cu formarea rețelei unite prin legături de hidrogen; astfel, în fiecare „celulă închisă” sunt combinați patru dimeri și patru molecule  $\text{DH}_2$ .

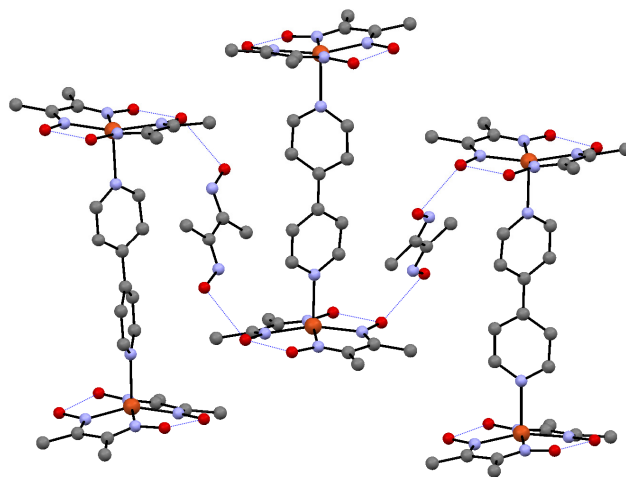


Fig.1. Fragment al lanțului format din complexul  $[\text{Cu}_2(\text{DH})_2\text{bpy}]$  și moleculele necoordinate  $\text{DH}_2$  în **1**.

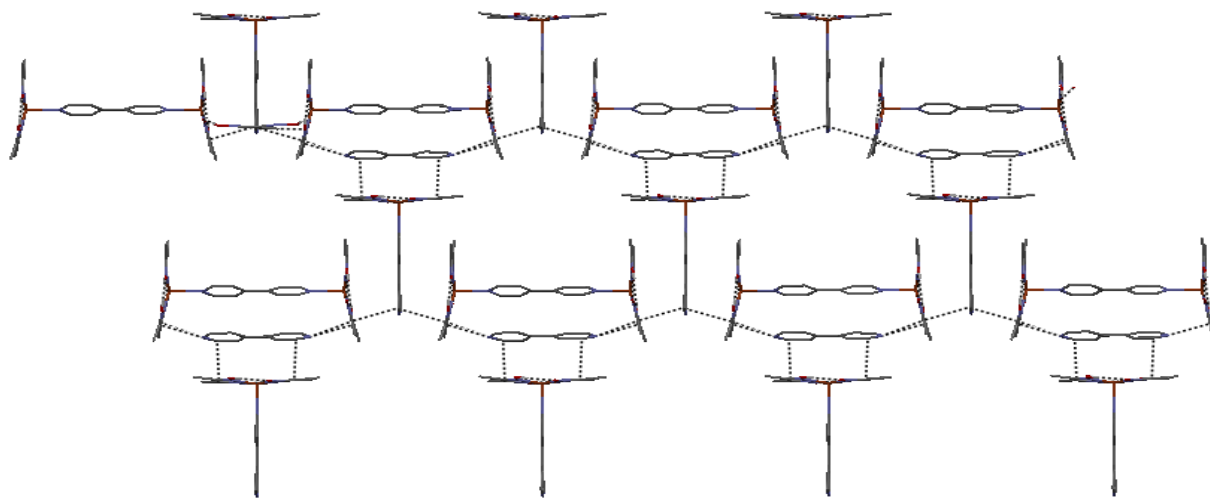


Fig.2. Asocierea a două lanțuri vecine prin medierea cu molecule de bpy în **2**.

Unitățile mononucleare și binucleare sunt aranjate în așa mod, încât fragmentul liber al moleculei de bpy este aranjat între două unități binucleare vecine, fiind practic paralel cu planul mediu al metalociclului. Combinarea unităților binucleare și mononucleare duce la formarea canalelor rectangulare umplute cu molecule libere de bpy și  $DH_2$ .

