

EVOLUȚIA DE LA COMPUȘII MONO- SPRE POLINUCLEARI ÎN BAZA UNOR LIGANZI MONOXIMICI

Eduard COROPCEANU

Institutul de Chimie al AȘM

A fost realizată sinteza unei serii de compuși coordinativi cu liganzi monoximici, în care s-a urmărit evoluția de la compușii mononucleari spre cei cu structură polimerică. În calitate de liganzi monoximici au fost utilizați 2- și 4-pyridinaldoxime. În calitate de liganzi-punte au fost utilizați anionii sulfat, acetat, malonat, succinat, adipat, tereftalat etc. Utilizarea ligandului 2-piridinaldoxima creează premise pentru amplasarea acestor molecule în complex în poziție *cis*, fapt ce determină formarea lanțurilor polimerice în formă de zig-zag. Specificul fiecărui acid dicarboxilic, capacitatea lui de a coordina influențează în mod determinant structura moleculară a polimerilor asamblați. Datorită capacității de a manifesta număr de coordinare mai înalt, deseori ionii de cadmiu oferă posibilitatea asamblării unor arhitecturi polimerice mai complicate decât cei de zinc.

Cuvinte-cheie: *compuși coordinativi, monoximă, asamblare, polimer, arhitectură moleculară.*

EVOLUTION FROM MONO- TO POLYNUCLEAR COMPOUNDS ON THE BASIS OF SOME MONOXIME LIGANDS

There was performed the synthesis of a series of coordination compounds with monoxime ligands, in which there was observed the evolution from the mononuclear compounds to those with polymer structure. As monoxime ligands there was used 2- and 4-pyridinealdoximes. As bridge-ligands there was used sulfate, acetate, malonate, succinate, adipate, terephthalate anion etc. The use of 2-pyridinealdoxime ligand creates premises for the location of these molecules in complex with *cis* position, a fact which determines the formation of polymer chains in zig-zag form. The specific of each dicarboxylic acid, its ability to coordinate, decisively influences the molecular structure of the assembled polymers. Due to their ability of manifesting a higher coordination number, cadmium ions often offer the possibility of assembling some polymer architectures more complicated than those of zinc.

Keywords: *coordination compounds, monoxime, assembly, polymer, molecular architecture.*

Introducere

Capacitatea înaltă de coordinare a unor metale tranziționale (cobalt, cupru, zinc, cadmiu etc.) cu liganzi ce conțin diferiți atomi donori de electroni din cadrul unor grupe funcționale permite asamblarea noilor compuși coordinativi cu compoziție și structură variată. Liganzii heterofuncționali, ce conțin grupa oximică, sunt utilizați pe larg în ultimul timp în sinteza compușilor coordinativi de tip cluster și a polimerilor coordinativi [15,2]. Ionii de zinc și cadmiu, a căror sferă geometrică poate fi tetra-, penta-, hexa-, hepta- sau octaedrică, manifestă proprietăți diverse în procesul de legare cu atomii de oxigen, azot, sulf etc., fapt ce atrage o atenție semnificativă din punctul de vedere al recuperării explorării insuficiente în domeniul chimiei oximelor. Compușii zincului și cadmiului cu liganzi oximici sunt slab studiați, cu toate că în baza lor pot fi asamblați complecși cu o compoziție și arhitectură moleculară variată, care ar poseda diferite proprietăți utile: luminescență, activitate biologică etc. În literatură date despre compușii zincului cu liganzi oximici sunt puține, iar despre compușii cadmiului aproape lipsesc [15,2]. În compușii descriși, în calitate de liganzi se întâlnesc atât monoxime, cât și dioxime. Se cunosc complecși mononucleari ai zincului cu mono- și dioxime neutre care au fost sintetizați și studiați în prezența anionilor organici și anorganici [17,13]. Au fost sintetizați complecși în care la atomul central coordinează unul, doi sau trei liganzi oximici, precum și complecși cu diferită valență a metalelor tranziționale [1,24,25]. Piridinaldoximele prezintă liganzi versatili comozi pentru asamblarea complecșilor polimerici și de tip cluster [1]. Însă, în dependență de natura metalului, piridinaldoximele coordinează în mod diferit. Spre exemplu, au fost descriși complecși, în care ligandul 4-piridinamidoxima are rolul de punte, coordindând la ionii Ag^+ și Cu^+ prin ambele grupe funcționale (piridinică și oximică), generând polimeri coordinativi 1D și 2D [16]. Au fost sintetizați clusteri heterometalici 3s/3d și 3d/4f cu diferită nuclearitate în baza liganzilor 2-piridinaldoximici, ale căror proprietăți magnetice au fost studiate [14,18,20]. Utilizarea liganzilor che-lanți conduce la valorificarea grupei oximice și la formarea metalociclurilor. Totodată, ocuparea a două poziții de coordinare la atomul central conduce la modificarea factorului steric, care influențează asupra configurației spațiale a complexului. S-a observat că în cazul coordinării a doi liganzi bidentați ei se pot plasa în poziție *cis*, ceea ce poate condiționa o structură ciclică sau sub formă de zig-zag a complexului asamblat.

