

**COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI
PRODUȘI DE OXIDARE A DIOLILOR**

TEZĂ DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR

PROF. DR. ING. ILIE JULEAN

DOCTORAND

CHIMIST MIRCEA NICULESCU

642. 448
369 E

- 2004 -

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI**

Doresc sa aduc sincere mulțumiri
Prof. Dr. Ing. Ilie Julean, pentru
sfatul competent și de înaltă ținută
științifică, pentru sprijinul deosebit
acordat în elaborarea prezentei
lucrări.

CUPRINS

INTRODUCERE GENERALĂ.....	3
I. CONSIDERATII GENERALE PRIVIND COMBINAȚIILE COMPLEXE CU POLIOLI CA LIGANZI. DATE DE LITERATURĂ.....	5
II. ASPECTE GENERALE PRIVIND SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU LIGANZI PRODUȘI DE OXIDARE A DIOLILOR	
II.1. Introducere.....	34
II.2. Aspecte privind sinteza combinațiilor complexe cu liganzi produși de oxidare a diolilor.....	39
II.3. Analize și măsurători fizico-chimice.....	45
III. COMBINAȚII COMPLEXE HOMOPOLINUCLEARE CU LIGANZI PRODUȘI DE OXIDARE IN SITU A 1,2-PROPANDIOLULUI ȘI 1,3-PROPANDIOLULUI	
III.1. Introducere.....	54
III.2. Combinații complexe homopolinucleare obținute prin reacția 1,2-propandiolului cu azotați de metal(II)	55
III.2.1. Sinteza hidroxolactaților de metal(II)	55
III.2.2. Identificarea ligandului.....	56
III.2.3. Analize.....	60
III.2.4. Măsurători fizice.....	61
III.2.5. Analiza termică.....	70
III.2.6. Mecanismul reacției de oxidare a 1,2-propandiolului cu azotați de metal(II) în soluții slab acide.....	80
III.2.7. Structura moleculară și cristalină a hidroxolactaților de metal(II)	83
III.3. Combinații complexe homopolinucleare obținute prin reacția 1,3-propandiolului cu azotați de metal(II)	88
III.3.1. Sinteza hidroxohidracriților de metal(II)	88
III.3.2. Identificarea ligandului.....	89

III.3.3. Analize.....	90
III.3.4. Măsurători fizice.....	92
III.3.5. Analiza termică.....	99
III.3.6. Mecanismul reacției de oxidare a 1,3-propandiolului cu azotați de metal(II) în soluții slab acide.....	112
III.3.7. Structura moleculară și cristalină a hidroxohidracriților de metal(II).....	114
CONCLUZII GENERALE.....	118
BIBLIOGRAFIE.....	120

Introducere generală

Chimia combinațiilor complexe polinucleare este una dintre ramurile chimiei de mare actualitate, polarizând atenția atât a chimiștilor experimentatori cât și a chimiștilor teoreticieni.

Extinzând definiția compușilor coordinativi mononucleari, combinațiile complexe polinucleare sunt specii care conțin cel puțin doi ioni metalici, identici sau diferiți, înconjurați de un anumit număr de liganzi. De menționat faptul că natura – mono- sau polinucleară – a unui compus coordinativ depinde, în multe cazuri, de starea de agregare, solvent, condiții de obținere. Obținerea unor compuși coordinativi polinucleari este condiționată fie de prezența unor liganzi cu proprietatea de a funcționa ca punte, fie de posibilitatea realizării unor legături directe între ionii metalici. Ca punți pot funcționa atât liganzi monodentați ce pot ocupa simultan poziții coordinative la doi ioni metalici, cât și ioni poliatomici sau molecule ce conțin cel puțin două centre donoare. Se cunosc, de asemenea, numeroși compuși organici care prin structura lor (numărul atomilor donori, stereochemia ciclurilor realizabile) impun formarea de combinații complexe polinucleare.

Dezvoltarea fără precedent pe care a cunoscut-o acest domeniu a adus contribuții importante la completarea teoriilor legăturii chimice și structurii moleculare, la elucidarea unor noi tipuri de interacții chimice, cum ar fi legătura metal – metal, la evidențierea unor aspecte noi legate de stereochemia, proprietățile optice și magnetice ale compușilor coordinativi. Studiul stabilității combinațiilor chimice, comportamentul termic al compușilor coordinativi, capătă noi valențe prin aprofundarea acestui domeniu.

Interesul deosebit de care se bucură compușii coordinativi polinucleari este datorat aplicațiilor practice ale acestora în diverse domenii: procese catalitice omogene și heterogene, generatori de sisteme oxidice utilizate în electronică, electrotehnică, pentru îmbogățirea sortimentului de pigmenți ceramici, obținerea de suportți fizici pentru stocarea și prelucrarea informației etc.

Datorită importanței crescânde pe care oxizii micști o dețin în tehnica contemporană și dependenței proprietăților acestor sisteme de precursorii folosiți, s-au dezvoltat metode noi, neconvenționale, în vederea obținerii acestora.

În acest sens, în ultimii ani, s-a impus conversia termică a combinațiilor complexe homo- și heteropolinucleare, cu liganzi anionici ai acizilor carboxilici.

În această lucrare sunt prezentați un număr de compuși coordinativi polinucleari obținuți prin reacția de oxidare selectivă a unor dioli cu azotați ai unor metale de tip d precum și obținerea de oxizi prin descompunerea termică a acestora.

Capitolul I prezintă date din literatura de specialitate privind combinațiile complexe cu polioli ca liganzi.

În **Capitolul II** sunt prezentate aspecte generale privind sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe cu liganzi produși de oxidare a diolilor.

Din informațiile furnizate de literatura de specialitate precum și din cercetările noastre s-a constatat că în anumite condiții în care este condusă reacția se obțin combinații complexe polinucleare, în care liganzii sunt produși de oxidare a alcoolilor reactanți.

Capitolul III prezintă un număr de combinații complexe homopolinucleare cu liganzi produși de oxidare a 1,2-propandiolului și 1,3-propandiolului, compuși obținuți prin metode originale precum și caracterizarea acestora.

Oxidarea diolilor de către azotații metalici are loc in situ, simultan cu coordinarea produsului de oxidare de către generatorul de complex, ceea ce duce la deplasarea echilibrului în sensul oxidării, respectiv a formării compusului coordinativ, polimetalic.

Sunt arătate condițiile în care 1,2-propandiolul respectiv 1,3-propandiolul pot fi oxidați unitar de către azotații de metal(II), fără scindarea legăturilor C-C precum și identificarea produsului de oxidare majoritar. Compușii coordinativi izolați au fost caracterizați prin analize chimice, spectre electronice de reflexie, spectre IR, măsurători magnetice, analiză termică și difracție de raze X. Au fost studiate de asemenea structura și proprietățile oxizilor metalici obținuți prin descompunerea termică a compușilor polinucleari sintetizați.

Capitolul I

Considerații generale privind combinațiile complexe cu polioli ca liganzi

Date de literatură

Combinațiile complexe conținând alcooli ca liganzi sunt cunoscute încă de la începutul secolului. Primii complecși cu un alcool ca ligand au fost preparați de Menshutkin [1] în 1906. În 1908, Grün și colaboratorii [2] au preparat primii complecși cu 1,2-etandiol și alți polioli. Rezultate semnificative au fost obținute în chimia coordinativă din această clasă de liganzi în 1967, când van Leeuwen [3] a dezvoltat o nouă metodă de a obține complecși ai etanolului. A fost astfel deschisă o nouă direcție pentru prepararea complecșilor ce conțin liganzi cu proprietăți donoare mai slabe decât apa. Complecșii cu dioli ca liganzi au putut fi izolați greu din soluția apoasă ce conținea săruri metalice, datorită legăturilor de hidrogen puternice între dioli și apă. Pe măsură ce prepararea compușilor coordinați cu dioli coordinați a devenit mai ușoară, a fost evidentă posibilitatea de investigare a proprietăților de coordinare a diolilor, comparativ cu mono-alcoolii și cu alți liganzi comparabili, ca diaminele.

Prezentăm în continuare câteva clase de combinații complexe cu liganzi polioli.

I.1. COMBINAȚII COMPLEXE CU 1,2-ETANDIOL CA LIGAND

Grun și colaboratorii [2] au fost primii care au obținut o serie de combinații complexe de tipul $M(EG)_2X_2$, unde:

$EG = 1,2\text{-etandiol (etilenglicol)}, M = Co, Ni, Cu; X = Cl, Br, NO_3, 1/2SO_4; n = 2, 3, 4.$

Presupunerea lui Grun că 1,2-etandiolul poate funcționa ca ligand bidentat a fost confirmată de către Hieber [4] pe baza căldurilor de formare a combinațiilor derivate de la clorură, respectiv bromura de cobalt(II).

Din analiza spectrelor de vibrație IR ale unor combinații complexe, Miyake [5] și Fenton [6] au stabilit că EG poate funcționa și ca ligand monodentat.

Capacitatea EG de a funcționa și ca ligand în punte a fost confirmată de către Bright [7]. Totodată Miyake și Bright au stabilit că în combinațiile complexe în care EG funcționează ca ligand monodentat și în punte, el se găsește în conformația gauche (sinclinal; sin).

Spectrul de vibrație IR al 1,2-etandiolului în tetraclorură de carbon [8] prezintă două benzi $\nu(\text{OH})$ la 3644, respectiv la 3612 cm^{-1} . Prima corespunde vibrației de valență O-H a grupării hidroxil neimplicată în legătura de hidrogen (forma anti), iar cea de a doua, de intensitate mai mare, corespunde vibrației de valență a grupării hidroxil care participă la formarea legăturii de hidrogen intramoleculare, OH...O din forma sin (gauche), care este predominantă, mai stabilă [8,9].

În spectrul IR al EG lichid, $\nu(\text{OH})$ apare la 3350 cm^{-1} cu o bandă largă ca urmare a legăturilor de hidrogen intermoleculare, deosebit de puternice.

Forma gauche se păstrează în combinațiile complexe în care EG funcționează ca ligand monodentat, dar se transformă în forma anti când EG se manifestă ca ligand bidentat (Fig.1.1).

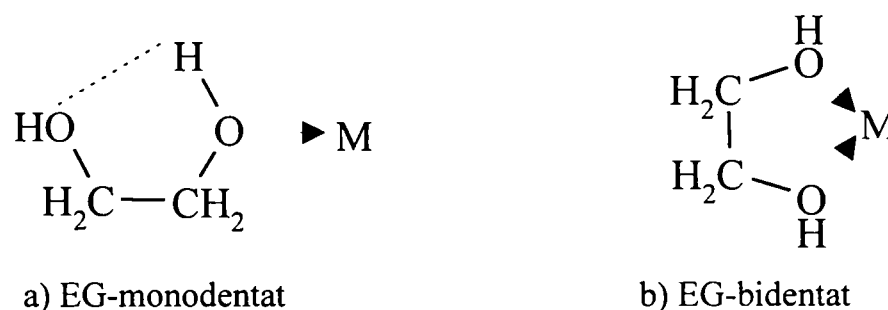


Fig.1.1. Moduri de coordinare a 1,2-etandiolului

O contribuție importantă la obținerea și studiul combinațiilor complexe ce conțin 1,2-etandiol ca ligand au adus Knetsch și Groeneveld [9].

1.1.1. Combinații complexe ale halogenurilor de metal(II)

Utilizând diverse metode, Knetsch și Groeneveld [9a] au izolat și caracterizat combinațiile complexe prezentate în Tabelul 1.1.

Tabelul 1.1.

Combinații complexe ale unor halogenuri de metal(II) cu EG ca ligand

Combinația complexă	M(II)	X
$\text{M}(\text{EG})_4\text{X}_2$	Ca	Cl, Br
$\text{M}(\text{EG})_3\text{X}_2$	Mg, Co, Ni	Cl, Br
$\text{M}(\text{EG})_2\text{X}_2$	Sr, Mn, Co, Ni	Cl, Br
$\text{M}(\text{EG})\text{Cl}_2$	Cu	

Faptul că nu s-au putut izola combinații complexe pornind de la ioduri de metal(II), SrCl_2 , MX_2 ($\text{M}=\text{Ba, Fe, Zn}$), CuBr_2 , halogenuri de metal(III) se explică prin aceea că energia de rețea a acestor combinații complexe este prea mică pentru a permite cristalizarea lor. Incercările de izolare [10a, d] nu au condus la rezultate concludente.

Spectrele electronice ale combinațiilor complexe de Co(II) , Ni(II) și Cu(II) , cu formula prezentată în Tabelul 1.1, indică o coordinare octaedrică a ionilor de metal(II).

În cazul combinației complexe $\text{Co(EG)}_2\text{Br}_2$ s-au pus în evidență: un dublet intens cu două benzi la 14,40 și 18,35 kK; un umăr la 19,80 kK; o bandă largă la 6,0 kK și un umăr la 7,45 kK.

Spectrul nu poate fi interpretat în termenii unei distorsiuni tetraedrice, dar poate fi explicat acceptând că ionul de cobalt(II) este coordinat atât octaedric cât și tetraedric. Contribuția T_d este probabil mică, benzile corespunzătoare fiind de intensitate mult mai mică în raport cu cele atribuite coordonării octaedrice, O_h - 18,35 și 7,45 kK.

Coordinanța cinci pentru ionul de cobalt(II) se exclude având în vedere că:

- spectrele electronice ale combinațiilor complexe de nichel(II) și $\text{Co(EG)}_2\text{Cl}_2$ sunt tipice pentru o coordinare octaedrică sau pseudo-octaedrică a ionului de metal(II),
- spectrele de raze X ale combinațiilor $\text{M(EG)}_2\text{X}_2$ sunt similare,
- dependența de temperatură a susceptibilității magnetice a $\mu_{\text{ef}}(\text{exp})$ indică o coordinare pseudo(octaedrică) a ionilor Co(II) și Ni(II) .

Parametrii spectrali calculați pentru combinațiile complexe de Co(II) și Ni(II) sunt în acord cu datele din literatura de specialitate [11].

Faptul că parametrii spectrali sunt egali pentru combinațiile $\text{Ni(EG)}_2\text{Cl}_2$ și $\text{Ni(EG)}_2\text{Cl}_2$ arată că în ambele cazuri ionul nichel(II) se găsește în aceeași înconjurare, pseudo-octaedrică, dată de: două molecule EG și doi ioni clorură care funcționează ca ligand în punte.

1,2-Etandiolul (EG) se comportă ca un ligand normal donor prin gruparea OH și în seria spectrochimică a Ni(II) se plasează între propilenglicol (PG) [9] și apă [12], având în vedere valorile D_q , B, D_q/B , β pentru combinațiile $\text{Ni(EG)}_3\text{Cl}_2$, $\text{Ni(PG)}_3\text{Cl}_2$ și $[\text{Ni(OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$ [13].

Din analiza **spectrelor de vibrație IR** ale combinațiilor complexe $\text{M(EG)}_n\text{X}_2$ se desprind următoarele concluzii mai importante referitor la modul de coordinare al EG:

- banda datorată vibrației $\nu_{\text{(OH)}}$ se deplasează de la 3350 cm^{-1} în ligandul liber la 3300 cm^{-1} pentru toate combinațiile, ceea ce sugerează coordonarea ligandului prin unul sau ambii atomi de oxigen,

- vibrațiile $\nu_{(CH)}$ nu se deplasează în urma coordinării deoarece legătura M(II)-O este destul de slabă, așa cum s-a stabilit de exemplu, din comportarea termică a combinației $Ni(EG)_2 \cdot H_2O$ [14a],

- faptul că spectrul de vibrație al combinațiilor $M(EG)_2X_2$ ($M = Sr, Mn, Co, Ni$) și $Cd(EG)_{4/3}X_2$ sunt foarte asemănătoare cu cele ale combinațiilor care conțin mai puțin de 15 % apă, izolate de Miyake [5], demonstrează că EG funcționează ca ligand bidentat. În aceeași situație se găsește și combinația $Ni(EG)_2Cl_2 \cdot H_2O$ [14a] în spectrul căreia, efectuat în nujol, nu s-au evidențiat benzile caracteristice apei coordonate,

- în ligandul liber vibrațiile $\nu_{(CO)}$ apar sub forma a două benzi intense și largi, la aproximativ 1089 și 1045 cm^{-1} . Prin coordonare, cele două benzi se deplasează cu 20 - 30 cm^{-1} spre frecvențe mai mici. În cazul combinațiilor $M(EG)_2X_2$, $Cd(EG)_{4/3}X_2$ și respectiv $Ni(EG)_2Cl_2 \cdot H_2O$ aceste benzi nu apar despicate ceea ce arată că EG funcționează ca ligand bidentat [5,14a].

Corelând aceste date cu cele de analiză a spectrelor electronice, combinațiile $M(EG)_2X_2$ și respectiv $Ni(EG)_2Cl_2 \cdot H_2O$ trebuie formulate printr-o structură de dimer cu atomul de halogen în punte, ceea ce asigură pentru ionii Co(II) și Ni(II) coordinarea pseudo-octaedrică .

- în cazul combinațiilor greu solubile $Mg(EG)_3X_2$ și $Ni(EG)_3Br_2$, pe lângă deplasarea celor două benzi $\nu_{(CO)}$ spre frecvențe mai mici are loc și despicarea lor, ceea ce dovedește că EG funcționează ca ligand monodentat. Despicarea benzilor este datorată neechivalenței grupelor OH, din care una este coordonată.

- benzile care apar la frecvențe mai mici decât 250 cm^{-1} se pot atribui vibrațiilor $\nu_{(M-O)}$ și $\nu_{(M-X)}$. Totodată, în cazul combinațiilor de tip $Ni(EG)_nX_2$ și respectiv $Ni(EG)_2Cl_2 \cdot H_2O$ sunt prezente și benzi suplimentare la 330 și 280 cm^{-1} , ceea ce sugerează faptul că ionul halogenură funcționează ca ligand în punte [9a].

- combinațiile complexe $Cu(EG)Cl_2$, $Mg(EG)_3X_2$, $Ni(EG)_3Br_2$ [9a] și $Cu(EG)Cl_2 \cdot H_2O$ [14a] prezintă în spectrul IR trei benzi în domeniul vibrațiilor M-EG și M-X.

Pe lângă cele prezentate mai sus referitor la modul de coordonare al 1,2-etandiolului, importanța deosebită prezintă analiza următoarelor aspecte.

Spectrul de vibrație al combinațiilor complexe în care EG funcționează ca ligand monodentat (Tabelul 1.2) se aseamănă cu cel al ligandului liber, cu mici diferențe în lărgimea benzilor și deplasarea lor prin coordonare.

Tabelul 1.2.

Modul de coordinare a EG în combinații complexe cu halogenuri de metal(II) [9a]

Mod de coordinare	Combinăția complexă
Monodentat	Ca(EG) ₄ X ₄ (X - Cl, Br) M(EG) ₃ Cl ₂ (M-Mg, Co) M(EG) ₃ Br ₂ (M-Mg, Co, Ni)
Bidentat	Ni(EG) ₃ Cl ₂ ; Ni(EG) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O M(EG) ₂ Cl ₂ (M- Mn, Co, Ni) M(EG) ₂ Br ₂ (M- Sr, Mn, Co, Ni)
Nesigur	Cu(EG)Cl ₂ ; Cd(EG) _{4/3} X ₂

În fig.1.2 se prezintă spectrele IR pentru combinațiile complexe Ca(EG)₄Cl₂ (a) și respectiv [Ni₂(EG)₄Cl₂]₂Cl₂ (b) pe domeniul 1300 - 400 cm⁻¹ [9a].

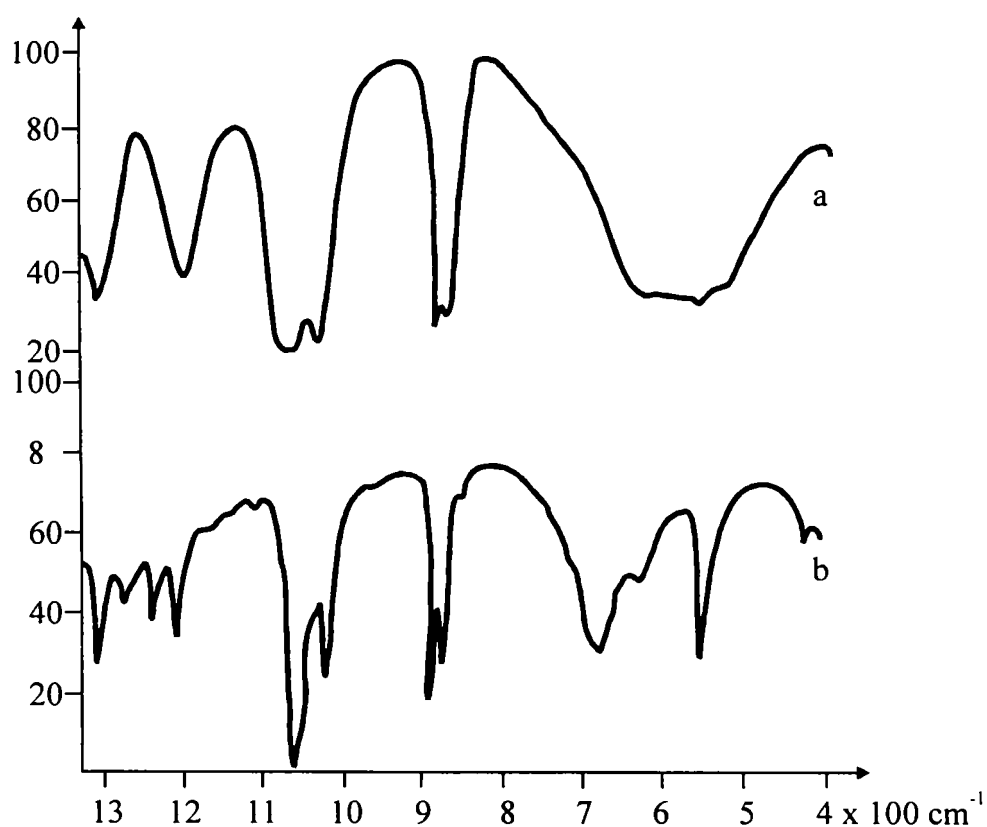


Fig 1.2. Spectrul IR al Ca(EG)₄Cl₂ (a) și [Ni₂(EG)₄Cl₂]₂Cl₂ (b) pe domeniul 1300 - 400 cm⁻¹.

Pentru combinația complexă Ca(EG)₄Cl₂, în care EG funcționează ca ligand monodentat, banda $\nu_{s(\text{CO})}$, de la 1089 cm⁻¹ din spectrul ligandului liber, devine mai largă și prezintă două umere la 1080 și 1069 cm⁻¹. Totodată banda $\nu_{s(\text{CO})}$ se deplasează prin coordinare de la 1045 la 1040 cm⁻¹.

În cazul în care EG funcționează ca ligand bidentat benzile de la 1089 și 1045 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor $\nu_{\text{s(CO)}}$ se deplasează în măsură mult mai mare spre frecvențe mai mici prin angajarea în coordinare a ambelor grupe OH.

Astfel, în cazul combinației $[\text{Ni}_2(\text{EG})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ - spectrul b Fig.1.3 - cele două benzi se deplasează la 1061 și 1024 cm^{-1} și totodată sunt de intensitate mai mare, mai înguste.

Un alt criteriu care permite să se stabilească dacă EG funcționează ca ligand mono- sau bidentat îl constituie analiza poziției, intensității, aspectului și numărului benzilor atribuite vibrațiilor $\nu_{\text{(CO)}}$ din domeniul 1300 - 1200 cm^{-1} .

Pentru combinațiile complexe în care EG funcționează ca ligand bidentat (spectrul b, Fig.1.2) benzile diferă de cele din ligandul liber [9a] în sensul că numărul și intensitatea lor este mai mare. Totodată ele se deplasează spre frecvențe mai mici și sunt mai înguste.

În cazul în care EG funcționează ca ligand monodentat (Fig.1.2,a), numărul benzilor este mai mic datorită implicării în coordinare a unei singure grupe OH, cu păstrarea legăturii de hidrogen intramoleculare (Fig.1.1a).

Trebuie remarcat că în cazul combinațiilor complexe care conțin EG ca ligand, efectul polarizant și inductiv al ionului metalic asupra legăturilor CO și OH, precum și prezența legăturilor de hidrogen, capătă a importanță deosebită.

Astfel, efectul inductiv al ionului metalic conduce la scăderea constantelor de forță pentru legăturile CO și OH, cu deplasarea spre frecvențe mai mici a vibrațiilor $\nu_{\text{(CO)}}$, respectiv $\nu_{\text{(OH)}}$.

Pentru același tip de structură deplasările sunt cu atât mai mari cu cât efectul inductiv Z_{ef} al ionului metalic este mai mare [14a].

La rândul lor, legăturile de hidrogen determină lărgirea benzilor atribuite vibrațiilor $\nu_{\text{(CO)}}$ și $\nu_{\text{(OH)}}$.

Determinările de susceptibilitate magnetică, valorile pentru μ_{ef} (Tabelul 1.3) ale combinațiilor complexe de nichel(II) și cobalt(II) indică pentru cei doi ioni metalici o coordinare octaedrică sau pseudo-octaedrică, fapt confirmat și de datele de analiză a spectrelor electronice [9a, 11].

Tabelul 1.3. Momentele magnetice pentru combinații complexe de tipul $M(EG)_nX_2$ [9a] și $Ni(EG)_2Cl_2H_2O$ [14a]

Combi-nația Complexă	T (K)	μ_{ef} (MB)	Combi-nația complexă	T (K)	μ_{ef} (MB)
$Ni(EG)_2Cl_2$	291	3,21	$Co(EG)_2Cl_2$	291	5,10
$Ni(EG)_2Cl_2 \cdot H_2O$	293	3,30	$Co(EG)_2Cl_2$	100	4,80
$Ni(EG)_3Cl_2$	291	3,21			
$Ni(EG)_2Br_2$	291	3,23	$Co(EG)_2Br_2$	291	5,19
$Ni(EG)_3Cl_3$	291	3,18	$Co(EG)_2Br_2$	100	4,86

1.1.2. Combi-nații complexe ale azotaților și sulfaților de metal(II)

În literatura de specialitate [1-3, 9b] sunt semnalate combinații complexe de formă generală $M(EG)_nX_2$, unde $M(II) = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg, Ca$, și $X = NO_3^-, 1/2SO_4$.

Prin studiul acestor combinații s-a urmărit influența celor doi anioni asupra modului de coordinare al EG, respectiv a legăturilor de hidrogen care se pot stabili între anioni și EG, asupra structurii combinațiilor complexe [9a]. Acestea s-au izolat prin diverse metode [9a, 15] și sunt prezentate în tabelul 1.4.

Trebuie remarcat că Knetsch și Groeneveld [9b] au obținut combinația $Cu(EG)_2(NO_3)_2$ la concentrarea prin evaporare a soluției care conține 0,01 moli $[Cu(OH_2)_6](NO_3)_2$ dizolvați în 0,02 moli EG. Combinația este foarte higroscopică și se descompune rapid cu formare de NO_2 . Procesul nu a fost studiat de cei doi autori.

Tabelul 1.4.

Combi-națiile complexe ale unor azotați și sulfați de metal(II) [9a]

Combi-nația Complexă	M(II)	Combi-nația complexă	M(II)
$M(EG)_4(NO_3)_2$	Co, Ni	$M(EG)_3SO_4$	Co, Ni, Cu
$M(EG)_3(NO_3)_2$	Mg, Co, Ni, Zn	$M(EG)_2SO_4$	Mg, Co, Ni, Zn, Cd
$M(EG)_2(NO_3)_2$	Ca, Mn, Cu	$M(EG)SO_4$	Mn, Cu
$M(EG)(NO_3)_2$	Cd	$M(EG)_{3/2}SO_4$	Cu

Bîrzescu și Brezeanu [10d,14] au stabilit că între EG și ionul NO_3^- are loc o reacție redox, chiar pe parcursul evaporării soluției de compoziția prezentată mai sus.

Din analiza spectrelor electronice și a valorilor μ_{ef} pentru combinațiile de Co(II), Ni(II) și Cu(II) s-a stabilit că ionii se găsesc într-o înconjurare octaedrică [9b, 13, 16].

Maximul benzilor, valorile parametrilor spectrali arată că și în acest caz 1,2-etandiolul se plasează în seria spectro-chimică între apă și 1,2-propandiol, ca și în cazul combinațiilor $M(EG)_nX_2$ ($X = Cl, Br$).

Deși valorile parametrilor spectrali sunt influențate de tipul anionului, ele sunt în acord cu cele calculate pe baza datelor din literatura de specialitate [13, 17, 18].

Analiza spectrelor de vibrație IR a permis stabilirea modului de coordinare a ionilor NO_3^- , SO_4^{2-} , respectiv EG.

Antti a stabilit [19] că vibrațiile caracteristice ionului NO_3^- sunt: ν_2 ($820 - 830 \text{ cm}^{-1}$), ν_3 ($1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$), respectiv benzile de combinare din domeniul $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

În cazul în care ionul azotat funcționează ca ligand monodentat atunci se evidențiază și vibrația ν_1 printr-o bandă intensă în domeniul $970 - 1035 \text{ cm}^{-1}$, iar ν_3 se scindează în două componente: $1480 - 1530$, respectiv $1250 - 1290 \text{ cm}^{-1}$.

Pentru a stabili modul de coordinare a ionului azotat în combinațiile complexe care conțin și liganzi organici se pot folosi numai benzile de combinare din domeniul $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, care nu sunt afectate de vibrațiile ligandului organic [20]. Prezența unei singure benzi în acest domeniu arată că ionul azotat este liber, necoordinat, ca și în cazul azotaților hidratați.

În combinațiile $M(EG)_4(NO_3)_2$ și $Zn(EG)_3(NO_3)_2$, ionul azotat nu se află coordinat, spectrul IR prezentând o bandă la 1795 cm^{-1} și o alta la 835 cm^{-1} (ν_2). Totodată, existența benzilor în domeniul $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrațiilor $\nu_{(CO)}$ arată că EG funcționează ca ligand monodentat [9b].

Pentru celelalte combinații complexe s-au pus în evidență o bandă ascuțită la 1790 cm^{-1} și mai multe benzi în regiunea 1750 cm^{-1} , astfel că ionul azotat se poate găsi: liber, mono- și/sau bidentat [20].

În combinațiile $M(EG)_3(NO_3)_2$ ($M = Mg, Co, Ni$) cele două benzi de la 835 și 820 cm^{-1} , arată că ionul NO_3^- nu este coordinat. Dacă în domeniul $835 - 815 \text{ cm}^{-1}$ sunt prezente mai multe benzi ionul azotat se prezintă sub formă de diferite specii.

Banda $\nu_{(OH)}$ care în EG lichid apare la 3350 cm^{-1} se deplasează cu $50 - 100 \text{ cm}^{-1}$ spre frecvențe mai mici în toate combinațiile complexe. Absorbția, în cazul acestora, este foarte largă datorită prezenței considerabile a legăturilor de hidrogen: intramoleculare, când EG funcționează ca ligand monodentat (fig.1.1a) sau dintre ionul azotat și EG, când acesta se găsește bidentat.

Informații cu privire la modul de coordinare a ionului SO_4^{2-} în combinațiile $M(EG)_n$ s-au obținut din poziția benzilor atribuite vibrațiilor ν_2 și ν_4 [18]. Vibrația ν_3 nu se poate

folosi deoarece EG absoarbe în același domeniu, $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Din acest motiv puține informații se pot obține referitor la modul de coordinare al EG [21].

Banda $\nu_{(\text{OH})}$ se deplasează spre frecvențe mai mici și pentru cele mai multe combinații este foarte largă, ceea ce indică un număr mare de legături de hidrogen. În combinațiile $\text{M}(\text{EG})_2\text{SO}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) EG se poate considera coordinat bidentat luând în considerare aspectul spectrului din domeniul $1400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

Totodată, în domeniul $1150 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ sunt prezente cinci benzi. Deoarece simetria ionului SO_4^{2-} este probabil C_{2v} (ν_4 este scindat în trei benzi), trei din cele cinci benzi se pot atribui $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$, iar două $\nu_{(\text{CO})}$.

Din datele de analiză ale spectrelor IR [9b] s-a stabilit că în toate combinațiile $\text{M}(\text{EG})_n\text{SO}_4$ ionul sulfat se găsește coordinat. Această concluzie este susținută de faptul că banda atribuită vibrației ν_4 , de la 613 cm^{-1} este scindată în două sau trei benzi, iar ν_1 se găsește la 980 cm^{-1} .

Totuși, concluzia de mai sus a fost infirmată utilizând metoda difracției de raze X pentru combinațiile cristaline ale sulfatilor de $\text{M}(\text{II})$ cu EG [22,23,24]. Ionul sulfat se găsește legat prin legături de hidrogen formate cu EG când combinațiile sunt anhidre și respectiv cu H_2O în combinații care conțin apă coordnată, ca de exemplu $\text{Cu}(\text{EG})_2(\text{OH}_2)_2\text{SO}_4$ [24] și $\text{Ni}(\text{EG})_2(\text{OH}_2)_2\text{SO}_4$ [10].

Trebuie remarcat faptul că nici analiza spectrelor în infraroșu îndepărtat nu permite a se stabili cu siguranță modul de coordinare al EG și ionilor NO_3^- , SO_4^{2-} , datorită multiplelor interacții între diferitele moduri de vibrație: M-EG, M-O, M-anion.

1.1.3. Structura combinațiilor complexe care conțin 1,2-etandiol ca ligand

În figura 1.3 se prezintă modelele simplificate pentru combinațiile monomere în care EG funcționează ca ligand bidentat [10a,b].

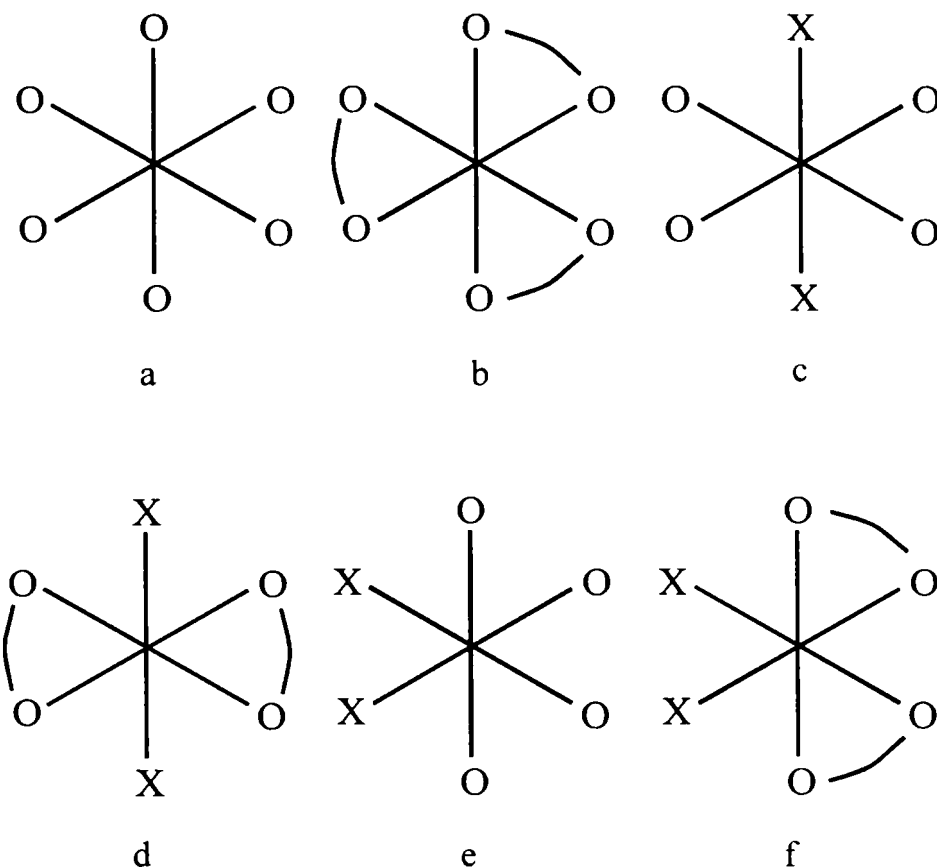


Fig 1.3. Modele simplificate pentru combinații complexe monomere în care EG funcționează ca ligand bidentat.

Combinații monomere tris-chelatrice

Sunt de tipul $M(EG)_3X_2$ ($X=Cl, Br, NO_3$) sau $M(EG)_3SO_4$ în care ionul $M(II)$ se află într-o simetrie D_3 (Fig.1.3b). Utilizând metoda difracției de raze X [25,26], s-a demonstrat distorsiunea deosebit de mare de la simetria O_h (Fig.1.3a) a speciei $[M(EG_3)]^{2+}$, unghiurile OMO fiind de $72-80^\circ$.

Indiferent de ionul X , în spectrul de infraroșu îndepărtat s-a înregistrat o singură bandă ($340-300\text{ cm}^{-1}$) atribuită vibrației $\nu_{(M-O)}$. Totodată nu s-au evidențiat benzi care să ateste coordinarea anionilor[9].

Combinații complexe bis-chelatrice

Prezintă simetrie D_{2h} sau C_2 (Fig.1.3d,f). Prin studiile de raze X [25] s-a stabilit că în $Mn(EG)_2Cl_2$ unghiurile $O-Mn-O$ și $Cl-Mn-Cl$ sunt de $72,4^\circ$, respectiv $72,9^\circ$.

Aceste valori exclud o simetrie D_{2h} și indică o considerabilă distorsiune de la simetria C_{2v} (Fig.1.3e). În combinațiile izomorfe $Mn(EG)_2Cl_2$ și $Mn(EG)_2Br_2$ cu o conformație cis, ionul $Mn(II)$ se găsește într-o simetrie C_2 (Fig.1.3f). Spectrul în infraroșu îndepărtat [26] al

celor două combinații prezintă benzi atribuite vibrațiilor $\nu_{(Mn-O)}$, respectiv $\nu_{(Mn-X)}$, unde X=Cl, Br este coordonat terminal.

Combinatii chelatice binucleare

Analiza spectrelor electronice, valorile μ_{ef} ale combinațiilor $M(EG)_2X_2$ (M=Co, Ni; X=Cl,Br) indică pentru ionii M(II) o coordinare pseudo-tetraedrică.