Din sistemul  $2Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O - bpy - 4DfH_2$  a fost sintetizat complexul binuclear  $[Cu_2(DfH)_4bpy]2DMF$  (**3**) [25]. În spectrul IR al complexului **3** banda de absorbție la  $1601\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită la oscilațiile de valență  $\nu(C=C)$ , precum și  $\nu(C=N)$ , fiind determinate de prezența moleculelor bpy în complex. Oscilațiile de valență  $\nu(CH_3)=2932$  și  $2848\text{ cm}^{-1}$  indică la prezența moleculelor de dimetilformamidă în complex. Valoarea înaltă a frecvenței  $\nu(C=O)=1678\text{ cm}^{-1}$ , atribuită grupei carbonilice a DMF, indică la faptul că molecula solventului nu este coordonată la atomul metalului. În spectrul  $^1H$  RMN două semnale 2.81 și 2.88 ppm corespund atomilor de hidrogen ai grupelor metilice, iar semnalul de la 7.93 ppm – atomului de hidrogen aldehidic al moleculei DMF. Multipletii din diapazonul 6.67-7.55 ppm caracterizează atomii de hidrogen ai inelelor benzenice și piridinice a liganzilor. Structura cristalină a compusului **3** este compusă din molecule binucleare  $[Cu_2(DfH)_4bpy]$ , iar în cavitățile formate de aceste molecule la împachetarea cristalină sunt amplasate molecule de DMF.

Din sistemul  $Cu(CH_3COO)_2 / CuF_2 - bpe - dioximă (DH_2, NioxH_2, DfH_2)$  au fost obținuți trei complecși binucleari – **4**, **5** și **6**. În moleculele binucleare fiecare cation de Cu(II) leagă patru atomi de azot a doi anioni dioximici monodeprotonați care formează planul bazal și atomul de azot al moleculei bidentate de tip punte bpe în poziția axială, cu formarea sferei geometrice pătrat piramidală în jurul metalului –  $CuN_5$  [7]. În toate moleculele binucleare ligandul bpe adoptă conformația *trans*. Inelele piridilice sunt aranjate în plane paralele în moleculele centrosimetrice, pe când în **6** ele formează unghiul diedru egal cu  $15.1(3)^\circ$ . La sinteza complexului **6**, dar în exces al ligandului bpe, a fost obținut complexul **7**, care constă din unități binucleare  $[Cu_2(DfH)_4bpe]$  și mononucleare  $[Cu(DfH)_2bpe]$ , precum și molecule de DMF.

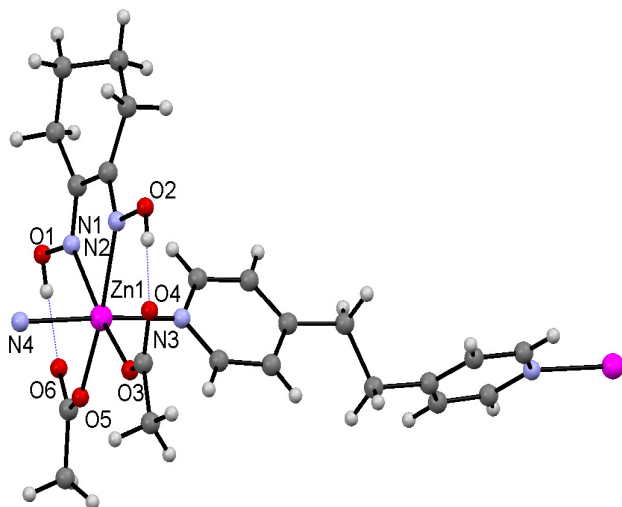


Fig.3. Fragment al polimerului coordinativ  $\{[Zn(NioxH_2)(CH_3COO)_2bpe]H_2O\}_n$ .

în care la atomul central coordonează bidentat o moleculă de  $NioxH_2$ , doi ioni acetat/formiat, iar pozițiile axiale sunt ocupate de un atom de azot al ligandului bipyridinic și de atomul de oxigen al moleculei de apă.