Ultimele decenii se caracterizează printr-o dezvoltare intensă a domeniului sintezei complexelor în baza liganzilor piridinoximici datorită interesului pentru obținerea materialelor cu proprietăți noi: magneți moleculari [20], substanțe fotoluminescente [12], stimulatori ai proceselor biologice [23] etc. Diversitatea structurală a liganzilor piridinoximici, particularitățile metalelor tranziționale utilizate, condițiile de sinteză, precum și includerea în mediul de sinteză a altor agenți de coordonare permite diversificarea arhitecturii structurale a complexelor obținuți [11,19,21,22,26].

Material și metode

Toți reagenții și solvenții utilizați provin din surse comerciale și au fost utilizați fără purificare. Sintezele au fost realizate reieșind din sărurile metalelor utilizate (acetat de zinc/cadmium, sulfat de zinc/cadmium, tetrafluorborat de zinc/cadmium, fluorură de mangan, fluorură de cupru), ligandul piridinoximic (2-piridinaldoxima – 2-paoH, 4-piridinaldoxima – 4-paoH sau 4-piridinamidoxima – 4-pamoH) și acizii dicarboxilici (malonic – malH₂, succinic – sucH₂, adipic – adiH₂, tereftalic – bdcH₂ etc.). În calitate de solvenți au fost utilizați apa, metanolul, DMF sau DMSO în diferit raport, în dependență de sistem. Reacțiile de asamblare a complexelor s-au produs la încălzire, cu agitare. Analiza elementală a fost realizată la Elementar Analysensysteme GmbH Vario El III. Spectrele IR au fost înregistrate la spectrofotometrul FT IR Spectrum-100 Perkin Elmer în diapazonul 400–4000 cm⁻¹. Spectrele de emisie au fost înregistrate la temperatura camerei la Excitation YAG:Nd³⁺ laser. Difrakția cu raze X pe monocristal a fost realizată la difractometrul Oxford Diffraction Xcalibur.

Rezultate și discuții

Cu scopul inițierii seriei de sinteze în evoluție de la complexi mononucleari cu monoxime spre cei cu nuclearitate înaltă s-a hotărât de a elabora o strategie de sinteză în baza unor agenți-punte de natură anorganică și organică. Din seria liganzilor monoximici au fost utilizați agenți de coordonare heterofuncționali (piridinoximici) cu scopul de a urmări capacitatea de coordonare a celor două grupe funcționale (cu amlasament topologic diferit al grupei oximice față de cea piridinică: în poziția 2, 3 sau 4) la generatorul de complex, precum și de a observa influența grupelor funcționale asupra particularităților structurale ale complexelor formați. Deoarece legăturile de hidrogen sunt în prezent unul dintre cei mai favorabili factori utilizați în construirea matricelor supramoleculare într-un mod controlat, este foarte important a înțelege mecanismul interacțiunilor mediate prin legături de hidrogen în asociere cu liganzii oximici, care sunt bine cunoscuți prin capacitățile lor de a se uni în baza acestor legături. Avantajul 2-piridinaldoximei față de liganzii cu grupa oximică în poziția 3 și 4 constă în posibilitatea formării chelaților prin participarea la coordonare atât a atomului de azot piridinic, cât și a atomului de azot sau oxigen al grupei oximice, fapt ce facilitează procesul de asamblare a complexelor cu stabilitate mai înaltă.

Studiile inițiale au avut drept scop sinteza compușilor coordinativi în baza acetatilor zincului/cadmiumului și liganzilor piridinoximici. Au fost obținuți compuși cu structură mono- și binucleară, în care generatorul de complex coordonează atât cu anionii acetat, cât și cu moleculele piridinoximelor, raportul stoichiometric dintre acești liganzi fiind determinat de condițiile sintezei [3]. La interacțiunea dintre acetatul de zinc și 4-piridinaldoxima sau 4-piridinamidoxima în raport de 1:2 au fost obținuți compuși coordinativi mononucleari, în care la ionul central coordonează două molecule piridinoximice prin intermediul atomului de azot piridinic și doi anioni acetat.

Deoarece ionul de cadmiu demonstrează capacitatea de a manifesta număr de coordonare înalt, s-a hotărât de a mări raportul ligand piridinoximic:sare de cadmiu cu scopul de a înlocui moleculele de apă cu cele ale ligandului organic. La interacțiunea dintre acetatul de cadmiu cu 4-paoH în raport de 1:3 a fost obținut complexul mononuclear [Cd(CH₃COO)₂(4-paoH)₃] (1) [3], în care la ionul metalic coordi-

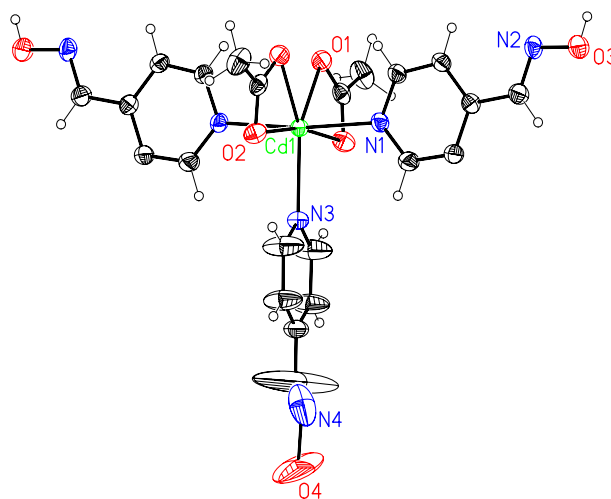


Fig.1. Structura moleculei compusului 1.

nează prin intermediul atomului de azot piridinic trei molecule de 4-paoH și doi ioni acetat, care se leagă bidentat, astfel numărul de coordinare a ionului de cadmiu în complex fiind 7 (Fig.1). Anionii acetat nu pot fi substituiți nici în condițiile excesului ligandului piridinoxicimic.