Cum EG funcționează ca ligand bidentat, aceste combinații ar trebui să prezinte ca și $Mn(EG)_2X_2$ o structură de monomer bis-chelatic cis (Fig.1.3f).

În realitate, așa cum s-a demonstrat prin difracție de raze X [27] combinațiile reprezintă dimeri $[M_2(EG)_4X_2]X_2$ în care doi ioni halogenură funcționează ca ligand în punte.

1,2-etandiolul funcționând ca ligand bidentat în unitatea dimeră $[M_2(EG)_4X_2]^{2+}$ ionii Mn(II) se găsesc într-o coordinare pseudo-octaedrică.

În figura 1.4 se prezintă modelele simplificate pentru unitatea dimeră $[M_2(EG)_4X_2]^{2+}$ [10a,c].

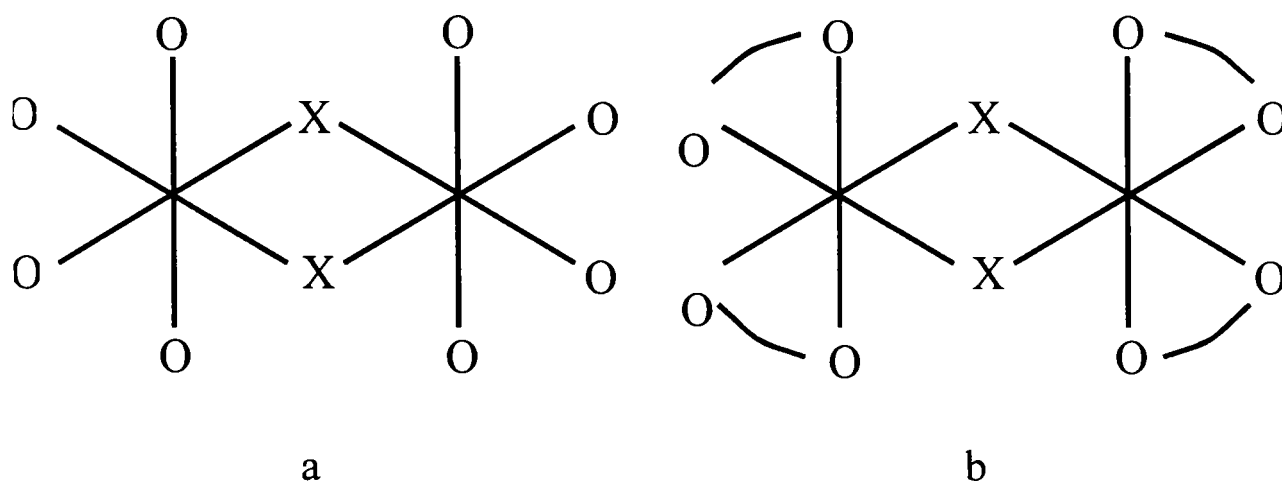
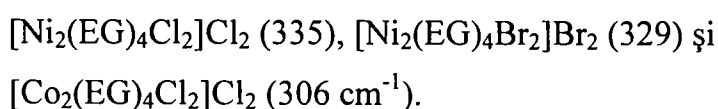


Fig.1.4. Modele simplificate pentru unitatea dimeră $[M_2(EG)_4X_2]^{2+}$.

Din valorile unghiurilor O-M-O și respectiv M-X-M [26,27] s-a stabilit că simetria unității dimere este aproximativ C_{2h} (Fig.1.4b), fiecare ion M(II) aflându-se într-o simetrie C_2 - vezi $Mn(EG)_2X_2$.

Spectrul în infraroșu îndepărtat al combinației $[Ni_2(EG)_4Br_2]Br_2$ prezentat în figura 1.5 prezintă patru benzi în domeniul $400-250\text{ cm}^{-1}$, care sunt atribuite celor patru vibrații $\nu_{(M-O)}$ prevăzute pentru simetriile C_2 sau C_{2h} [26].

Poziția benzilor (M-O) este dependentă de ionul M(II), respectiv de cel de halogenură din punte (Fig.1.4b):



Pentru combinațiile complexe octaedrice care conțin ca liganzi și ioni halogenură, pentru același ion metalic din prima serie de tranziție s-a constatat [18] că vibrațiile:

- $\nu_{(M-X \text{ (terminal)})}$ apar la frecvențe mai mari decât $\nu_{(M-X \text{ (punte)})}$.
- $\nu_{(M-X \text{ (punte)})}$ se deplasează spre frecvențe mai mici, trecând de la Cl^- la I^- .

Cea de a doua constatare se regăsește și în cazul combinațiilor complexe binucleare $[M_2(EG)_4X_2]X_2$ [26].

Valorile constantelor de forță $f_{(M-O)}$, respectiv $f_{(M-X \text{ (punte)})}$ pledează pentru existența combinațiilor complexe binucleare, a unității dimere $[M_2(EG)_4X_2]^{2+}$, fiind în bun acord cu datele din literatura de specialitate pentru compușii similari [27,28].

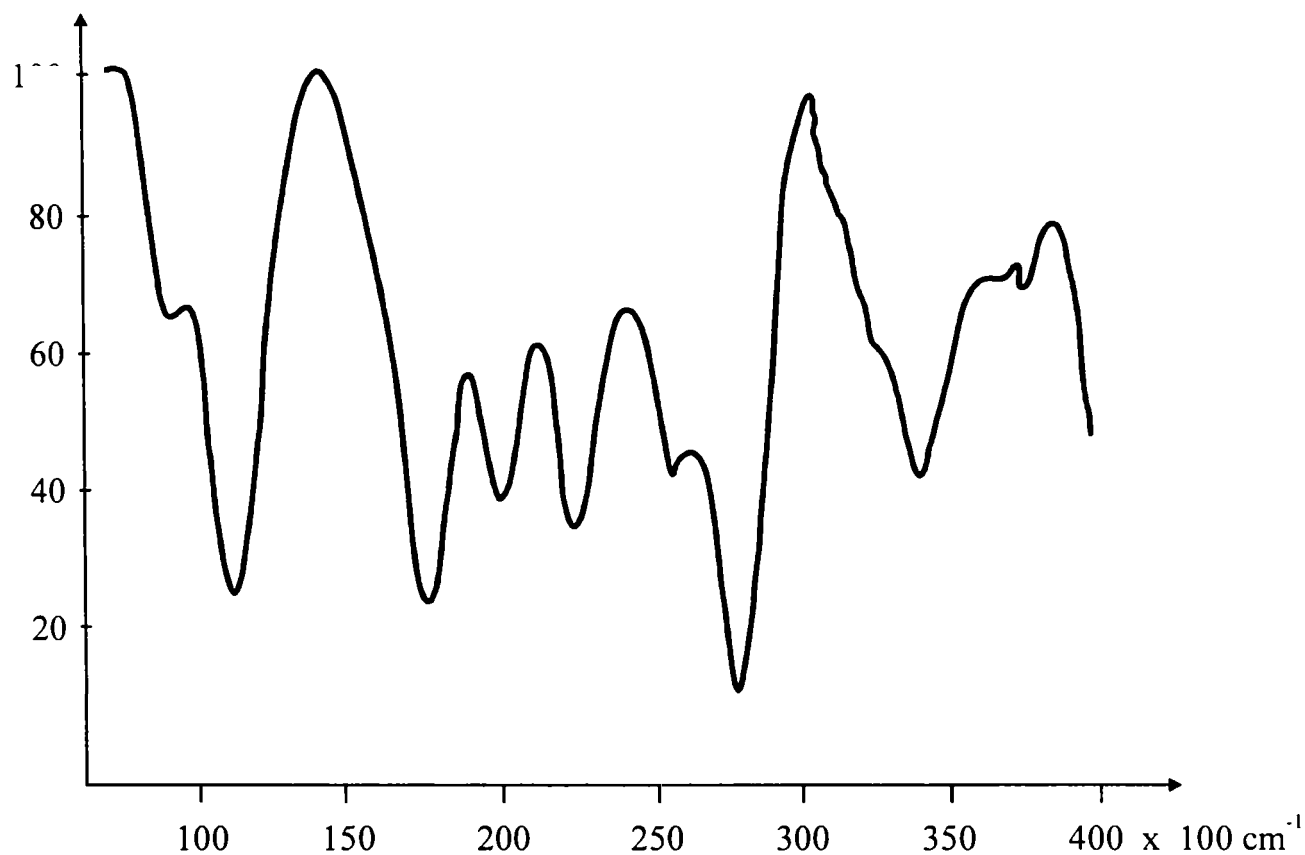


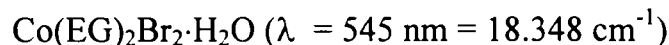
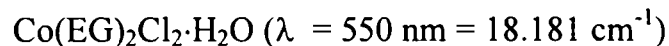
Fig.1.5. Spectrul în infraroșu îndepărtat al combinației $[Ni_2(EG)_4Br_2]Br_2$ ($400 - 50 \text{ cm}^{-1}$).

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică pentru combinațiile complexe binucleare $[M_2(EG)_4X_2]X_2$ indică [26] existența între ionii $M(II)$ din unitatea dimeră a unei interacții de superschimb, tip feromagnetic, care se realizează prin intermediul ionilor de halogenură din punte (fig.1.4b).

Referitor la combinațiile complexe $M(EG)_2X_2 \cdot H_2O$ ($M = Co, Ni; X = Cl, Br$) izolate prin evaporarea în vid la $90 - 100^\circ C$ a soluțiilor de $MX_2 \cdot 6H_2O$ și EG în prezență de alcool metilic, urmată de uscarea pe acid sulfuric [10,14] s-au stabilit următoarele:

Valorile momentului magnetic efectiv, egale cu 5,25 MB pentru combinațiile de Co(II) și 3,30 MB în cazul celor de Ni(II) indică o coordinare pseudo-octaedrică de tip spin maxim a ionilor M(II), fapt confirmat și de analiza spectrelor electronice.

Astfel, în cazul combinațiilor de Co(II) s-a înregistrat banda datorată tranziției $\nu_3(^4T_{1g}(P) \rightarrow ^4T_{1g}(F))$:



Umărul de la 510 nm este datorat interacției spin-orbită în starea $^4T_{1g}(P)$.

Pentru combinațiile de Ni(II) s-au înregistrat benzile datorate tranzițiilor:

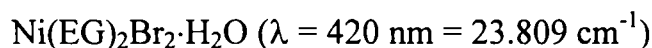
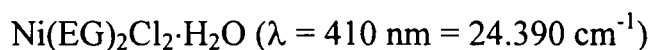
$\nu_2: ^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$, scindată în două componente, așa cum reiese din tabelul de mai jos.

Tabelul 1.5.

Scindarea benzii ν_2 pentru combinațiile complexe $\text{Ni(EG)}_2\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Combinația complexă	$^3E_g^a \leftarrow B_{1g}$	$^3B_{2g} \leftarrow ^3B_{2g}$
$\text{Ni(EG)}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	770 nm	710 nm
$\text{Ni(EG)}_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	780 nm	725 nm

$\nu_3: ^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}$



Banda datorată tranziției $\nu_1(^3T_{2g} \rightarrow ^3A_{2g})$ nu s-a putut înregistra în întregime, maximul ei fiind situat în afara domeniului de măsurare al aparatului.

S-au găsit următoarele valori ale parametrilor spectrali (Tabelul 1.6)

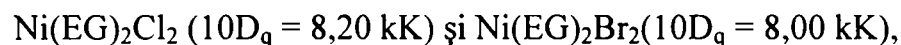
Tabelul 1.6.

Valorile parametrilor spectrali pentru combinațiile complexe

$\text{Ni(EG)}_2\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Combinația complexă	$10Dq$ [cm ⁻¹ /kK]	$\lambda_1 = 10Dq$ [cm ⁻¹ /nm]	B [cm ⁻¹ /kK]	β
$\text{Ni(EG)}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7980	7980	920	0,88
	7,98	1253	0,92	
$\text{Ni(EG)}_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7870	7870	890	0,85
	7,87	1270	0,89	

Rezultatele obținute [10,14] sunt în acord cu cele obținute de către Knetsch [26] pentru combinațiile:



care după cum s-a arătat mai sus reprezintă dimeri $[\text{Ni}_2(\text{EG})_4\text{X}_2]\text{X}_2$.

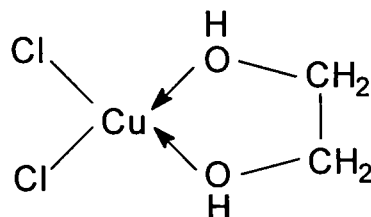
Totodată, spectrele IR ale combinațiilor complexe $\text{M(EG)}\text{X}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sunt similare cu cele ale dimerilor $[\text{M}_2(\text{EG})_4\text{X}_2]\text{X}_2$ [9a]. Aceasta evidențiază faptul că EG funcționează ca ligand bidentat.

Astfel, benzile $\nu_s(\text{CO})$ prezente la 1089 și 1045 cm^{-1} în cazul ligandului liber, se deplasează pentru combinația $\text{Ni(EG)}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ la 1065 și respectiv 1025 cm^{-1} . În același timp spectrul IR al combinațiilor $\text{M(EG)}_2\text{X}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ nu prezintă benzile atribuite apei coordonate [14].

Având în vedere și faptul că ionii Co(II) și Ni(II) se găsesc într-un câmp pseudo-octaedric de tip spin maxim, combinațiile trebuie formulate cu o structură de dimer $[\text{M}_2(\text{EG})_4\text{X}_2]\text{X}_2$ [26].

Pentru combinațiile Cu(EG)Cl_2 [9a] și $\text{Cu(EG)Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [14], prin analiza spectrului IR nu s-a putut stabili cu certitudine modul de coordinare al 1,2-etandiolului.

Prin studii de raze X [29,30,31] s-a stabilit că în combinațiile complexe $\text{Cu(EG)}_x\text{Cl}_2(\text{SH})_y$ (SH - solvent; $x = 1; 1,5; 2$; $y = 0; 0,5; 1$) numai o moleculă de EG se găsește coordonată la ionul Cu(II) , funcționând ca ligand bidentat cu formarea unității monomere cis:



și nu dimerul $[\text{Cu}_2(\text{EG})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, care ar presupune ca doi ioni clorură să funcționeze ca ligand de punte. Celelalte molecule de EG precum și cele de solvent, respectiv apa din combinația $\text{Cu(EG)Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, se leagă de unitatea monomerică prin legături de hidrogen. Este de menționat că spectrul IR al $\text{Cu(EG)Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ nu prezintă benzile caracteristice apei coordonate, ca și în cazul combinațiilor $\text{M(EG)}_2\text{X}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [14].

Totodată, în spectrul electronic al combinației Cu(EG)Cl_2 [9a] și respectiv $\text{Cu(EG)Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, ambele de culoare verde, este prezentată o bandă largă și asimetrică, cu maxim la 900 nm , atribuită tranziției ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$. Această constatare precum și absența benzii din domeniul $500 - 600 \text{ nm}$, caracteristică ionului de Cu(II) în câmp O_h , arată că în

ambele combinații Cu(II) se află într-o înconjurare tetragonală, în acord cu formula de structură a monomerului cis prezentată mai sus.

Studiind sistemul $\text{NiCl}_2 \cdot \text{MCl}_2 \cdot \text{EG}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Hg}$) s-au obținut combinații complexe cu structură monomerică, tip cationic-anionic $[\text{Ni}(\text{EG})_3][\text{MCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ de culoare verde [10]. Din rezultatele preliminare s-au stabilit următoarele.

Spectrul IR în nujol prezintă benzi care evidențiază faptul că EG funcționează ca ligand bidentat ($\nu_s(\text{CO}): 1070$ și 1025 cm^{-1}). Totodată, absența benzilor de la 550 și 530 cm^{-1} arată că se exclude existența ionului $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, de culoare albastră, în acord cu datele prezentate de Edwards [32].

Având în vedere și faptul că nu s-a reușit izolarea combinațiilor complexe cu 1,2-etandiol provenind de la ZnCl_2 [9a] și HgCl_2 [10], este de presupus că cele trei molecule de EG se găsesc coordonate la ionul Ni(II). Simetria octaedrică a acestuia este confirmată și de valoarea momentului magnetic efectiv de $3,20 \text{ MB}$ (293 K).

Sunt de menționat cercetările cu privire la obținerea și caracterizarea combinațiilor complexe care conțin EG și H_2O , provenind de la sulfații unor metale. Astfel, Labadi și colaboratorii [24] au obținut și caracterizat unsprezece combinații de formula generală $\text{Cu}(\text{EG})_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{SO}_4$. Prin studii de raze X a combinației $\text{Cu}(\text{EG})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ s-a stabilit prezența punților de EG, cu formarea de lanțuri infinite în cristal. Ionul SO_4^{2-} nu se găsește coordonat la Cu(II), ci este legat de moleculele de apă prin legături de hidrogen.

Labadi [33] a izolat și caracterizat nouă combinații complexe de formula generală $\text{Fe}(\text{EG})_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{SO}_4$, unde x și y sunt numere întregi sau fracționare.

Combinațiile pentru care x și y sunt numere fracționare pot fi dimeri sau oligomeri ce conțin punți de EG sau sulfat. Valorile momentului magnetic, cuprinse între $5,18$ și $5,67 \text{ MB}$, indică pentru toate combinațiile faptul că ionul Fe(II) se găsește într-un câmp pseudo-octaedric de spin maxim ($t^4_2g e_g^2$).

Analiza spectrelor Mössbauer arată că moleculele de apă pot fi coordonate la ionul Fe(II) sau legate de EG prin legături de hidrogen. În același timp, EG poate fi coordonat la ionul Fe(II) ca ligand monodentat, bidentat, de punte sau se poate lega prin legături de hidrogen cu apa și ionul sulfat.

Luând în considerare dificultățile pe care le ridică izolarea combinațiilor complexe ce conțin EG ca ligand, precum și datele de conversie termică [14a, 24, 33], aceste combinații nu se pretează a fi folosite drept precursori pentru obținerea de oxizi simpli sau micști cu proprietăți deosebite.

I.2. COMBINAȚII COMPLEXE CU 1,2- ȘI 1,3-PROPANDIOL CA LIGANZI

I.2.1. Combinații complexe cu 1,2-propandiol ca ligand

Grün și Boedecker [2b] au încercat să prepare complecși cu 1,2-propandiolul ca ligand, dar nu au putut obține complecși solizi. Manku și Chadna [34] au studiat proprietățile de complexare ale 1,2-propandiolului și ale altor câțiva polioli cu perclorați ai lantanidelor (III) în soluție.

Knetsch și colab. au preparat și studiat mai mulți complecși cu 1,2-propandiol ca ligand (complecși ai amestecului racemic (\pm) ca și complecșii ai unui component optic activ, respectiv S(-)-1,2-propandiol (I)) [26]

În tabelul 1.7 sunt prezentați o serie de complecși ai 1,2-propandiolului cu săruri de metal (II) (date analitice, punctele de topire sau de descompunere, modul de coordinare și culorile corespunzătoare).

Tabelul 1.7.

Complecși ai (\pm)-și (-)-propandiol cu săruri de metal (II); date analitice, culori, puncte de topire sau de descompunere și modul de coordinare.

Compusul	%metal		%halogen		culoare	mod coord.	pt./d. ($^{\circ}$ C)
	E	C	E	C			
Co(d1-PG) ₂ SO ₄	19.5	19.2			roz-trand.		> 250
Co(d1-PG) ₃ SO ₄	15.7	15.4			roz-trand.		250d
Ni(d1-PG) ₂ SO ₄	19.3	19.1			verde deschis		175d
Ni(d1-PG) ₃ SO ₄	15.6	15.3			verde		180d
Zn(d1-PG) ₁ SO ₄	27.6	27.5			alb		190d
Mn(d1-PG) ₂ (NO ₃) ₂	16.6	16.6			roz	b	125d
Co(d1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	14.4	14.3			roșu deschis	b	78-80
Co(1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	14.1	14.3			roșu deschis	b	110-2
Ni(d1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	14.1	14.3			verde	b	108-110
Ni(1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	14.1	14.3			verde	b	135-8
Zn(d1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	15.7	15.7			alb	b	76-8
Zn(1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	15.8	15.7			alb	b	108-110
Mg(d1-PG) ₁ (NO ₃) ₂	10.6	10.8			alb	b	110-2
Mn(d1-PG) ₂ Cl ₂	19.8	19.8	25.0	25.5	roz	b	106-8
Mn(1-PG) ₂ Cl ₂	19.7	19.8	24.5	25.5	roz	b	122-4
Ni(d1-PG) ₂ Cl ₂	20.9	20.8	24.8	25.2	verde deschis	b	180d
Ni(1-PG) ₃ Cl ₂	16.5	16.4	19.9	19.8	verde	b	145d

Knetsch și colab. a demonstrat că, utilizând amestecul racemic sau un component optic activ pot apărea câteva diferențe în prepararea complecșilor. Compușii M((-)-PG)₃(NO₃)₂ (M=Co,Ni) pot fi obținuți destul de ușor, spre deosebire de complecșii -(\pm).

Compusul Mn ((±)-PG)₂(NO₃)₂ cristalizează destul de bine, pe când complexul corespunzător (-)-PG nu a putut fi obținut. Acelasi lucru s-a constatat și pentru compusul Ni ((-)-PG)₃Cl₂. Aceste diferențe sunt probabil datorate aranjamentului spațial diferit al grupărilor CH₃ în complex [35]. Separarea componentilor optic activi nu a putut fi realizată prin coordinarea în complecși.

Complecșii solizi ai CoX₂ (X = Cl, Br) nu au putut fi obținuți. Aceste sisteme sunt foarte higroscopice (ca și complecșii cu 1,2-etanandiol). Uleiul vâscos este colorat puternic albastru, indicînd formarea anionilor CoX₄²⁻ [36].

S-a obținut de asemenea un compus CaCl₂·4L ca și în cazul 1,2-etandiolului. Prin tratare cu dietil eter se formează compusul Ca((±)-PG)₂Cl₂. Complexul corespunzător cu bromura este de asemenea cunoscut.

Punctele de topire ale complecșilor prezentați sunt ceva mai scăzute decât acelea pentru complecșii cu 1,2-etandiol. Complecșii cu 1,2-propandiol sunt mai higroscopici, cauza probabilă a dificultăților în obținerea complecșilor solizi. Se pare că acei compuși ce conțin ligand bidentat sunt mai puțin higroscopici decât compușii conținînd ligand monodentat.

1.2.1.1. Analize și măsurători fizico-chimice

Spectrele electronice ale combinațiilor complexe de Co(II) și Ni(II) indică o coordinare octaedrică a ionilor de metal(II). Maximul benzilor, atribuirile și parametrii câmpului de liganzi [13,16] sunt trecute în Tabelul 1.8 [26 Cap.5]. Absorbțiile datorate ligandului sunt la 5950 și 6250 cm⁻¹ [37]. Compararea 1,2-propandiolului cu alți liganzi sugerează poziții apropiate în seria spectrochimică cu apa și 1,2-etandiolul [13, 16]. Calculul parametrilor spectrali [38] pentru Ni ((±)-PG)₂Cl₂ conduce la valorile: Dq = 825 cm⁻¹ și B = 870 cm⁻¹; valorile Dq și B pentru (±)-PG în complexul tris-chelatic sunt: Dq = 880 cm⁻¹ și B = 915 cm⁻¹.

Tabelul 1.8.

Spectrele electronice ale unor combinații complexe cu (±) - și (-)-1,2-propandiol ca ligand

Compusul	Maximul benzilor și atribuiri (a).				Dq	B	Dq/B	β (b)
	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} \quad {}^1E_g, {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} \quad {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$							
Ni(dl-PG) ₃ (NO ₃) ₂	8.77	(14.08)	15.53	25.18	875	910	0.96	0.87
Ni(l-PG) ₃ (NO ₃) ₂	8.79	(14.04)	15.22	25.64	880	925	0.95	0.89
Ni(l-PG) ₃ Cl ₂	9.01	(13.79)	15.48	25.71	895	920	0.97	0.88
Ni(l-PG) ₃ Br ₂	8.93	(13.79)	15.43	25.77	895	920	0.97	0.88
Ni(dl-PG) ₃ Br ₂	8.93	(14.09)	15.39	25.91	895	930	0.96	0.89
Ni(dl-PG) ₂ Cl ₂	8.15	13.05	14.17	23.81	815	870	0.94	0.84
Ni(dl-PG) ₂ Br ₂	8.0	12.85	13.8	23.36	805	850	0.95	0.82
Ni(dl-PG) ₃ SO ₄	8.8	(13.89)	15.04	26.32	885	910	0.97	0.87
Ni(dl-PG) ₂ SO ₄	8.72	(13.85)	14.88	25.13	870	905	0.96	0.87
	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F) \quad {}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F) \quad {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$							
Co(dl-PG) ₃ (NO ₃) ₂	8.55	(15.8)	19.19	(20.7)	935	835	1.12	0.84
Co(l-PG) ₃ (NO ₃) ₂	8.54	(15.9)	19.19	(20.8)	935	835	1.12	0.84
Co(dl-PG) ₂ SO ₄	7.81	(14.5)	19.23	860	820	1.05	0.88
Co(dl-PG) ₃ SO ₄	7.87	(14.8)	19.05	(20.5)	860	820	1.05	0.88

a) umerele sunt în paranteze, maximul benzilor în kK.

b) $\beta = B/B_0$; $B_0(Ni^{2+}) = 1041 \text{ cm}^{-1}$ și $B_0(Co^{2+}) = 927 \text{ cm}^{-1}$. Dq și B în cm^{-1} , Dq/B și β sunt numere reale.

Spectrele în infraroșu și Raman ale (±) -1,2-propandiol (lichid) și Ni ((-)-PG)₃Br₂, împreună cu atribuiri și domeniile benzilor de absorbție sunt prezentate în Tabelul 1.9.

Figura 1.6. prezintă spectrul ligandului, 1,2-propandiol [39].

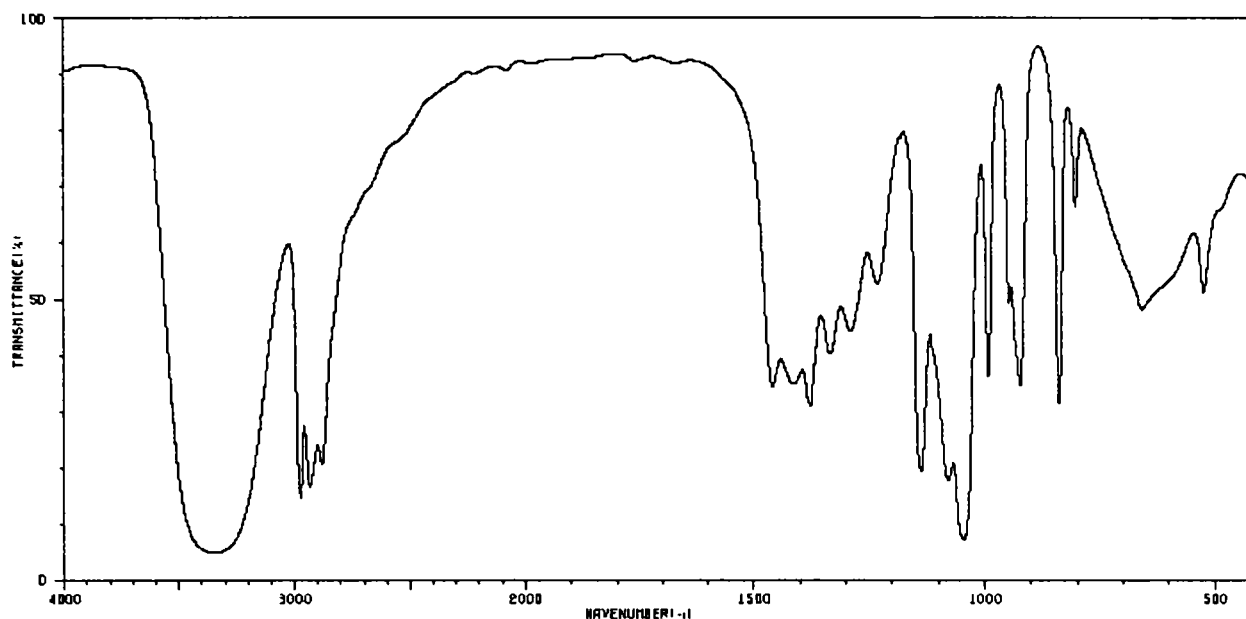


Fig. 1.6. Spectrul IR al (±)-1,2-propandiolului

În complexii cu 1,2-etandiol a fost posibilă diferențierea dintre coordinarea monodentată și bidentată. În complexii în care 1,2-propandiolul (PG) este coordonat monodentat apar relativ puține schimbări în spectrul IR. Pentru speciile coordonate bidentat apar modificări considerabile în regiunea $1300-1200\text{ cm}^{-1}$; deplasări de peste 30 cm^{-1} sunt observate pentru banda datorată vibrației $\nu(\text{CO})$ și o deplasare spre valori mai mici ale numerelor de undă pentru vibrația de torsiune a CO. Aceste caracteristici sunt evidente în spectrul $\text{Ni}((-)\text{-PG})_3\text{Br}_2$ (Tabelul 1.9) ca și în spectrele combinațiilor complexe $\text{Ni}((\pm)\text{-PG})_2\text{Cl}_2$ și $\text{Ca}((\pm)\text{-PG})_4\text{Cl}_2$. În ambii complecși ai Ni liganzii sunt bidentați, pe când în complexul CaCl_2 ligandul este monodentat [26 Cap.5].

Majoritatea complecșilor tris-chelatici au spectrul asemănător cu spectrul $\text{Ni}((-)\text{-PG})_3\text{Br}_3$, cu excepția complecșilor cu Mg. Acești compuși sunt foarte higroscopici; spectrele în infraroșu-îndepărtat ale acestor complecși indică coordinarea bidentată a ligandului. Modul de coordinare a ligandului este indicat în Tabelul 1.7.

În complexii cu sulfat apare o bandă intensă datorată vibrației ν_3 a ionului SO_4^{2-} la 1050 cm^{-1} , de aceea modul de coordinare a ligandului nu poate fi determinat.

Tabelul 1.9.

Spectrele IR și Raman pentru (±)-1,2-propandiol, atribuiri, domeniile benzilor de absorbție și spectrul Ni ((-)-PG)₃Br₂ (4000-250 cm⁻¹).

Infraroșu (lichid)	Raman (lichid)	Atribuiri	Domeniul de coord.	Ni (1-PG) ₃ Br ₂
3365 fi	3350 i	ν OH	3380-3150	3150 l
2975 fi	2978 i	ν ^{as} CH ₃	2980-2970	2970 i
2935 fi	2938 i	ν ^{as} CH ₂ , νCH	2940-2930	2930 i
2880 fi	2885 i	ν ^s CH ₂ , ν ^s CH ₃	2890-2880	2880 i
1460 m	1460 m	δ ^{as} CH ₃	1460 (a)	1460 m
-----	1455 m	δCH ₂	---- (a)	----
1410 m	-----	γCH ₂ , δCOH	1410 (a)	1410 u
1380 m	1360 s	δ ^s CH ₃ , δSOH	1380(a)	1380 m
1335 m	-----	γCH ₂	1330-1315	1310 m
1289 s	1295 s	τCH ₂	1285-1255	1262 m
1230 s	1240 s	δHCO	1235-1220	1232 m
1138 i	1136 m	νCO	1135-1110	1121 i
1079 i	1080 m	ρCH ₃	1080-1070	1078 m
1046 i	1045 m	νCO	1045-1025	1030 i
991 m	990 s	νCC	990-985	990 u
947 m	946 s	ρCH ₃	940-925 (b)	937 s
925 m	922 s	ρCH ₃	925-915	918 m
839 m	839 i	νCH ₂	840-832	835 i
806 s	803 m	νCC (tr)	810-800 (c)	805 s
660 s	-----	δCCO	(c)	-----
625 m, l	-----	t-CO	690-590	680 m, l
527 s	521 m	δCCO	530-560	550 m
480 s	-----	δCCO	-----	484 m, 460 u
-----	390 s	δCCC, δCCO	-----	385 i, 360 u
-----	290 s	δCCC, δCCO	-----	270 m

a. obturat de banda nujolului; b. obturat uneori de banda de la 925 cm⁻¹; c. foarte slab sau neobservat
i - intens; m – mediu; s – slab; u – umar; l – larg, f – foarte, s – simetric, as – antisimetric, ν - vibrație de valență,
δ - vibrație de deformare în plan, γ - vibrație de deformare în afara planului, ρ - vibrație de balansare în plan, τ -
vibrație de balansare în afara planului,
t - torsiune

Pentru complexii cu azotat a fost aplicată metoda indicată de Lever [40] pentru a determina modul de coordonare al anionului. În spectrele IR ale complexilor cu Zn, apare o bandă intensă la aproximativ 1750 cm⁻¹, caracteristică anionului NO₃⁻, dar nu este observată ν₁(NO₃⁻). În alți complecși, simetria ionului NO₃⁻ poate fi mai scăzută decât D_{3h}: banda de combinație de la 1750 cm⁻¹ este largă și ν₁ apare la 1050 cm⁻¹. În complexii de Co și Ni

aceasta ar putea fi datorată legăturilor de hidrogen dintre liganzi și anioni. În acești compuși liganzii sunt probabil bidentați, fapt indicat de parametri câmpului de liganzi, domeniul 1300 cm^{-1} -1200 cm^{-1} din spectrul IR și spectrele în infraroșu-îndepărtat.

În Tabelul 1.10 sunt prezentate spectrele în infraroșu-îndepărtat (600-300 cm^{-1}) ale unor complecși cu (\pm)- și (-)-1,2-propandiol, ca și atribuirile corespunzătoare [26 Cap.5].

Tabelul 1.10

Spectrele în infraroșu-îndepărtat (600-300 cm^{-1}) ale unor complecși cu (\pm)- și (-)-1,2-propandiol.

Compusul	Atribuirii				
	$\delta(\text{CCO})$	$\delta(\text{CCC})$	$\delta(\text{CCO})+\nu(\text{MO})$	$\nu(\text{MO})+\delta(\text{CCC})$	OH-tors.
Ni (1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	550	486	466 u	389 375 u 350 u	660 l
Ni (1-PG) ₃ Br ₂	546	484	458	385 360 u	670 l
Zn (1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	541	481	463 u	358 354 u	----
Co (1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	542	481	460 u	378 350 u	660 l
Ni (d1-PG) ₂ Cl ₂	551	488	460	346	650 l
Mn (1-PG) ₂ Cl ₂	536 526 u	504 482	434	332 312	595 l
Mn (d1-PG) ₂ (NO ₃) ₂	534	475	433 422 u	340	640 l
Mn (d1-PG) ₂ SO ₄	549	482	454	372 355	609 640
Mg (d1-PG) ₃ (NO ₃) ₂	545	488	465 u 412	384 341 320	----
Mg (d1-PG) ₃ Cl ₂	545	480	468 u 412	384 332 320	----

În toți complecșii, vibrația de deformare în plan $\delta(\text{CCO})$ care se găsește la 527 cm^{-1} în ligandul liber, este deplasată cu 5-20 cm^{-1} spre valori mai mari. Această bandă devine uneori mai intensă, la fel ca în cazul complecșilor cu 1,2-etandiol.

În compușii cu sulfat benzile datorate coordonării SO_4^{2-} se găsesc în jurul valorii de 610 cm^{-1} (ν_4). Această bandă este scindată în două sau trei benzi în toate cazurile. Benzile aflate la aprox. 450 cm^{-1} pot fi datorate vibrației ν_2 a SO_4^{2-} . În anumite regiuni ale spectrului este de așteptat ca benzile datorate vibrațiilor ligandului CCO și CCC să se combine cu banda datorată vibrației de alungire M-O. Vibrațiile de alungire M-O apar la 321 (Zn), 351 (Co) și 353 (Ni) cm^{-1} . În spectre, la valori mai mici de 300 cm^{-1} este observată o bandă largă, în jur de 150 cm^{-1} , împreună cu câteva benzi slab reprezentate. Uneori umere mai pronunțate sunt observate la 172/195 (Ni), 180/208 (Co) și 153/190 (Zn) cm^{-1} .

În toate spectrele clorurilor, bromurilor și nitraților, benzile se găsesc la aprox. 485 cm^{-1} . În complecșii tris-chelatici este observat un umăr la 460-470 cm^{-1} , în timp ce în complecșii bis-chelatici această bandă apare distinct la aprox. 450 cm^{-1} .

Mai mult, complexii tris-chelatici prezintă o bandă la 380 cm^{-1} cu un umăr la 360 cm^{-1} , în timp ce complexii bis-chelatici dau o singură bandă la 340 cm^{-1} .

Benzile de frecvență înaltă nu pot fi atribuite vibrației de întindere M-O. În primul rând pentru că ele nu sunt metalo-senzitive și în al doilea rând deoarece aceste benzi apar la numere de undă relativ ridicate pentru vibrațiile de alungire ne-ionice M-O [41,42] pentru metalele tranziționale divalente (ex.: $\nu(\text{MO})$ în $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SiF}_6)_2$ [43]: $400\text{-}360\text{ cm}^{-1}$; complexi PyNO [44]: $310\text{-}370\text{ cm}^{-1}$; S=O ligand donor [45]: $430\text{-}380\text{ cm}^{-1}$; complexi cu acetona [46]: $250\text{-}200\text{ cm}^{-1}$).

În complexii bis-1,2-etandiolului, banda metal-senzitivă apare la aprox. 400 cm^{-1} . Această bandă este datorată vibrației de deformare $\delta(\text{CCO})$ (găsită la 348 cm^{-1} în ligandul liber) combinată cu $\nu(\text{MO})$.

În 1,2-propandiol lichid apare o bandă slabă la 480 cm^{-1} iar benzile Raman sunt observate la 390 și 290 cm^{-1} . Prima bandă este datorată modului de deformare CCO, celelalte benzi fiind datorate combinării modurilor de deformare CCO și CCC. Se presupune [26 Cap.5] că benzile de la 480 și 450 cm^{-1} în complexii bis-chelatici și de la 490 și 460 cm^{-1} în complexii tris-chelatici sunt datorate vibrației $\delta(\text{CCO})$ cuplată cu $\nu(\text{M-O})$, prin aceasta măriindu-se intensitatea $\nu(\text{MO})$. Benzile de la $380\text{-}360$ și 340 cm^{-1} sunt atribuite $\nu(\text{M-O})$.