Coordinarea moleculelor de apă blochează formarea lanțului polimeric, de aceea s-a hotărât de a omite apa din sistemul de sinteză. Cu ajutorul variației componentilor inițiali: a naturii cationului, anionilor ( $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$  sau  $SO_4^{2-}$ ), precum și a liganzilor bidentati ce joacă rol de punte (bpy, bpe, bps), a fost obținută o serie de complecși polinucleari cu structură polimerică. În calitate de ligand dioximic a servit  $NioxH_2$ , care, chiar luat în exces, coordonează la atomul central doar în raport de 1:1. Aceasta se datorează în primul rând afinității înalte a zincului și cadmiului față de atomul de oxigen, fapt ce condiționează păstrarea anionilor formiat, acetat și sulfat în calitate de liganzi, care ocupă două poziții de coordonare ale atomului central. În pozițiile 1,6 coordonează atomii de azot ai liganzilor punte.

Se constată faptul că, deși ligandul bpe oferă o distanță  $Cu \cdots Cu$  mai mare în comparație cu ligandul bpy, acest lucru nu poate fi considerat un factor decisiv în creșterea cavităților accesibile pentru solvenți în rețeaua cristalină. Geometria de tip scară a bpe prevede posibilitatea unei împachetări cristaline mai eficiente și care rezultă cu lipsa moleculelor de tip „oaspete” incluse în rețeaua cristalină în compuziții **4-6**.

O altă serie de sinteze a dus la obținerea unor compuzi bi- și polinucleari ai zincului și cadmiului. Din sistemul  $Zn^{2+}/Cd^{2+} - NioxH_2 - bpy/bpe$  în mediul  $H_2O-CH_3OH-DMF$  au fost sintetizați complecșii binucleari

$[Zn_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(H_2O)_2bpy]$  (**8**) [9],

$[Cd_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(H_2O)_2bpy]$  (**9**) [9],

$[Cd_2(HCOO)_4(NioxH_2)_2(H_2O)_2bpy]$  (**10**) [9],

$[Cd_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(H_2O)_2bpe]$  (**11**) [10],

În polimerul coordinativ 1D  $\{[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bpe}](\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**12**) [10], asamblat din sistemul  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NioxH}_2 - \text{bpe}$ , poliedrul de coordonare al Zn(II) este octaedric format de setul de atomi donori  $\text{N}_4\text{O}_2$ . Al doilea atom de oxigen al anionilor  $\text{CH}_3\text{COO}$ , necoordinat la centrul metalic, este implicat în legăturile de hidrogen  $\text{OH} \cdots \text{O}$  cu grupele hidroxil oximice [10]. Ligandul bpe adoptă o conformație *trans* cu unghiul de torsiune  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}$  de  $176.9^\circ$  și inelele piridilice aproape perpendiculare reciproc (unghiul interplanar fiind de  $72.48^\circ$ ). Distanța  $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$  de-a lungul ligandului bpe este egală cu  $13.651 \text{ \AA}$ .

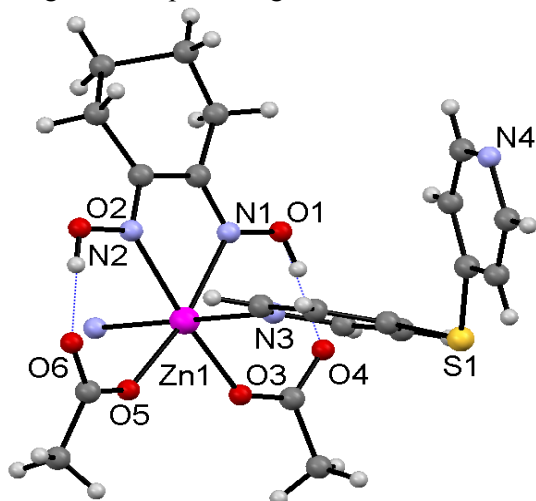


Fig.5. Fragment al polimerului coordinativ **15**.

cinci membri și doi liganzi piridilici neutri cu funcție „punte” (Fig.5). Atomii de oxigen carboxilici necoordinati la centrul metalic sunt implicați în legăturile de hidrogen  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  cu grupele hidroxil oximice, dând naștere astfel platformei bazale extinse a metalului cu formarea a două inele din șase membri unite prin hidrogen.