Deoarece atât grupele carboxilice, cât și piridinice dovedesc capacitate înaltă de coordinare la ionii de zinc și cadmiu, s-a hotărât de a îmbina în complex liganzi piridincarboxilici (acidul 2,6-piridindicarboxilic) și liganzi piridinoxicimici (4-piridinaldoxima).

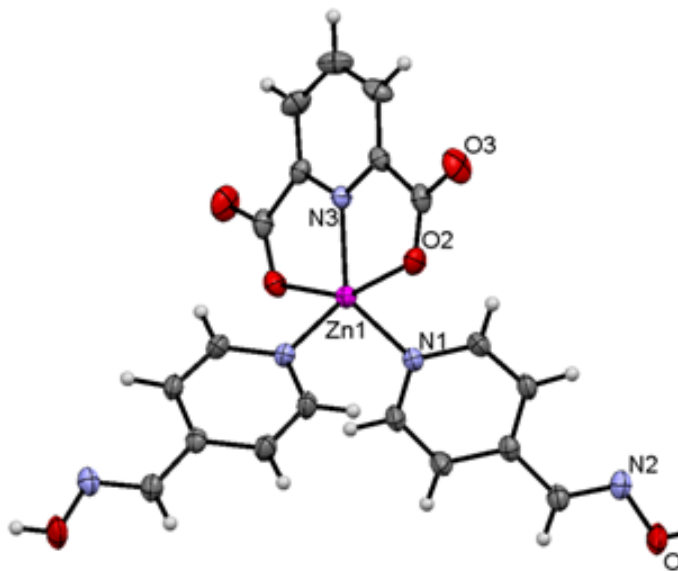


Fig.2. Structura moleculei compusului 2.

La interacțiunea tetrafluoroboratului de zinc, 4-piridinaldoximei și a acidului 2,6-piridindicarboxilic în raport de 1:2:1 în mediu CH₃OH:DMF a fost sintetizat complexul mononuclear coordinează tridentat anionul *bis*-deprotonat al acidului 2,6-piridindicarboxilic și două molecule de 4-piridinaldoximă prin intermediul atomului de azot al funcției piridinice (Fig.2).

La interacțiunea acetatului de zinc cu 4-piridinaldoxima și acetatului de sodiu în raport de 1:1:1 a fost obținut complexul heterometalic tetranuclear [Na₂Zn₂(4-pao)₂(CH₃COO)₆(H₂O)₄]·2H₂O (3) [4], în care rolul liganzilor-punte revine anionilor acetat și moleculelor de apă. În spectrul IR al complexului banda de intensitate medie la 1636 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilației de valență $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{oxim}}$. Benzile de la 1600 și 1020 cm⁻¹ corespund vibrațiilor de valență ale ciclului aromatic. Benzile

puternice la 1543 și 1404 cm⁻¹ aparțin oscilațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ ale ionilor acetat. Este remarcabil faptul că, din cei șase anioni acetat, patru coordinează cu ambii atomi de oxigen, iar doi – printr-un singur atom de oxigen. La ionul de zinc coordinează un atom de azot piridinic al moleculei 4-paoH și trei atomi de oxigen ai anionilor acetat, iar la ionul de sodiu coordinează șase atomi de oxigen (trei de la anionii acetat, alții trei – de la moleculele de apă). Compusul manifestă fotoluminescență albastră intensă (Fig.3).

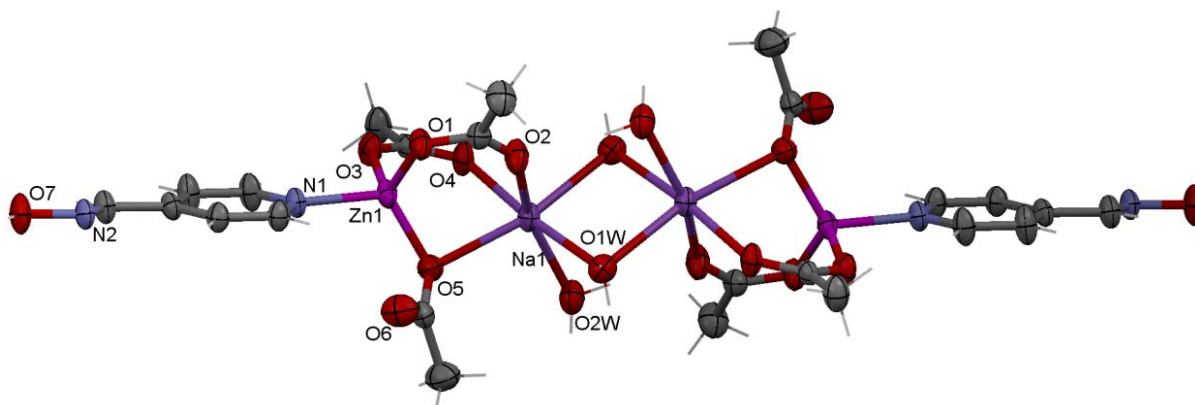


Fig.3. Structura moleculei compusului 3.