Aceste benzi sunt în domeniul caracteristic $\nu(\text{M-O})$ [41,42], benzile în complexii bis-chelatici apar la valori mai joase decât în complexii tris-chelatici. Mai mult, simetria MO_6 în complexii ML_3 este D_3 și $\nu(\text{M-O})$ poate să apară ca o bandă largă cu anumite umere.

În Tabelul 1.11 sunt trecute valori ale numerelor de undă observate și calculate și atribuirile pentru specii complexe Ni(PG) cu ligand bidentat ($600\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) [26 Cap.5].

Tabelul 1.11

Valori ale numerelor de undă observate și calculate și atribuirile pentru specii Ni(PG) ($600\text{-}250\text{ cm}^{-1}$).

Obs. ^a	1,2-propandiol		Ni ((±)-PG) ₂ Cl ₂		"Ni (PG)"
	Atrib. ^b		Obs. ^a	Calc.	Atrib. ^b
517 s	43 (OCC), 18 (CCH)		551 i	541	46 (OCC), 14 (CCH)
480 fs	83 (OCC), 13 (CCH)		488 m	497	71 (OCC), 19 (CCH)
390 sR	64 (OCC), 23 (CCC)		460 m	442	40 (OCC), 29 (MO)
----			346 i	348	54(MO), 36 (CCC)
290 sR	52 (CCC), 40 (OCC)		270 i	266	51 (MO), 23 (OCC)

a:cifrele sunt în cm^{-1} ; R=banda Raman.

b:cifrele reprezintă distribuția energiei potențiale în %.

Vibrațiile de alungire M-Cl sunt atribuite benzilor în jur de 270 cm^{-1} [47,48]: $272(\text{Ni})$, $272(\text{Mn})$ și $265(\text{Cu})\text{ cm}^{-1}$. Aceste absorbții nu apar în alți complecși.

1.2.1.2. Analiza modului de coordinare în combinațiile complexe a 1,2-propandiolului și a derivaților săi deuterati

Pentru o analiză mai detaliată a comportamentului 1,2-propandiolului ca ligand în formarea complexului, au fost studiate spectrele în infraroșu și Raman atât ale ligandului cât și ale derivaților săi deuterati [26 Cap.6].

Modificările ce apar în spectrul IR al ligandului pot fi folosite pentru caracterizarea modurilor de implicare a atomilor de oxigen donori.

1,2-propandiol- d_0 ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2(\text{OH})$) a fost purificat prin distilare fracționată după uscare cu MgSO_4 . 1,2-propandiol- d_1 ($\text{CH}_3\text{-CD}(\text{OH})\text{-CH}_2(\text{OH})$) a fost preparat prin reducerea 1-hidroxiacetonei proaspăt distilată (Aldrich) cu LiAlD_4 în dietileter, după metoda generală descrisă de Vogel [49]. Cum diolul este mult mai solubil în apă decât în eter, apa de spălare conține diolul și sărurile de litiu și aluminiu. De aceea apa a fost evaporată până când a fost obținut un precipitat; apoi acesta a fost supus extracției de 5 ori cu 200ml etanol fierbinte. După evaporarea etanolului și îndepărtarea sărurilor anorganice precipitate, uleiul rămas a fost distilat sub presiune scăzută pentru a obține speciile d_1 .

1,2-propandiol- d_6 ($\text{CD}_3\text{-CD}(\text{OH})\text{-CD}_2(\text{OH})$) a fost preparat din acetonă- d_6 utilizând procedeul descris de Levene [50] pentru a produce 1-Br-acetonă- d_5 . Acest compus a fost tratat cu HCOOK în CH_3OD [50], obținându-se 1-hidroxiacetona- d_5 . În această reacție CH_3OD a fost utilizat în locul CH_3OH pentru a preveni schimbul H-D, în special în gruparea CD_2 a intermediarului $\text{CD}_3\text{-CO-CD}_2\text{-O-CO-H}$. 1-hidroxiacetona- d_5 a fost tratată cu LiAlD_4 folosind procedeul descris mai sus, pentru a obține speciile d_6 .

1,2-propandiol- d_2 ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OD})\text{-CH}_2(\text{OD})$) a fost preparat prin schimbul H-D a compusului d_0 cu D_2O . Reacția de schimb a fost repetată de trei ori pentru o suficientă îmbogățire ($\pm 95\%$). Aceeași metodă a fost folosită pentru obținerea 1,2-propandiol- d_3 ($\text{CH}_3\text{-CD}(\text{OD})\text{-CH}_2(\text{OD})$) din d_1 și 1,2-propandiol- d_8 ($\text{CD}_3\text{-CD}(\text{OD})\text{-CD}_2(\text{OD})$) din d_6 .

Spectrele în infraroșu ale compușilor lichizi ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) au fost înregistrate cu un spectrofotometru Unicam SP 1200 și cu un spectrofotometru cu fascicul dublu Perkin Elmer 225. Spectrele Raman au fost înregistrate cu un spectrofotometru Cary 81 Raman, utilizând un laser He-Ne (6233 \AA) Spectra Physics model 125 și un instrument Jeol JRS-SI cu excitare Ar^+

la 4880 Å. Măsurătorile în infraroșu pentru soluțiile saturate și diluate ale compusului d_0 în CCl_4 au fost realizate în regiunea 4000-2500 cm^{-1} .

Calcululele au fost efectuate cu metoda matriceală GF al lui Wilson [51], utilizând programe elaborate de Schachtschneider [52].

Pentru setarea matricei-G au fost folosite valorile standard ale lungimii legăturilor: C-C: 1.54 Å; C-O: 1.43 Å; C-H(CH₃): 1.10 Å; C-H(CH₂): 1.09 Å; O-H: 0.97 Å.

Unghiurile au fost considerate ca fiind tetraedrice, cu excepția unghiului COH care a fost luat egal cu 108° (Fig. 1.7). Calcululele au fost finalizate pentru conformațiile G'TGT și GGG'T [53, 54].

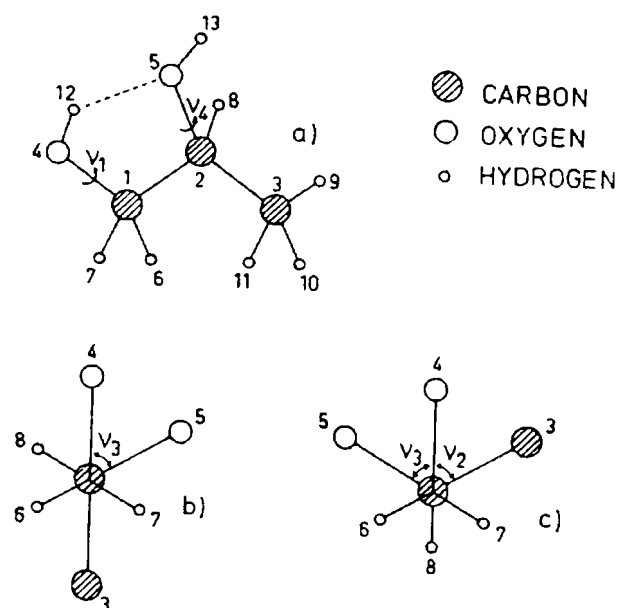


Fig. 1.7. Conformații ale 1,2-propandiolului:
 b. G'TGT: $v_1 = -45^\circ$; $v_2 = 180^\circ$; $v_3 = 60^\circ$; $v_4 = 180^\circ$.
 c. GGG'T: $v_1 = 45^\circ$; $v_2 = 60^\circ$; $v_3 = -60^\circ$; $v_4 = 180^\circ$.

Unghiul de torsiune OCCO a fost luat 52° pentru ambii conformeri. Unghiurile de torsiune HOCC au fost obținute din 1,2-etandiol. Descrierea coordării interne a fost făcută după metoda lui Schachtschneider [52], fără a include în calcule nici o coordinare simetrică. Au fost descrise 36 de coordănări interne; sunt ($3 \cdot 13 - 6 =$) 33 de frecvențe posibile, 22 până la 24 dintre acestea fiind observate pentru diferitele specii considerate.

Pe baza acestor considerente, se poate concluziona:

- în complexii cu 1,2-propandiol ionii metalici sunt în câmpul (pseudo)octaedric al liganzilor; parametrii spectrali sunt în concordanță cu valorile obținute pentru alți dioli.

- spectrele în infraroșu indică coordinația anionilor SO_4^{2-} , dar nu și NO_3^- .

Vibrațiile de întindere metal-oxigen pot fi atribuite benzilor situate în domeniul

340-380 cm^{-1} . Benzile de absorbție de la 480 și 460 cm^{-1} sunt benzi de combinare între moduri de deformare ale ligandului și vibrațiile de întindere ale legăturilor metal-ligand.

1.2.2. Combinații complexe cu 1,3-propandiol ca ligand

Spre deosebire de complexii metalici ai 1,2-etandiolului și 1,2-propandiolului care formează cicluri chelatice de cinci atomi, complexii cu 1,3-propandiol ca ligand formează cicluri hexaatomice. Este cunoscut faptul că 1,3-propandiolul prezintă mai mulți conformeri în fază lichidă [55]. Calculele de OM făcute prin metoda ab initio au dus la concluzia că conformerul trans-trans (TT) este cel mai stabil [56].

În tabelul 1.8. sunt trecuți câțiva complecși ai 1,3-propandiolului (date analitice, culoare, puncte de topire sau de descompunere).

Tabelul 1.12.

Complecși ai 1,3-propandiolului; date analitice, culoare, puncte de topire sau de descompunere

Compusul	%metal		%halogen		culoare	pt./d. (°C)
	E	C	E	C		
Co(PG) ₃ (CoCl ₄)	24.6	24.2	28.6	29.1	albastră	184-150
Co(PG) ₃ (CoBr ₄)	17.6	17.7	47.1	48.0	albastru-cenușiu	128-131
Ni(PG) ₂ Cl ₂	20.5	20.8	24.8	25.2	verde	200 d
Ni(PG) ₂ Br ₂	15.8	15.8	42.2	43.1	verde	195 d
Mn(PG) ₂ Cl ₂	19.5	19.8	25.3	25.5	roz	>225
Mn(PG) ₂ Br ₂	15.3	15.0	42.9	43.5	roz	112-4
Mg(PG) ₃ Cl ₂	7.83	7.52	21.4	21.9	alb	130-3
Mg(PG) ₃ Br ₂	5.67	5.90	38.1	38.7	alb	205 d
Ca(PG) ₂ Cl ₂	15.4	15.2	25.8	26.9	alb	190-2
Ca(PG) ₂ Br ₂	11.7	11.4	44.8	45.4	alb	200 d
Ni(PG) ₃ (NO ₃) ₂	14.7	14.3			verde	105-7
Mg(PG) ₃ (NO ₃) ₂	6.48	6.46			alb	87-8

Complecșii sintetizați au fost caracterizați prin spectre electronice , spectre IR , măsurători magnetice [26, Cap.7].

Bharat Baruah și colab. [57] au obținut și studiat esteri chelați ai vanadiului cu 1,3-PG și alți 1,3-dioli în forma monoanionică (v. și I.3).

I.3. ALȚI POLIOLI CA LIGANZI

Combinății complexe ale Ge(IV) au fost sintetizate din dioxid de germaniu în reacție cu diferiți dioli [58]. Compușii coordinativi pentacoordinați $\text{NaGe}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{L}_2(\text{I})$ au fost obținuți prin reacția GeO_2 cu dioli ($\text{LH}_2 = 1,2\text{-butandiol}, 2,3\text{-dimetil-2,3-butandiol}, 3,3\text{-dimetil-1,2-butandiol}, 1,2\text{-propandiol}, 1\text{-fenil-1,2-etandiol}, 1,2\text{-hexandiol}$) în soluție apoasă de NaOH. Reacția GeO_2 cu catechol (H_2Cat) în H_2O distilată conduce la $\text{Ge}(\text{Cat})_2\text{2H}_2\text{O}$ (II). Tratarea în continuare a II cu MeOH, EtOH, sau Me_2CHOH duce la obținerea complexelor hexacoordinați $\text{Ge}^{\text{IV}}(\text{Cat})_2\text{2ROH}$ (III; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Me}_2\text{CH}$). Acești complecși care au fost caracterizați prin analiză elementară, analiză termogravimetrică, spectre IR și RMN, prezintă o geometrie trigonal-bipiramidală ușor distorsionată. Structura corespunzătoare complexelor II și III este octaedrică.

În cazul 1,2-ciclohexandiolului, doar izomerul trans poate forma complecși stabili (Fig. 1.8).

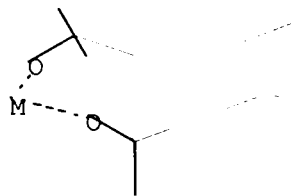


Fig. 1.8. Coordinarea bidentată pentru trans-1,2-ciclohexandiol (grupările-OH ee)

Încercările de obținere a unor complecși ai cis-1,2-ciclohexandiolului nu au dat rezultate, datorită impedimentelor sterice care apar[26].

Trans-1,2-ciclohexandiolul (t-CHD) poate forma, ca și 1,2-etandiolul respectiv 1,2-propandiolul cicluri chelatice de cinci atomi.

În Tabelul 1.13 sunt prezentați câțiva complecși cu trans-1,2-ciclohexandiolul (t-CHD).

Tabelul 1.13.

Complecși ai trans-1,2-ciclohexandiolului; date analitice, culoare, puncte de topire sau de descompunere

Compusul	%metal		%halogen		culoare	pt./d. (°C)
	E	C	E	C		
Ni(t-CHD) ₃ (NO ₃) ₂	11.1	11.1			verde	173
Co(t-CHD) ₃ (NO ₃) ₂	11.1	11.1			roșu	143
Mn(t-CHD) ₂ (NO ₃) ₂	13.6	13.4			roz	118
Cu(t-CHD) ₂ (NO ₃) ₂	15.2	15.1			turcuaz	104
Zn(t-CHD) ₃ (NO ₃) ₂	12.4	12.2			alb	118
Mg(t-CHD) ₃ (NO ₃) ₂	5.11	4.90			alb	167
Mn(t-CHD) ₂ Cl ₂	15.5	15.3	19.2	19.8	roz	178
Co(t-CHD) ₂ Cl ₂	16.7	16.3	18.7	19.6	albastru	
Ni(t-CHD) ₂ Cl ₂	16.2	16.2	19.1	19.6	verde	208 d
Cu(t-CHD) ₂ Cl ₂	17.7	17.3	19.9	19.3	verde	145
Mg(t-CHD) ₃ Cl ₂	5.48	5.75	15.5	16.0	alb	220 d

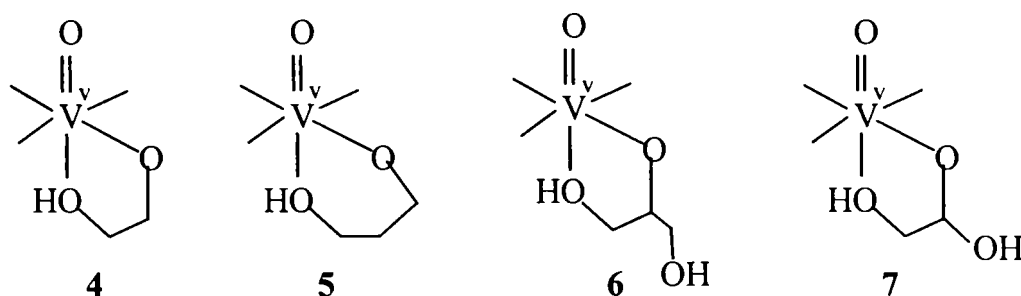
Complecșii sintetizați au fost caracterizați prin spectre electronice, spectre IR, măsurători magnetice [9, 16, 59, 60].

Bharat Baruah și colab. [57] au obținut și studiat esteri chelați ai vanadiului cu diverși polioli, ce funcționează ca liganzi în forma monoanionică, respectiv cu carbohidrați. Polioli folosiți: 1,2-etandiol (H₂ed), 1,3-propandiol (H₃pd), pirocatehină (H₂Rcat) și glicerol, care funcționează în principal ca un diol substituit. Carbohidrații luați în lucru: β-D-galactopiranozidă metilată (β-D-H₂gp), α-D-manopiranozidă(α-D-H₂mp) și β-D-ribofuranozidă(β-D-H₂rf) și 4,6-benzilidin-α-D-manopiranozidă(α-D-H₂bmp), fiecare având două grupări hidroxil vicinale în cis.

Pentru a obține mononuclearitatea s-a recurs la blocarea a trei poziții de coordinare cu ONO tridentat, coordinând salicilaldiminele (H₂Asal) de α-aminoacizi și hidrazonele (H₂Abh) de benzolacetonă și salicilaldehidă. Esteri de tipul [VO(Hed)(Asal)], [VO(Hpd)(Asal)], [VO(H₂pt)(Asal)], [VO(β-D-Hgp)(Asal)], [VO(α-D-Hmp)(Asal)], [VO(β-D-Hrf)(Asal)], [VO(Hed)(Abh)], [VO(Hpd)(Abh)], [VO(α-D-Hbmp)(Abh)], [VO(HRcat)(Abh)] au fost izolați și caracterizați. În general, diolii monoanionici și carbohidrații sunt coordinați la metal prin O,O cu obținerea unor complecși chelatici și sistemele generate, sunt asociate prin legături de hidrogen în stare cristalină.

Speciile cu liganzi chirali Asal²⁻ au configurație exclusiv endo în stare solidă, dar în soluție se stabilește un echilibru endo-exo controlat steric în cazul esterilor diolilor alifatici. Esterii carbohidrați nu prezintă izomerie endo-exo în soluție.

Determinarea structurilor reprezentative cu ajutorul razelor X a arătat că esterii aparțin tipurilor de legătură 4-6 în care cele trei poziții vacante sunt ocupate de Asal^{2-} sau Abh^{2-} . Toți esterii rezultați sunt electroneutri.



Interesant, glicerolul se leagă ca și un etan-1,2-diol substituit, ca în 6, mai degrabă decât ca un propan-1,3-diol substituit, ca în 7.

Prin caracterizarea tipurilor de legătură 4-6, s-a autentificat abilitatea de a forma chelați cu VO^{3+} a celor doi dioli, ca și a glicerolului. În general, sfera de coordonare a VO_5N este un octaedru puternic distorsionat în care atomul de vanadiu este deplasat cu $\sim 0,3 \text{ \AA}$ de la planul ecuatorial spre atomul de oxigen eteric. Inelul chelatic pentaatomic $\text{V}(\text{Hed})$ este neplanar și puntea dimetilenică are configurația "gauche". Inelul $\text{V}(\text{Hpd})$ hexaatomic are o configurație scaun distorsionată.

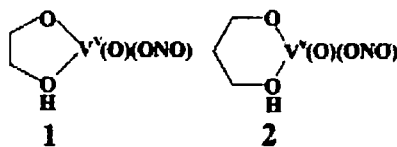
Toți esterii obținuți prezintă asociații în stare cristalină datorită legăturilor de hidrogen. De aceea în $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{Hed})(\text{L-psal})]$ (ca și $[\text{VO}(\text{Hed})(\text{L-vs})]$) oxigenul alcoolic din Hed^- și oxigenul carboxilat necoordinat al unei molecule legate simetric se asociază formând dimeri ($\text{O}\cdots\text{O}$, $2,760(10)\text{\AA}$). În $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{Hpd})(\text{g-sal})]$ o interacțiune similară ($\text{O}\cdots\text{O}$, $2,745(10)\text{\AA}$) duce la formarea unui lanț infinit. În esterii Abh^{2-} asocierea implică atomi de oxigen alcoolic și alcoxidic, ca și atomul de azot necoordinat din hidrazonă.

Seebach și colab. [61] au preparat o serie de dioli 1,2-, 1,3- și 1,4- optic activi folosiți ca liganzi alcoxi în compuși coordinativi cu $\text{Ti}(\text{IV})$. Complecșii obținuți au fost folosiți pentru alchilări enantioselective cu radicali metil, butil, ciclopropil, alil, alchinil și fenil la aldehide aromatice ca și pentru aditii enantioselective (4 + 2) ale acrilatului la ciclopentadiene. Dioli 1,2- preparați și utilizați în sensul celor arătate mai sus au fost pinan diolul 7 plan, manitol 9 protejat 1,2:5,6- cu diacetonidă și tartrați. Diolii 1,3- au fost obținuți din produșii de reducere la cald a 2-oxociclopentanului- și 2-oxociclohexancarboxilaților- și exces de MeLi , BuLi sau PhLi (sau reactivii Grignard corespunzători). Ca diolii 1,4- au fost folosiți cei obținuți din acetali ai acidului tartric și reactivii Grignard cu metil sau fenil, bis(benzaldehydă)acetal 8 al D -manitolului și o,o' -binaftol. Acești dioli au fost coordinați la $\text{Ti}(\text{IV})$ prin extragerea

azeotropă a *i*-PrOH dintr-un amestec cu $\text{TiCl}(\text{i-PrO})_3$. Adiția diverșilor reactivi organometalici, R-metal (metal = Li, BR_3 , MgX, MnCl, CuLiR), s-a făcut prin reacția cu aldehide la -75°C . Complecșii Ti cu formula generală $(\text{Ti}(\text{R}^*\text{O})_2\text{Cl}_2)$ sau $(\text{Ti}(\text{R}^*\text{O})_2(\text{i-PrO})\text{Cl})$ fac posibilă adiția Diels-Alder a metilacrilatului la ciclopentadienă la temperatura de -30°C .

Kajal Krishna Rajak, Sujit Mondal, Sankar Prasad Rath [62] au sintetizat și au stabilit structura și proprietățile unor complecși mononucleari ai vanadiului(V), complecși în care, 1,2-etandiolul și 1,3-propandiolul sunt coordinați, ca alcoxizi, formând cicluri chelatice.

Sinteza acestor complecși, de tipul $\text{VO}(\text{L})(\text{Heg})$ și $\text{VO}(\text{L})(\text{Hpd})$, s-a făcut, cu randamente mari, prin reacția bis(acetilacetonato)oxovanadium(IV) cu H_2L în prezența unui exces de 1,2-etandiol (H_2eg), respectiv 1,3-propandiol (H_2pd), în acetonă. L^{2-} sunt formele deprotonate ale N-(1-hidroxietyl)naftaldiminei (H_2L^1) și N-(1-hidroxi-2-metilpropil)naftaldiminei (H_2L^2). Heg^- și Hpd^- formează, respectiv, cicluri chelatice, penta- și hexaatomice, realizând legături V(O,O):



Structura cristalină a $\text{VO}(\text{L}^2)(\text{Heg})$ a fost de asemenea stabilită, prin difracție de raze X, determinându-se sistemul cristalografic (monoclinic) precum și parametri celulei elementare. Ligandul Heg^- formează un ciclu chelatic ne-planar în care, puntea $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ este în conformația *gauche*. Cele cinci legături V–O sunt inegale, cea mai scurtă fiind V–O(oxo) și cea mai lungă V–O(alcoolic). În rețeaua cristalină, moleculele $\text{VO}(\text{L}^2)(\text{Heg})$ formează o catenă elicoidală infinită, datorită legăturilor de hidrogen intermoleculare $\text{O}\cdots\text{O}$. Valoarea mică a potențialului redox asociat cuplului V(V)/V(IV) (ca. -0.30 V) este dovada stabilizării considerabile a V(V) în VO^{3+} , stabilizare datorată celor doi alcoxizi coordinați.

De menționat că interesul deosebit manifestat în ultimul timp pentru compușii coordinativi ai vanadiului(V) cu liganzi alcoxizi este datorat, în principal, rolului pe care aceștia îl au în procesele metabolice [63 - 70].

Capitolul II

Aspecte generale privind sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe cu liganzi produși de oxidare a diolilor

II.1. INTRODUCERE

Combinațiile complexe mono- și polinucleare cu liganzi acizi carboxilici și derivați ai acestora ocupă o poziție centrală în chimia coordinativă începând cu secolul XIX și până în prezent [1 - 29]. În afară de interesul teoretic pe care îl prezintă acești compuși coordinativi, ei și-au găsit aplicații în domenii din cele mai diverse, precum industria chimică (cataliză chimică heterogenă, electrocataliză, obținerea de sisteme oxidice cu proprietăți deosebite, pigmenți ceramici), electrotehnică, tehnologia informației, medicina [30 - 48].

Metodele clasice de obținere a unor astfel de compuși coordinativi constau în tratarea unor soluții apoase de săruri metalice cu acizi carboxilici sau carboxilați alcalini. Precipitarea complexilor are loc, în funcție de natura cationului, pentru anumite valori ale pH-ului realizate cu sau fără adăugare de hidroxizi alcalini [1 - 15].

Necesitatea elaborării de sisteme oxidice cu structuri și proprietăți reproductibile, impuse de tehnica modernă a determinat apariția de metode noi, neconvenționale, în vederea obținerii acestora.

În acest context, începând cu anii '80 s-a impus, ca urmare a cercetărilor efectuate de către colectivul de cercetare al Departamentului de Chimie Anorganică din cadrul facultății noastre, în colaborare cu Catedra de Chimie Anorganică de la Facultatea de Chimie a Universității din București, o nouă metoda de obținere a unor complecși cu ligand anionul glioxilat [33 - 34].

Este cunoscut faptul că, în funcție de agenții de oxidare, de condițiile de lucru, polioli se pot oxida la aldehide, acizi carboxilici, compuși cu funcțiuni mixte [49-53]. Astfel, etilenglicolul se poate oxida la: aldehydă glicolică, glioxal, acizii glicolic, glioxilic și oxalic. În mediu puternic acid și cu oxidanți energici, oxidarea etilenglicolului este degradativă, cu ruperea legăturii C-C rezultând aldehydă formică, acid formic, bioxid de carbon [54-56].

Obținerea numai a unuia din produșii de oxidare este o problemă dificilă comportând condiții de lucru bine stabilite: un oxidant adecvat, concentrația reactanților, aciditatea, temperatura, viteza de încălzire [56].

Bencze și colab.[57] au arătat că prin oxidarea blândă a EG cu soluție de acid azotic se obține acid glioxilic.

Knetsch și Groeneveld [58] au obținut combinația $\text{Cu}(\text{EG})_2(\text{NO}_3)_2$ la concentrarea prin evaporare a soluției care conține 0,01 mol $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$ dizolvați în 0,02 mol EG. Combinația este foarte higroscopică și se descompune rapid cu formare de NO_2 . Procesul nu a fost studiat de cei doi autori.

Bîrzescu și Brezeanu [59] au stabilit că între EG și ionul NO_3^- are loc o **reacție redox**, chiar pe parcursul evaporării soluției de compoziția prezentată mai sus.

Bîrzescu [60] a sintetizat și caracterizat o serie de glioxilați homo- și heteropolinucleari printr-o metodă nouă, ce are la bază reacția de oxidare în soluție apoasă și la cald a 1,2-etandiolului (EG) la dianionul glioxilat, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ (GA), de către azotații unor metale, în absența altui reactant, simultan cu izolarea în stare solidă a glioxilaților corespunzători.

Randamentul reacției de sinteză este de peste 90%.

Conversia termică în aer a glioxilaților homopolinucleari de M(II), $[\text{MC}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{OH}_2)_2]_n$ (M = Mn, Co, Ni) și $[\text{CuC}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ a permis stabilirea condițiilor de obținere a oxizilor în care metalul funcționează în diferite stări de oxidare (nestoichiometrici) : α - $\text{Mn}_2\text{O}_{3-x}$, $\text{Co}_3\text{O}_{4+x}$, NiO_{1+x} , respectiv CuO, Cu_2O [61-62].

Obținerea acestor oxizi are loc la temperaturi relativ scăzute (300-400°C) și cu bună reproductibilitate.

Stabilirea condițiilor de formare a oxizilor nestoichiometrici de nichel și cobalt a permis elaborarea unei metode originale pentru obținerea de anozii cu pelicule electrocatalitice active, utilizați în procesul de descărcare a oxigenului la electroliza soluțiilor alcaline [63-64].

Prin conversia termică în aer a glioxilaților heteropolinucleari de M(II)-M'(II): $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{OH}_2)_6]_n$, $[\text{Co}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{OH}_2)_2]_n$, $[\text{NiCu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]_n$, s-au stabilit condițiile de obținere a oxizilor micști NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 , respectiv a sistemului $\text{CuO} + \text{NiO}$ [61-62, 65].

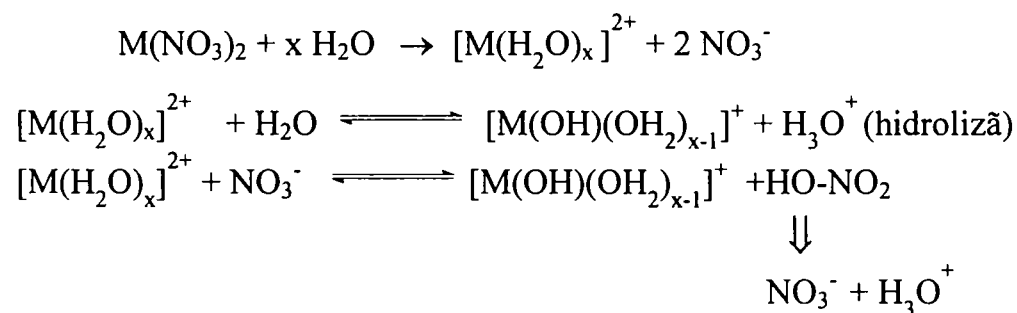
Prin descompunerea termică a glioxilaților de Ni(II) și Ni(II)-Cu(II), obținuți pe suport (fier), cu formarea oxizilor corespunzători, prin prepolarizare catodică s-au obținut pelicule metalice, catozi, cu activitate electrocatalitică ridicată în procesul de descărcare a hidrogenului din soluții alcaline [33-34].

Pornind de la aceste premise, ne-am propus obținerea unor compuși coordinativi prin reacția de oxidare selectivă a unor dioli cu azotați ai unor metale de tip d.

S-a constatat că, spre deosebire de reacția cu etilenglicol, un compus hidroxilic mai acid, mai reducător [4, 57-60, 66], deci mai reactiv în relație cu diverși azotați metalici, reacțiile de oxidare selectivă a altor polioli, în aceleași condiții [60], comportă dificultăți deosebite. Se impune, astfel, un control strict al regimului de temperatură, al acidității mediului (în funcție de natura diolului și a cationului metalic generator de complex, obținerea compușilor coordinativi polinucleari se face la un anumit pH), al rapoartelor molare diol : azotat metalic, al vitezei de desfășurare a reacțiilor.

Se poate afirma ca reacția de obținere a complexului are loc printr-un atac concertat, cele doua specii reactante, diolul reductor si anionul azotat (sau acidul azotic) oxidant, sunt reciproc afine, avand loc un transfer de electroni de pe cel mai înalt nivel energetic ocupat (HOMO) al reductorului pe cel mai coborat nivel energetic neocupat (LUMO) al oxidantului [67-68].

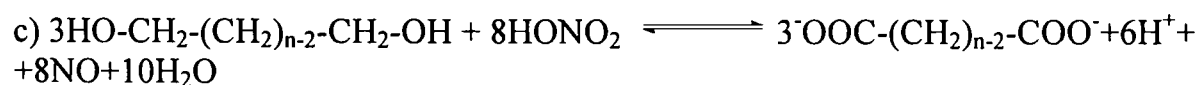
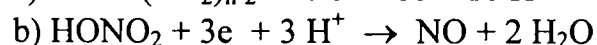
Ca oxidant poate functiona atat azotatul favorizat statistic, deci cinetic (concentratie mai mare), cat si acidul azotic favorizat termodinamic (oxidant mai puternic). Aciditatea mediului, datorată hidrolizei azotatului metalic sau adăugării unei solutii acide in sistemul de reactie, potențează caracterul oxidant al azotatului [67.a]:

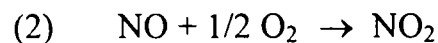
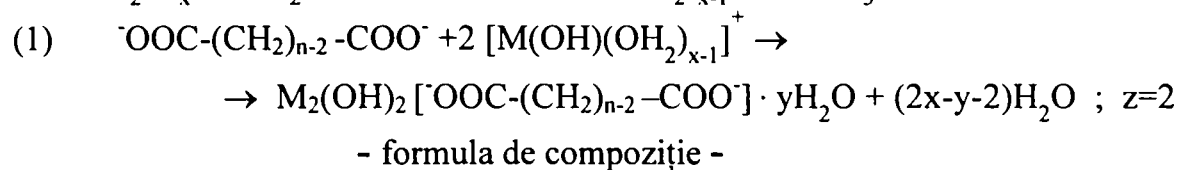
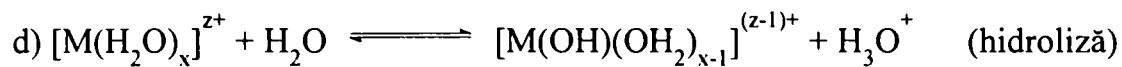


Prezentăm in continuare posibilitați de oxidare a diolilor cu acidul azotic (rezultat din hidroliza azotatului metalic sau prin adaus în mediul de reacție). Producții de oxidare sunt, simultan, coordinați la cationul metalic. Reacțiile redox sunt redade pe etape (cupluri redox) [59, 67, 69-78].

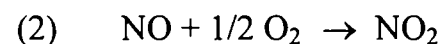
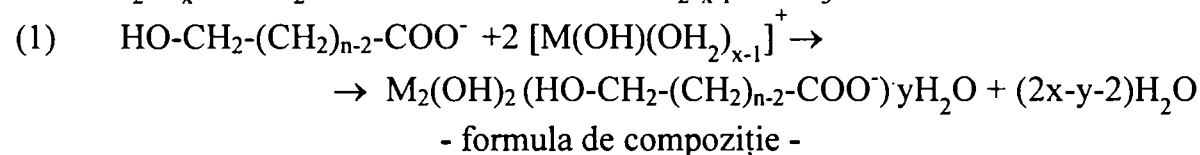
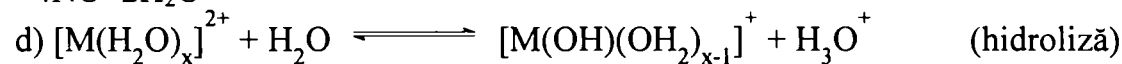
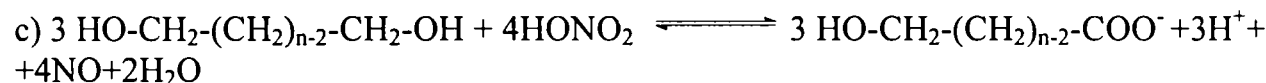
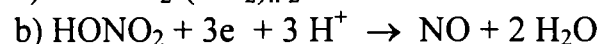
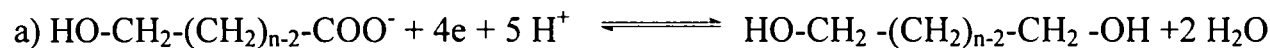
A. Dioli cu grupe hidroxil primare:

I. Oxidarea la acid dicarboxilic (dicarboxilat ca ligand):

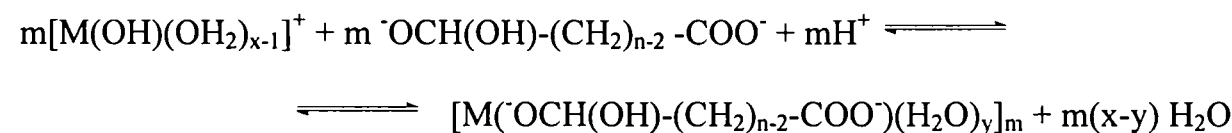
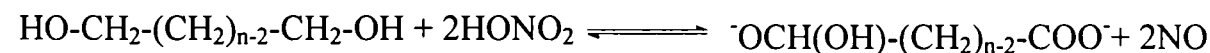
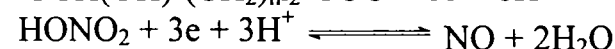




II. Oxidare la hidroxiacid (hidroxicarboxilat ca ligand):

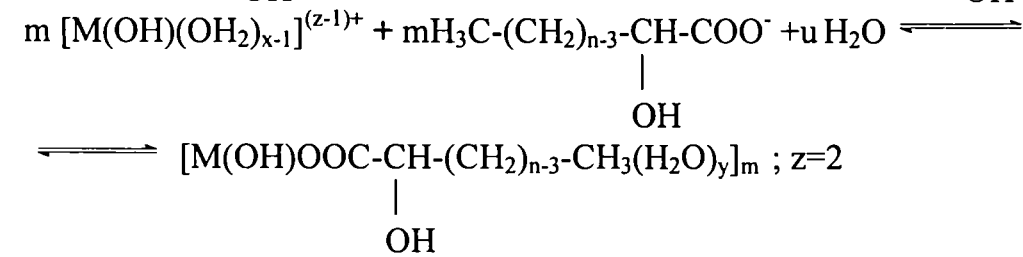
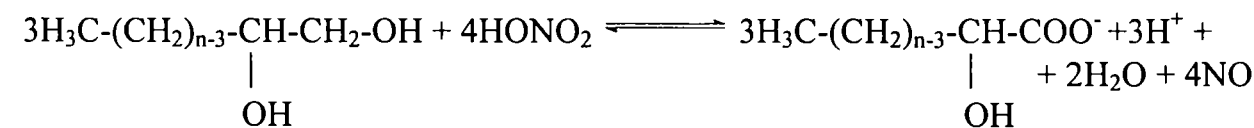


III. Oxidarea la oxo-acid (în soluție apoasă, grupa C=O în forma hidratată):



B. Dioli cu o grupă hidroxil primară și o grupă hidroxil secundară:

I. Oxidarea la hidroxiacid (hidroxicarboxilat ca ligand)



II.2. ASPECTE PRIVIND SINTEZA COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU LIGANZI PRODUȘI DE OXIDARE A DIOLILOR

II.2.1. Reactivi

Pentru sinteza combinațiilor complexe s-au folosit: 1,2-propandiol ('Fluka AG, Buchs SG', de puritate ~ 99 %), 1,3-propandiol ('BDH Chemicals Ltd. Poole' - England de puritate minimă 97 %), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ('Reactivul' – București de puritate minimă 99%), soluție de acid azotic 1 M și NaNO_2 ('Reactivul' – București de puritate minimă 99%). Impuritățile din reactivi nu influențează sintezele; în etapa de purificare a compuşilor obținuți sunt îndepărtate, împreună cu produșii secundari de reacție.