Extinderea compușilor **14-16** prin intermediul ligandului bps în formă unghiulară [unghiul  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$  este în intervalul  $102.4(2) - 105.2(1)^\circ$ ] generează lanțuri elicoidale cu chiralitate opusă, care se întinde de-a lungul axei cristalografice *b*.

În continuare, din sistemul  $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$ ) -  $\text{NioxH}_2 - \text{bpy}/\text{bpe}$  au fost obținuți polimerii  $\{[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}\}_\infty$  (**17**) [12],  $\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}](\text{NioxH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$  (**18**) [9],  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpe}]_\infty$  (**19**) [12] și  $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpe}]_\infty$  (**20**) [12]. Pe lângă faptul că liganzii biperidilici creează premise pentru asamblarea lanțului polimeric, determinant este și aportul anionilor sulfat, care de asemenea au rolul de punte, legând lanțurile polimerice între ele. În **17** și **18** între lanțurile polimerice sunt incluse molecule de solvent sau  $\text{NioxH}_2$ , fapt ce indică la ideea că complexii acestei serii ar putea poseda cavități intermoleculare și, respectiv, proprietăți adsorbante (Fig.6).

Extinderea structurii prin intermediul punților formate de anionii sulfat, axele binare elicoidale generează elici homochirale de dreapta. Distanțele  $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$  dintre atomii uniți prin  $\text{SO}_4^{2-}$  sunt egale cu  $5.456 \text{ \AA}$ . Pasul elicoidal este egal cu parametrul rețelei *b*, care are valoarea de  $9.230 \text{ \AA}$ . Elicele adiacente sunt interconectate

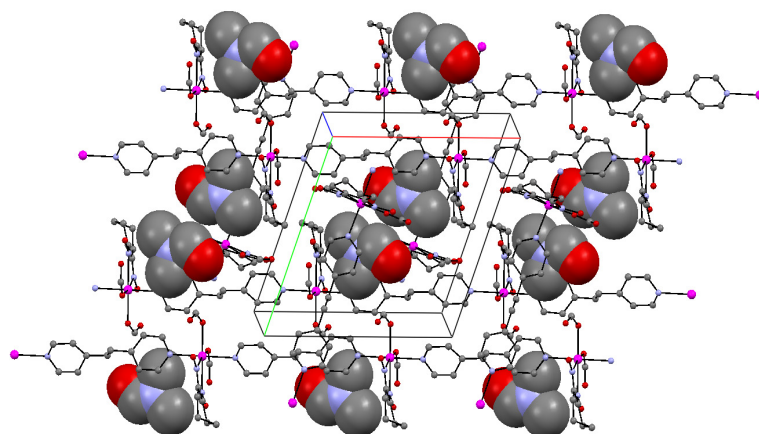


Fig.4. Fragment al împachetării cristaline în **13**. Moleculele oaspete de DMF sunt arătate în modul „spațios”.

În complexul  $\{[\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bpe}] \cdot \text{DMF}\}_n$  (**13**) [11] la fiecare ion de metal coordonează doi anioni formiat în mod monodentat, o moleculă de  $\text{NioxH}_2$  prin atomii de azot oximici și doi liganzi biperidilici bpe [10]. Atomii de oxigen carboxilici necoordinati la centrul metalic sunt implicați în legăturile de hidrogen  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  cu grupele hidroxil oximice. Folosind programul PLATON [24], au fost calculate golurile accesibile pentru solvent în cristalul ipotetic **13**. După îndepărtarea *DMF* s-a obținut valoarea  $427.5 \text{ \AA}^3$  sau  $16.5\%$  pe unitate de volum a celulei, care indică posibilitatea de a include molecule suplimentare de solvent în spațiul dintre lanțuri (Fig.4).

Combinarea  $\text{NioxH}_2$ , a liganzilor piridilici flexibili bps și a sărurilor de zinc sau cadmiu a permis obținerea polimerilor coordinativi 1D  $[\text{Cd}(\text{CHOO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bps}]_n$  (**14**) [11],  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bps}]_n$  (**15**) [11],  $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NioxH}_2)\text{bps}]_n$  (**16**) [11].