Pentru mărirea nuclearității complexelor sintetizați s-a hotărât de a utiliza sulfatii zincului/cadmiului, acești anioni fiind cunoscuți prin capacitatea de a servi ca liganzi-punte. La interacțiunea sulfatilor metalelor respective cu liganzi piridinoxicimici au fost sintetizați șase polimeri coordinativi: [Zn(SO₄)(4-paoH)₂(H₂O)₂]_n (4), [Zn(SO₄)(4-pamoH)₂(H₂O)₂]_n (5), [Cd(SO₄)(4-paoH)₂(H₂O)₂]_n (6), [Cd(SO₄)(4-pamoH)₂(H₂O)₂]_n (7) [6], [Zn(SO₄)(2-paoH)(H₂O)₂]_n (8), [Cd(SO₄)(2-paoH)(H₂O)₂]_n (9) [9].

În spectrele IR ale complexelor se observă banda caracteristică moleculei de apă coordonată la ~3377-3324 cm⁻¹. Pentru complexii 5 și 7 este caracteristică banda în intervalul 3463-3456 cm⁻¹, care indică la

prezența grupei NH_2 în complex. Grupa oximică este caracterizată de benzile în intervalele 1658-1640, 1239-1229, 993-980 cm^{-1} . Banda de la ~ 1607 -1595 cm^{-1} corespunde oscilațiilor ($\text{C}=\text{N}$) ale inelului. În toți complexii sunt prezente benzile în regiunea 1427-1420 cm^{-1} , care corespund oscilațiilor de deformare $\delta(\text{C}-\text{H})$. Pentru anionul sulfat sunt caracteristice benzile puternice în regiunea 1130-1057 cm^{-1} .

La generatorul de complex coordinează prin intermediul atomilor de azot piridinici câte două molecule de 4-piridinaldoximă, două molecule de apă, iar anionii sulfat unesc ionii metalici vecini în lanțul polimeric.

În complexii **8** și **9** [9], în care ligandul piridinoximic coordinează în mod chelat, înconjuraerea ionului central este constituită din atomul de azot piridinic și atomul de azot oximic, doi/un atom al moleculelor de apă și atomii de oxigen ai ionilor sulfat. În complexul **8** două lanțuri polimerice vecine sunt unite prin legături de hidrogen intermoleculare. O situație deosebită se atestă în complexul **9**, în care la ionul de cadmiu coordinează o singură moleculă de apă, iar ionul sulfat coordinează tridentat prin intermediul a trei atomi de oxigen, unul dintre care coordinează la ionul metalic din lanțul vecin. Prezența acestei legături consolidează legătura dintre cele două lanțuri polimerice vecine.

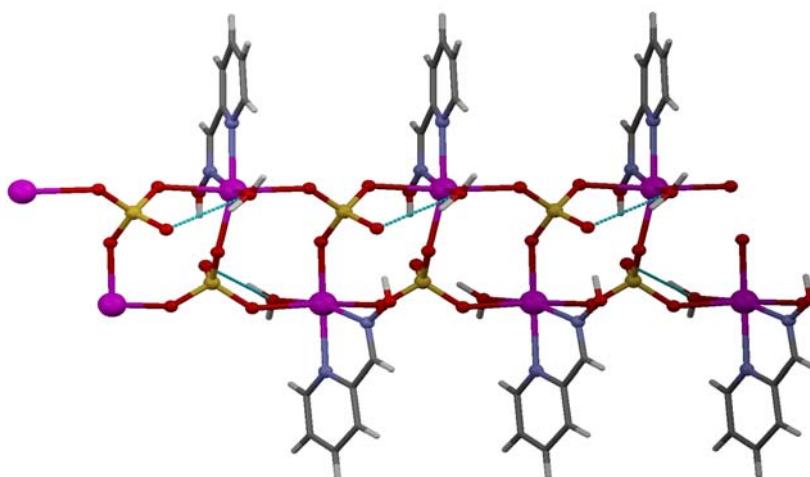


Fig.4. Fragment al lanțului polimeric $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(2\text{-paoH})(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Prezența ionului sulfat în spectrele IR este dovedită de benzile cu intensitate puternică în regiunea 1170-1050 cm^{-1} . În cazul coordinării de tip punte fiecare bandă ν_3 și ν_4 scindează în mai multe componente. Pentru anionii sulfat din complexii **8** și **9** sunt o serie de benzi care indică la coordinarea lor de tip punte. Benzile ν_3 sunt cele mai puternice și se înregistrează la 1170, 1120, 1071, 1049, 1034, 1018 cm^{-1} în **8** și la 1166, 1118, 1072, 1037, 1016 cm^{-1} în **9**. Benzile ν_4 se manifestă la 645, 631, 594 (**8**); 636, 614, 597 (**9**) cm^{-1} , ν_2 la 484 (**8**) și 492 (**9**) cm^{-1} , iar ν_1 la 994 (**8**); 985 (**9**) cm^{-1} .