II.2.2. Investigații preliminare

Pentru a obține informații cu privire la desfășurarea reacțiilor redox dintre diolii luați în lucru și azotații metalici, s-a recurs la metodele analizei termice și spectroscopie IR.

În acest scop s-a urmărit, cu ajutorul unui derivatograf Q-1500 D MOM-Budapesta tip Paulik-Paulik-Erdey, comportarea termică a unor soluții apoase (de compoziție determinată, pentru diverse rapoarte molare diol : azotat). Soluțiile, plasate pe creuzete de platină tip taler, au fost încălzite în atmosferă statică de aer, în intervalul de temperaturi 20-500°C, cu o viteză de încălzire de 5°C min^{-1} , utilizând ca material de referință Al_2O_3 .

În acest sens, prezentăm rezultatele privind comportarea termică a unei soluții apoase de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 1,2-propandiol, în raport molar de 2:3.

În figura 2.1 sunt prezentate curbele termoanalitice pentru sistemul $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 1,2-propandiol - H_2O .

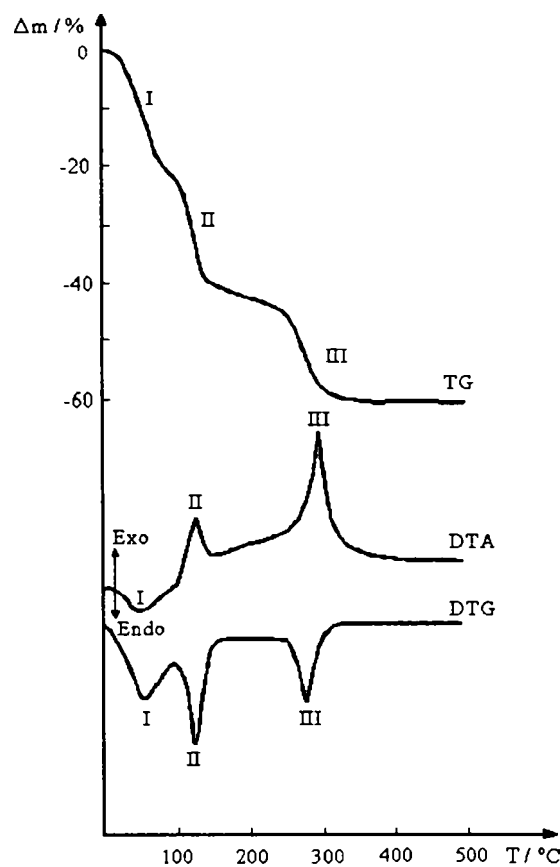


Fig.2.1. Curbele termoanalitice pentru sistemul $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - 1,2-propandiol - H_2O

Analiza curbelor termoanalitice conduce la următoarele constatări:

- existența unui proces endoterm, corespunzător pierderii parțiale a apei (procesul I);
- la temperatura de $\sim 130^\circ\text{C}$ se înregistrează un maxim pronunțat care este atribuit reacției de oxidare a diolului și formare a complexului (procesul II). Formarea complexului are loc practic în intervalul de temperatură $100\text{-}150^\circ\text{C}$, când pe curba TG și DTG se constată o pierdere de masă corespunzătoare eliminării de NO_2 ($\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$), odată cu obținerea combinației complexe.
- pe curba DTA se înregistrează un efect net puternic exoterm, cu maximum la 300°C (III) însoțit de o pierdere de masă care se datorește arderii ligandului, cu descompunerea complexului, după care masa rămâne constantă pe intervalul $350\text{-}500^\circ\text{C}$.

Informații similare s-au obținut și în cazul reacțiilor dintre alți dioli și respectiv azotați metalici.

Din analiza evoluției curbelor DTA se constată că la temperaturi cuprinse între 100 și 130°C (în funcție de partenerii de reacție) se înregistrează un maxim pronunțat care este atribuit reacției redox dintre diol și NO_3^- , oxidarea diolului de către dioxidul de azot în aceste condiții fiind exclusă [56, 79-80]. De menționat că un efect exoterm similar nu se înregistrează la

analiza termică, în condiții asemănătoare (aceeași concentrație în azotat), a unor soluții apoase de azotați.

S-a constatat de asemenea că maximul se regăsește practic la aceeași temperatură lucrând în mediu inert (azot). Existența unui singur maxim la temperaturi mai mici decât temperatura de fierbere a diolilor studiați arată că reacția decurge unitar, rezultând un singur produs de oxidare al acestora.

S-a constatat de asemenea că temperaturile de declanșare și finalizare a reacțiilor de oxidare a diolilor, simultan cu generarea compușilor coordinativi, sunt cu atât mai scăzute cu cât concentrația ionilor H_3O^+ (rezultați prin hidroliza acvacationului de $\text{M}(\text{II})$ sau prin adaus de acid) este mai mare, deci cu cât soluția este mai acidă [60, 81-89].

Pentru același raport diol: NO_3^- (HNO_3), creșterea concentrației celor doi reactanți determină scăderea corespunzătoare a temperaturii de declanșare a reacției redox. Aceasta se explică și prin faptul că odată cu creșterea concentrației în acvacation, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$, concentrația în ioni H_3O^+ (H^+) rezultați la hidroliză crește și ionul azotat se manifestă mai energetic ca oxidant.

Având în vedere faptul că acvacationii $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sunt acizi de tărie apropiată, valorile temperaturilor de declanșare a reacției redox pentru sistemele $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - PG - H_2O respectiv $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - PG - H_2O nu prezintă diferențe semnificative.

Declanșarea reacției redox la o temperatură mult mai scăzută în cazul sistemului $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - PG - H_2O este în acord cu faptul că acvacationul $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ($\text{p}K_a=8,00$) este un acid mai tare.

Datele cuprinse în tabelul 2.1 ilustrează dependența dintre aciditatea acvacationului și temperatura de declanșare respectiv de finalizare a procesului redox dintre 1,2-propandiol (1,2-PG) și ionul NO_3^- .

Tabelul 2.1. Temperaturi de declanșare, t_1° , și de finalizare, t_2° , a reacției redox dintre 1,2-propandiol (1,2-PG) și azotați de metal(II).

<i>Acvacation</i>	<i>pK_a</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>Condiții de lucru</i>
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	12,20	135	155	raport molar 1,2-PG : $\text{M}(\text{NO}_3)_2 = 3 : 2$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10,64	130	150	atmosferă statică de aer
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	8,00	95	110	viteza de încălzire 5°C min^{-1}

Studiul comportării termice a unor soluții apoase de azotați de metal(II), $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}(\text{II})$: $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$) și 1,3-propandiol (1,3-PG) a dus la concluzia că temperaturile de declanșare, respectiv finalizare a reacțiilor redox sunt sensibil mai mici decât în cazul

1,2-PG (pentru aceleași condiții de lucru).

Aceasta se poate explica prin faptul că 1,3-propandiolul, conținând două grupe hidroxil primare, este mai acid, mai reducător decât 1,2-propandiolul cu o singură grupă –OH primară. În tabelul 2.2 sunt prezentate datele obținute.

Tabelul 2.2. Temperaturi de declanșare, t_1° , și de finalizare, t_2° , a reacției redox dintre 1,3-propandiol (1,3-PG) și azotați de metal(II).

<i>Acvacation</i>	<i>pK_a</i>	<i>t₁</i>	<i>t₂</i>	<i>Condiții de lucru</i>
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	12.20	125	140	raport molar 1,3-PG : $\text{M}(\text{NO}_3)_2 = 3 : 2$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10.64	120	135	atmosferă statică de aer
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	8,00	90	105	viteza de încălzire 5°C min^{-1}

De menționat că informațiile furnizate de un astfel de studiu sunt utile dar nu pot fi absolutizate, condițiile concrete de lucru impunând, de la caz la caz, corecții privind concentrația soluțiilor, pH-ul acestora, regimul de încălzire, așa cum se va arăta în continuare.

Evoluția reacției dintre dioli și azotații de metal(II) s-a urmărit și prin spectroscopie IR. În acest sens s-au înregistrat spectre IR atât pentru probe prelevate pe parcursul sintezei cât și pentru compușii coordinativi izolați.

În cazul combinațiilor complexe care conțin liganzi organici, pentru a stabili modul de coordinare al anionului azotat se pot folosi numai benzile de combinare din domeniul $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. Prezența unei singure benzi în acest domeniu arată că ionul NO_3^- nu este coordonat (ligand) ci ion liber [4, 59-61, 90].

Prezentăm în continuare rezultatele studiului privind evoluția reacției dintre 1,2-propandiol și $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

În Fig. 2.2 sunt redată spectrele IR (domeniul $1900\text{ - }700\text{ cm}^{-1}$) ale produsului reacției incomplete dintre 1,2-propandiol și azotat de nichel, respectiv hidroxolactatului $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ sintetizat de noi [89].

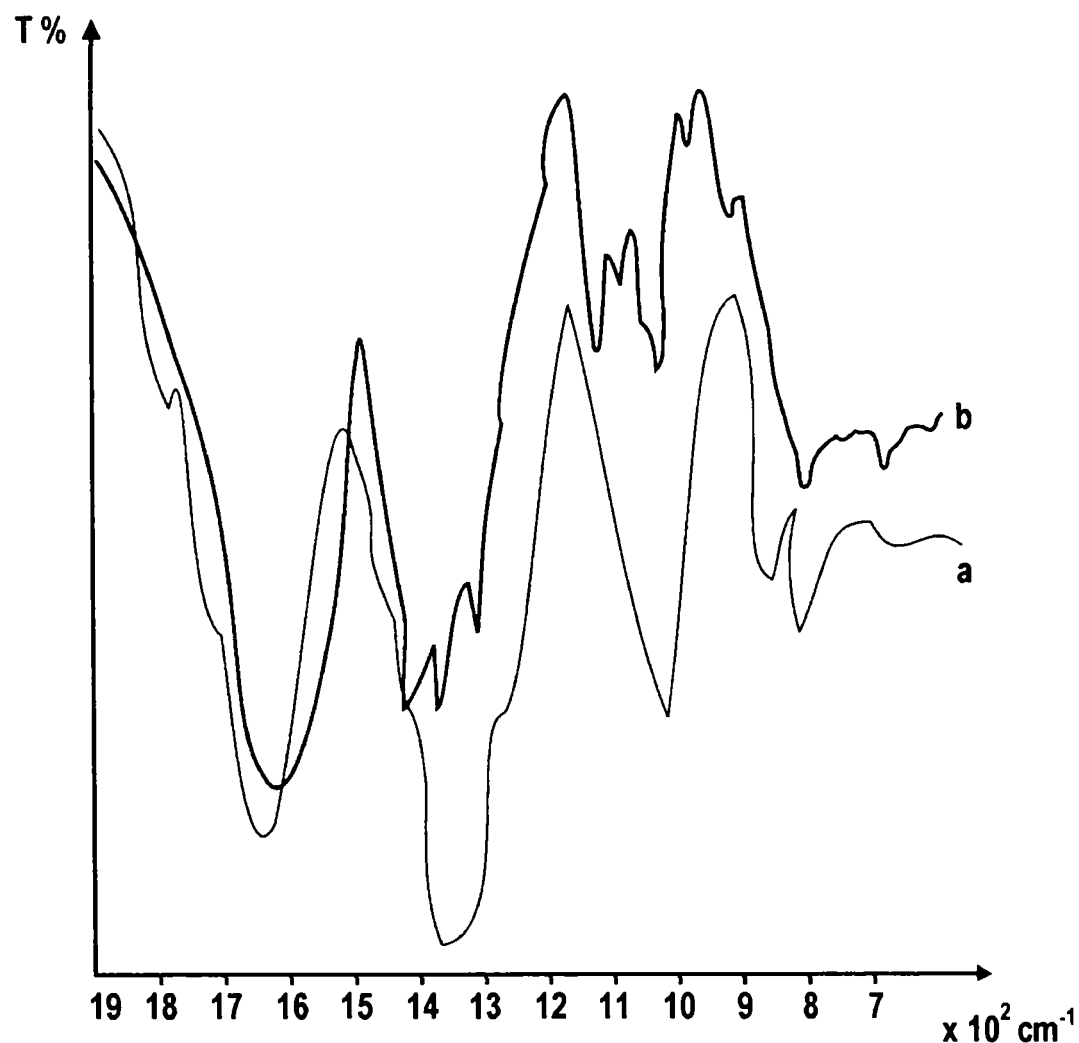


Fig. 2.2. Spectrele IR ($1900 - 700 \text{ cm}^{-1}$) pentru: a) produsul de reacție incompleta dintre 1,2-propandiol și azotat de nichel (II); b) hidroxolactatul de Ni(II) - $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Analiza spectrele IR ale probelor prelevate pe parcursul sintezei ne-a condus la următoarele constatări [86-89]:

- prezența ionului NO_3^- (banda din domeniul $820 - 830 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2) și o singură bandă în domeniul $1700-1800 \text{ cm}^{-1}$, dovadă că acesta se găsește liber (necoordinat)). Pe măsură ce reacția avansează, cele două benzi descresc în intensitate, ca o dovadă că acesta se consumă în reacție [91].

- benzile caracteristice diolului scad de asemenea în intensitate ca urmare a oxidării acestuia în reacția redox cu ionul NO_3^- .

- apariția și creșterea în intensitate a unei benzi în regiunea $1580-1650 \text{ cm}^{-1}$ care este atribuită vibrației $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ [4, 92]. În spectrele IR ale combinațiilor de tip $[\text{M}(\text{EG})_x](\text{NO}_3)_2$, $[\text{M}(\text{PG})_x](\text{NO}_3)_2$ [93-94] nu sunt prezente benzi în domeniul $1580-1650 \text{ cm}^{-1}$. Apariția și creșterea în intensitate a benzii din acest domeniu pe parcursul desfășurării reacției confirmă formarea unei combinații complexe ce conține anionul unui acid carboxilic, produs de oxidare in situ a diolului [81 - 84].

Se poate afirma, pe baza acestor constatări, că produsul reacției incomplete conține atât compusul coordinativ cu ligand produs de oxidare a diolului reactant cât și o combinație complexă în care ca liganzi pot funcționa diolul și apa, ionul NO_3^- nefiind coordonat, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{PG})_y](\text{NO}_3)_2$.

De menționat că spectrul IR al produsului de sinteză nu prezintă benzile caracteristice ionului NO_3^- , dovadă că el s-a consumat integral în reacție. Absența sa a fost confirmată și prin analize chimice.

Informații similare s-au obținut și în cazul reacțiilor dintre alți dioli și respectiv azotați metalici.

Informațiile obținute pe baza investigațiilor prezentate, numeroasele testări efectuate, ne-au permis elaborarea metodelor de sinteză a unor clase de combinațiilor complexe cu liganzi produși de oxidare a diolilor.

II.2.3. Metode generale de sinteză

i) Azotații de metal(II) hidrați ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) au fost dizolvați în cantitatea minimă de apă distilată și apoi s-a adăugat diol, în raport molar azotat de metal(II) : diol = 2 : 3. În funcție de natura cationului metlic, s-a adăugat și soluție diluată de acid azotic pentru realizarea unui mediu slab acid. Soluția obținută s-a încălzit în termostat, crescând progresiv temperatura, până în momentul în care nu s-a mai observat degajare de gaz de culoare brun-roșcată (NO_2), când reacția este practic terminată. Produsul de reacție, solid, în stare pulverulentă, s-a purificat prin refluxare în amestec acetonă-apă. După filtrare, spălare cu acetonă, combinațiile complexe s-au menținut în atmosferă până la masă constantă.

ii) Analog cu metoda i), dar în raport molar azotat de metal(II) : diol = 4 : 3.

iii) Azotații de metal(II) hidratați au fost dizolvați în soluție 1M de acid azotic, după care s-a adăugat diol, în rapoarte molare azotat de metal(II) : diol : acid azotic = 4 : 3 : 2. Soluția obținută s-a încălzit în termostat, crescând progresiv temperatura până în momentul în care nu s-a mai observat degajare de gaz, cu evaporarea la sec, când reacția este practic terminată. Produsul de reacție, solid, în stare pulverulentă, s-a purificat prin refluxare în amestec acetonă-apă. După filtrare, spălare cu acetonă, combinațiile complexe s-au menținut în atmosferă până la masă constantă.

iiii) Soluții de azotați de metal(II) hidratați, diol și acid azotic, în diferite rapoarte molare (i - iii) au fost încălzite într-o instalație concepută de noi, sub agitare și cu

barbotare de aer, în vederea eliminării produșilor de reacție gazoși. Sinteza se desfășoară fără evaporare la sec, cu precipitarea în timp a combinațiilor complexe rezultate (concentrarea soluției).

Metodele de sinteză prezentate mai sus au fost utilizate, după caz, în funcție de structura (reactivitatea) componentei organice cât și de natura generatorului de complex, creșterea progresivă a temperaturii făcându-se de la 60°C până la 85-120°C.

II.3. ANALIZE ȘI MĂSURĂTORI FIZICO-CHIMICE

II.3.1. Analize chimice

1) Consumarea practic totală a azotatului metalic în cursul reacției de obținere a combinației complexe s-a pus în evidență și prin determinări analitice. Proba a fost tratată cu soluție concentrată de acid sulfuric. Nu s-a observat degajare de vapori bruni (nu a avut loc reacția $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). De asemenea, reacția inelului (reacția cu $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ nu duce la formarea $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4$ de culoare brun intens) este negativă, ca și reacția Braccio (testul cu antipirină nu arată prezența nici a anionului NO_3^- dar nici NO_2^- , deci acțiunea oxidantă a azotatului nu duce la reducerea acestuia la azotit).

2) Analiza chimică elementală a complecșilor sintetizați s-a făcut astfel:

- analizele de metal(II) au fost făcute prin spectroscopie de absorbție atomică.
- analizele de carbon și hidrogen s-au făcut prin metoda combustiei.

3) Pentru separarea ligandului în vederea identificării, combinațiile complexe au fost “distruse” cu soluție concentrată de acid clorhidric, apoi soluția obținută a fost diluată de 10 ori și trecută peste o coloană cu cationit în forma RH. După reținerea cationilor metalici s-a procedat la identificarea liganzilor.

Liganzii, în forma protonată, au fost identificați prin reacții specifice și măsurarea constantelor fizice.

II.3.2. Măsurători fizice

Spectre electronice de reflexie

Spectrele electronice sunt caracteristice pentru profilul poliedrului de coordinare (94). Multe spectre ale ionilor de cobalt, nichel și cupru pot fi interpretate în termenii coordinației (pseudo-)octaedrice.

În figura 2.3. este prezentată schema nivelelor energetice pentru ionii d^7 (Co(II)) și d^8 (Ni(II)), spin maxim, în câmpuri de simetrie O_h și T_d [95]. Degenerarea termenului fundamental al ionului liber F este ridicată în câmp cristalin de simetrie cubică rezultând termenii A_2 , T_2 și T_1 .

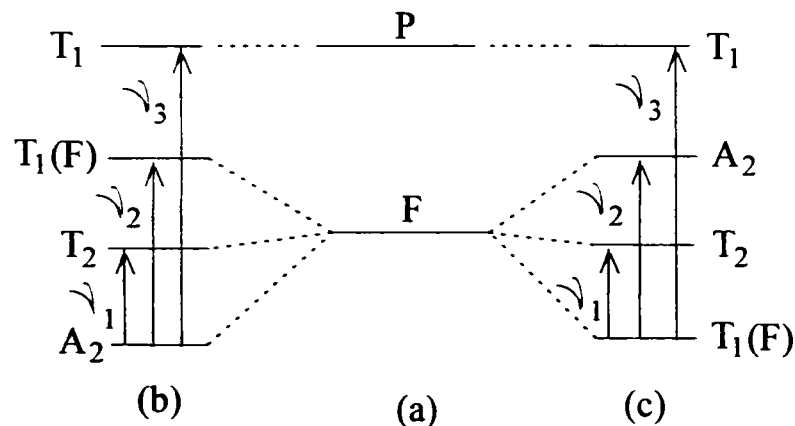


Fig. 2.3. Diagrama nivelelor energetice pentru ionii d^7 și d^8 spin maxim:

- a) ion liber în câmp de simetrie sferică;
- b) ioni d^8 în câmp O_h și ioni d^7 în câmp T_d ;
- c) ioni d^7 în câmp O_h și ioni d^8 în câmp T_d ;

Pe baza diagramei de mai sus, în spectrele electronice ale combinațiilor complexe de Co(II) (d^7) și Ni(II) (d^8) se pot prevedea trei benzi ce corespund tranzițiilor d-d:

Co(II), spin maxim, în câmp de simetrie octaedrică

$$\begin{aligned} \nu_1 &: {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F) \\ \nu_2 &: {}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F) \\ \nu_3 &: {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F) \end{aligned}$$

Ni(II), spin maxim, în câmp de simetrie octaedrică

$$\begin{aligned} \nu_1 &: {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} \\ \nu_2 &: {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} \\ \nu_3 &: {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g} \end{aligned}$$

Utilizând două din cele trei tranziții se pot calcula parametrii câmpului cristalin, $10Dq$ și B [95c]

Deși numărul de tranziții prevăzute este același în ambele simetrii, O_h și T_d , alura generală și poziția benzilor diferă fundamental, fapt ce permite elucidarea pe această cale a unor probleme de stereochemie [96, 97].

Dacă liganzii diferă prin tăria câmpului creat, pot să apară scindări ale benzilor, dar atunci termenul fundamental este nedegenerat orbital (de tip A sau B). Astfel de spectre se întâlnesc în cazul combinațiilor complexe de tipul general $[MA_4B_2]$ ale Cr(III), Co(III), Ni(II) - spin maxim, în simetrii joase $D_{4h}(\text{trans})$ și $C_{2v}(\text{cis})$.

Scindarea nivelelor T_1 și T_2 este de două ori mai mare pentru izomerul trans în comparație cu izomerul cis [98, 99] și drept urmare în cazul primului se prevede un număr mai mare de benzi.

În figura 2.4 este redată diagrama nivelelor energetice pentru ionul Ni(II) în aproximația câmp slab pentru simetriile O_h și D_{4h} .

Pe baza acestei diagrame, în cazul izomerului trans $[NiA_4B_2]$ se prevăd șase tranziții. În afara celor trei benzi datorate tranzițiilor ν_1 , ν_2 și ν_3 prezentate deja, dacă liganzii A și B diferă semnificativ prin poziția lor în seria spectrochimică a ionului Ni(II) pot să apară și benzi suplimentare datorate tranzițiilor:

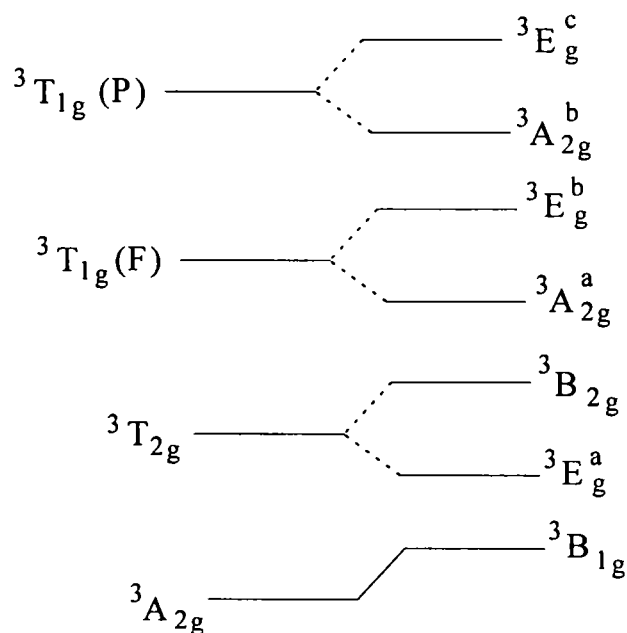
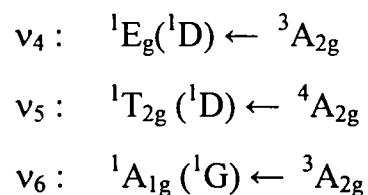


Fig. 2.4. Diagrama nivelelor energetice pentru ionul Ni(II) în simetrie O_h și D_{4h} (aproximație câmp slab).

Diagrama nivelelor energetice pentru ionii d^9 (Cu(II)) este prezentată în figura 2.5.

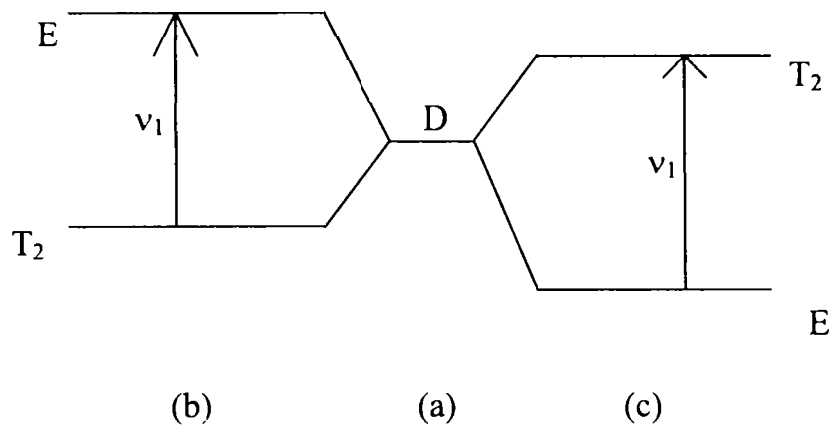


Fig. 2.5. Diagrama nivelelor energetice pentru ionii d^9
a) ion liber în câmp de simetrie sferică;
b) scindarea nivelului D pentru ioni d^9 în câmp de simetrie T_d ;
c) scindarea nivelului D pentru ioni d^9 în câmp de simetrie O_h .

În cazul în care termenul fundamental al ionului liber este nD [pentru Cu(II), $d^9({}^2D)$], în câmp de simetrie cubică, rezultă termenii T_2 și E (spin maxim) separarea fiind chiar $10Dq$ (fig. 2.5). În acest caz, energia singurei tranziții permise de spin constituie o măsură directă a paramentului $10Dq$.

De fapt, combinațiile complexe ale cuprului(II), având starea fundamentală degenerată orbital, se supun cerințelor teoremei Jahn – Teller, astfel încât în locul unei singure benzi de absorbție provocate de tranziția ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ se observă de regulă mai multe benzi sau o bandă largă asimetrică, rezolvabilă în mai multe componente [100].

În general combinațiile complexe cu termen fundamental de tip E sunt de obicei distorsionate tetragonale, nefiind deci considerate de simetrie cubică.

Benzile din spectru sunt în general foarte largi și nu pot conduce la determinarea exactă a paramentului $10Dq$.

Informații importante referitor la structura combinațiilor complexe caracterizate în prezenta lucrare, s-au obținut din analiza spectrelor electronice de reflexie, înregistrate cu un spectrofotometru SPECOL 10 (Carl Zeiss) prin tehnica reflexiei difuze, folosind MgO ca etalon de alb. Pentru reproductibilitatea datelor, probele au fost mojarate până la un reziduu de maximum 5% pe sita cu latura ochiurilor de $63 \mu\text{m}$.

Spectre de vibrație (IR)

Spectroscopia în infraroșu este utilizată curent pentru a identifica compușii sintetizați, pentru a obține informații cu privire la funcția liganzilor coordinați, la legăturile din complecși, pentru a sesiza prezența și legăturile anionilor. Deoarece numărul modurilor de vibrație active este dependent de simetria compușilor, studiul spectrelor IR permite să se tragă concluzii importante asupra stereochemiei acestora.

Pentru a confirma structura propusă pentru compușii coordinați de metal(II) izolați de noi, au fost înregistrate spectrele de vibrație IR pe domeniul 400-4000 cm^{-1} utilizând tehnica pastilării în brumură de potasiu, cu spectrofotometre: Specord IR 75 Carl Zeiss Jena, Nicolet FT – IR respectiv Jasco FT- IR Spectrophotometer.

Evidențierea modificărilor survenite prin coordinarea ligandului în condițiile noastre de sinteză (II.2.3.) s-a efectuat prin compararea spectrelor IR ale diolilor folosiți, ale hidroxiacizilor, produși de oxidare ai diolilor, ale compușilor cu compoziție și structură asemănătoare cu cele ale combinațiilor obținute de noi.

Măsurători magnetice

Studiul proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe reprezintă una din principalele metode de cercetare a structurii acestora. În funcție de tipul de comportare magnetică, combinațiile polinucleare se pot clasifica [101] în: a) diamagnetice; b) diluate din punct de vedere magnetic când ionii metalici paramagnetici nu interacționează; c) concentrate din punct de vedere magnetic, în care centrii metalici interacționează între ei, generând o comportare fero- sau antiferomagnetică.

Susceptibilitatea magnetică specifică χ este rezultatul interacțiunii momentelor magnetice dintr-o substanță și câmpul magnetic aplicat.

Combinații complexe polinucleare cu comportare paramagnetică normală

Se pot trata utilizând metodele teoretice și experimentale din chimia compușilor coordinați mononucleari [102 - 103]; astfel, momentul magnetic se poate calcula:

$$\mu = g \sum [S_i (S_i + 1)]^{1/2} \mu_B \quad (1)$$

unde :

- μ_B - magnetonul Bohr;
- g - factorul lui Lande;
- S_i - spinul total al fiecărui ion metalic.

Însumarea se face pentru toți ionii metalici din combinația complexă, respectiv din unitatea structurală a compusului polinuclear - formula de compoziție -.

În ipoteza absenței contribuției orbitale, momentul magnetic al unui ion paramagnetic se poate calcula luând în considerare numărul de electroni necuplați ai acestuia, n_i :

$$\mu_i = g [S_i (S_i + 1)]^{1/2} \mu_B = [n_i (n_i + 2)]^{1/2} \mu_B \quad (2)$$

Experimental, valoarea momentului magnetic efectiv se obține din relația:

$$\mu_{\text{ef}}(e) = (3k/N\mu_B^2)^{1/2} \cdot (\chi'_{\text{MT}})^{1/2} = 2,828(\chi'_{\text{MT}})^{1/2} \quad (3)$$

unde:

- k - constanta lui Boltzmann;
- N - numărul lui Avogadro;
- T - temperatura absolută;
- χ'_{M} - susceptibilitatea magnetică molară corectată.

Folosirea relației (2) pentru calculul pur teoretic al momentului magnetic se justifică prin faptul că pentru multe combinații are loc o stingere a componentei orbitale a momentului magnetic prin formarea speciei complexe dacă starea fundamentală a ionului metalic este de tip A sau E. Pentru ionii metalici paramagnetici, cu termen fundamental A, B sau E, în situația cuplajului spin-orbită, factorul Lande devine:

$$g' = 2,00 [1 - \alpha\lambda/(10D_q)] \quad (4)$$

unde:

- $\alpha = 4$ pentru termenii fundamentali A și B
- $\alpha = 2$ pentru termenii E
- λ - constanta de cuplare spin-orbită, legată de constanta de cuplare pentru un electron prin relația $\lambda = \pm \zeta / 2S$.

$10D_q$ – parametrul de scindare

În aceste condiții momentul magnetic efectiv pentru un ion metalic paramagnetic dintr-o combinație complexă se calculează conform relației:

$$\mu_{\text{ef}}^{S=0} = \mu_{\text{spin}} [1 - \alpha \lambda / (10D_q)] \quad (5)$$

Cele prezentate mai sus permit interpretarea proprietăților magnetice pentru combinațiile complexe polinucleare în care nu se manifestă fenomene de magnetism colectiv.

În astfel de situații, sunt utile datele stabilite în studiul combinațiilor complexe mononucleare. Pentru combinațiile complexe cu structură polimeră, momentul magnetic efectiv se raportează pe centru paramagnetic.

În cazul combinațiilor complexe polinucleare cu număr limitat de ioni metalici, momentul magnetic se raportează global, prin însumarea contribuțiilor tuturor centrilor paramagnetici [104].

Pentru combinațiilor heteropolinucleare se poate calcula o valoare medie a momentului magnetic, considerând că ele se comportă ca un amestec de specii mononucleare ce se supune legii lui Wiedemann [101]. Momentul magnetic raportat la un ion metalic va fi dat de relația:

$$\mu = [(\sum n_i \mu_i^2) / N]^{1/2} \quad (6)$$

unde:

- μ_i - momentul magnetic al ionului i ;
- n_i - numărul de ioni metalici din specia i ;
- N - numărul total de ioni metalici.

Prin compararea valorilor experimentale ale momentului magnetic cu cele calculate pe baza relațiilor (1) și (6), se pot obține informații importante cu privire la structura combinațiilor polinucleare.

Combinațiilor complexe polinucleare cu interacțiune magnetică între ioni metalici

Proprietățile de fero- și antiferomagnetism sunt cele mai caracteristice pentru combinațiilor complexe polinucleare.

La baza teoriilor cu privire la aceste fenomene stă ideea de schimb [101, 103], dezvoltată pe seama lucrărilor lui Heisenberg și Dirac.

În cazul combinațiilor complexe studiate în prezenta lucrare, interacțiunea dintre ioni paramagnetici din structura acestora se poate realiza prin intermediul atomilor de oxigen din punte, printr-un mecanism de superschimb [105].

Acest mecanism de superschimb, de interacțiune indirectă presupune transferul de electroni de la atomul diamagnetic din punte la ioni metalici paramagnetici, transfer ce poate avea loc:

1. fără cuplarea electronilor **p** ai atomului diamagnetic din punte cu electronii **d** ai ionilor metalici paramagnetici, realizându-se un sistem feromagnetic ($\uparrow\uparrow$) cu creșterea momentului magnetic față de situația absenței interacțiunii de superschimb.

2. prin cuplarea electronilor **p** și **d** menționați mai sus, cu realizarea unui sistem antiferomagnetic ($\downarrow\uparrow$), cu scăderea momentului magnetic.

Pe baza acestor considerații se vor analiza proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe studiate în prezenta lucrare.

Din datele obținute prin determinarea susceptibilității magnetice moleculare χ_M , s-au calculat valorile momentului magnetic efectiv experimental, $\mu_{ef}(e)$.

Susceptibilitățile magnetice au fost măsurate prin metoda Faraday, la temperatura de 293 K, folosind ca standard $Hg[Co(NCS)_4]$.

Analiza termică

Comportarea termică a complexelor investigați furnizează informații cu privire la stabilitatea acestora dar și pentru a elucidă structura moleculară, înconjurarea ionului central. Stabilirea etapelor de descompunerea termică, atât în atmosferă statică de aer cât și în mediu inert se face prin metodele analizei termice.

Procesele endoterme sau exoterme care pot fi decelate la încălzirea progresivă a compușilor studiați dau informații importante privind modul de coordonare a liganzilor, tăria

legăturii metal – ligand, schimbarea geometriei de coordinare. Pentru complecșii polinucleari sintetizați, descompunerea termică presupune o etapă de deshidratare, intervalul de temperatură, ca și natura acestui proces termic fiind esențiale pentru stabilirea modului de coordinare a moleculelor de apă (în plan axial sau ecuatorial).

Curbele termoanalitice (TG, DTG, DTA) au fost trasate folosind un derivatograf Q-1500 D MOM-Budapesta tip Paulik-Paulik-Erdey, în atmosferă statică de aer sau în argon, între 20 și 500°C, cu diferite viteze de încălzire. De asemenea, comportarea termică a combinațiilor complexe prezentate în această teză s-a studiat, atât în aer cât și în azot, folosind un analizor termogravimetric Hi-Res TGA 2950 (TA Instruments, Inc.).

Difracție de raze RX

Determinarea structurii cristaline a compușilor studiați s-a făcut prin difracție de raze X. Difractogramele RX au fost înregistrate cu un difractometru Philips X'PERT, folosind radiația $K_{\alpha 1}$ a cuprului, având o lungime de undă de 1,54056Å.

Probele sub formă de pulbere au fost mojarate pentru reducerea granulației (unde a fost cazul) apoi au fost fixate în suportul special prin presare folosind acetonă. Domeniul de scanare ales a fost cuprins între $2\Theta=0^{\circ}$ - 100° . S-a lucrat cu o putere a radiației de 40KV și 50mA.

Datele au fost colectate cu ajutorul programului Philips X'PERT Graphics & Identify. În urma prelucrării au fost eliminate picurile ne semnificative (cu o importanță mai mică de 0,4).

Microanalizele EDAX (Energy dispersive X-ray microanalysis) și imaginile SEM (Scanning electron microscopy) au fost înregistrate cu un microscop electronic de scanning XL 30 ESEM cu catod de wolfram (Philips – 2000), operând la o tensiune de accelerare de 15 kV, valorile maririlor situându-se în domeniul 100-5000x.

Capitolul III

Comblnații complexe homopolinucleare cu liganzi produși de oxidare in situ a 1,2-propandiolului și 1,3-propandiolului

III.1. INTRODUCERE

Așa cum s-a arătat în capitolul precedent, obținerea numai a unuia din produșii de oxidare a diolilor comportă dificultăți deosebite. Este cunoscut faptul că compușii hidroxilici ce conțin grupe hidroxil secundare sau terțiare se oxidează mai greu [1- 6].

Cum grupele OH din dioli reacționează diferit, foarte adesea nu se obține un produs de reacție unitar, ci amestecuri de produși de oxidare. Concentrația reactanților, tăria redox a oxidantului, aciditatea mediului, activitatea catalizatorului, regimul de temperatură, sunt factori ce trebuie controlați riguros pentru a obține, ca produs majoritar, un anumit compus [1, 7-12].

Este de asemenea cunoscut faptul că acidul azotic, ca și ionul azotat, sunt, în general, oxidanți neselectivi, reacțiile redox în care sunt implicați conducând adesea la amestecuri complexe de produși de reacție [2, 6, 13-15]. Datele de potențial standard [13, 16] arată că ionul NO_3^- este un oxidant moderat; din punct de vedere cinetic, reacțiile de oxidare cu NO_3^- în soluție acidă diluată sunt lente (barierele cinetice ale reacțiilor redox cu NO_3^- sunt mari). Deoarece protonarea anionului determină ruperea legăturii N-O, HNO_3 în soluție concentrată (în care NO_3^- este protonat, deci molecule de HNO_3) reacționează cu viteză mai mare decât în soluție diluată, în care HNO_3 este practic total ionizat. De asemenea, HNO_3 în soluție diluată este, din punct de vedere termodinamic, un agent de oxidare mai bun la pH mic. Doar în anumite condiții de reacție, reducerea ionilor NO_3^- conduce la un singur produs; este posibilă formarea, la potențiale standard similare, a mai multor specii cu numere de oxidare mai joase ale azotului, specii care pot participa, în limitele unor bariere cinetice, la reacții de interconversie.