La fiecare ion de metal coordonează două grupe carboxilice în mod monodentat, o moleculă de  $\text{NioxH}_2$  prin atomii de azot oximici, conducând astfel la formarea ciclului chelatic din

prin intermediul liganzilor „punte” bpy pentru a genera un strat chiral. În polimerul **17** moleculele de apă sunt fixate în straturi prin intermediul legăturilor de hidrogen OH...O formate cu anionii sulfat coordinați. Moleculele de DMF dintre straturi se intercalează între fragmentele piridinice ale liganzilor bpy. Polimerul 2D

$\{[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}]0.5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}\}_\infty$  și polimerul 1D de tip scară

$\{[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}](\text{NioxH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$

reprezintă izomeri pseudo-supramoleculari [12] descriși de aceeași formulă moleculară generală  $[\text{M}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpy}]$  (M=Zn, Cd), dar diferă prin modurile de coordinare a anionului sulfat, fiind legat prin modul  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  în primul caz și prin modul  $\mu_2$  în cel de-al doilea caz; ca urmare, acești compuși diferă prin dimensionalitatea structurilor lor polimerice. Cu toate acestea, ambii complecși, din cauza coordinării ligandului voluminos NioxH<sub>2</sub> la centrul metalic, reprezintă materiale poroase cu goluri completate cu solvenți polari (H<sub>2</sub>O, DMF) în **17** sau de amestecul alcătuit din apă și NioxH<sub>2</sub> liberă în **18**, fixate în rețelele cristaline prin legăturile de hidrogen și interacțiunile de tip „ $\pi$ - $\pi$  stacking”.

În compușii  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpe}]_n$  (**19**) și  $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{NioxH}_2)\text{bpe}]_n$  (**20**) liganzii bpe adoptă conformații de tip *trans* cu unghiurile de torsiune C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C practic egale și cu unghiurile diedre dintre inelele piridil puțin diferite, acestea fiind egale cu 176.86° și 22.88° în **19** și cu 176.17° și 27.60° în **20**.

Similar compusului **17**, elicele din **19** și **20** sunt legate de anionii sulfat tetraedrici, fiind în cristalul chiral **20** exclusiv de stânga, iar în cristalul centrosimetric **19** – atât de stânga, cât și de dreapta. Lanțul polimeric elicoidal în **19** este extins de-a lungul direcției *b* cu pasul elicei de 9.34 Å și de-a lungul direcției *a* în **20** cu pasul elicei de 9.58 Å. În ambele structuri pașii elicoidali sunt egali cu parametrii celulelor elementare corespunzătoare. Liganzii „punte” bpe interconectează elicele de stânga în straturi chirale în **20**, iar în **19** elicele de dreapta și de stânga formează straturi cu chiralitate opusă. Aranjarea stratului chiral în aceste două structuri este similară celei din compusul **17**.

### Concluzii

A fost elaborată strategia evoluției de la complecși dioximici mononucleari spre bi- și polinucleari în baza liganzilor biperidiniici. Complecșii cuprului sunt *bis*-dioximici, iar cei ai zincului și cadmiului sunt *mono*-dioximici, ceea ce permite resturilor acizilor formic/actic/sulfuric să păstreze legăturile trainice cu generatorul de complex. Compoziția și structura complecșilor asamblați se află în dependență de natura cationului metalului, ligandului punte, restului acid și a solvenților utilizați în sinteză.

### Bibliografie:

1. BIRKELBACH, F., WEYHERMULLER, T., LENGEN, M. et al. Linear trinuclear oximate-bridged complexes  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  (M=Zn, Cu or Mn): synthesis, structure, redox behavior and magnetism. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1997, p.4529-4537. ISSN 1477-9226
2. BISHOP, M., LEE, A., LINDOY, L. et al. Self-assembly of hydrogen-bonded supramolecular structures based on the neutral pseudo-macrocyclic complex bis(dimethylglyoximate)copper(II). In: *Supramol. Chem.*, 2005, vol.17, p.37-45. ISSN 1061-0278
3. BRESCIAN-PAHOR, N., FARCOLIN, M., MARZILLI, L.G. et al. Organocobalt B<sub>12</sub> models: axial ligand effects on the structural and coordination chemistry of cobaloximes. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1985, vol.63, p.1-125. ISSN: 0010-8545
4. CANPOLAT, E., KAYA, M., YAZICI, A. Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with a new vic-dioxime (E,E)-N-hydroxy-2-(hydroxyimino)-N-(4-[(2-phenyl-1,3-dioxolan-4yl)methyl]amino}butyl) ethanimidamide. In: *Russ. Journ. Coord. Chem.*, 2004, vol.30, no.2, p.87-93. ISSN 1070-3284
5. CHAKRAVORTY, A. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1974, vol.13, p.1-46. ISSN 0010-8545