Cu scopul de a mări distanța dintre nucleele metalice și de a obține unele materiale noi, care ar conține cavități intermoleculare, s-a hotărât de a utiliza liganzi-punte dicarboxilici cu diferită dimensionalitate. În rezultatul interacțiunii tetrafluoroboratului de zinc/cadmium sau a fluorurii de mangan cu ligandul piridinoximic și acidul dicarboxilic au fost obținuți polimerii coordinativi $[\text{Zn}(\text{mal})(4\text{-paoH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**10**), $[\text{Cd}(\text{mal})(4\text{-paoH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**11**), $[\text{Zn}(\text{suc})(4\text{-paoH})]_n$ (**12**), $[\text{Cd}(\text{suc})(2\text{-paoH})_2]_n$ (**13**), $[\text{Zn}(\text{adi})(4\text{-paoH})_2]_n$ (**14**), $\{[\text{Cd}(\text{adi})(4\text{-paoH})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ (**15**) [7], $\{[\text{Zn}(\text{bdc})(2\text{-paoH})_2] \cdot 1.5\text{DMF}\}_n$ (**16**), $\{[\text{Cd}(\text{bdc})(2\text{-paoH})_2] \cdot 1.5\text{DMF}\}_n$ (**17**), $\{[\text{Mn}(\text{bdc})(2\text{-paoH})_2] \cdot 1.5\text{DMF}\}_n$ (**18**) [9]. Reprezentanții acestei serii de complecși manifestă proprietăți luminescente și, în dependență de natura liganzilor utilizați și arhitectura moleculară, prezintă interes din punctul de vedere al obținerii materialelor poroase cu proprietăți de adsorbanti.

În spectrele IR ale complexilor se observă benzile caracteristice pentru grupa oximică: 1693-1645, 1228-1221, 998-984 cm^{-1} . Benzile de la 1614-1599, 1515-1499 cm^{-1} corespund oscilațiilor inelului aromatic, iar banda de la ~ 1450 cm^{-1} se suprapune cu benzile oscilațiilor de deformare a grupelor CH_2 . Oscilațiile grupei $\text{C}-\text{H}$ ale inelului aromatic sunt prezente la 3089-3054 cm^{-1} . Grupele CH_2 ale liganzilor carboxilați sunt caracterizate de benzile: 2943-2919, 2890-2869, 1490-1437, 763-737 cm^{-1} . În regiunile 1568-1556 și 1426-1396 cm^{-1} sunt prezente benzile puternice cauzate de oscilațiile fiecărui acid dicarboxilic. În complexii **10** și **11** [7] anionul acidului malonic coordinează cu toți cei patru atomi de oxigen la trei anioni metalici diferiți: la unul în mod chelat, iar la alții doi – monodentat, de tip punte. Acest tip de coordinare a restului acidului malonic permite formarea sistemului polimeric 2D. Astfel, la generatorul de complex coordinează patru atomi de oxigen carboxilici, atomul de azot piridinic al moleculei 4-paoH și atomul de oxigen al moleculei de apă. Între atomii de oxigen ai grupelor carboxilice și moleculele de apă se formează legături de hidrogen.

Datorită amplasării moleculelor coordinate 2-paoH în poziție *cis*, în complexul **12** [7] lanțul polimeric 1D este în formă de zig-zag. Ionul central manifestă numărul de coordinare șapte, unindu-se cu patru atomi de azot ai celor două molecule de 2-paoH și cu trei atomi de oxigen de la două grupe carboxilice.

În complexul **13** [7], care reprezintă un polimer coordinativ 2D, anionul succinat coordinează tridentat la trei ioni diferiți de zinc. Numărul de coordinare a generatorului de complex este patru, fiind completat de trei atomi de oxigen carboxilici ai diferiților anioni succinat și de un atom de azot piridinic al moleculei 4-paoH. De obicei, în complexii de așa tip zincul manifestă un număr de coordinare mai înalt, dar, probabil, configurația geometrică pe care o manifestă anionul succinat la formarea sistemului polimeric bidimensional creează probleme sterice pentru mărirea numărului de coordinare din contul altor liganzi.

În cazul utilizării acidului adipic, în compusul **14** [7] se formează un lanț polimeric 1D, în care anionii adipat coordinează la ionul central în mod chelat cu ambii atomi de oxigen ai aceleiași grupe carboxilice. Numărul de coordinare până la șase este completat din contul a doi atomi de azot piridinici a două molecule 4-paoH, care sunt amplasate în poziție *cis*, fapt ce influențează formarea unei structuri în formă de zig-zag a lanțului polimeric.

În complexul **15** [7], care este un polimer coordinativ 3D, se realizează un mod de coordinare deosebit N_2O_5 (Fig.5). O parte dintre anionii adipat coordinează în calitate de punte tetradentată în mod chelat la doi ioni diferiți de cadmiu, pe când alții coordinează hexadentat, câte unul dintre atomii de oxigen ai grupelor carboxilice având rolul de punte între doi ioni de cadmiu. Astfel se formează două tipuri de metalociluri: unul mare – cu participarea întregii catene a restului acid; altul mic – cu participarea doar a atomilor de oxigen ai grupelor carboxilice.

În complexii **16-18** [9] funcția de punte este exercitată de anionul tereftalat, care coordinează în mod monodentat cu fiecare grupă carboxilică. Prezența celor două molecule de 2-paoH în poziție *cis*, ca și în cazul complexului **12**, duce la adoptarea configurației de zig-zag de către lanțurile polimerice 1D.