În reacțiile cu soluții diluate de acid azotic este favorizată starea de oxidare + 2, cu formarea NO (cuplul redox: $\text{NO}_3^- + 3e + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 0,96 \text{ V}$ [16]).

În această teză sunt prezentate metode noi de oxidare a diolilor cu azotați de metal(II) în condiții de lucru strict determinate. Produșii de oxidare sunt coordinați la cationul

metalic, cu obținerea, in situ, a unor compuși coordinațivi homo- și hetero-polinucleari, neesențiați în literatura de specialitate.

Din investigațiile preliminare întreprinse de noi [17] pentru:

- rapoarte molare diferite între cei doi reactanți, (1,2-PG respectiv 1,3-PG) și NO_3^- ,
- concentrațiile diferite pentru același raport diol : NO_3^- ,
- aciditatea mediului (pH-ul soluțiilor supuse încălzirii),
- temperaturi de lucru și viteze diferite de încălzire,
- adaus de azotit de sodiu, inițiator al reacției redox dintre diol și NO_3^- [2],

s-au stabilit condițiile optime de sinteză a combinațiilor complexe studiate în prezenta lucrare. De menționat că pentru fiecare sinteză condițiile de lucru trebuie să fie strict controlate.

O parte a rezultatelor obținute au fost publicate [17-24] iar altele sunt în curs de publicare.

III.2. COMBINAȚII COMPLEXE HOMOPOLINUCLEARE OBȚINUTE PRIN REAȚIA 1,2-PROPANDIOLULUI CU AZOTAȚI DE METAL(II)

Pornind de la constatările prezentate (II.1., II.2 și III.1), s-au stabilit condițiile în care 1,2-propandiolul (1,2-PG) poate fi oxidat unitar de către azotații de metal(II), fără scindarea legăturilor C-C și a fost identificat produsul de oxidare majoritar. Compușii solizi izolați au fost caracterizați prin analize chimice, spectre electronice de reflexie, spectre IR, măsurători magnetice, analiză termică și difracție de raze X.

III.2.1. Sinteza hidroxolactaților de metal(II)

Soluțiile apoase slab acide de 1,2-PG și azotat de metal(II) hidrați ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) s-au supus încălzirii progresive, controlate, folosind un termostat cu baie de ulei etoxilat. Sintezele s-au efectuat în sistem deschis, asigurând un raport cât mai mare între volumul de soluție și înălțimea stratului de reacție (II.2.3. i)). Temperatura de lucru, viteza de încălzire sunt determinate de: proprietățile azotatului metalic, concentrația celor doi reactanți, pH-ul soluției, stabilitatea termică a combinației complexe și de relația redox dintre caracterul oxidant al cationului M(II) respectiv caracterul reducător al diolului (v. și II.2.).

După un anumit timp, care depinde de factorii amintiți, reacția se declanșază cu degajarea unui gaz de culoare brun-roșcată, dioxid de azot [10, 17].

Reacția este considerată terminată când nu se mai observă degajare de gaz. Produsul solid obținut este higroscopic, datorită faptului că 1,2-PG luat în exces și deci neimplicat în reacția redox, reține apă datorită legăturilor de hidrogen. Prin determinări analitice (II.3.1) s-a constatat că produsul de reacție nu mai conține anion azotat, ceea ce demonstrează consumarea practic totală a azotatului metalic în cursul reacției de obținere a combinației complexe. Purificarea produsului de reacție, prin îndepărtarea produșilor secundari și a excesului de 1,2-PG, s-a realizat prin refluxare, pe baia de apă, folosind un amestec acetonă-apă într-un raport care nu afectează compoziția combinației complexe [10, 17]. După filtrare și spălare cu acetonă, produsul de reacție s-a menținut în atmosferă până la masă constantă.

De remarcat că datorită exotermicității reacției dintre 1,2-PG și azotații de metal (II) – v. II.2.2. - pentru un raport mic între volumul soluției și înălțimea stratului de reacție, respectiv pentru un regim neadecvat de încălzire se poate obține un amestec greu de analizat (ce conține probabil și compuși coordinativi cu liganzi produși de oxidare parțială a 1,2-PG care, la distrugerea complexului în mediu acid, formează produși de policondensare).

III.2.2. Identificarea ligandului

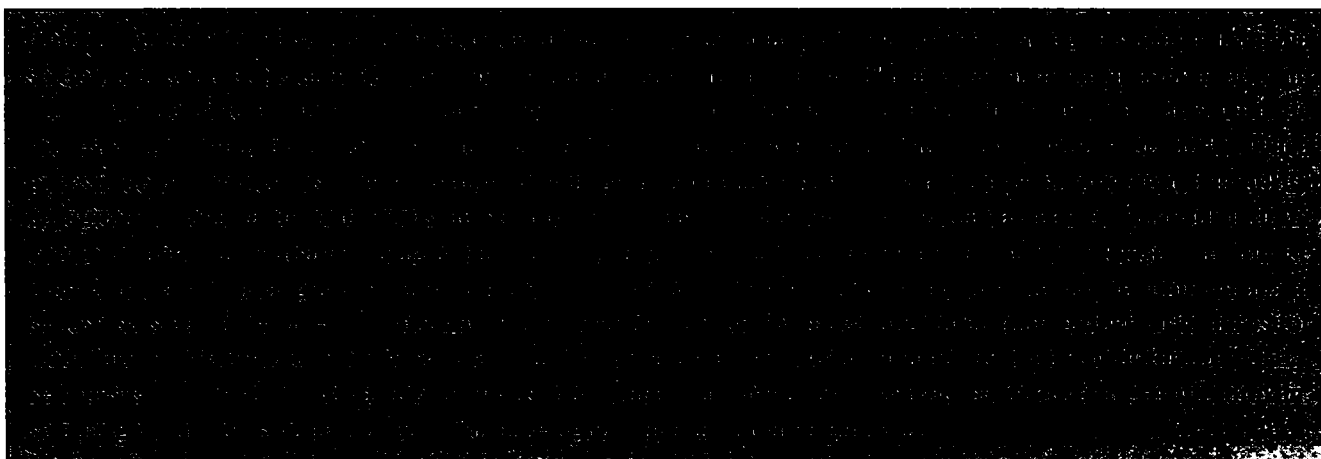
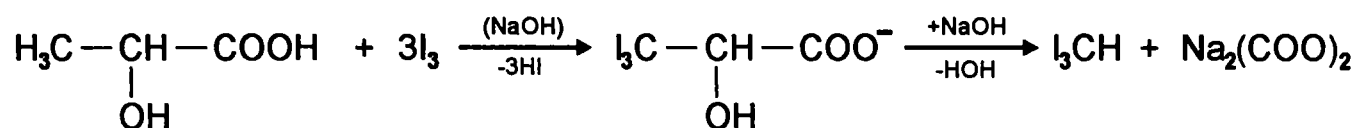
Identificarea ligandului, anionul lactat, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COO}^-$, s-a efectuat pe cale indirectă prin analiza proprietăților produsului său de protonare, acidul lactic.

În acest sens, combinațiile complexe obținute prin reacția dintre 1,2-PG și azotații de metal(II), în condițiile arătate mai sus, au fost tratate cu cantitatea minimă de soluție concentrată de acid clorhidric, până la solubilizarea acestora. Soluția obținută a fost diluată cu apă distilată în raport de 1 : 10, apoi a fost trecută pe o coloană cu cationit în forma RH. După reținerea cationilor metalici, soluția rezultată a fost liofilizată, obținându-se un lichid siropos, limpede, slab gălbui, higroscopic (soluția rezultată este puternic acidă).

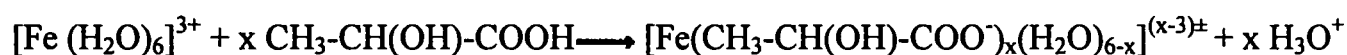
Identificarea chimică s-a efectuat prin reacții specifice [25]:

a) reacții de culoare

a1. reacția haloforma: se adaugă, la proba lichidă de analizat, un exces de alcalii, soluție de I_2 în KI (KI_3) și după încălzire precipită un compus de culoare galbenă (iodoform). Se formează un intermediar triiodo, care apoi este oxidat la sarea de sodiu a acidului oxalic și iodoform. Au loc reacțiile:

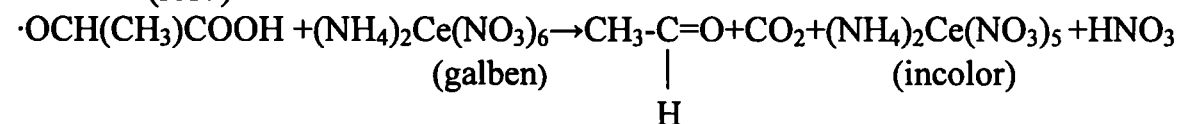
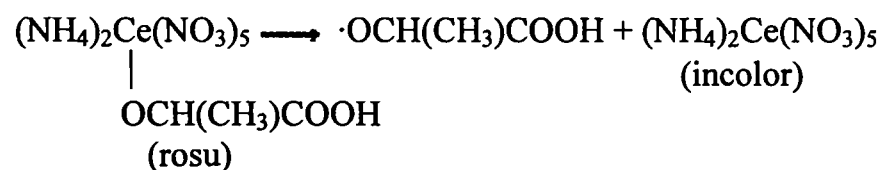
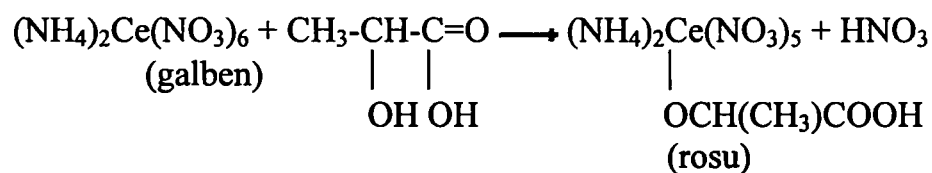


a2. reacția de complexare cu FeCl_3 . Se formează acvalactați de Fe(III), de culoare galbenă, conform reacției:



a3. reacția cu azotat de ceriu(IV) și amoniu, cu formarea unui compus organometalic al ceriului(IV) de tip alcoxid, de culoare roșie.

Secvența de reacții este următoarea:



Compusul organometalic de ceriu(IV), roșu, format în prima etapă, este un intermediar în reacția de oxidare a compușilor ce conțin grupe hidroxil alcoolice cu soluție de Ce(IV). Dispariția culorii roșii în a doua etapă a reacției este datorată oxidării compusului

hidroxicarboxilic coordinat și reducerii complexului colorat al Ce(IV) la complexul incolor al Ce(III).

Această metodă de analiză este și o dovadă a prezenței hidrogenului alcoolic (în acidul 2-hidroxiopropanoic).



a4. reacția cu guajacol (eterul monometilic al pirocatechinei, HO-Ø-OCH₃) în prezență de acid sulfuric, cu apariția unei colorații roșu-roz.

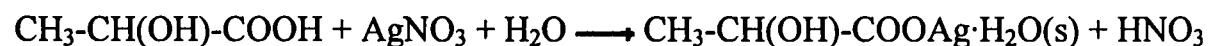


b) reacții cu schimb de protoni

b1. reacția cu monohidrogenocarbonat de sodiu, cu formarea anionului lactat și degajare de dioxid de carbon:



b2. reacția cu azotat de argint, cu precipitarea lactatului de argint monohidrat, de culoare albă:



b3. reacția cu amoniacul, cu formarea amidei corespunzătoare, derivat cu punct de topire net. Aceasta se obține prin transformarea acidului în clorură acidă, prin reacția cu clorură de tionil, urmată de tratarea acesteia cu amoniac. Au loc reacțiile:



c) reacții de oxido-reducere

c1. reacția de reducere a KMnO_4 la MnO_2 – se evidențiază caracterul reducător al ligandului; mirosul de aldehydă acetică este datorat oxidării degradative a acidului lactic - are loc reacția:



c2. reacția cu Na - caracterul oxidant s-a pus în evidență prin reducerea cu sodiu metalic (cu degajare de hidrogen gazos și formarea sării de sodiu:



Acidul lactic arde cu o flacără slab luminoasă fără a se carboniza.

La încălzire elimină apă (de aceea reprezintă de obicei un amestec de acid lactic cu anhidrida rezultată).

Datele de analiză elementală (C: 40%, H: 6,6%) confirmă faptul că în combinațiile complexe sintetizate în condițiile prezentate mai sus, ligandul, produs de oxidare a 1,2-propandiolului, este anionul lactat.

Constantele fizice determinate (p.t. = 17,5 °C, indicele de refracție $n_D^{20} = 1,43915$) sunt în bună concordanță cu datele din literatură [26]. Abaterile – mici - observate sunt datorate fie erorilor experimentale, fie faptului că acidul lactic separat, de culoare gălbuie, este ușor impurificat cu produși secundari de reacție ce pot, eventual, funcționa ca liganzi. O purificare mai avansată este greu de realizat, datorită ușurinței cu care pierde apă.

III.2.3. Analize

Combinățiile sintetizate sunt solide stabile în condiții obișnuite, practic insolubile în apă și solvenți uzuali (alcool etilic, dietileter, benzen și acetona). În soluții concentrate de acid clorhidric și acid sulfuric se dizolvă greu, fiind descompuse prin protonarea ligandului. Această comportare pledează pentru o structură polimeră. Se dizolvă de asemenea în soluție concentrată de amoniac, cu formarea amminocomplecșilor de M(II).

Datele obținute la analiza chimică elementală (v. II.3.1), prezentate în tabelul 3.1., investigațiile prin spectroscopie IR (II.2.2), ca și cele arătate mai sus ne îndreptăcesc să considerăm că compușii sintetizați sunt hidroxolactați de M(II), cu formula de compoziție $M(OH)L(H_2O) \cdot xH_2O$ (M(II): Co(II), Ni(II), Cu(II); L = anionul lactat, $CH_3-CH(OH)-COO^-$):

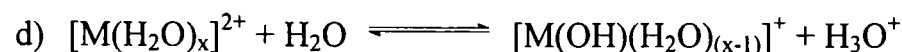
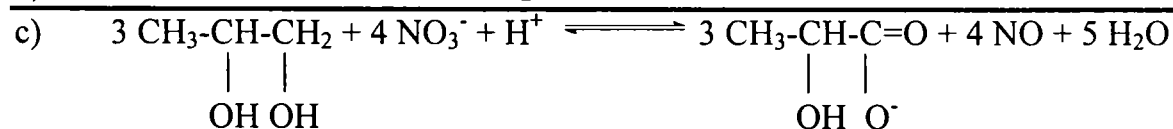
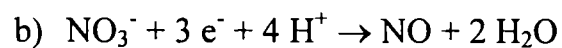
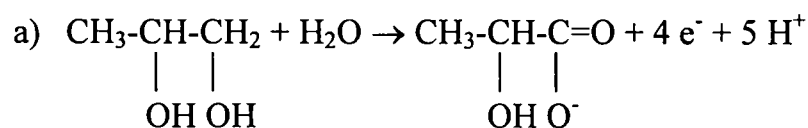
Tabelul 3.1. Date analitice, culoarea și solubilitatea hidroxolactaților de M(II)

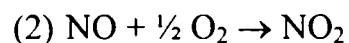
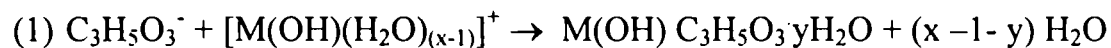
Compusul coordinativ (formula de compoziție)	M(II) %		C %		H %		Culoare/ Solubilitate
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
Co(OH)L(H ₂ O)·0.25H ₂ O	31.44	31.20	19.20	19.38	4.53	4.36	brun-roșcat; sol.ac.t.,NH ₃ c.; ins. aq.al.,act.,clf.,bz.,et.
Ni(OH)L(H ₂ O)·0.25H ₂ O	31.35	31.10	19.23	19.30	4.54	4.63	verde deschis sol.ac.t.,NH ₃ c.; ins. aq.al.,act.,clf.,bz.,et.
Cu(OH)L(H ₂ O)	33.87	34.0	19.20	19.10	4.27	4.20	verde închis sol.ac.t.,NH ₃ c.; ins. aq.al.,act.,clf.,bz.,et.

sol. – solubil, ac.t. – acizi tari, NH₃c – amoniac concentrat.;

ins. – insolubil, aq,- apă, al.- alcool, act.- acetona, clf. - cloroform, bz. - benzen, et. – eter

Aceste rezultate, ca și cele prezentate anterior, ne confirmă faptul că la oxidarea 1,2-PG cu azotați de metal(II), în condiții blânde de reacție, grupa -OH secundară, mai puțin reactivă, nu va fi implicată în procesul de oxidare; în schimb, grupa -OH primară, mai expusă atacului oxidantului, mai reactivă, va fi oxidată la anion carboxilat. Produsul reacției redox va fi, în consecință, anionul lactat (2-hidroxipropionat) [21-22]. Propunem următorul mecanism al reacției dintre 1,2-PG și azotați de metal(II):





Ionii H_3O^+ (H^+) rezultați la hidroliza acvacationului de $\text{M}(\text{II})$ - procesul (d) - potențează caracterul oxidant al ionului azotat (procesul (c)). S-a constatat că în anumite sinteze este necesară o mărire a concentrației acestora, funcție de natura $\text{M}(\text{II})$. De menționat că deși reacția de oxidare a 1,2-propandiolului este lentă, coordinarea, in situ, a anionului lactat de către cationul $\text{M}(\text{II})$, determină deplasarea echilibrului c) după sensul oxidării diolului, cu generarea hidroxolactatului de $\text{M}(\text{II})$, $\text{M}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – formula de compoziție -. De menționat este și faptul că același produs de oxidare, anionul lactat se obține și pentru concentrații mai mari în azotat de metal(II) respectiv în mediu mai acid (II.2.3 ii)-iiii)). Aceasta deoarece, grupa -OH secundară, protejată steric, nu este implicată în procesul de oxidare.

Încercările de obținere a hidroxolactaților de $\text{Zn}(\text{II})$ și $\text{Mg}(\text{II})$ nu au dus la rezultate concludente. Deși azotații de $\text{Zn}(\text{II})$ și $\text{Mg}(\text{II})$ reacționează cu 1,2-PG, până în prezent nu s-a reușit izolarea hidroxolactaților celor doi cationi de compoziție unitară.

III.2.4. Măsurători fizice

Spectre electronice de reflexie ale hidroxolactaților de $\text{M}(\text{II})$

Informații importante privind structura hidroxolactaților de metal (II), studiați în prezenta lucrare, s-au obținut din analiza spectrelor electronice de reflexie.

În fig. 3.1 și 3.2 sunt prezentate spectrele electronice de reflexie ale compușilor coordinativi homopolinucleari $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ respectiv $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ (L = anion lactat) [27-28].

În spectrul electronic al $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ (Fig.3.1) se evidențiază un maxim de absorbție la $\lambda = 495 \text{ nm}$, datorat tranziției $\nu_3 : {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, caracteristică ionului de $\text{Co}(\text{II})$, spin maxim, în înconjurare (pseudo)octaedrică și, deci, cu o structură polinucleară. Umărul de la $\sim 630 \text{ nm}$ este datorat tranziției: $\nu_2 : {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$.

Rezultatele sunt în acord cu cele din literatură referitoare la lactatul de $\text{Co}(\text{II})$ [29].

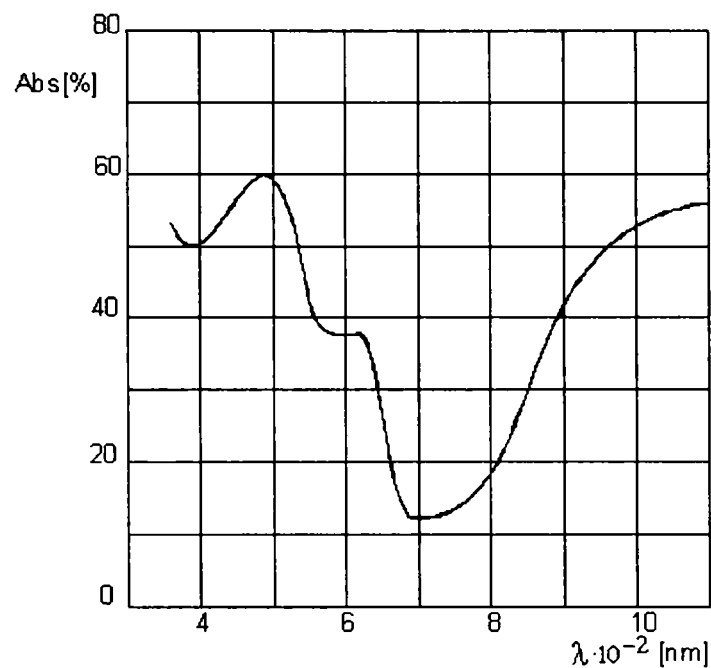


Fig.3.1. Spectrul electronic de reflexie difuză al combinației complexe $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

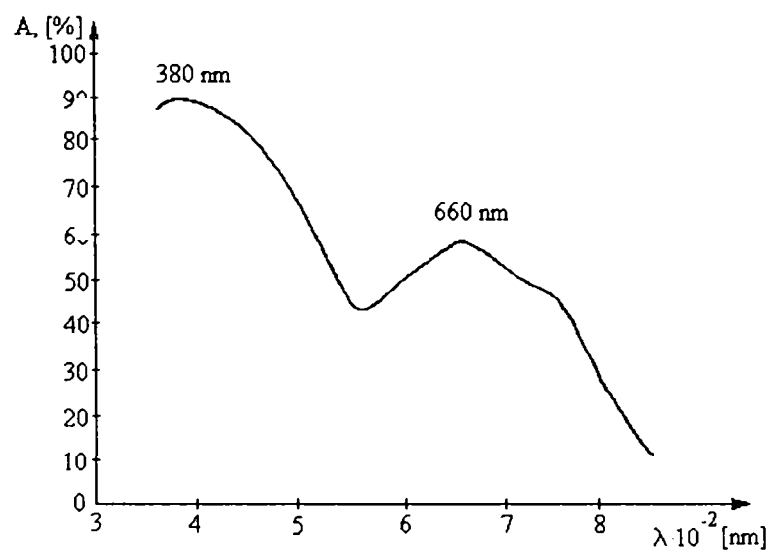


Fig.3.2. Spectrul electronic de reflexie difuză al combinației complexe $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

În spectrul electronic al hidroxolactatului de Ni(II), $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ (Fig.3.2.), se constată prezența a două benzi caracteristice ionului Ni(II) hexacoordinat:

$$\nu_2 : \quad {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} \quad (\lambda = 660 \text{ nm} = 15\,152 \text{ cm}^{-1})$$

$$\nu_3 : \quad {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g} \quad (\lambda = 380 \text{ nm} = 26\,316 \text{ cm}^{-1})$$

Rezultatele sunt în acord cu cele din literatură [29].

În tabelul 3.2 sunt cuprinse atribuirile benzilor din spectrele electronice ale celor două combinații.

**Tabelul 3.2. Benzi de absorbție pentru compușii homopolinucleari
[Co₂(OH)₂L₂(H₂O)₂·0,5H₂O]_n și [Ni₂(OH)₂L₂(H₂O)₂·0,5H₂O]_n**

Compus	Maxime de absorbție [cm ⁻¹]	Atribuiri
[Co ₂ (OH) ₂ L ₂ (H ₂ O) ₂ ·0,5H ₂ O] _n	15 873 20 202	⁴ T _{1g} (P) ← ⁴ T _{1g} (F) ⁴ A _{2g} ← ⁴ T _{1g} (F)
[Ni ₂ (OH) ₂ L ₂ (H ₂ O) ₂ ·0,5H ₂ O] _n	15 152 26 316	³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} ³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g}

Calculul parametrilor spectrali 10Dq, B și β pentru compusul [Ni₂(OH)₂L₂(H₂O)₂·0,5H₂O]_n se calculează folosind relațiile [30]:

$$10Dq = \frac{1}{34} \left[9(v_2 + v_3) \pm \left\{ 81(v_2^2 + v_3^2) - 178v_2v_3 \right\}^{1/2} \right] \quad (1)$$

$$B = (v_2 + v_3 - 30Dq) / 15 \quad (2)$$

$$\beta = B/B_0 \quad (3)$$

Valorile v₂ și v₃ sunt în cm⁻¹; B₀ = 1041 cm⁻¹.

În tabelul 3.3 sunt prezentate valorile calculate ale parametrilor spectrali.

Tabelul 3.3. Valorile parametrilor spectrali

Compus (formula de compoziție)	10 Dq [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	β
Ni ₂ (OH) ₂ L ₂ (H ₂ O) ₂ ·0,5H ₂ O	9 184	930	0,89

(Banda v₁, datorată tranziției : ³T_{2g} ← ³A_{2g} (λ > 1000 nm), nu a putut fi înregistrată datorită limitelor spectrofotometrului utilizat. Cum energia acestei tranziții este egală cu parametrul 10Dq, acesta se poate calcula luând în considerare energiile pentru cele două tranziții v₂ și v₃ [30]).

Valorile parametrilor spectrali sunt în acord cu cele pentru combinația complexă NiL₂ (L = anionul lactat) ceea ce artă că liganzii coordinați la Ni(II): H₂O, HO⁻, L⁻ sunt în seria spectrochimică a Ni(II) de tărie apropiată [29].

Analiza spectrelor electronice ale celor doi compuși ne determină să concluzionăm că ionul metalic prezintă o configurație (pseudo)octaedrică; ionul de cobalt(II) se găsește în stare fundamentală t⁵_{2g}e_g², spin maxim, respectiv nichel(II) t⁶_{2g}e_g², spin maxim, cei trei liganzi : OH, L, H₂O fiind de câmp slab și de tărie comparabilă.

Alura spectrelor electronice, largimea și asimetria benzilor este o dovadă nu numai a deformării octaedrului de coordinare, dar și a echilibrului în care configurația octaedrică (predominantă) este cu cea tetraedrică sau de piramidă tetragonala.

În fig. 3.3 este prezentat spectrul electronic de reflexie al compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (L = anion lactat).

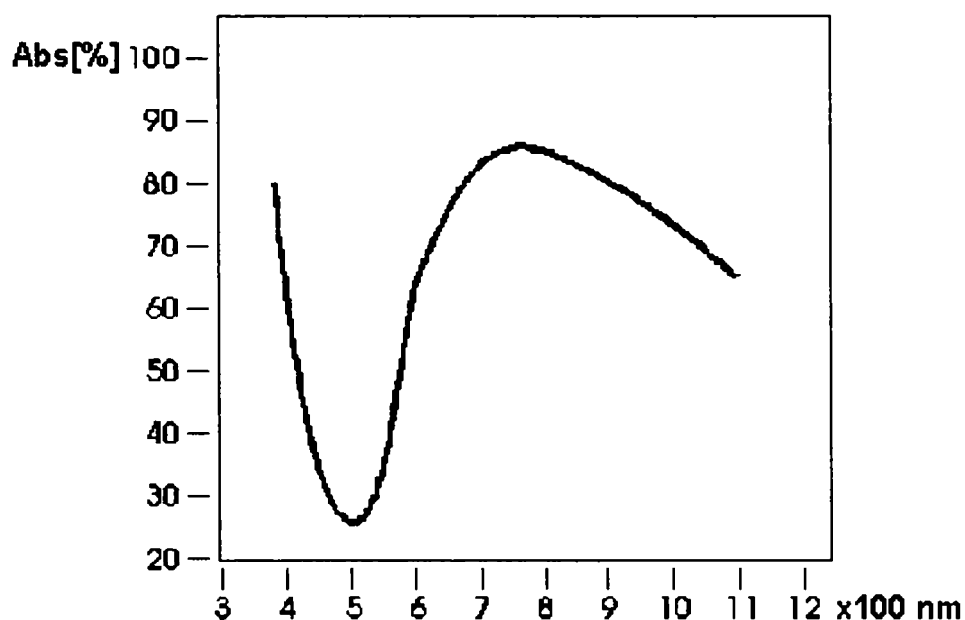
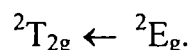


Fig. 3.3. Spectrul electronic de reflexie difuză al compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

În spectrul electronic al combinației complexe $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ se distinge o singură bandă atribuită unei tranziții d – d ($t_{2g}^6 e_g^3 \leftarrow t_{2g}^5 e_g^4$):



Prezența unei benzi de absorbție largi, asimetrice, în spectrul electronic este datorată scăderii simetriei, realizată prin alungirea octaedrului, în scopul suprimării degenerării orbitale. Maximul de la $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ și culoarea verde intens, pledează pentru o geometrie octaedrică distorsionată.

Termenul fundamental este 2E_g (dubla degenerare orbitală a stării fundamentale este impusă de cele două posibilități de plasare a electronului neîmperecheat în orbitalii e_g , (d_z^2 și $d_{x^2-y^2}$). Ionul de Cu(II), având configurația electronică d^9 , prezintă distorsiuni de la simetria octaedrică (efectul Jahn-Teller). Degenerarea orbitală a acestuia în simetria O_h decurge din posibilitatea de plasare a electronului neîmperecheat în oricare din cei doi orbitali e_g (d_z^2 și $d_{x^2-y^2}$), starea fundamentală fiind 2E_g .

În spectrul electronic al complexilor Cu(II), în locul unei singure benzi de absorbție provocate de tranziția ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$, se observă de regulă mai multe benzi sau o bandă largă

asimetrică, rezolvabilă în mai multe componente (scăderea simetriei, realizată prin alungirea octaedrului, în scopul suprimării degenerării orbitale, determină ca, în locul unei singure tranziții, să fie posibile mai multe (de regulă trei), fapt care explică prezența unei benzi largi, asimetrice, în spectrul electronic).

Dacă octaedrul este distorsionat prin alungirea de-a lungul axei z (scăderea simetriei $O_h \rightarrow D_{4h}$), liganzii situați pe axa z (H_2O) vor interacționa mai slab cu orbitalii având componenta z: d_z^2 , d_{xz} , d_{yz} , acești orbitali, în concepția teoriei câmpului cristalin, fiind stabilizați suplimentar; totodată, prin păstrarea centrului de greutate al energiilor, orbitalii $d_{x^2-y^2}$ și d_{yz} vor fi destabilizați corespunzător. Electronul neîmperecheat va fi dispus în orbitalul d_z^2 , ceea ce determină un câștig de energie.

Conform modelului acoperirii angulare, în cazul combinațiilor complexe distorsionate tetragonal prin alungirea octaedrului, crește caracterul antiliant al orbitalului $d_{x^2-y^2}$ și se micșorează energia orbitalului de antilegătură (z^2)*, rezultând o stabilizare suplimentară a combinației complexe analizate, în conformitate cu teorema Jahn-Teller.

Alungirea legăturilor din poziția axială poate determina trecerea de la simetria octaedrică la cea de piramidă tetragonală sau plan-pătrată [31].

Spectre de vibrație (IR) ale hidroxolactaților de M(II)

Pentru a obține informații cu privire la structura polinucleară a hidroxil-lactaților de metal(II) izolați, cu formula $[M_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O]_n$, M(II): Co(II), Ni(II), s-a procedat la analiza spectrelor de vibrație IR (Fig.3.4 și Fig.3.5).

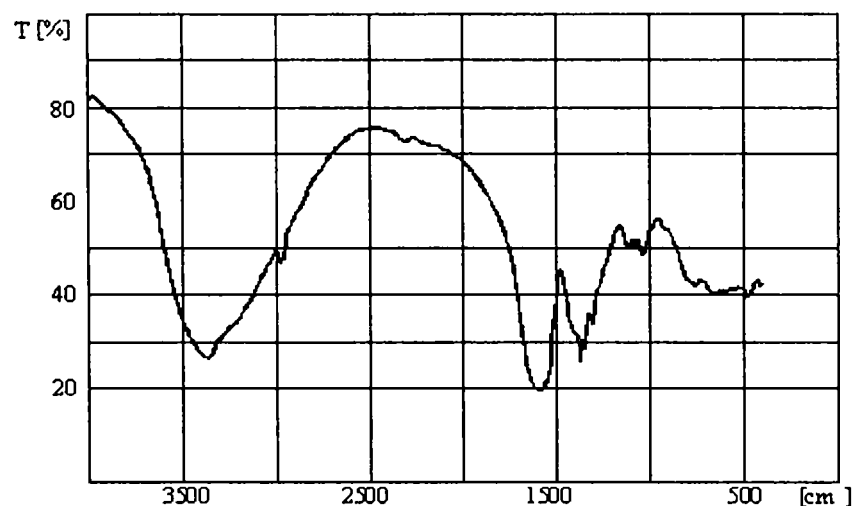


Fig.3.4. Spectrul IR al combinației complexe $[Co_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0,5H_2O]_n$

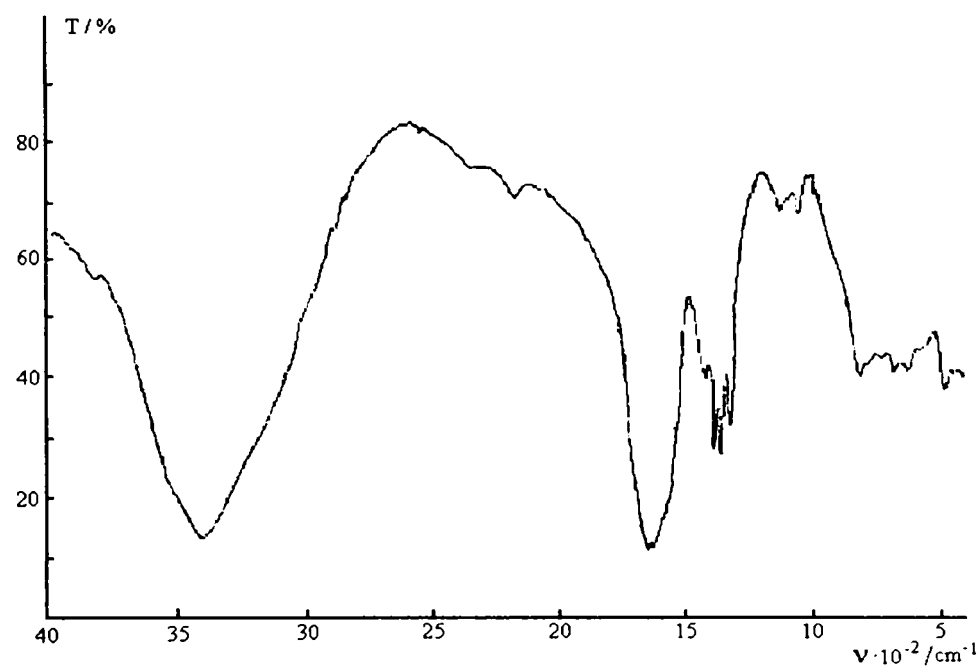


Fig.3.5. Spectrul IR al combinației complexe $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

Structura spectrelor de vibrație IR, pentru cele două combinații complexe, este similară. Diferențele dintre valorile frecvențelor prezentate în Tabelul 3.4 sunt datorate valorilor diferite pentru Z_{ef} respectiv potențialul ionic al celor doi cationi.

Tabelul 3.4. Benzile caracteristice în IR (cm^{-1}) pentru hidroxolactații de metal(II) și atribuirile corespunzătoare.

$[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$	$[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$	Atribuire
3400 i, l	3430 i, l	$\nu(\text{OH}), \nu(\text{H}_2\text{O})$
1595 fi	1610 fi	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1380 fi	1420 fi	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$
1360 fi	1380 fi	
1300 m	1310 m	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$
1127 s	1128 s	$\nu(\text{C-OH})$
1087 s	1088 s	
1040 s	1047 s	$\nu(\text{OH - punte})$
780 s	800 s	$\delta(\text{OCO}) + \nu(\text{M-O})$
670 s	670 s	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
480 s	480 s	$\nu(\text{M-O})$
420 s	430 s	$\delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CCC})$

i - intens; fi - foarte intens; m - mediu; s - slab; l - larg; sim - simetric, as - antisimetric

- Banda intensă și largă cuprinsă între 3200 și 3600 cm^{-1} cu maxim la $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită formării de legături de hidrogen între molecule de apă și respectiv cu -OH alcoolic [32,33].

- Banda intensă de la 1595 și 1610 cm^{-1} se atribuie vibrației $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ și valorile arată că rezonanța din gruparea carboxilat se menține prin complexare, legătura metal-carboxilat fiind preponderent ionică [34].

- Banda de intensitate mai scăzută, cu maximul la 1380 respectiv 1420 cm^{-1} este atribuită vibrației $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$.

Cum $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sim}}$ este mai mare decât 170 cm^{-1} , se poate spune că într-adevăr legătura metal-carboxilat este preponderent ionică și gruparea carboxilat funcționează ca ligand bidentat [34, 35].

Totodată, existența a două benzi pentru $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ se poate explica prin deformarea octaedrică [36].

- Banda de la 1300 respectiv 1310 cm^{-1} confirmă faptul că gruparea carboxilat funcționează ca ligand bidentat [37].

- În spectrul de vibrație al acidului lactic [29] sunt prezente două benzi la 1128 și 1088 cm^{-1} atribuite vibrației (C-OH). Faptul că în spectrul combinațiilor complexe aceste benzi apar practic la aceleași valori și nu se deplasează spre numere de undă mai mici ne permite să presupunem că gruparea OH-alcoolic nu participă la coordinare.

- Banda de la 1040 respectiv 1047 cm^{-1} se atribuie vibrației grupării OH de punte [38].

- Banda de intensitate medie de la 780 respectiv 800 cm^{-1} se atribuie grupului de vibrații $\delta(\text{OCO}) + \nu(\text{MO})$ ca și în cazul oxalatocompleșilor de Fe(III)-Ni(II) [37].

- Coordinarea celor două molecule de apă la ionii de metal (II) se recunoaște și prin prezența în spectrul de vibrație al combinațiilor complexe a benzii de la 670 cm^{-1} ($\rho(\text{H}_2\text{O})$) în acord cu datele din literatura de specialitate [39].