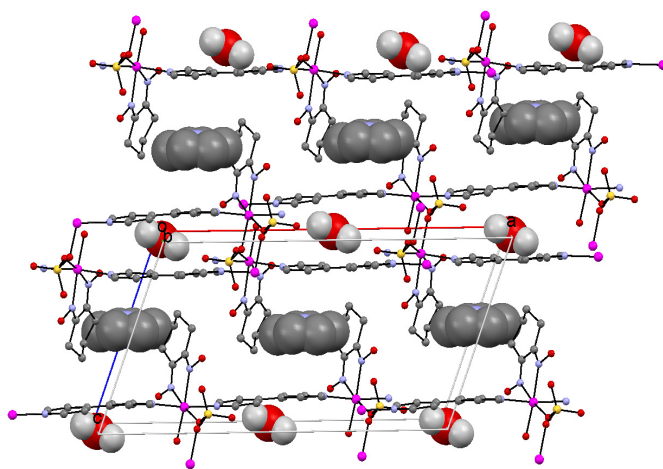


Fig.6. Împachetarea straturilor de-a lungul axei *b* în **17**. Solvenții sunt prezenți în mod „spațios”.

6. CHAUDHURI, P. Homo- and hetero-polymetallic exchange coupled metal-oximates. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2003, vol.243, p.143-190. ISSN 0010-8545
7. COROPCEANU, E.B., CROITOR, L., BOTOSHANSKY, M.M., FONARI, M.S. „Wheel-and-axle” binuclear Cu(II) dioximates mediated by 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: synthesis and X-ray study. In: *Polyhedron*, 2011, no.30, p.2592-2598. ISSN 0277-5387
8. COROPCEANU, E.B., CROITOR, L., WICHER, B. et al. Synthesis, Spectroscopic and X-ray study of  $[\text{Cu}_2(\text{Hdmg})_4(\gamma,\gamma'-dipy)] $_2(\text{H}_2\text{dmg})_4$  and  $[\text{Cu}_2(\text{Hdmg})_4(\gamma,\gamma'-dipy)][\text{Cu}(\text{Hdmg})_2(\gamma,\gamma'-dipy)] $(\gamma,\gamma'-dipy)(\text{H}_2\text{dmg})_2$ . In: *Inorganica Chimica Acta*, 2009, no.362, p.2151-2158. ISSN 0020-1693$$
9. CROITOR, L., COROPCEANU, E., JEANNEAU, E. et al. Anion-induced generation of binuclear and polymeric Cd(II) and Zn(II) coordination compounds with 4,4-bipyridine and dioxime ligands. In: *Crystal Growth & Design*, 2009, vol.9, p.5233-5243. ISSN 1528-7483
10. CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A. et al. Synthesis, structures, and luminescence properties of mixed ligand Cd(II) and Zn(II) coordination compounds mediated by 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2011, no.370, p.411-419. ISSN 0020-1693
11. CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A. et al. 1,2-Cyclohexanedionedioxime as a useful co-ligand for fabrication of one-dimensional Zn(II) and Cd(II) coordination polymers with wheel-and-axle topology and luminescent properties. In: *Cryst.Eng.Comm.*, 2012, no.14, p.3750-3758. ISSN 1499-8033
12. CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A. et al. Polymeric Zn(II) and Cd(II) Sulfates with Bipyridine and Dioxime Ligands: Supramolecular Isomerism, Chirality, and Luminescence. In: *Crystal Growth & Design*, 2011, vol.11, p.3536-3544. ISSN 1528-7483
13. FRASSON, E., BARDI, R., BEZZI, S. Structure of copper-dimethylglyoxime at low temperature. In: *Acta Cryst.*, 1959, vol.12, p.201-205. ISSN 1600-5368
14. KAWATA, S., KITAGAWA, S., MACHIDA, H. et al. Oxamide oxime-based copper(II) coordination polymers. Two- and three-dimensional structures controlled by dicarboxylates. In: *Inorg. Chim. Acta*, 1995, vol.229, p.211-219. ISSN 0020-1693
15. KOMAN, M., MARIASSY, M., ONDREJOVIC, G. Structure of bis(3,4-hexanedione dioximato)bis(thiourea)copper(II). In: *Acta Cryst. C.*, 1990, vol.46, p.2041-2043. ISSN 2053-2296