În continuare s-a hotărât de a obține complecși ai acestei serii cu cupru. A fost sintetizată și elucidată compoziția și structura polimerilor coordinativi $[Cu(adi)(4-paoH)_2]_n$ (**19**) [10] și $\{[Cu_3(\mu_3-OH)(2-pao)_3(bdc)] \cdot 6H_2O\}_n$ (**20**) [8].

La interacțiunea fluorurii de cupru cu 4-piridinaldoxima și acidul tereftalic a fost asamblat polimerul coordinativ $[Cu(adi)(4-paoH)_2]_n$, în care la ionul de cupru coordinează prin atomul de azot piridinic două molecule de 4-piridinaldoximă și radicalii acidului adipic, care formează lanțul polimeric. Banda din spectrul IR la 1650 cm^{-1} este caracteristică grupeii oximice necoordinat, cele de la 1547 și 1395 cm^{-1} pot fi atribuite oscilațiilor grupelor carboxilice [10].

La interacțiunea fluorurii de cupru cu 2-piridinaldoxima și acidul tereftalic în raport de 3:3:1 a fost obținut complexul $\{[Cu_3(\mu_3-OH)(2-pao)_3(bdc)] \cdot 6H_2O\}_n$. Chiar și la utilizarea altui raport între substanțele inițiale se obține același produs (**20**). În polimerul coordinativ se formează platforme constituite din 3 atomi de cupru, 3 anioni ai 2-piridinaldoximei și o grupă OH, care sunt unite în lanțul polimeric prin intermediul anionilor acidului tereftalic (Fig.6) [8].

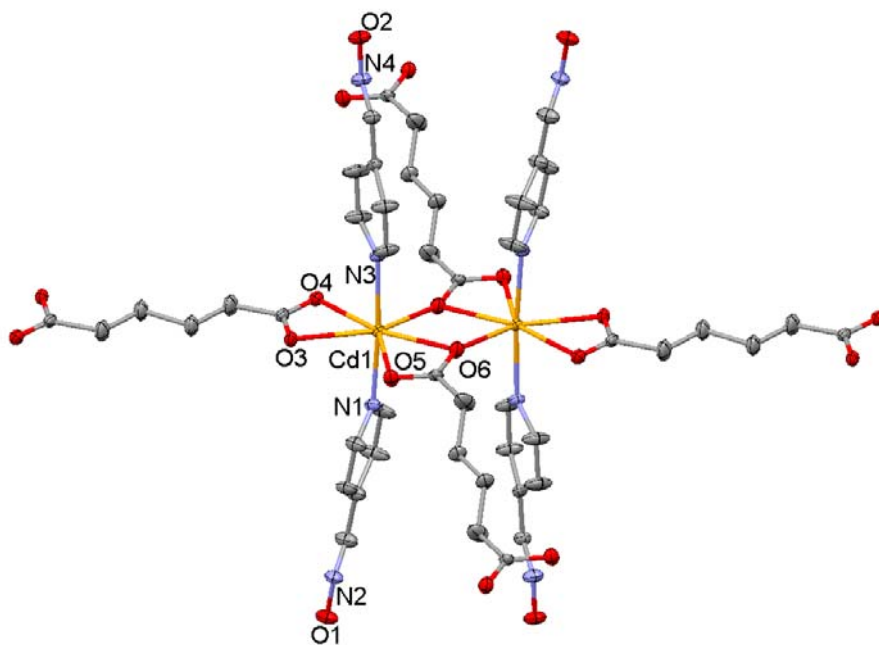


Fig.5. Fragment al lanțului polimeric $\{[Cd(4-paoH)_2(adi)_2] \cdot DMF\}_n$.