- Pentru ambele combinații complexe este prezentă o bandă la 480 cm^{-1} atribuită vibrației $\nu(\text{M-O})$ - oxigenul aparținând grupării COO^- din anionul lactat [40].

În fig. 3.6 este prezentat spectrul IR al compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (L = anion lactat).

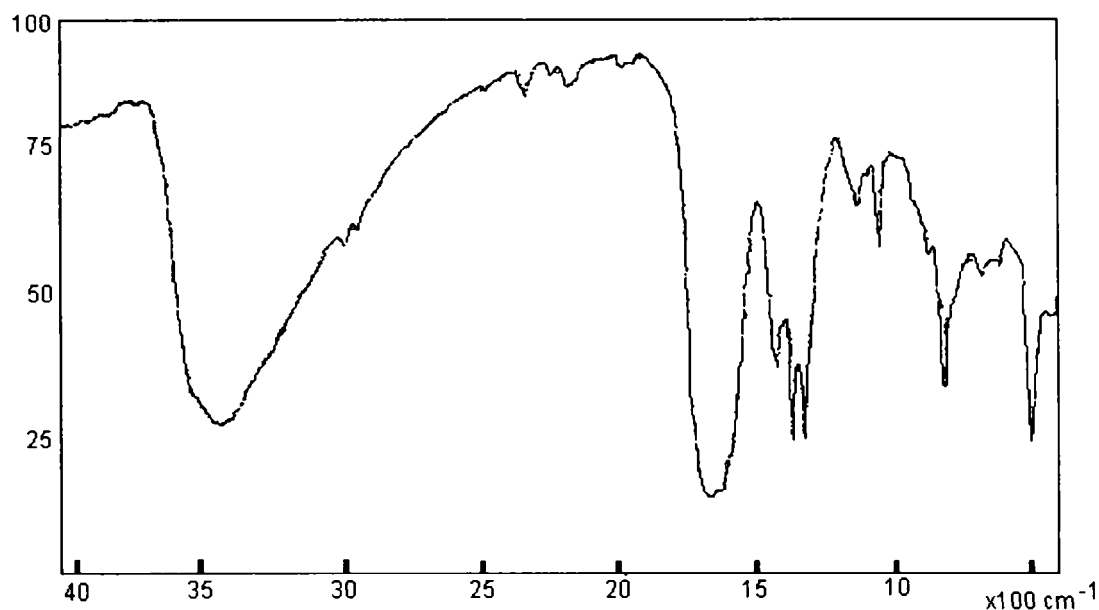


Fig.3.6. Spectrul IR al compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Tabelul 3.5 prezintă benzile caracteristice în IR (cm^{-1}) pentru compusul homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ și atribuirile corespunzătoare.

Tabelul 3.5. Benzile caracteristice în IR (cm^{-1}) pentru $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ și atribuirile corespunzătoare.

$\nu(\text{OH})$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO})+$ $\delta(\text{OCO})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{C-OH})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{OH puncte})$ [cm^{-1}]	$\delta(\text{OCO})+$ $\nu(\text{Cu-O})$ [cm^{-1}]	$\rho(\text{H}_2\text{O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{Cu-O})$ [cm^{-1}]
3450	1650	1420 1370	1330	1130	1050	810	670	500

Și în acest caz se observă banda intensă și largă cu maxim la 3450 cm^{-1} , atribuită formării de legături de hidrogen între molecule de apă și respectiv cu -OH alcoolic [32,33].

Banda intensă de la 1650 cm^{-1} se atribuie vibrației asimetrice a ionului carboxilat, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, respectiv banda de intensitate mai scăzută, cu maximum la 1420 cm^{-1} este atribuită vibrației simetrice, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, valori ce confirmă coordinarea ionului carboxilat la Cu(II) [34].

Banda de la 1330 cm^{-1} confirmă faptul că gruparea carboxilat funcționează ca ligand bidentat [37]. Banda de la 1050 cm^{-1} se atribuie vibrației grupării OH de punte [38] iar banda de la 500 cm^{-1} este atribuită vibrației $\nu(\text{Cu-O})$ - oxigenul aparținând grupării COO^- din anionul lactat [40].

Analiza spectrelor IR ale compușilor coordinativi studiați furnizează informații importante privind modul de coordinare a liganzilor la cationul metalic, stereochemia complexilor prezentați.

Măsurători magnetice

Măsurătorile de susceptibilități magnetice permit determinarea numărului de electroni necuplați, geometria în jurul ionului metalic, prezența și mărimea interacțiilor de schimb în complexi

Din datele obținute prin determinarea susceptibilitatii magnetice moleculare χ_M , respectiv susceptibilitatii magnetice moleculare corectate, χ'_M , s-au calculat valorile momentului magnetic efectiv experimental, $\mu_{ef}(e)$ (II.3.2). Rezultatele, pentru compuși homopolinucleari $[M_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O]_n$, M(II): Co(II), Ni(II) sunt prezentate în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6. Momente magnetice și stereochemia hidroxolactaților de metal(II)

Compus	$\mu_{ef}(e)$ (MB)	μ_{spin} (MB)	Stereochemia
$[Co_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O]_n$	4.86	3.88	octaedrică
$[Ni_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O]_n$	3.10	2.83	octaedrică

În cazul compusului coordinativ $[Co_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O]_n$ valoarea momentului magnetic efectiv, 4.86 MB, mai mare decât cea corespunzătoare valorii de spin (3.88 MB) sugerează o contribuție a componentei orbitale, fapt caracteristic combinațiilor complexe având termenul fundamental de tip T.

Pentru compusul $[Ni_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O]_n$ valoarea momentului magnetic efectiv, 3.10 MB, mai mare decât aceea corespunzătoare valorii de spin (2.83 MB) se poate explica prin faptul că se manifestă cuplajul spin-orbită, ceea ce se regăsește și în scindarea slabă în spectrul electronic a benzii v_2 .

Aceste rezultate indică o coordinare (stereochemie) (pseudo)octaedrică a ionilor Co(II) și Ni(II) [41]. Ele confirmă concluziile obținute din analiza spectrelor electronice a acestor compuși.

În cazul compusului coordinativ $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ valoarea mai mică a momentului magnetic efectiv ($\mu_{\text{ef}}(e) = 1,67 \text{ MB}$) decât valoarea momentului magnetic de spin ($\mu_{\text{spin}} = 1.73 \text{ MB}$) se poate datora unei foarte slabe interacții de superschimb, tip antifero, prin intermediul atomului de oxigen din molecula de H_2O coordinată.

III.2.5. Analiza termică

Studiul comportării termice a combinațiilor complexe $[\text{M}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ ne permite confirmarea compoziției acestora și ne furnizează informații privind structura lor. De asemenea, s-au stabilit condițiile de conversie la oxizii metalici corespunzători.

Curbele termoanalitice în intervalul de temperatură 20 – 500 °C pentru hidroxolactatul de cobalt(II) sunt prezentate în Fig. 3.7.

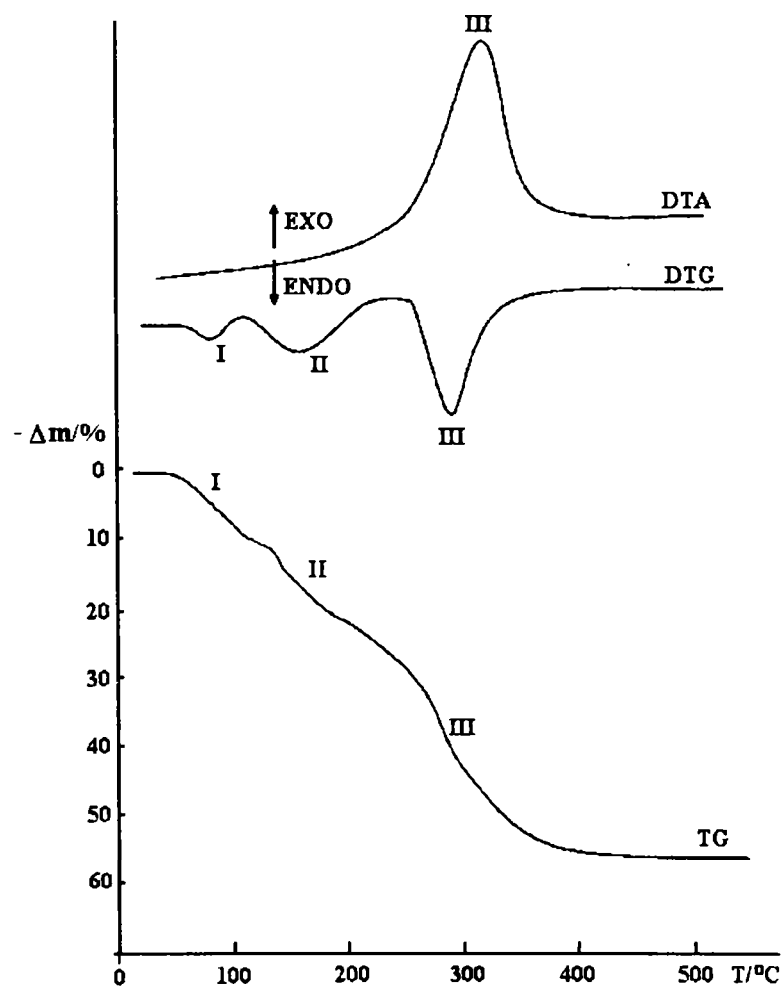
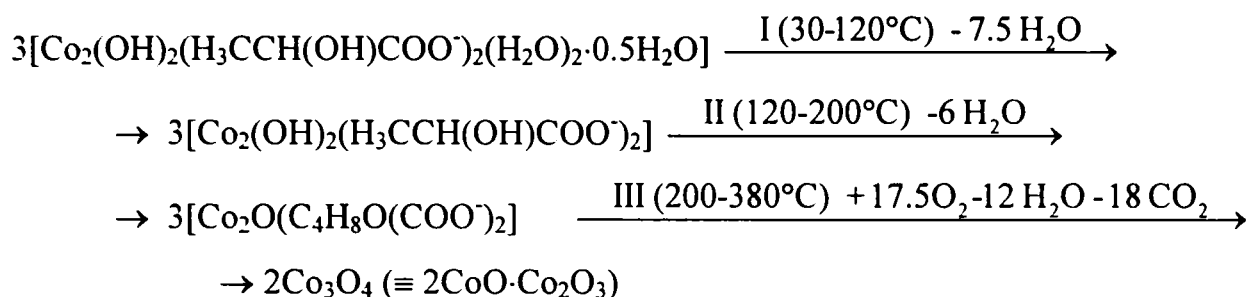


Fig.3.7. Curbele termoanalitice pentru $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ în atmosferă statică de aer la viteză de încălzire de 5 K min^{-1}

Analiza curbelor TG, DTG și DTA sugerează următoarele etape de conversie termică:



Datele cuprinse în Tabelul 3.7 confirmă mecanismul de conversie propus.

Tabelul 3.7. Pierderea de masă la conversia termică în aer a combinației complexe $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Etapa	I	II	III	I-III
Δm % (calculat)	12.0	9.6	37.0	58.6
Δm % (experimental)	12.5	10	35.5	58.0

După cum se poate observa din Fig.3.7, pentru ambele pierderi de apă (procesele I și II), curba DTA nu prezintă minime endoterme. Acest fapt poate fi explicat prin efectul exoterm al unui proces de cristalizare, prin întărirea legăturilor Co(II) - lactat.

Efectul puternic exoterm care caracterizează etapa III este datorat arderii ligandului (maximul de la 300°C) și respectiv oxidării parțiale a Co(II), de către oxigen, la Co(III) cu formarea fazei spinelice [42].

Pe lângă aceste succinte remarci trebuie subliniate următoarele:

- pentru compusul $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ apa se pierde la o temperatură de până la 120°C, ceea ce arată că unele molecule de apă sunt coordonate la ionul de cobalt(II).

- faptul că nu se poate face o departajare termică a pierderii celor două molecule de apă coordonată și a apei de cristalizare se explică prin aceea că între cele două "tipuri" de apă se stabilesc legături de hidrogen puternice [43].

Produsul descompunerii termice, solid de culoare neagră, a fost analizat prin spectroscopie IR și difracție de raze X.

În figura 3.8 este prezentat spectrul IR al produsului de conversie obținut la 500°C.

În spectrul IR sunt prezente benzile caracteristice spinelului Co_3O_4 și anume: $\nu_1[\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_6] = 665 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_2[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4] = 570 \text{ cm}^{-1}$; rezultatele sunt în acord cu datele din literatura de specialitate [44].

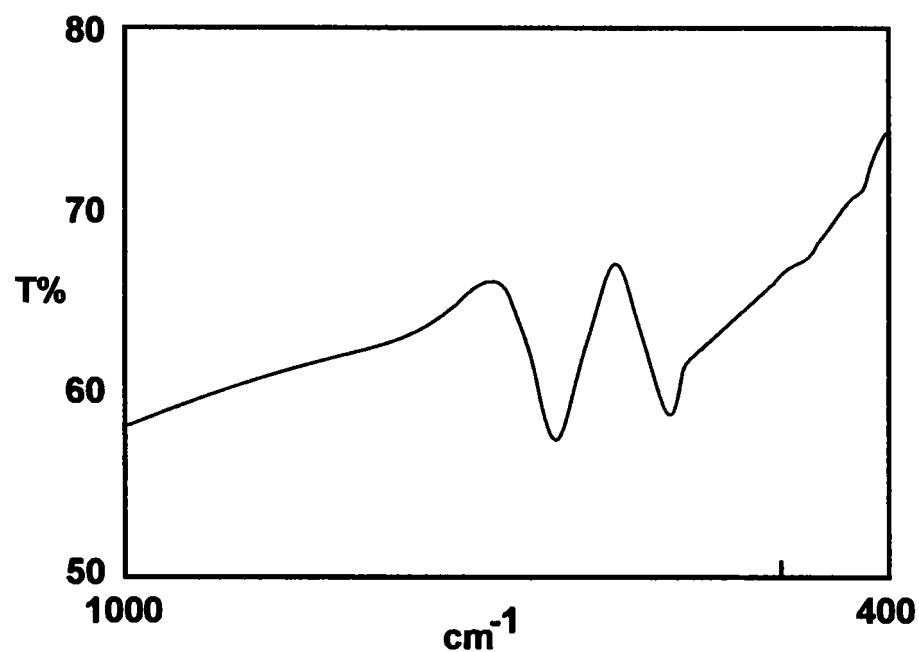


Fig. 3.8. Spectrul IR al produsului obținut la conversia termică în aer a $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

În figura 3.9 este prezentată difractograma RX a produsului de descompunere termică înregistrată cu un difractometru Philips X'PERT, folosind radiația $K_{\alpha 1}$ a cuprului, având o lungime de undă de $1,54056\text{\AA}$. Domeniul de scanare: $30 - 100^\circ 2\theta$.

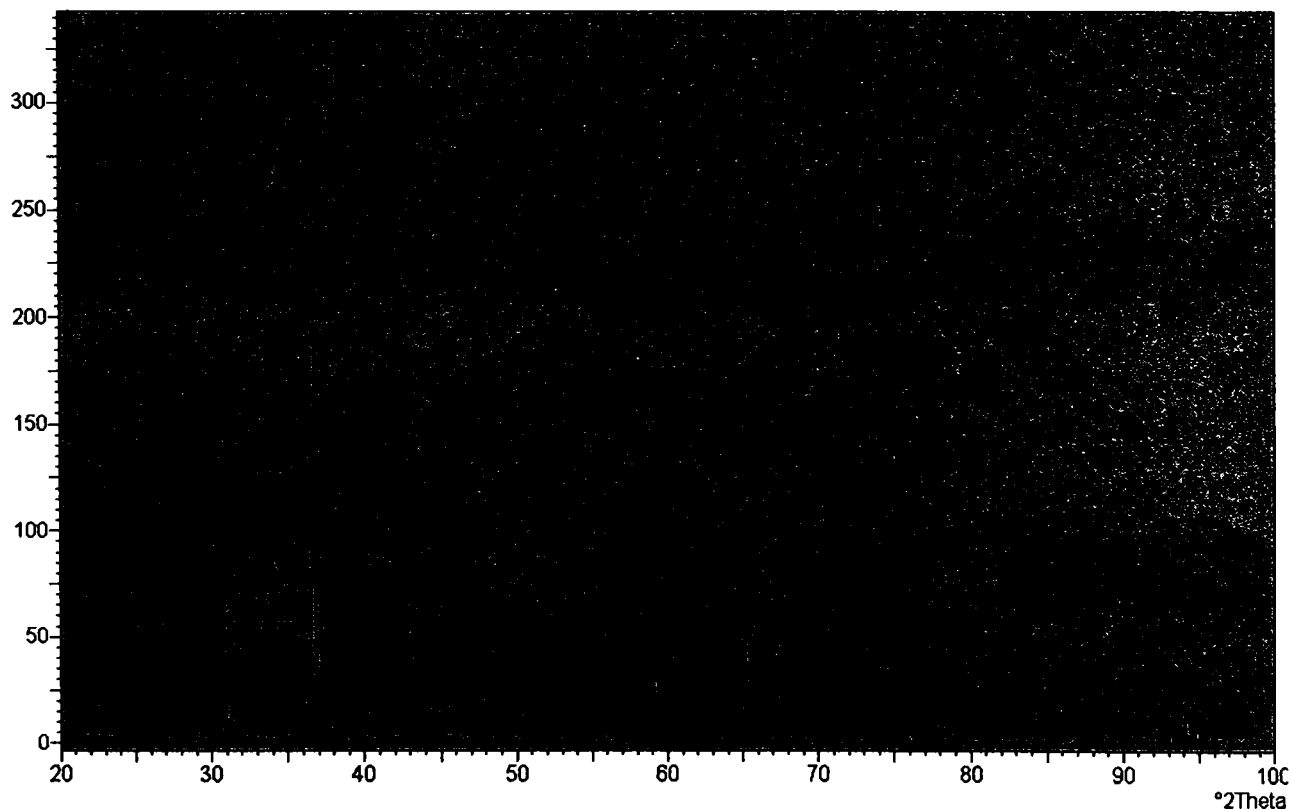


Fig. 3.9. Difractograma RX a produsului obținut la conversia termică în aer a $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Sunt prezente picurile caracteristice spinelului Co_3O_4 , în acord cu fișa standard JCPDS 43 – 1003.

Datele de difracție RX sunt cuprinse în tabelul 3.8.

Tabelul 3.8. Datele de difracție RX pentru Co_3O_4

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Unghi ($^{\circ}$ Theta)	Înălțimea picului (unități)	Linia de fundal (unități)	Lățimea picului ($^{\circ}$ Theta)	Importanța picului
3,03861	4,18	29,36917	7,73	1,99	0,15000	0,45
2,85726	33,92	31,27942	62,79	2,28	0,35000	3,96
2,43803	100,00	36,83551	185,13	2,92	0,10000	100,00
2,33568	10,33	38,51185	19,13	2,36	0,20000	0,53
2,02134	24,12	44,80045	44,65	1,91	0,30000	2,29
1,64907	6,84	55,69240	12,67	1,34	0,40000	1,10
1,55544	28,37	59,36826	52,52	2,02	0,35000	2,74
1,54495	7,60	59,81208	14,07	2,00	0,10000	100,00
1,42973	40,19	65,19827	74,39	1,56	0,30000	2,39
1,27752	3,07	74,16276	5,69	0,70	0,50000	0,76
1,23349	8,99	77,28699	16,64	0,85	0,15000	0,55
1,22877	4,19	77,63908	7,76	0,86	0,10000	100,00
1,22308	4,49	78,06876	8,32	0,88	0,10000	100,00
1,21734	5,06	78,50739	9,38	0,91	0,25000	0,98
1,16723	3,31	82,58797	6,13	0,71	0,30000	0,40
1,08143	4,01	90,84171	7,42	0,78	0,20000	0,47
1,05247	9,77	94,08770	18,08	1,19	0,25000	0,65

În Fig. 3.10 sunt prezentate curbele termoanalitice pentru hidroxolactatul de Ni(II) în intervalul de temperatură 20 – 500 $^{\circ}\text{C}$.

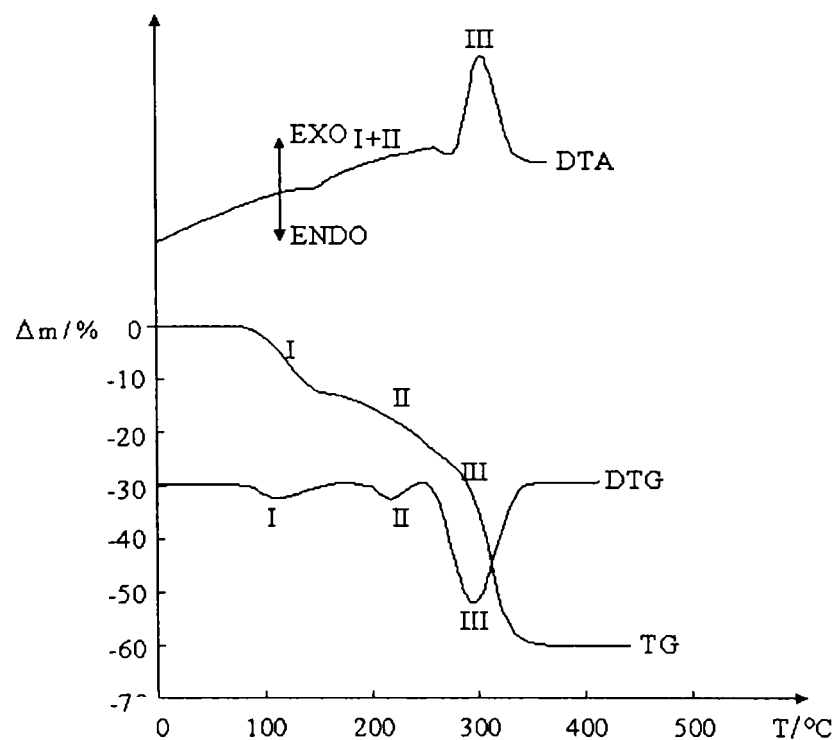
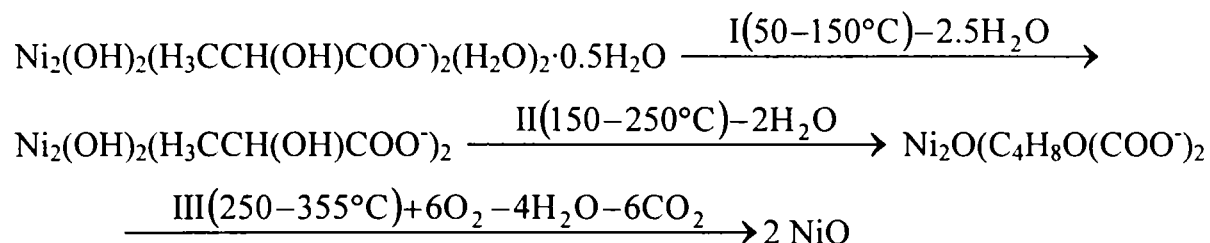


Fig.3.10. Curbele termoanalitice pentru $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ în atmosferă statică de aer la viteză de încălzire de 5 K min^{-1}

Analiza curbelor TG, DTG și DTA sugerează următoarele etape de conversie termică:



Datele cuprinse în Tabelul 3.9 confirmă mecanismul de conversie.

Tabelul 3.9. Pierderea de masă la conversia termică în aer a combinației complexe $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Etapa	I	II	III	I - III
Δm % (calculat)	12.02	9.61	38.46	60.09
Δm % (experimental)	12.0	10.0	38.0	60.0

Ca și în cazul hidroxolactatului de Co(II), curba DTA nu prezintă minime pentru procesele I și II, în care are loc pierderea de apă, datorită fenomenului de cristalizare, de întărire a legăturilor Ni(II)-ligand.

Efectul puternic exoterm care caracterizează etapa III este datorat arderii ligandului (maximul de la 335°C).

Pentru ambele combinații $[\text{M}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ apa se pierde la o temperatură mai mare decât 110°C, ceea ce arată că unele molecule de apă sunt coordonate la ionul de metal(II).

Totodată faptul că în cazul hidroxolactatului de Ni(II) apa se pierde la o temperatură mai ridicată (etapa I) arată că ea este mai puternic legată de Ni(II) decât de Co(II). Aceasta este în acord cu energia de stabilizare în câmp cristalin, care este mai mare în cazul Ni(II).

Oxidul de nichel, produsul descompunerii termice, este de culoare negru-cenușiu, deci este evident un oxid ne-stoichiometric. Pentru a demonstra acest lucru s-a procedat la analiza structurală prin difracție de raze X precum și la stabilirea compoziției și stoichiometriei acestuia.

Difractograma RX înregistrată în domeniul $20 - 100^\circ 2\theta$ este arătată în figura 3.11.

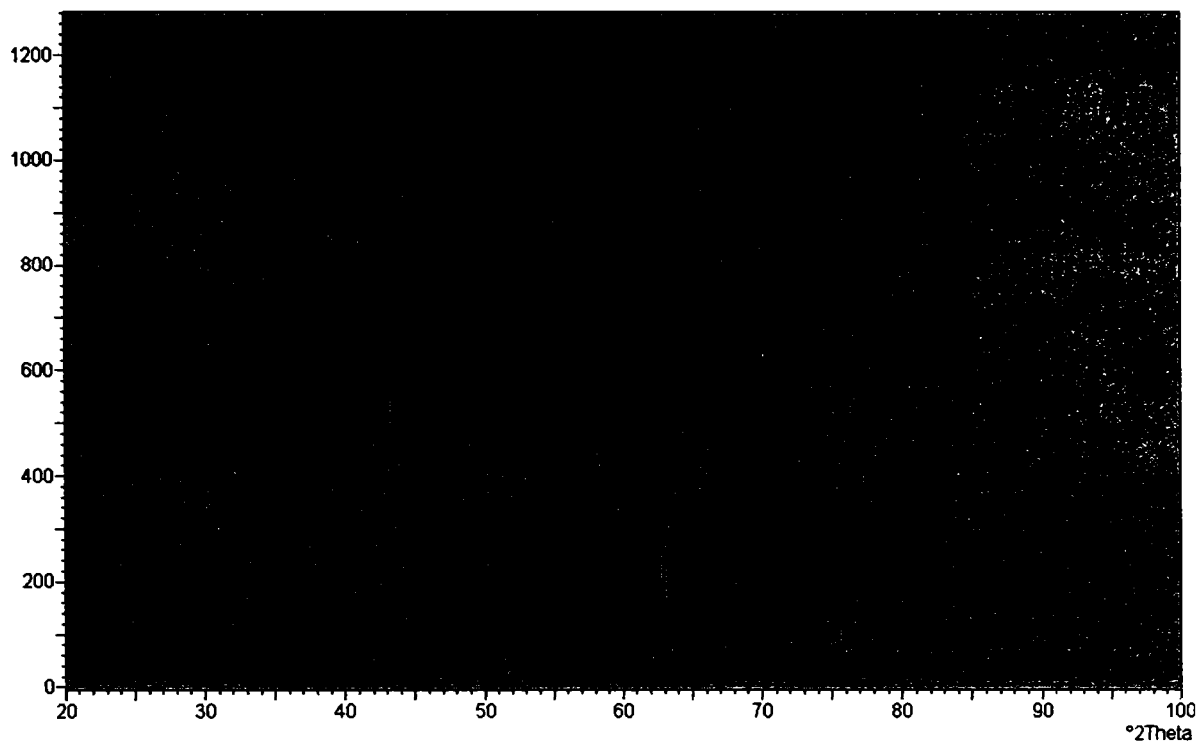


Fig. 3.11. Difractograma RX a produsului obținut la conversia termică în aer a $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Se observă prezența picurilor caracteristice NiO, în domeniul $35 - 100^\circ 2\theta$, în acord cu fișa standard JCPDS 47 – 1049. De asemenea, sunt prezente picurile caracteristice nichelului metalic, conform fișei JCPDS 04 – 0850. Picurile importante pentru NiO și Ni sunt prezentate în tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Datele de difracție RX

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Unghi ($^\circ 2\theta$)	Înălțimea picului (unități)	Linia de fundal (unități)	Lățimea picului ($^\circ 2\theta$)	Importanța picului
2,4094*	61,59	37,2893	448,34	23,63	0,4000	6,22
2,0845	100,00	43,3729	727,95	33,29	0,1000	100,00
2,0316	77,16	44,5627	561,65	22,17	0,2500	8,18
1,7598	26,48	51,9142	192,74	6,64	0,3000	6,32
1,4763	44,83	62,9016	326,31	28,46	0,6500	13,27
1,2594	15,48	75,4161	112,67	12,70	0,2500	0,62
1,2453	16,59	76,4213	120,80	11,81	0,2000	1,72
1,2057	11,53	79,4158	83,94	12,49	0,2500	0,60
1,0622	14,12	92,9634	102,81	7,33	0,2500	2,95
1,0448	4,33	94,9991	31,53	10,33	0,2500	0,67
1,0171	4,91	98,4594	35,77	5,26	0,2500	1,68

* - NiO; - Ni

Luând în considerare picurile caracteristice NiO, acesta poate fi indexat pe baza simetriei cubice.

Parametrii rețelei cristaline se obțin cu ajutorul relației:

$$\sin^2\theta = C(h^2 + k^2 + l^2), \text{ unde } C = \lambda^2/4a^2 \text{ (metoda Debye Scherrer) [45]}$$

Rezultatele analizei structurale prin RX sunt prezentate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11. Rezultatele analizei structurale prin RX a NiO

d (Å)	Int. (%)	2θ	sin ² θ	(h ² + k ² + l ²)	C	(hkl)	a (Å)	\bar{a} (Å)	V (Å ³)
2,4094	61,59	37,2893	0,1022	3	0,0340	(111)	4,1772		
2,0845	100,00	43,3729	0,1365	4	0,0341	(200)	4,1727		
1,4763	44,83	62,9016	0,2722	8	0,0340	(220)	4,1772	4,1775	72,9037
1,2594	15,48	75,4161	0,3741	11	0,0340	(311)	4,1772		
1,2057	11,53	79,4158	0,4081	12	0,0340	(222)	4,1772		
1,0448	4,33	94,9991	0,5436	16	0,0339	(400)	4,1840		

Datele cristalografice determinate indică o foarte bună concordanță cu modelul structural propus, respectiv sistemul cubic.

Analiza elementală cantitativă efectuată prin EDX pe suprafața oxidului de nichel ne arată că acesta este un oxid ne-stoichiometric. Profilul EDX într-un punct de pe suprafață este prezentat în figura 3.12.

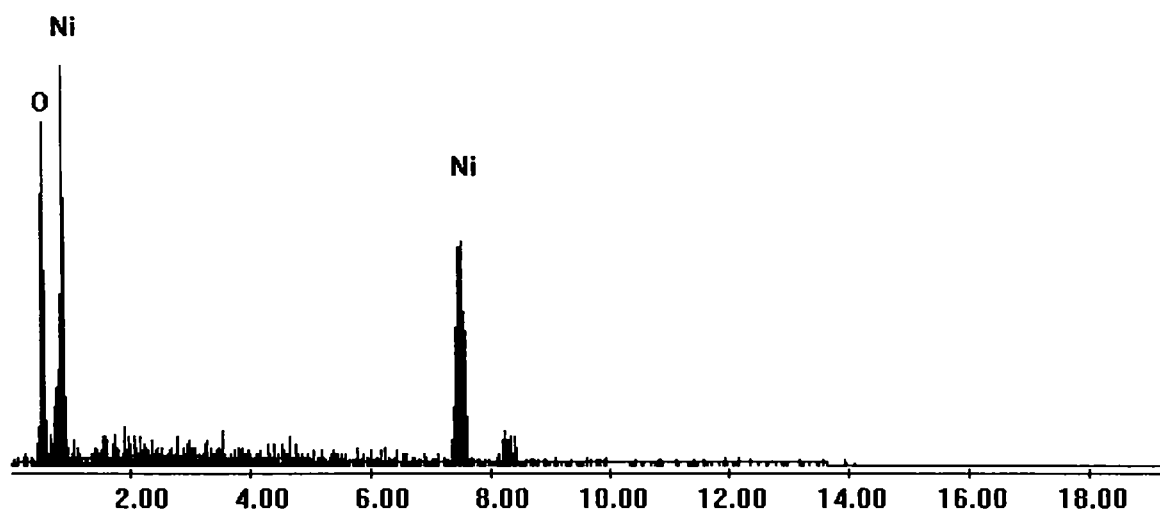


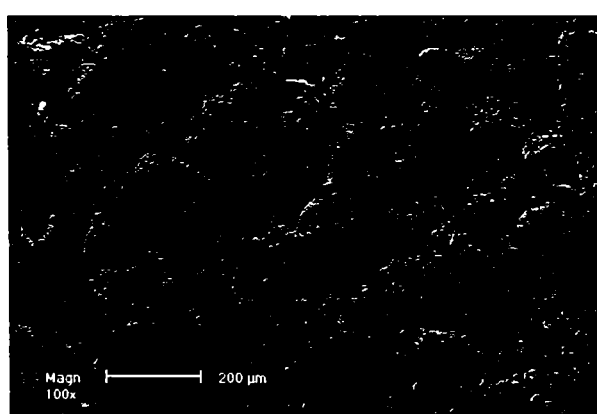
Fig. 3.12. Profil EDX pe suprafața NiO

Compoziția și stoichiometria oxidului de nichel analizat prin EDX sunt arătate în tabelul 3.12.

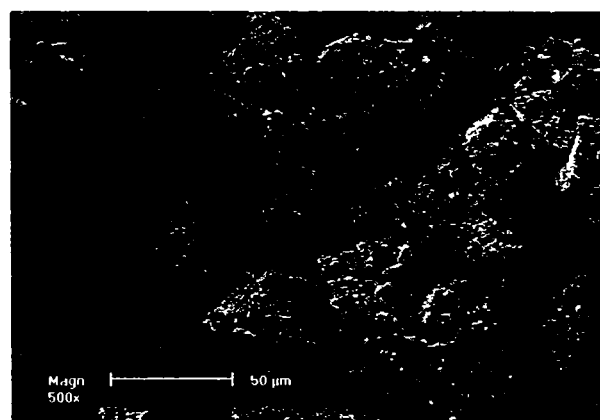
Tabelul 3.12. Compoziția și stoichiometria NiO obținute din EDX

Compoziția	% masă	% atomice
Ni	81.50	54.56
O	18.50	45.44
Ni:O (raport at.)		1.2

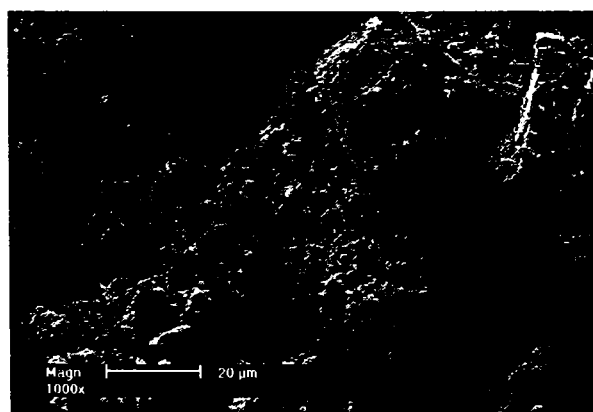
Pentru a examina morfologia particulelor obținute prin descompunerea termică a complexului s-au înregistrat micrografii SEM (Scanning electron microscopy) cu ajutorul unui microscop electronic de scanning XL 30 ESEM cu catod de wolfram (Philips – 2000), operând la o tensiune de accelerare de 15 kV, valorile maririlor situându-se în domeniul 100-5000x. Imaginile SEM (figura 3.13) ne arată că particulele prezintă forme neregulate iar dimensiunea lor este distribuită într-un domeniu larg, între 0,1 și 50 micrometri.



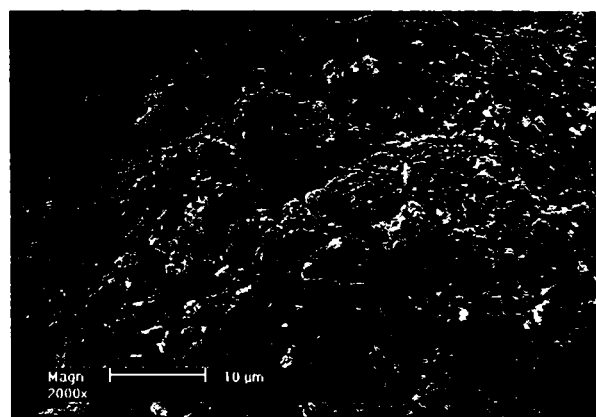
(a)



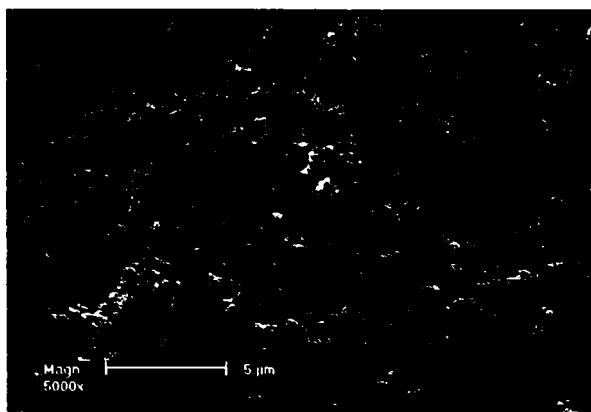
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3.13. Micrografii SEM ale NiO

În spectrul IR al produsului de descompunere termică (Fig. 3.14) apar benzi de absorbție la 440 și 660 cm^{-1} , puțin deplasate față de benzile caracteristice oxidului de nichel (II) (460 și 650 cm^{-1} [44]).