16. KUBEL, F., STRAHLE, J. Die Kristallstruktur von polymerem Bis(dimethyl-glyoximato)-pyrazin-eisen(II). In: *Z. Naturforsch.*, 1983, vol.38, p.258-259. ISSN 0932-0776
17. KUBEL, F., STRAHLE, J. Polymere Dimethyl- und Diphenylglyoximatocomplexe des Cobalt und Eisens mit Pyrazin als Brückenligand. Die Kristallstruktur des Bis(dimethylglyoximato)pyrazin-cobalt(II). In: *Z. Naturforsch.*, 1981, no.36, p.441-446. ISSN 0932-0776
18. KURTOGLU, M., ISPIR, E., KURTOGLU, N., SERIN, S. Novel vic-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity. In: *Dyes and Pigments*, 2008, vol.77, p.75-80. ISSN 0143-7208
19. LIU, X.-W., CHU, S., WANG, X.-Q. et al. Crystal structure of a new oximate-bridged one-dimension(1D) chain-like copper complex polymer  $\{[\text{Cu}_4(\text{dmg})_2(\text{Hdmg})_2(\text{H}_2\text{dmg})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ . In: *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, vol.5, p.1086-1089. ISSN 1387-7003
20. NANDA, P.K., RAY, D. Synthesis and crystal structure of a cis-oxime-oximate bridged tetra coordinated open-book shaped new dicopper(II/II) complex  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hdmg})_2(\text{Hdmg})]\text{ClO}_4$ : First report of unusual oxime OH bridging. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2005, vol.358, p.4039-4044. ISSN 0020-1693
21. RASTON, C.L., SKELTON, B.W., WHITE, A.H. Structure and bonding in the neutral and anionic forms of dimethylglyoxime and its complexes. In: *Aust. J. Chem.*, 1980, vol.33, p.1519-1528. ISSN 0004-9425
22. RUIZ, R., SANZ, J., CERVERA, B. et al. Oximate complexes. Part 1. Solution study, synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties of polynuclear copper(II) complexes containing dimethylglyoxime. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, p.1623-1628. ISSN 1477-9226
23. RUIZ, R., SANZ, J., LLORET, F. et al. Oximate complexes. Part 2. Dinuclear dimethylglyoximate complexes of copper (II) with a new co-ordination mode of the oximate ligand. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, p.3035-3039. ISSN 1477-9226
24. SPEK, A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. In: *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, vol.36, p.7-13. ISSN 1600-5767
25. КОРОПЧАНУ, Э.Б., КРОИТОР, Л., ЧУМАКОВ, Ю.М., ФОНАРЬ, М.С. Синтез и строение комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{DfH})_4(\gamma,\gamma'-dipy)] \text{DMF}$ . В: *Кристаллография*, 2009, том 54, №.5, с.883-886. ISSN 0023-4761
26. СИМОНОВ, Ю.А., ДВОРКИН, А.А., МАЛИНОВСКИЙ, Т.И. и др. Кристаллическая и молекулярная структура катена-μ-йодо-(1,2-циклогександион-диооксим)меди(I). В: *Доклады АН СССР*, 1982, том 263, №5, с.1135-1138. ISSN 0869-5652

Prezentat la 18.11.2014