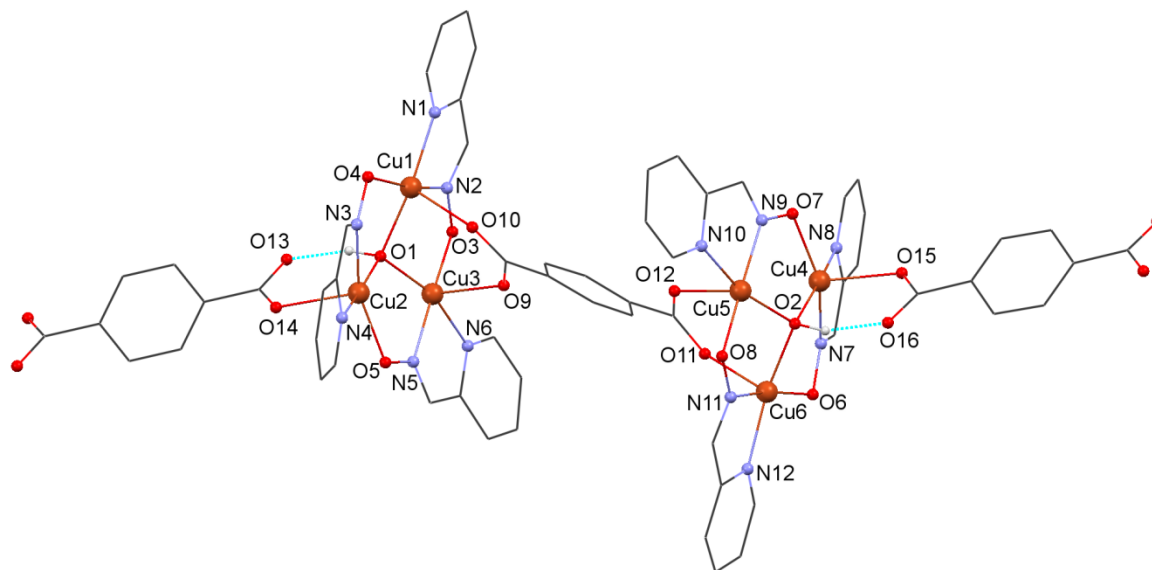


Fig.6. Fragment al lanțului polimeric în complexul $\{[Cu_3(\mu_3-OH)(2-pao)_3(bdc)] \cdot 6H_2O\}_n$.

La ionul de cupru coordonează bidentat anionul 2-piridinaldoximei prin intermediul celor doi atomi de azot. La generatorul de complex la fel mai coordonează atomul de oxigen oximic de la alt monoanion al 2-piridinaldoximei. În spectrul IR al complexului banda la 1604 cm^{-1} poate fi atribuită oscilațiilor inelului piridinic, iar benzile puternice la 1538 și 1474 cm^{-1} – oscilațiilor de valență ale grupelor carboxilice ale acidului tereftalic.

Concluzii

Au fost obținuți compuși coordinativi *mono-*, *bis-* și *tris-*oximici cu structură *mono-*, *di-*, *tetra-*nucleară sau polimerică. Utilizarea ligandului 2-paoH creează premise pentru amplasarea acestor molecule în complex în poziție *cis*, fapt ce determină formarea lanțurilor polimerice în formă de zig-zag. Specificul fiecărui acid dicarboxilic, capacitatea lui de a coordina influențează în mod determinant structura moleculară a polimerilor asamblați. Datorită capacității de a manifesta număr de coordinare mai înalt, deseori ionii de cadmiu oferă posibilitatea asamblării unor arhitecturi polimerice mai complicate decât cei de zinc.

Bibliografie:

- ALEXANDROPOULOS, D., PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C., AROMI, G. et. al. The Highest-Nuclearity Manganese/Oximate Complex: An Unusual Mn^{IV}_{15} Cluster with an $S = 6$ Ground State. In: *Inorg. Chem.*, 2010, 49, p.3962–3964. ISSN 0020-1669
- CHAUDHURI, P. Homo- and hetero-polymetallic exchange coupled metal-oximates. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2003, vol.243, p.143-190. ISSN 0010-8545
- COROPCEANU, E., CROITOR, L., SIMINEL, A., FONARI, M. Preparation, structural characterization and luminescence studies of mono- and binuclear Zn(II) and Cd(II) acetates with pyridine-4-aldoxime and pyridine-4-amidoxime ligands. In: *Polyhedron*, 2014, 75, p.73-80. ISSN 0277-5387
- COROPCEANU, E., CROITOR, L., SIMINEL, A., FONARI, M. Unique tetranuclear heterometallic compound $[Na_2Zn_2\{(4-py)-C(H)NOH\}_2(CH_3COO)_6(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ with luminiscent properties. In: *Inorg. Chem. Comm.*, 2011, vol.14, p.1528-1531. ISSN 1387-7003
- COROPCEANU, E., DREAB, A., CROITOR, L. Two Zn^{II} mononuclear coordination compounds with pyridine-dicarboxylate and auxiliary *N*-(pyridin-4-ylmethylidene) hydroxylamine ligands. In: *Acta Cryst. Sect. C. Structural Chemistry*, 2014, C70, p.1101-1104. ISSN 0108-7673
- CROITOR, L., COROPCEANU, E., MASUNOV A. et al. Mechanism of Nonlinear Optical Enhancement and Supramolecular Isomerism in 1D Polymeric Zn(II) and Cd(II) Sulfates with Pyridine-4-aldoxime Ligands. In: *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, p.9217-9227. ISSN: 1932-7447
- CROITOR, L., COROPCEANU, E., MASUNOV, A. et al. Polymeric Luminescent Zn(II) and Cd(II) Dicarboxylates Decorated by Oxime Ligands: Tuning the Dimensionality and Adsorption Capacity. In: *Crystal Growth & Design*, 2014, 14, p.3935-3948. ISSN 1528-7483