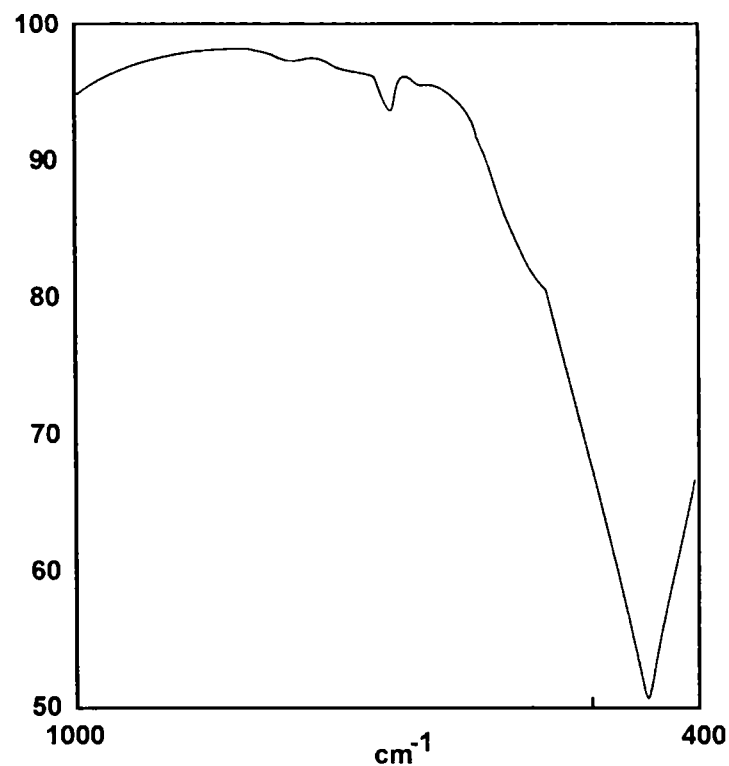


Fig. 3.14. Spectrul IR al NiO

În Fig. 3.15 este prezentată curba TG obținută la descompunerea termică în aer a hidroxolactatului de Cu(II) în intervalul de temperatură $50 - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

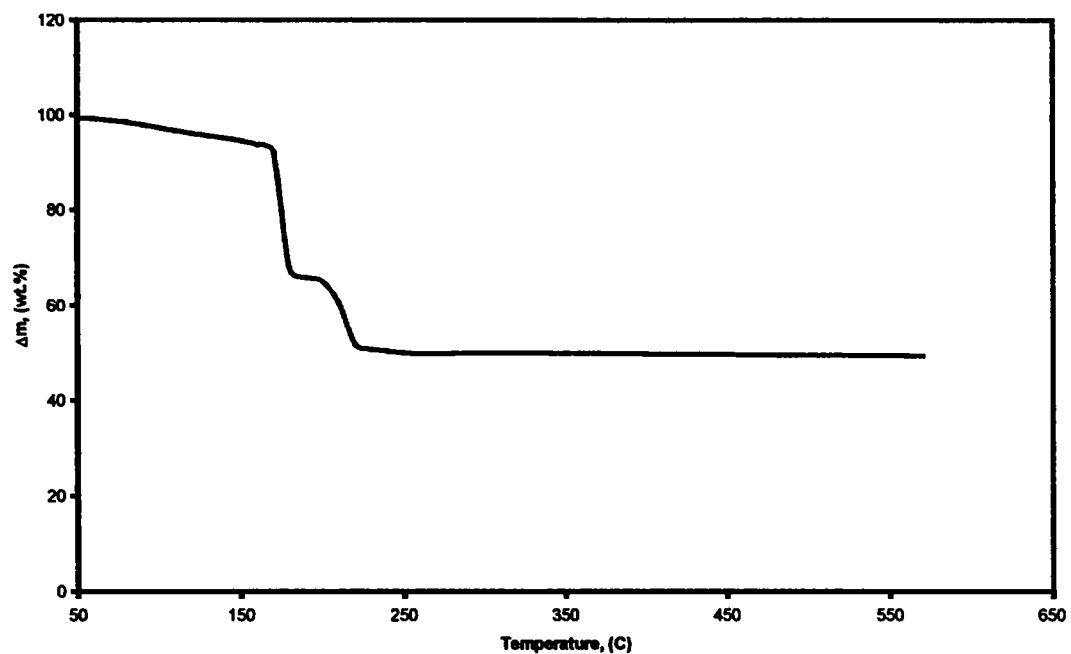


Fig.3.15. Curba TG pentru $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ în atmosferă statică de aer la viteza de încălzire de 5 K min^{-1}

Reziduul obținut la $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a fost analizat prin difracție de raze X. În figura 3.16 este redată difractograma RX a produsului solid, de culoare negru-cenușiu.

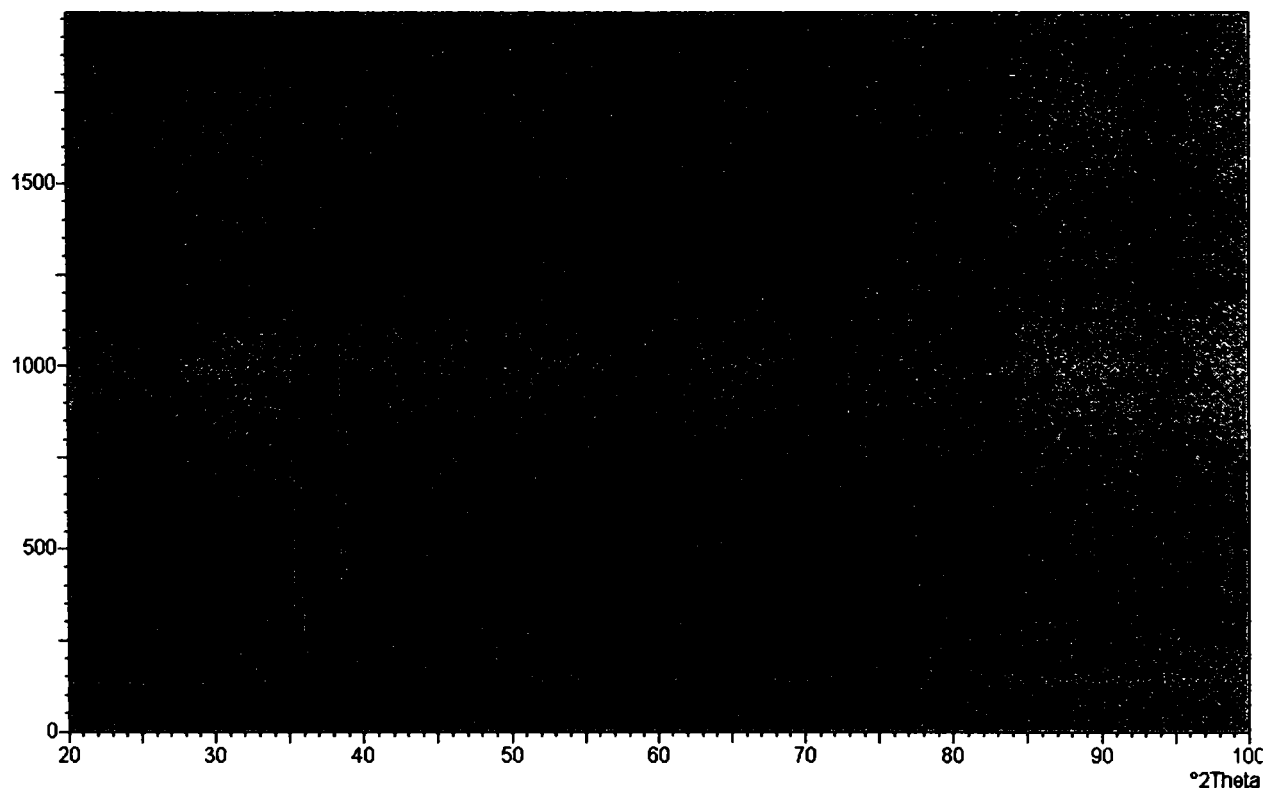


Fig. 3.16. Difractograma RX a produsului obținut la conversia termică în aer a $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Analiza difractogramei RX și a datelor de difracție (tabelul 3.13) relevă prezența picurilor caracteristice CuO, în domeniul $30 - 80^\circ 2\theta$ (cele mai intense 3 linii: $d_1 = 2,52887 \text{ \AA}$; $d_2 = 2,32840 \text{ \AA}$; $d_3 = 1,86563 \text{ \AA}$), în conformitate cu fișa standard JCPDS 02 – 1040.

De asemenea, apar și unele linii caracteristice Cu_2O ($d_1 = 2,46721 \text{ \AA}$; $d_2 = 1,50859 \text{ \AA}$; $d_3 = 2,13678 \text{ \AA}$), conform fișei JCPDS 02 – 1067.

Aceasta demonstrează că oxidul de cupru obținut, de culoare negru-cenușiu este un oxid ne-stoichiometric, oxid de cupru (II) impurificat cu oxid de cupru(I) (CuO_{1-x}).

Tabelul 3.13. Datele de difracție RX pentru produsul obținut la conversia termică în aer a $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Unghi ($^\circ 2\theta$)	Înălțimea picului (unități)	Linia de fundal (unități)	Lățimea picului ($^\circ 2\theta$)	Importanța picului
3,72771	2,82	23,85062	29,35	120,83	0,30000	0,45
3,03204	2,99	29,43424	31,05	124,14	0,20000	0,49
2,75670	9,42	32,45130	97,97	132,04	0,20000	1,02
2,52887	100,00	35,46751	1039,70	138,42	0,10000	100,00
2,46721	47,20	36,38452	490,79	139,45	0,20000	4,11
2,32840	89,40	38,63704	929,48	141,95	0,25000	4,93
2,13678	13,95	42,26006	145,04	133,38	0,20000	1,47
2,08853	2,08	43,28504	21,66	131,48	0,10000	100,00
1,86563	23,90	48,77158	248,48	133,18	0,35000	4,23
1,71393	4,96	53,41321	51,58	133,00	0,35000	0,97
1,58554	10,13	58,13187	105,30	137,43	0,25000	1,13
1,50859	21,77	61,40691	226,35	137,75	0,40000	5,92
1,42124	9,40	65,63657	97,68	138,99	0,25000	0,62
1,40937	16,38	66,26024	170,28	138,80	0,20000	1,33
1,38156	11,75	67,77214	122,20	138,37	0,20000	0,52
1,37628	12,91	68,06794	134,21	138,26	0,20000	0,79
1,30670	5,73	72,24107	59,56	133,38	0,25000	0,78
1,28796	7,97	73,46233	82,84	133,16	0,20000	0,81
1,26539	6,36	74,99543	66,16	132,93	0,60000	1,88
1,19680	2,57	80,12415	26,76	132,03	0,20000	0,43
1,16865	4,95	82,46584	51,42	131,61	0,35000	1,03
1,16315	3,68	82,94131	38,31	131,54	0,10000	100,00
1,15553	3,75	83,61097	39,01	131,42	0,30000	0,69
1,12343	2,11	86,57377	21,90	130,92	0,25000	0,47
1,09296	3,53	89,62064	36,72	130,38	0,80000	0,47
1,01670	2,71	98,51150	28,21	133,09	0,40000	0,58

III.2.6. Mecanismul reacției de oxidare a 1,2-propandiolului cu azotați de metal(II) în soluții slab acide

Așa cum s-a arătat (III.1) ionul NO_3^- este un oxidant moderat; din punct de vedere cinetic, reacțiile de oxidare cu NO_3^- în soluție acidă diluată sunt lente (barierele cinetice ale

reacțiilor redox cu NO_3^- sunt mari). La o valoare mică a pH-ului, capacitatea oxidantă a anionului NO_3^- crește. Foarte adesea, valoarea mică a pH-ului accelerează reacțiile de oxidare prin protonare, deoarece este de presupus că în aceste condiții scindarea legăturii N-O se face mai ușor. Se cunoaște de asemenea [46] că reacțiile oxocompușilor azotului au loc de obicei prin transfer de atom sau ion, transferul de electron prin mecanism de sferă externă fiind mult mai rar.

Considerațiile de mai sus sunt valabile și în cazul reacțiilor cu soluții diluate de acid azotic. În soluție diluată, HNO_3 este, din punct de vedere termodinamic, un agent de oxidare mai bun la pH mic. În soluțiile apoase ale azotaților de metal(II) se stabilește echilibrul azotat – acid azotic:



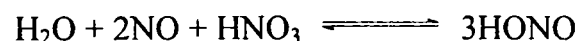
În condițiile noastre, în reacția de oxidare a diolilor cu azotați de metal(II), simultan cu precipitarea compușilor coordinativi, ca oxidant poate funcționa atât oxoanionul azotat, favorizat statistic, deci cinetic (concentrație mai mare), cât și acidul azotic, favorizat termodinamic (oxidant mai puternic). Aciditatea mediului, datorată hidrolizei azotatului metalic sau adăugării unei soluții acide în sistemul de reacție, potențează caracterul oxidant al anionului azotat [13.a].

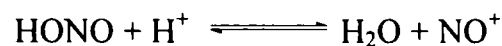
În literatura de specialitate reacția de oxidare cu acid azotic și / sau azotați este prezentată diferit, natura substratului organic, a concentrației soluției de acid azotic, a prezenței acidului azotic (sau azotitului), determinând un anumit mecanism al transformării. Specii oxidante active sunt considerate, după caz, HNO_3 , HNO_2 , N_2O_4 , NO_2 , N_2O_3 , NO , NO^+ .

Ogata și colaboratorii [47-49] studiind reacția de oxidare a alcoolilor la acizi organici cu soluții de acid azotic de diferite concentrații propun un mecanism radicalic, considerând că NO_2 (format în reacția: $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) este agentul oxidant activ.

În 1971, Strojny și colaboratorii [2.b], studiind reacția de oxidare a 2-metoxietanolului la acid metoxiacetic cu soluție de acid azotic, propun un mecanism ionic, considerând ionul nitrozoniu, NO^+ , ca agent oxidant activ.

NO^+ se formează în reacția NO (produsul reducerii acidului azotic în reacția cu substratul organic) cu HNO_3 :

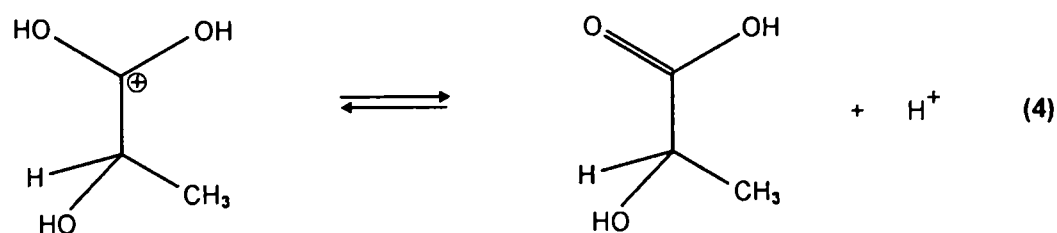
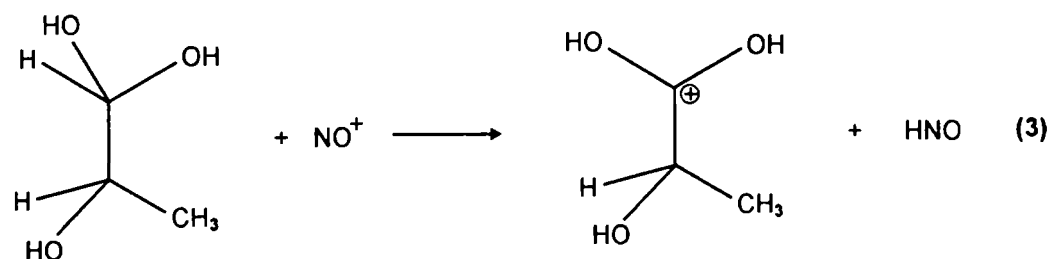
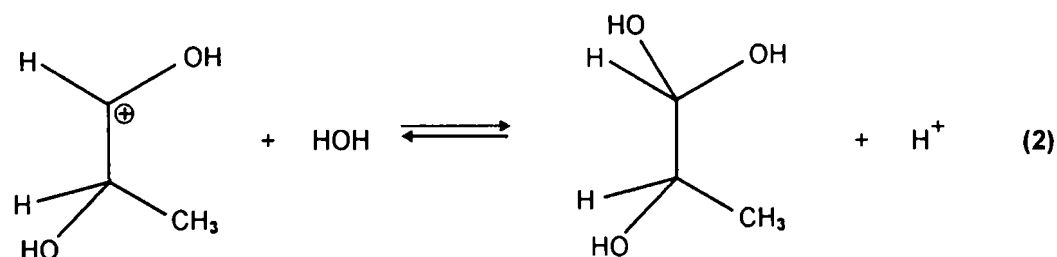
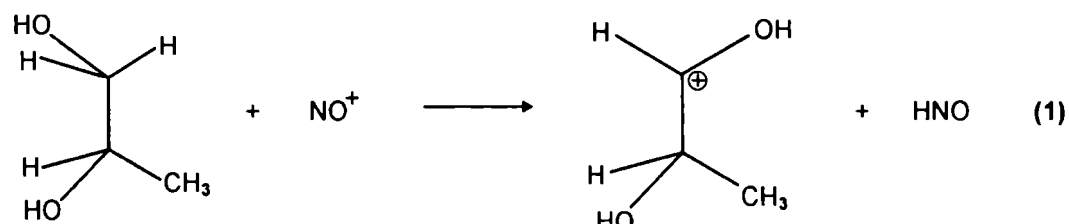




Un astfel de mecanism este mult mai plauzibil, cu atât mai mult cu cât NO_2 disproporționează redox în soluție apoasă formând NO_3^- și NO . De menționat că Ogata revine ulterior [2.a], admițând că în soluție apoasă agentul oxidant activ este NO^+ .

În condițiile noastre de reacție reducerea acidului azotic și / sau azotatului se face la NO (în reacțiile cu soluții diluate de acid azotic este favorizată starea de oxidare + 2, cu formarea NO). Așa cum s-a arătat mai sus, NO în reacție cu HNO_3 generează NO^+ .

În consecință propunem următorul mecanism al reacției de oxidare a 1,2-propandiolului la acid lactic:



Confirmarea acestui mecanism s-a făcut prin adaus, în sistemul de reacție, a unei mici cantități de NaNO_2 , când am constatat că viteza de reacție crește considerabil. HNO_2 , format

prin protonarea NO_2^- , generează rapid NO^+ , agentul oxidant activ (NaNO_2 are rol de inițiator).

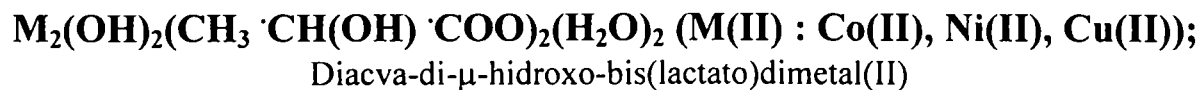
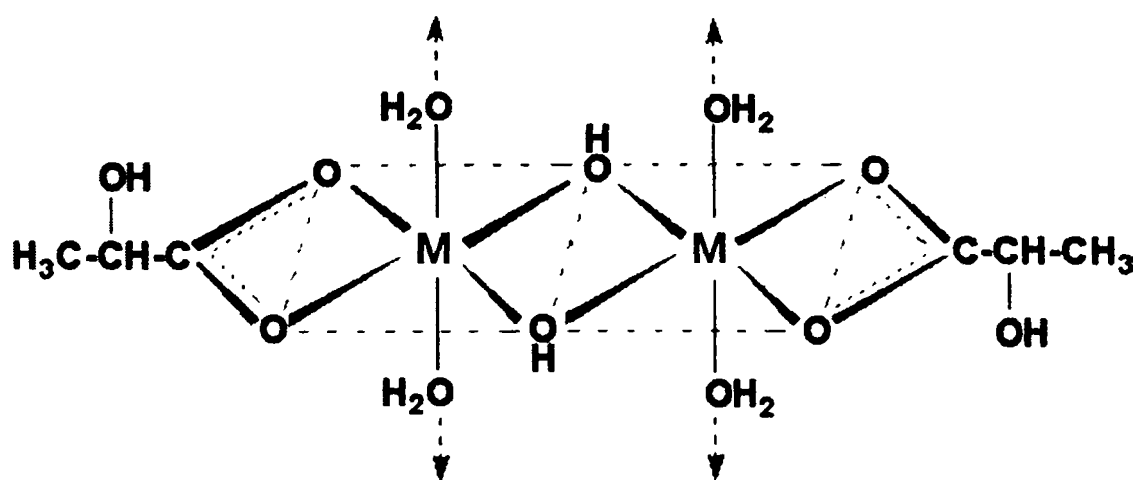
De menționat că oxidarea 1,2-propandiolului la acid lactic este favorizată de coordonarea acestuia (în formă deprotonată, ca anion lactat) la cationii metalici, cu precipitarea compușilor coordinativi.

III.2.7. Structura moleculară și cristalină a hiroxolactaților de metal(II)

Așa cum s-a arătat în paragrafele anterioare, informații importante privind structura moleculară a compușilor coordinativi sintetizați sunt furnizate de metodele spectroscopice de analiză, de măsurători magnetice precum și de datele de conversie termică.

Astfel, analiza spectrelor electronice ne relevă geometria poliedrului de coordonare, înconjurarea octaedrică a cationilor metalici generatori de complecși, tipul liganzilor coordinați. Spectrele de vibrație IR dau informații privind modul de coordonare a liganzilor, respectiv faptul că anionul lactat funcționează ca ligand bidentat, prezența grupei OH în punte, coordonarea moleculelor de apă. Măsurătorile magnetice ca și metodele analizei termice confirmă și completează aceste informații.

Corelarea datelor obținute prin măsurători fizice cu cele obținute prin metode chimice ne determină să propunem următoarea structură a compușilor homopolinucleari studiați:



Structura polinucleară este datorată coordinării moleculelor de apă la doi cationi metalici din straturi adiacente.

Compușii coordinativi investigați prezintă o mare stabilitate, datorită legăturilor de hidrogen puternice; în apă și în solvenți organici comuni sunt practic insolubili, nu își modifică compoziția în timp și pot fi distruși doar în mediu puternic acid.

Determinarea structurii cristaline a compușilor coordinativi s-a făcut prin difracție de raze X. În Fig. 3.17, 3.18 și 3.19 sunt prezentate difractogramele RX ale hidroxolactaților de metal(II) înregistrate cu un difractometru Philips X'PERT, folosind radiația $K_{\alpha 1}$ a cuprului, având o lungime de undă de 1,54056Å. Datele de difracție sunt cuprinse în tabelele 3.14, 3.15 și 3.16.

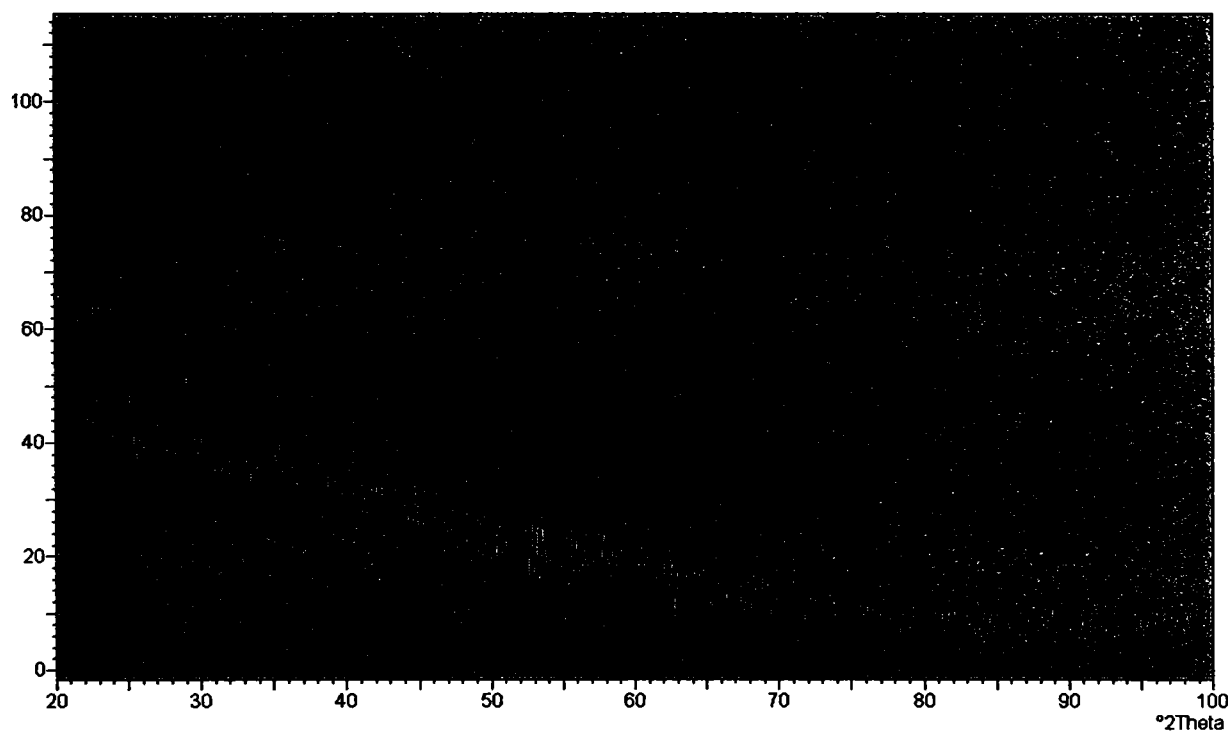


Fig. 3.17. Difractograma RX a compusului coordinativ homopolinuclear
 $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Tabelul 3.14. Datele de difracție RX pentru $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Unghi ($^{\circ}2\text{Theta}$)	Înălțimea picului (unități)	Linia de fundal (unități)	Lățimea picului ($^{\circ}2\text{Theta}$)	Importanța picului
3,89916	96,39	22,78751	22,13	42,36	0,30000	0,92
3,62906	24,18	24,30884	5,55	40,19	0,35000	0,44
3,09240	100,00	28,84713	22,95	39,45	0,10000	100,00
2,56453	99,66	34,95837	22,88	34,06	0,25000	0,80
2,09500	76,93	43,14459	17,66	26,61	0,25000	0,52
1,98043	61,02	45,77796	14,01	24,44	0,60000	0,45
1,87691	69,50	48,45974	15,95	22,12	0,60000	0,50
1,63774	28,37	56,11165	6,51	18,27	0,20000	0,41
1,48870	13,22	62,31830	3,03	15,74	0,35000	1,01
1,47935	35,89	62,75685	8,24	14,61	0,15000	0,62
1,45588	15,95	63,88696	3,66	14,29	0,30000	0,43
1,35930	26,29	69,03695	6,03	11,23	0,15000	0,41
1,32331	39,19	71,19451	9,00	9,52	0,15000	0,48
1,24172	14,04	76,68090	3,22	9,70	0,50000	0,40
1,23127	21,68	77,45250	4,98	9,05	0,10000	100,00
1,22070	25,62	78,25011	5,88	8,81	0,20000	0,47
1,16525	12,29	82,75880	2,82	7,04	0,25000	0,46
1,12834	20,39	86,08605	4,68	6,60	0,15000	0,40
1,10980	13,35	87,90634	3,06	6,59	0,25000	0,41
1,08494	21,09	90,46608	4,84	6,58	0,30000	0,47
1,07865	17,01	91,14117	3,90	6,58	0,30000	0,86
1,07373	16,49	91,67821	3,78	6,58	0,25000	0,57
1,06162	11,79	93,03247	2,71	6,58	0,40000	0,44
1,05515	16,96	93,77652	3,89	6,66	0,35000	0,74
1,01578	18,74	98,63177	4,30	6,85	0,30000	0,57

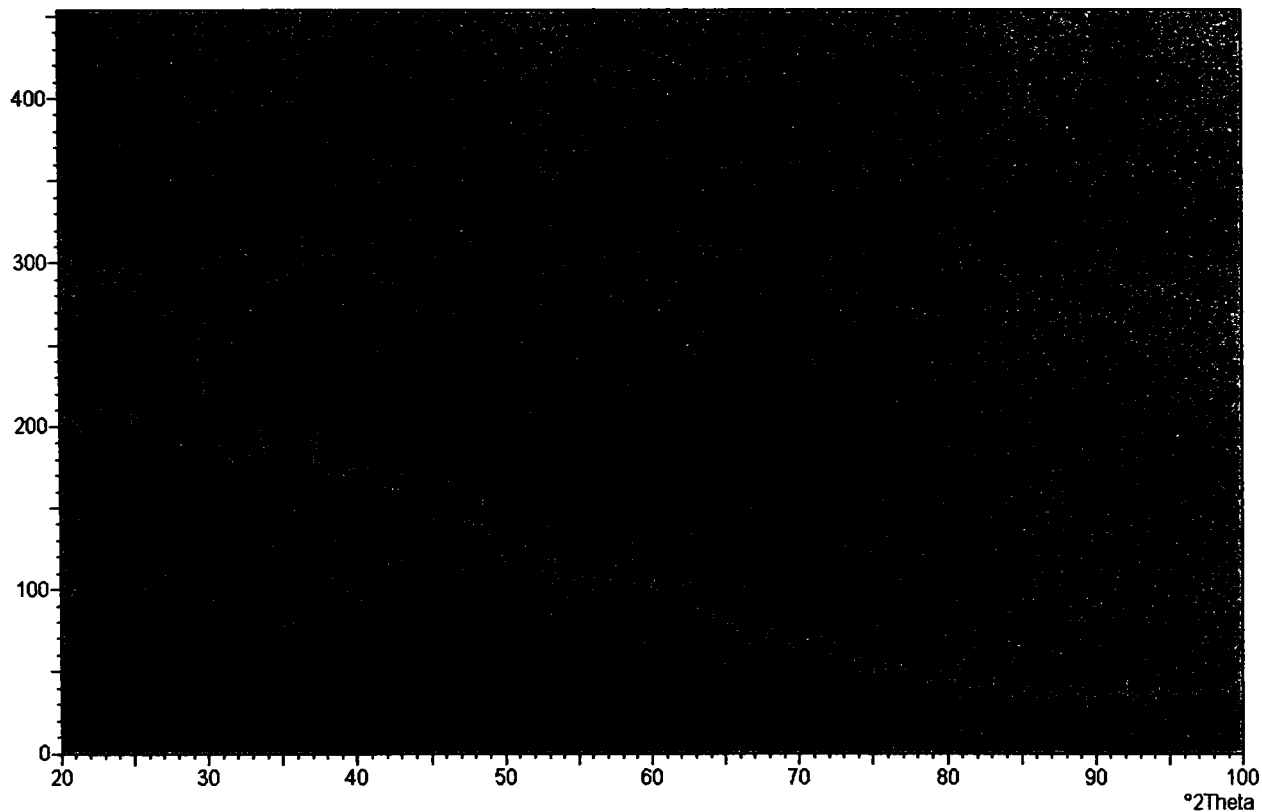


Fig. 3.18. Difractograma RX a compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Tabelul 3.15. Datele de difracție RX pentru $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Unghi ($^{\circ}2\text{Theta}$)	Înălțimea picului (unități)	Linia de fundal (unități)	Lățimea picului ($^{\circ}2\text{Theta}$)	Importanța picului
3,91436	83,91	22,69779	60,49	195,05	0,25000	0,58
3,54981	50,01	25,06484	36,05	185,76	0,40000	0,41
3,01084	100,00	29,64617	72,09	184,12	0,10000	100,00
2,53706	50,00	35,34927	36,04	187,91	0,60000	1,01
1,96423	26,75	46,17709	19,28	139,19	0,10000	100,00
1,95496	35,49	46,40891	25,58	138,06	0,80000	0,56
1,94091	33,52	46,76481	24,16	136,12	0,10000	100,00
1,88159	38,73	48,33138	27,92	127,95	0,10000	100,00
1,86689	45,73	48,73666	32,96	125,83	0,10000	100,00
1,85417	34,28	49,09288	24,71	123,97	0,50000	0,45
1,39394	18,43	67,08986	13,29	68,65	0,10000	100,00
1,38480	10,14	67,59210	7,31	67,92	0,25000	0,41
1,37105	14,15	68,36334	10,20	66,79	0,10000	100,00
1,26444	19,21	75,06134	13,85	52,41	0,20000	0,60
1,22105	13,54	78,22325	9,76	46,07	0,20000	0,45
1,21575	28,22	78,62988	20,34	45,20	0,15000	0,44
1,20807	12,99	79,22830	9,36	44,20	0,10000	100,00
1,18574	19,15	81,02612	13,81	41,85	0,20000	0,43
1,15887	10,95	83,31582	7,89	38,84	0,20000	0,41
1,15286	11,93	83,84877	8,60	38,17	0,25000	0,50
1,12762	10,52	86,17326	7,59	35,17	0,35000	0,44
1,11688	11,99	87,20804	8,64	33,92	0,25000	0,41
1,06771	15,16	92,34560	10,93	33,78	0,30000	0,83

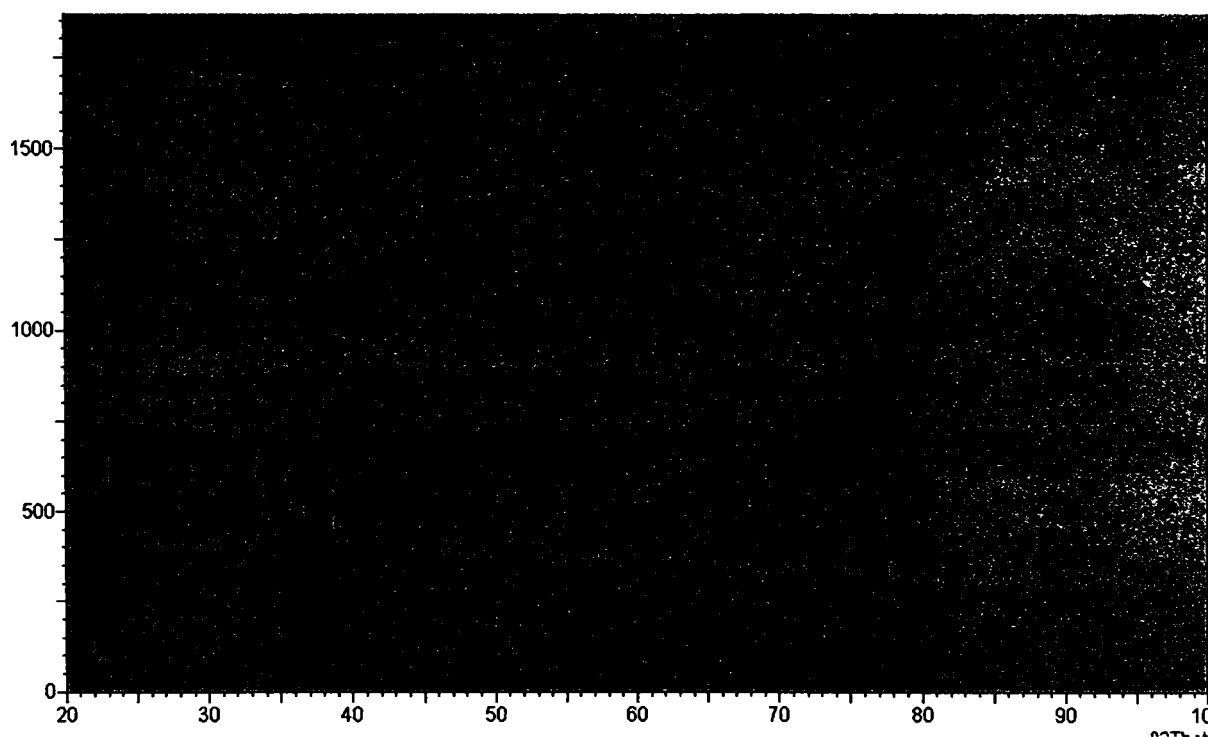


Fig. 3.19. Difractograma RX a compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Tabelul 3.16. Datele de difracție RX pentru $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Unghi ($^{\circ}2\text{Theta}$)	Înălțimea picului (unități)	Linia de fundal (unități)	Lățimea picului ($^{\circ}2\text{Theta}$)	Importanța picului
4,11748	13,00	21,56433	96,26	390,23	0,15000	0,46
3,88386	100,00	22,87849	740,22	392,31	0,10000	100,00
3,46230	77,73	25,70907	575,38	396,72	0,20000	4,61
3,01095	6,86	29,64514	50,81	402,91	0,60000	1,11
2,79691	12,10	31,97212	89,56	406,87	0,20000	0,64
2,66692	31,56	33,57560	233,58	423,90	0,20000	1,32
2,46411	31,68	36,43193	234,51	435,87	0,25000	1,71
2,34037	9,31	38,43173	68,93	422,37	0,10000	100,00
2,31290	9,36	38,90638	69,31	420,55	0,60000	0,52
2,25699	8,22	39,91058	60,83	411,07	0,50000	0,81
2,24117	7,06	40,20441	52,29	410,27	0,10000	100,00
2,14802	7,55	42,02852	55,91	397,20	0,35000	0,73
2,08006	15,56	43,47033	115,20	387,80	0,20000	0,84
1,93815	4,97	46,83533	36,77	368,48	0,40000	0,78
1,77994	6,22	51,28524	46,02	399,87	0,50000	0,44
1,58787	15,30	58,03855	113,26	355,62	0,15000	0,47
1,56813	7,31	58,84036	54,13	354,52	0,30000	0,43
1,52152	10,48	60,82977	77,57	351,84	0,20000	0,41
1,48453	12,44	62,51300	92,11	349,60	0,20000	0,57
1,23178	4,50	77,41380	33,33	325,04	0,20000	0,49
1,22506	4,06	77,91910	30,07	324,39	0,20000	0,58
1,15295	4,51	83,84023	33,41	306,89	0,20000	0,46
1,13091	4,56	85,86127	33,73	304,67	0,20000	0,47
1,11578	3,51	87,31538	25,98	302,97	0,30000	0,85
1,11033	3,43	87,85338	25,37	302,40	0,25000	0,65
1,09164	3,98	89,75900	29,43	300,23	0,30000	0,88
1,08630	3,27	90,32161	24,19	299,77	0,25000	0,47
1,03892	3,57	95,70522	26,44	303,80	0,35000	0,70

Analiza difractogramelor RX și a datelor de difracție ne conduce la concluzia ca probele studiate prezintă un grad scăzut de cristalizare. Acestea nu apar în standardele Centrului Internațional pentru Date de Difracție. Compușii coordinativi investigați prezintă o structură microcristalină.

III.3. COMBINAȚII COMPLEXE HOMOPOLINUCLEARE OBȚINUTE PRIN REAȚIA 1,3-PROPANDIOLULUI CU AZOTAȚI DE METAL(II)

Pe baza investigațiilor preliminare (II.2.2), s-au stabilit condițiile în care 1,3-propandiolul (1,3-PG) poate fi oxidat unitar de către azotații de metal(II), fără scindarea legăturilor C-C și a fost identificat produsul de oxidare majoritar. Compușii coordinativi izolați au fost caracterizați prin analize chimice, spectre electronice de reflexie, spectre IR, măsurători magnetice, analiză termică și difracție de raze X.