8. CROITOR, L., COROPCEANU, E., PETUHOV, O. et al. A one-dimensional coordination polymer based on Cu₃-oximato metallacrowns bridged by benzene-1,4-dicarboxylato ligands: structure and magnetic properties. In: *Dalton Trans.*, 44, p.7896-7902. ISSN 1477-9226
9. CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A., FONARI, M. From Discrete Molecules to One-dimensional Coordination Polymers Containing Mn(II), Zn(II) or Cd(II) Pyridine-2-aldoxime Building Unit. In: *Polyhedron*, 2013, 60, p.140-150. ISSN 0277-5387
10. CROITOR, L., GRABCO, D., COROPCEANU, E., et al. The softness of one-dimensional coordination polymer *catena*-{(adipato-O,O')-bis(pyridine-4-aldoxime)-copper(II)} under mechanical loads. In: *Cryst. Eng. Comm.*, 2015, 17, p.2450-2458. ISSN 1466-8033
11. KONIDARIS, K., BEKIARI, V., KATSOUKAKOU E. et. al. Investigation of the zinc(II)-benzoate-2-pyridinealoxime reaction system. In: *Dalton Trans.*, 2012, 41, p.3797-3806. ISSN 1477-9226
12. KONIDARIS, K., KATSOUKAKOU, K., KAPLANIS, M. et. al. A tetrahedron in a cube: a dodecanuclear Zn^{II} benzoate cluster from the use of 2-pyridinealoxime. In: *Dalton Trans.*, 2010, 39, p.4492. ISSN 1477-9226
13. KONIDARIS, K., POLYZOU, C., KOSTAKIS, G. et. al. Metal ion-assisted transformations of 2-pyridinealoxime and hexafluorophosphate. In: *Dalton Trans.*, 2012, 41, p.2862-2865. ISSN 1477-9226
14. LIU, C.-M., ZHANG, D.-Q., ZHU, D.-B. Hexanuclear [Ni₂Ln₄] clusters exhibiting enhanced magnetocaloric effect and slow magnetic relaxation. In: *RSC Adv.*, 2014, 4, p.53870-53876. ISSN 2046-2069
15. MILIOS, C., STAMATATOS, T., PERLEPES, S. The coordination chemistry of pyridyl oximes. In: *Polyhedron*, 2006, 25, p.134-194. ISSN 0277-5387
16. NANDY, M., BANERJEE, S., RIZZOLI, C. et. al. Syntheses, structural diversity and photo-physical properties of copper(I) and silver(I) coordination polymers based on the pyridine-4-amidoxime ligand. In: *Polyhedron*, 2013, 65, p.252-261. ISSN 0277-5387
17. PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C., KOSTAKIS, G., RAPTOPOULOU, C. et al. Investigation of the MSO₄xH₂O (M = Zn, x= 7; M = Cd, x= 8/3)/methyl 2-pyridyl ketone oxime reaction system: A novel Cd(II) coordination polymers versus mononuclear and dinuclear Zn(II) complexes. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2009, 362, p.2361-2370. ISSN 0020-1693
18. PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C., STAMATATOS, T., EFTHYMIU, C. et. al. A High-Nuclearity 3d/4f Metal Oxime Cluster: An Unusual Ni₈Dy₈ "Core-Shell" Complex from the Use of 2-Pyridinealoxime. In: *Inorg. Chem.*, 2010, 49, p.9743-9745. ISSN 0020-1669
19. PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C., STAMATATOS, T., WERNSDORFER, W. et. al. Combining Azide, Carboxylate, and 2-Pyridylloximate Ligands in Transition-Metal Chemistry: Ferromagnetic Ni^{II}₅ Clusters with a Bowtie Skeleton. In: *Inorg. Chem.*, 2010, 49, p.10486-10496. ISSN 0020-1669
20. POLYZOU, C., EFTHYMIU, C., ESCUER, A. et al. In search of 3d/4f-metal single-molecule magnets: Nickel(II)/lanthanide (III) coordination clusters. In: *Pure Appl. Chem.*, 2013, vol.85, no.2, p.315-327. ISSN 0033-4545
21. PRINGOURI, K., RAPTOPOULOU, C., ESCUER, A., STAMATATOS, T. Initial use of di-2-pyridyl ketone oxime in chromium carboxylate chemistry: Triangular {Cr^{III}₃(μ₃-O)}⁷⁺ compounds and unexpected formation of a carboxylate-free dichromium(II,II) complex. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360, p.69-83. ISSN 0020-1693
22. ROSS, S., WEYHERMULLER, T., BILL E. et. al. Tris(pyridinealoximate)metal Complexes as Ligands for the Synthesis of Asymmetric Heterodinuclear Cr^{III}M Species [M = Zn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II), Cr(II), Co(III)]: A Magneto-Structural Study. In: *Inorg. Chem.*, 2001, 40, p.6656-6665. ISSN 0020-1669
23. SHIH, T.-M., SKOVIRA, J., McDONOUGH, J. Effects of 4-pyridine aldoxime on nerve agent-inhibited acetylcholinesterase activity in guinea pigs. In: *Arch Toxicol.*, 2009, 83, p.1083- 1089. ISSN 0340-5761
24. STAMATATOS, T., KATSOUKAKOU, E., TERZIS, A. et al. A family of mononuclear Co^{III}/2-pyridylloximate complexes and their conversion to trinuclear, mixed-valence linear Co^{II/III}₃ clusters. In: *Polyhedron*, 2009, 28, p.1638-1645. ISSN 0277-5387
25. STOUMPOS, C., STAMATATOS, T., SARTZI H. et al. Employment of methyl 2-pyridyl ketone oxime in manganese non-carboxylate chemistry: Mn^{II}₂Mn^{IV} and Mn^{II}₂Mn^{III}₆ complexes. In: *Dalton Trans.*, 2009, p.1004-1015. ISSN 1477-9226
26. VLAHOPOULOU, G., ESCUER, A., FONT-BARDIA M., CALVET T. Synthesis and characterization of Co^{III}₃ inverse metallacrowns via use of 6-methyl-2-pyridylaloxime. In: *Inorg. Chem. Comm.*, 2012, 16, p.78-80. ISSN 1387-7003

Prezentat la 26.06.2015