III.3.1. Sinteza hidroxohidracriților de metal(II)

Soluțiile apoase slab acide de 1,3-PG și azotați de metal(II) hidrați ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) au fost supuse încălzirii progresive, controlate, folosind un termostat cu baie de ulei etoxilat. Sintezele s-au efectuat în sistem deschis, asigurând un raport cât mai mare între volumul de soluție și înălțimea stratului de reacție (II.2.3. i)). Temperatura de lucru, viteza de încălzire sunt determinate de: proprietățile azotatului metalic, concentrația celor doi reactanți, pH-ul soluției, stabilitatea termică a combinației complexe și de relația redox dintre caracterul oxidant al cationului M(II) respectiv caracterul reducător al diolului (v. și II.2.).

După un anumit timp, care depinde de factorii amintiți, reacția se declanșază cu degajarea unui gaz de culoare brun-roșcată, dioxid de azot [10, 17].

Reacția este considerată terminată când nu se mai observă degajare de gaz. Produsul solid obținut este higroscopic, datorită faptului că 1,3-PG luat în exces și deci neimplicat în reacția redox, reține apă datorită legăturilor de hidrogen. Prin determinări analitice (II.3.1) s-a constatat că produsul de reacție nu mai conține anion azotat, ceea ce demonstrează consumarea practic totală a azotatului metalic în cursul reacției de obținere a combinației complexe. Purificarea produsului de reacție, prin îndepărtarea produșilor secundari și a excesului de 1,3-PG, s-a realizat prin refluxare, pe baia de apă, folosind un amestec acetonă-apă într-un raport care nu afectează compoziția combinației complexe [10, 17]. După filtrare și spălare cu acetonă, produsul de reacție s-a menținut în atmosferă până la masă constantă.

De menționat că datorită exotermicității reacției dintre 1,3-PG și azotații de metal (II) – v. II.2.2. - pentru un raport mic între volumul soluției și înălțimea stratului de reacție, respectiv pentru un regim neadecvat de încălzire se poate obține un amestec greu de analizat

(ce conține probabil și compuși coordinativi cu liganzi produși de oxidare parțială a 1,3-PG care, la distrugerea complexului în mediu acid, formează produși de policondensare).

III.3.2. Identificarea ligandului

Identificarea ligandului, anionul 3-hidroxiopropionat (hidracrilat), HO-CH₂-CH₂-COO⁻, s-a efectuat pe cale indirectă prin analiza proprietăților produsului său de protonare, acidul 3-hidroxiopropionic (hidracrilic).

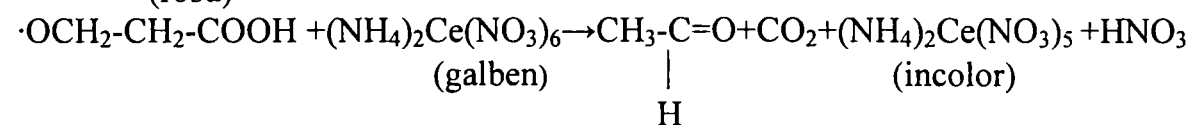
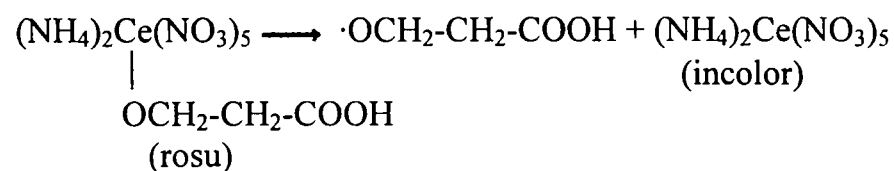
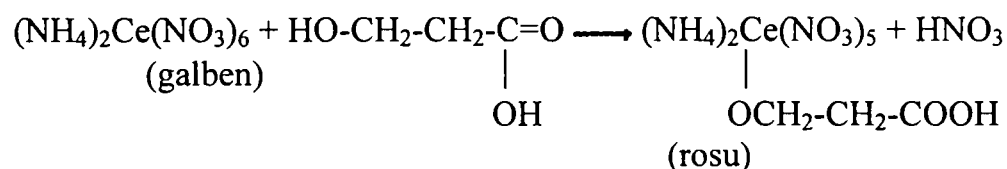
Combi-națiile complexe obținute prin reacția dintre 1,3-PG și azotații de metal(II), în condițiile arătate mai sus, au fost tratate cu cantitatea minimă de soluție concentrată de acid clorhidric, până la solubilizarea acestora. Soluția obținută a fost diluată cu apă distilată în raport de 1 : 10, apoi a fost trecută pe o coloană cu cationit în forma RH. După reținerea cationilor metalici, soluția rezultată a fost concentrată, sub presiune redusă, dintr-o baie de apă menținută la 55 – 60 °C. Operația se repetă de câteva ori, până la masă constantă. Se obține un lichid siropos, de culoare galben pal, care conține 75 – 80 % acid 3-hidroxiopropionic (prin titrare). Acidul 3-hidroxiopropionic este un sirop higroscopic, care nu cristalizează (20 – 25 % din impuritățile rămase în produsul final este în mare măsură, apă).

Identificarea chimică s-a efectuat prin reacții specifice [25, 50]:

a) reacții de culoare

a1. reacția cu azotat de ceriu(IV) și amoniu, cu formarea unui compus organometalic al ceriului(IV) de tip alcoxid, de culoare roșie.

Secvența de reacții este următoarea:



Compusul organometalic de ceriu(IV), roșu, format în prima etapă, este un intermediar în reacția de oxidare a compușilor ce conțin grupe hidroxil alcoolice cu soluție de Ce(IV). Dispariția culorii roșii în a doua etapă a reacției este datorată oxidării compusului hidroxicarboxilic coordinat și reducerii complexului colorat al Ce(IV) la complexul incolor al Ce(III). Această metodă de analiză este și o dovadă a prezenței hidrogenului alcoolic (în acidul 3-hidroxi-propionic).

a2. reacția cu guajacol (eterul monometilic al pirocatechinei, HO-Ø-OCH₃) în prezență de acid sulfuric, cu apariția unei colorații roșu-roz.

b) reacții cu schimb de protoni

b1. reacția cu monohidrogenocarbonat de sodiu, cu formarea hidracrilatului de sodiu și degajare de dioxid de carbon:

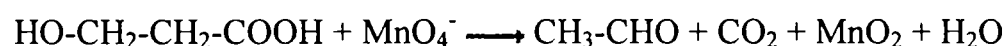


b2. reacția cu hidroxid de sodiu, cu formarea sării de sodiu, cristalizate, cu p.t.=143 °C

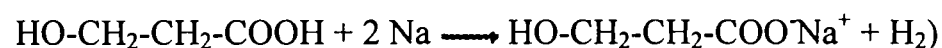


c) reacții de oxido-reducere

c1. reacția de reducere a KMnO₄ la MnO₂ – se evidențiază caracterul reducător al ligandului; mirosul de aldehydă acetică este datorat oxidării degradative a acidului 3-hidroxi-propionic - are loc reacția:



c2. reacția cu Na - caracterul oxidant s-a pus în evidență prin reducerea cu sodiu metalic (cu degajare de hidrogen gazos și formarea sării de sodiu:



Acidul 3-hidroxi-propionic este ușor solubil în alcool și eter. La încălzire se descompune cu formarea acidului acrilic și eliminare de apă.

III.3.3. Analize

Compușii sintetizați sunt solizi, stabili în condiții obișnuite, practic insolubili în apă și solvenți uzuali (alcool etilic, dietileter, benzen și acetonă). În soluții concentrate de acid clorhidric și acid sulfuric se dizolvă greu, fiind descompuși prin protonarea ligandului. Această comportare pledează pentru o structură polimeră. Se dizolvă de asemenea în soluție concentrată de amoniac, cu formarea amminocomplexilor de M(II).

Datele obținute la analiza chimică elementală, prezentate în tabelul 3.17, investigațiile prin spectroscopie IR (II.2.2), ca și cele arătate mai sus ne îndreptătesc să considerăm că compuşii sintetizați sunt hidroxohidracriilați de M(II), cu formula de compoziție M(OH)L(H₂O) (M(II): Co(II), Ni(II), Cu(II); L = anionul 3-hidroxiopropionat (hidracrilat), HO-CH₂-CH₂-COO⁻):

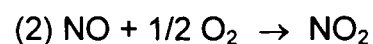
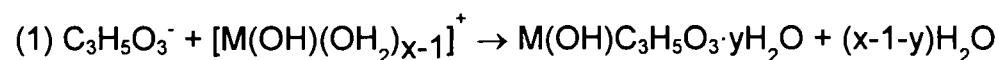
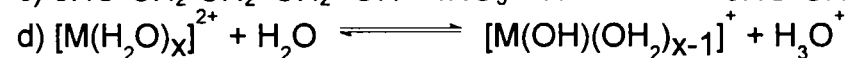
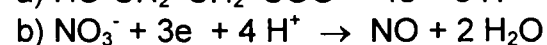
Tabelul 3.17. Date analitice, culoarea și solubilitatea hidroxohidracriilaților de M(II)

Compusul coordinativ (formula de compoziție)	M(II) %		C %		H %		Culoare/ Solubilitate
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
Co(OH)L(H ₂ O)	32.21	32.75	19.67	19.07	4.37	4.65	maro-ruginiu; sol.ac.t.,NH ₃ c.; ins. aq.al.,act.,clf.,bz.,et.
Ni(OH)L(H ₂ O).0.25H ₂ O	31.35	31.10	19.23	19.40	4.54	4.73	verde-muștar sol.ac.t.,NH ₃ c.; ins. aq.al.,act.,clf.,bz.,et.
Cu(OH)L(H ₂ O) _{0.5}	35.57	35.50	20.17	19.90	3.92	3.85	verde smarald sol.ac.t.,NH ₃ c.; ins. aq.al.,act.,clf.,bz.,et.

sol. – solubil, ac.t. – acizi tari, NH₃c – amoniac concentrat;

ins. – insolubil, aq.- apă, al.- alcool, act.- acetona, clf. - cloroform, bz. - benzen, et. – eter

Aceste rezultate, ca și cele prezentate anterior, confirmă faptul că la oxidarea 1,3-PG cu azotați de metal(II), în soluții slab acide și la cald, se formează anionul 3-hidroxiopropionat, coordinat la generatorul de complex, cationul M(II) [20, 24]. Propunem următorul mecanism al reacției dintre 1,3-PG și azotați de metal(II):



Ionii H₃O⁺ (H⁺) rezultați la hidroliza acvacationului de M(II) - procesul (d) - potențează caracterul oxidant al ionului azotat (procesul (c)). Este necesară chiar mărirea concentrației acestora (adaus de soluție diluată de acid azotic), funcție de natura M(II). De menționat că deși reacția de oxidare a 1,3-propandiolului este lentă, coordonarea, in situ, a anionului hidracrilat de către cationul M(II), determină deplasarea echilibrului c) după sensul oxidării diolului, cu generarea hidroxohidracrilatului de M(II), M(OH)C₃H₅O₃·yH₂O – formula de compoziție -.

Spectre electronice de reflexie ale hidroxohidracriților de M(II)

În fig. 3.20 și 3.21 sunt prezentate spectrele electronice de reflexie ale compușilor coordinativi homopolinucleari $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ respectiv $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ (L = anion 3-hidroxipropionat).

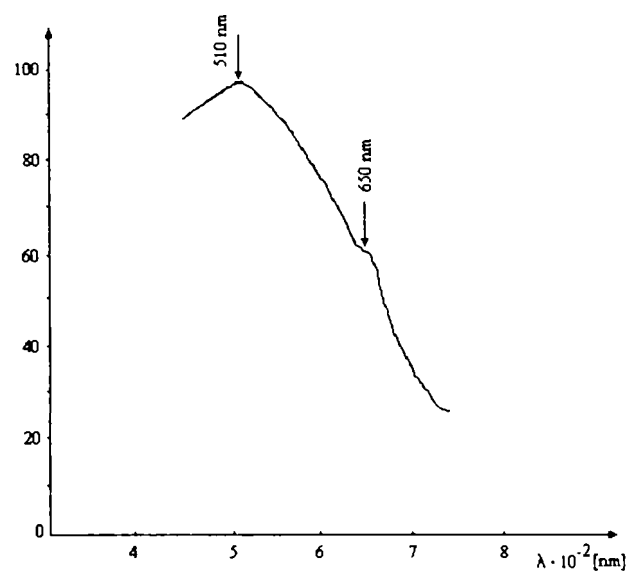


Fig.3.20. Spectrul electronic de reflexie difuză al combinației complexe $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

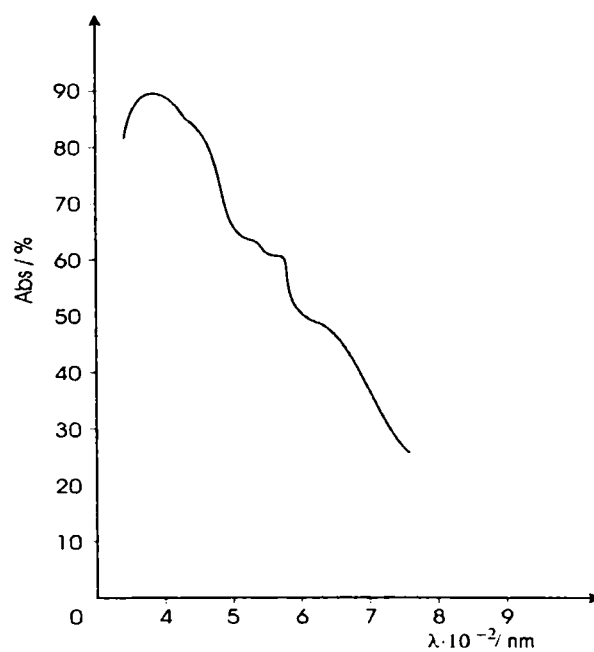


Fig.3.21. Spectrul electronic de reflexie difuză al combinației complexe $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

În tabelul 3.18 sunt trecute maximele de absorbție (în cm^{-1}) și tranzițiile identificate pentru cele două combinații complexe.

Tabelul 3.18. Maxime de absorbție și tranziții identificate pentru compușii homopolinucleari $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ și $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

Compus	Maxime de absorbție [cm^{-1}]	Atribuiri
$[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	19 607 21 505	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
$[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$	15 873 26 316	${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$

Banzile prezintă o asimetrie evidentă, ceea ce înseamnă că în realitate au loc mai multe tranziții cu energii apropiate, datorită cuplării spin-orbită și distorsiunilor de la simetria perfect octaedrică (efectul Jahn-Teller).

Calculul parametrilor spectrali $10Dq$, B și β pentru compusul $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ se calculează folosind relațiile lui König [30]:

În tabelul 3.19 sunt prezentate valorile calculate ale parametrilor spectrali pentru compusul $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$.

Tabelul 3.19. Valorile parametrilor spectrali pentru compusul homopolinuclear $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

Compus (formula de compoziție)	$10 Dq$ [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	β
$\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	9 804	816	0,78

Analiza spectrelor electronice ale celor doi compuși ne arată că ionul metalic prezintă o configurație (pseudo)octaedrică; ionul de cobalt(II) se găsește în stare fundamentală $t^5_{2g}e_g^2$, spin maxim, respectiv nichel(II) $t^6_{2g}e_g^2$, spin maxim, cei trei liganzi : OH, L, H_2O fiind de câmp slab și de tărie comparabilă.

Alura spectrelor electronice, largimea și asimetria benzilor este o dovadă nu numai a deformării octaedrului de coordinare, dar și a echilibrului în care configurația octaedrică (predominantă) este cu cea tetraedrică sau de piramidă tetragonală.

În fig. 3.22 este prezentat spectrul electronic de reflexie al compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (L = anion hidracrilat).

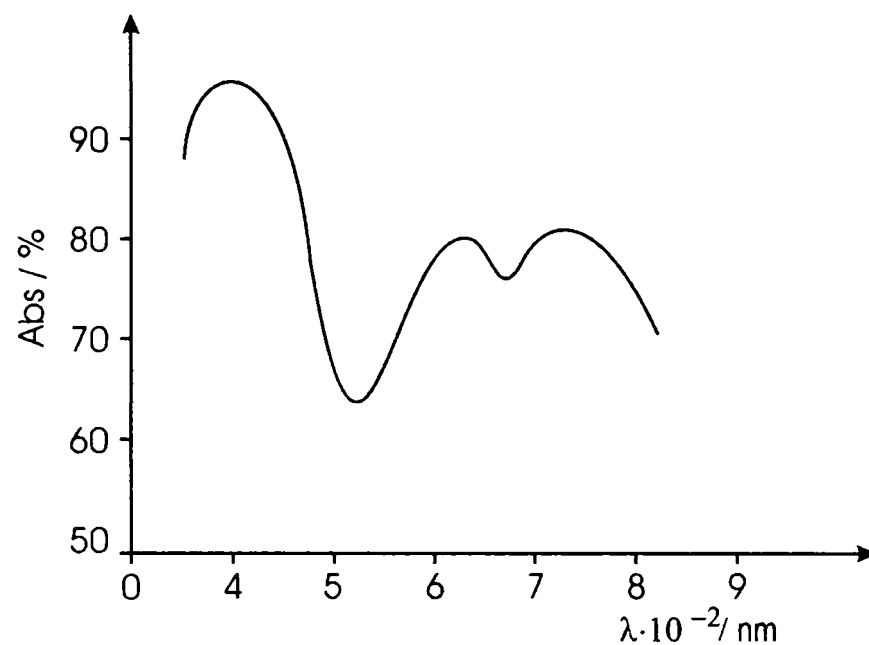


Fig.3.22. Spectrul electronic de reflexie difuză al combinației complexe $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

În spectrul electronic al combinației complexe $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, în locul unei singure benzi de absorbție provocate de tranziția ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$, se observă trei benzi (scăderea simetriei, realizată prin alungirea octaedrului, în scopul suprimării degenerării orbitale, determină ca, în locul unei singure tranziții, să fie posibile trei tranziții).

Alungirea legăturilor din poziția axială poate determina trecerea de la simetria octaedrică la cea de piramidă tetragonală sau plan-pătrată [31].

Spectre de vibrație (IR) ale hidroxohidracriților de M(II)

În fig. 3.23 și 3.24 sunt prezentate spectrele IR ale compușilor coordinativi homopolinucleari $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ respectiv $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ (L = anion 3-hidroxiopionat).

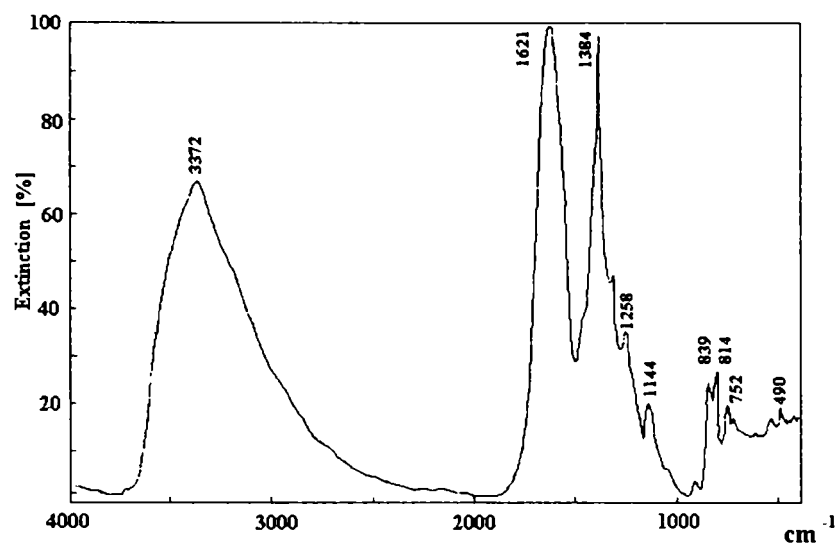


Fig.3.23. Spectrul IR al combinației complexe $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

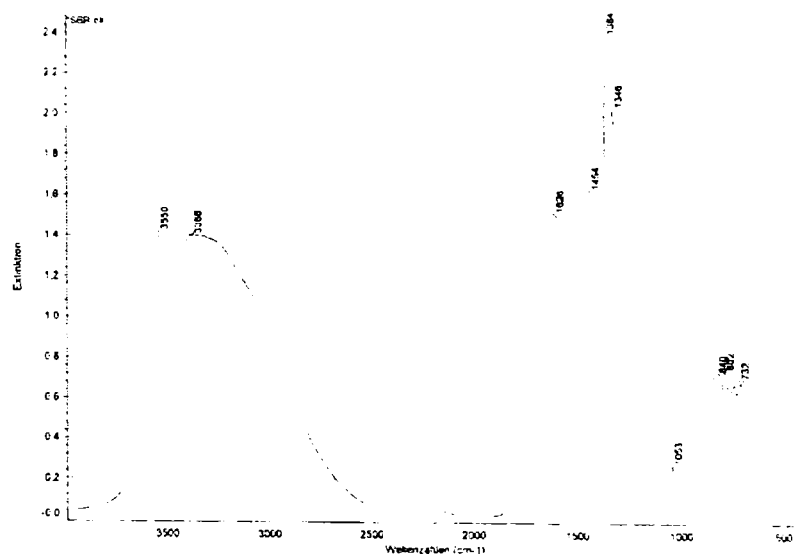


Fig.3.24. Spectrul IR al combinației complexe $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

În tabelul 3.20 sunt prezentate benzile caracteristice și atribuirile corespunzătoare pentru compușii coordinativi homopolinucleari $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ respectiv $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

Tabelul 3.20. Benzile caracteristice în IR (cm^{-1}) pentru hidroxohidracrilații de metal(II) și atribuirile corespunzătoare.

$[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	$[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$	Atribuire
3372 i, l	3550 i, asoc. 3386 i, l	$\nu(\text{OH}), \nu(\text{H}_2\text{O})$
1621 fi	1626 i	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
	1454 i	$\delta(\text{CH}_2)$
1384 fi	1384 fi 1346 fi	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$

1310 m		$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$
1258 m	1220 u	$\delta(\text{OH}) + \gamma(\text{OH})$
1144 s	1144 s	$\nu(\text{C-OH})$
1040 s	1053 s	$\nu(\text{OH} - \text{punte})$
839, 814 s	840, 802 s	$\rho(\text{CH}_2)$
752 s	732 s	$\delta(\text{OCO}) + \nu(\text{M-O})$
715 s	710 s	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
490 s	480 s	$\nu(\text{M-O})$
420 s	433 s	$\delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CCC})$

i - intens; fi - foarte intens; m - mediu; s - slab; l - larg; asoc. - asociat, sim - simetric, as - antisimetric, u - umăr

Analiza spectrelor IR ale celor doi compuși ne arată benzi utile în stabilirea modului de coordonare a liganzilor, structurii moleculare a complexilor. Astfel:

- banda intensă și largă cuprinsă între 3200 și 3600 cm^{-1} cu maxim la 3372 cm^{-1} respectiv 3386 cm^{-1} este atribuită formării de legături de hidrogen între molecule de apă și respectiv cu -OH alcoolic [32,33].

- banda intensă de la 3550 cm^{-1} care apare în spectrul IR al $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ nu se regăsește și în spectrul compusului analog al cobaltului, $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Aceasta, datorită faptului că, în cazul ultimului compus, gruparea hidroxil ar putea fi implicată în coordonare.

- banda din vecinătatea valorii de 1700 cm^{-1} este atribuită vibrației $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ corespunzătoare acizilor liberi. Deplasarea acesteia spre frecvențe mai mici (1621 cm^{-1} respectiv 1626 cm^{-1}) este o dovadă că, la formarea complexului, ligandul se coordonează prin gruparea carboxil.

- benzile foarte intense, cu maximum la 1384 respectiv 1384 și 1346 cm^{-1} sunt atribuite vibrației $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$.

Cum $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sim}}$ este mai mare decât 170 cm^{-1} , se poate spune că legătura metal-carboxilat este preponderent ionică și gruparea carboxilat funcționează ca ligand bidentat [34, 35]. Totodată, existența a două benzi pentru $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ în cazul $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ se poate explica prin deformarea octaedrică [36].

- banda de la 1040 respectiv 1053 cm^{-1} se atribuie vibrației grupării OH de punte [38].

- banda de intensitate medie de la 752 respectiv 732 cm^{-1} se atribuie grupului de vibrații $\delta(\text{OCO}) + \nu(\text{MO})$ [37].

- coordonarea celor două molecule de apă la ionii de metal (II) se recunoaște și prin prezența în spectrul de vibrație al combinațiilor complexe a benzii de la 715 respectiv 710 cm^{-1} ($\rho(\text{H}_2\text{O})$) în acord cu datele din literatura de specialitate [39].

- banda la 490 respectiv 480 cm^{-1} este atribuită vibrației $\nu(\text{M-O})$ - oxigenul aparținând grupării COO^- din anionul hidracrilat [40].

În fig. 3.25 este prezentat spectrul IR al compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (L = anion hidracrilat).

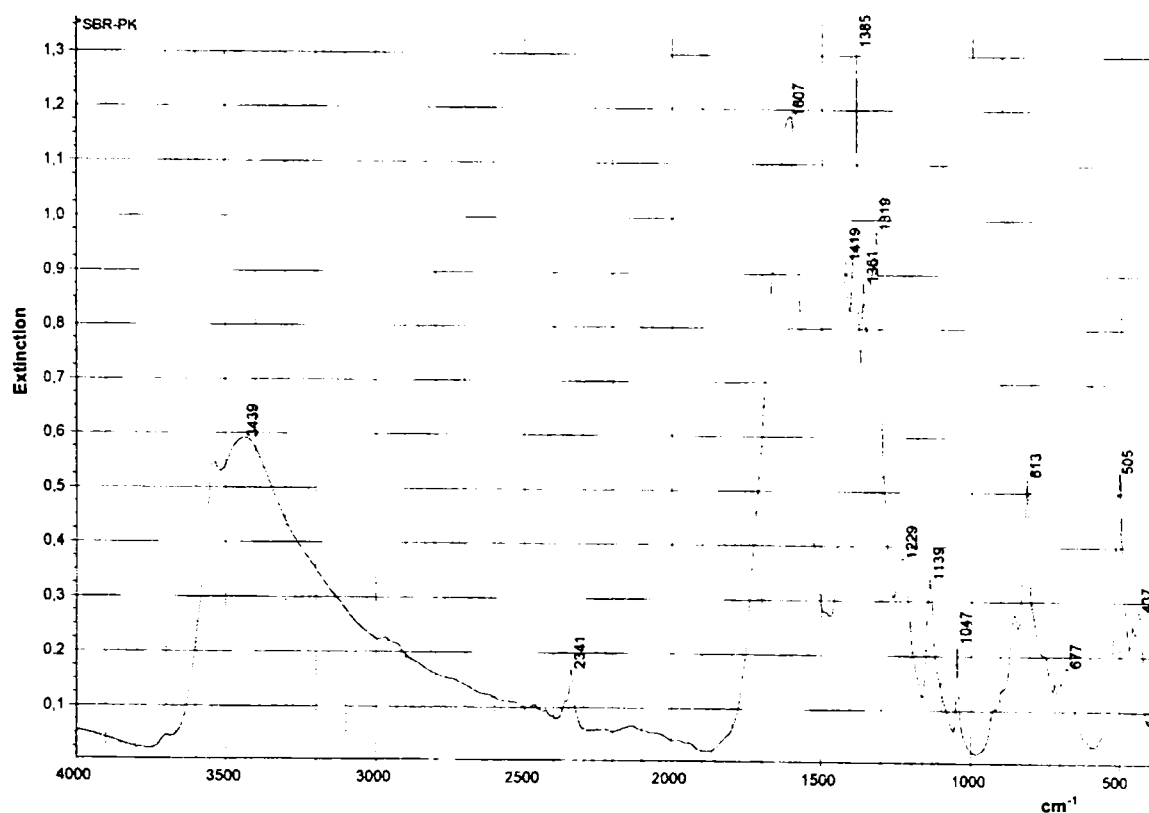


Fig.3.25. Spectrul IR al combinației complexe $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Tabelul 3.21 cuprinde benzile caracteristice în IR (cm^{-1}) pentru compusul homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ și atribuirile corespunzătoare.

Tabelul 3.21. Benzile caracteristice în IR (cm^{-1}) pentru $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ și atribuirile corespunzătoare.

$\nu(\text{OH})$ [cm^{-1}]	ν_{as} (COO) [cm^{-1}]	ν_{sim} (COO) [cm^{-1}]	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO})+$ $\delta(\text{OCO})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{C-OH})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{OH punte})$ [cm^{-1}]	$\delta(\text{OCO})+$ $\nu(\text{Cu-O})$ [cm^{-1}]	$\rho(\text{H}_2\text{O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{Cu-O})$ [cm^{-1}]
3439	1607	1419 1385	1361 1319	1139	1047	813	677	505

Sunt prezente, în spectrul IR, benzi importante ce permit caracterizarea structurală a compusului coordinativ. Banda intensă și largă cu maxim la 3439 cm^{-1} este datorată legăturilor de hidrogen [32,33].

Banda intensă de la 1607 cm^{-1} se atribuie vibrației asimetrice a ionului carboxilat, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, respectiv banzile cu maximul la 1419 și 1385 cm^{-1} sunt atribuite vibrației simetrice, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, valori ce confirmă coordinarea ionului carboxilat la Cu(II) [34].

Banda de la 1319 cm^{-1} confirmă faptul că gruparea carboxilat funcționează ca ligand bidentat [37]. Banda de la 1047 cm^{-1} se atribuie vibrației grupării OH de punte [38] iar banda de la 505 cm^{-1} este atribuită vibrației $\nu(\text{Cu-O})$ - oxigenul aparținând grupării COO^- din anionul hidracrilat [40].

Măsurători magnetice

Din datele obținute prin determinarea susceptibilității magnetice moleculare χ_M , respectiv susceptibilității magnetice moleculare corectate, χ'_M , s-au calculat valorile momentului magnetic efectiv experimental, $\mu_{\text{ef}}(\text{e})$. Rezultatele, pentru compușii homopolinucleari $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ respectiv $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ sunt prezentate în tabelul 3.22.

Tabelul 3.22. Momente magnetice și stereochemia hidroxolactaților de metal(II)

Compus	$\mu_{\text{ef}}(\text{e})$ (MB)	μ_{spin} (MB)	Stereochimia
$[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	4,72	3,88	octaedrică
$[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$	3,15	2,83	octaedrică

În cazul compusului coordinativ $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ valoarea momentului magnetic efectiv, 4,72 MB, mai mare decât cea corespunzătoare valorii de spin (3.88 MB) sugerează o contribuție a componentei orbitale, fapt caracteristic combinațiilor complexe având termenul fundamental de tip T .

Pentru compusul $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ valoarea momentului magnetic efectiv, 3,15 MB, mai mare decât aceea corespunzătoare valorii de spin (2.83 MB) se poate explica prin faptul că se manifestă cuplajul spin-orbită, ceea ce se regăsește și în scindarea slabă în spectrul electronic a benzii ν_2 .

Aceste rezultate indică o stereochemie (pseudo)octaedrică a ionilor Co(II) și Ni(II) [41]. Ele confirmă concluziile obținute din analiza spectrelor electronice a acestor compuși.

III.3.5. Analiza termică

Pentru a elucida structura și stabilitatea compușilor coordinativi studiați, pentru a stabili etapele descompunerii termice a acestora, s-au folosit metodele analizei termice. Procesele endoterme sau exoterme ce pot fi observate la încălzirea progresivă a complexilor investigați dau informații utile privind modul de coordonare a liganzilor, taria legăturilor metal-ligand, schimbarea geometriei de coordonare.

În figura 3.26. sunt prezentate curbele termoanalitice corespunzătoare descompunerii hidroxo-hidracrilatului de cobalt(II), $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, în aer static, la o viteză de încălzire de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

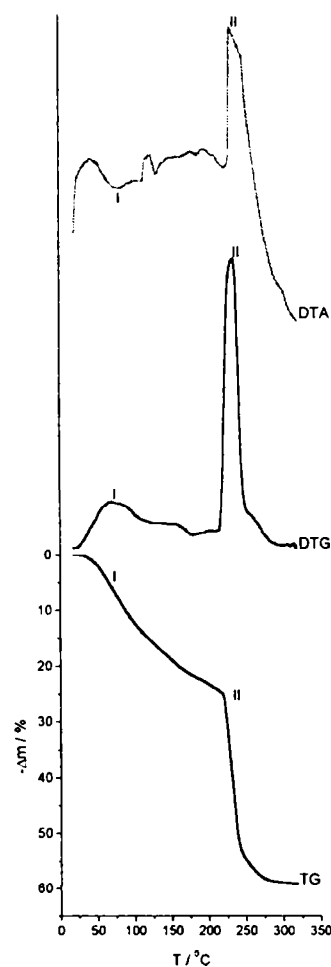
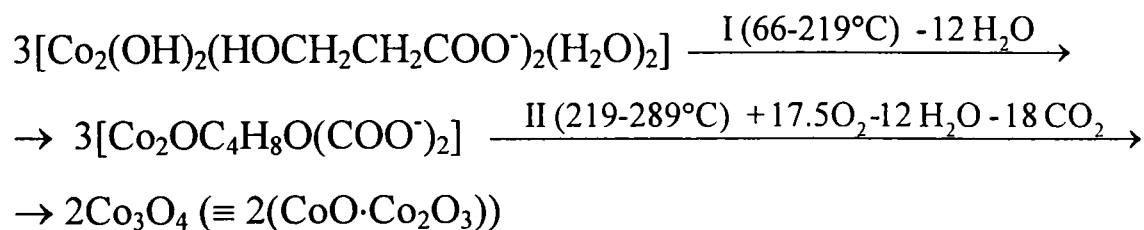


Fig.3.26. Curbele termoanalitice pentru descompunerea $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ în atmosferă statică de aer la viteză de încălzire de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

Analiza curbelor TG, DTG și DTA sugerează următoarele etape de conversie termică:



Efectul slab exoterm, observat în domeniul de temperatură 20 – 65 °C, poate fi atribuit unui proces de cristalizare, de întărire a legăturilor metal-ligand, cu creșterea simetriei moleculare a compusului.

Datele cuprinse în Tabelul 3.23 confirmă mecanismul de conversie propus.

Tabelul 3.23. Pierderea de masă la conversia termică în aer a combinației complexe $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Etapa	I	II	I-II
Δm % (calc.)	19.68	36.44	56.12
Δm % (experim.)	19.90	34.25	54.15

Termograme similare au fost obținute și pentru alte viteze de încălzire (fig. 3.27–3.29).

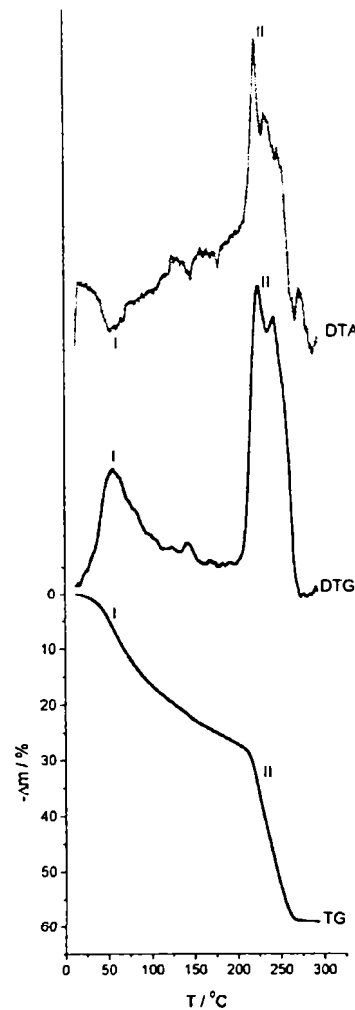


Fig.3.27. Curbele termoanalitice pentru $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ în atmosferă statică de aer la viteza de încălzire de $1,25 \text{ K min}^{-1}$

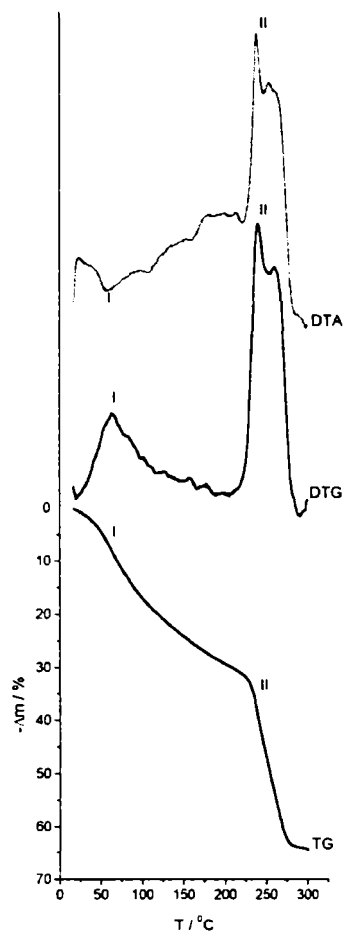


Fig.3.28. Curbele termoanalitice pentru $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ în atmosferă statică de aer la viteză de încălzire de $2,5 \text{ K min}^{-1}$

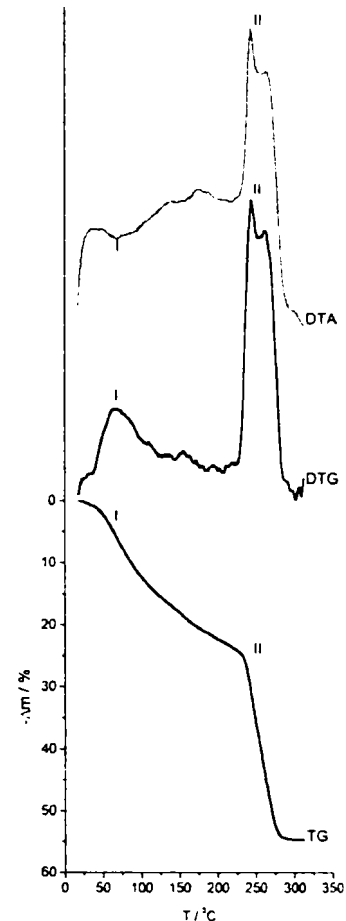
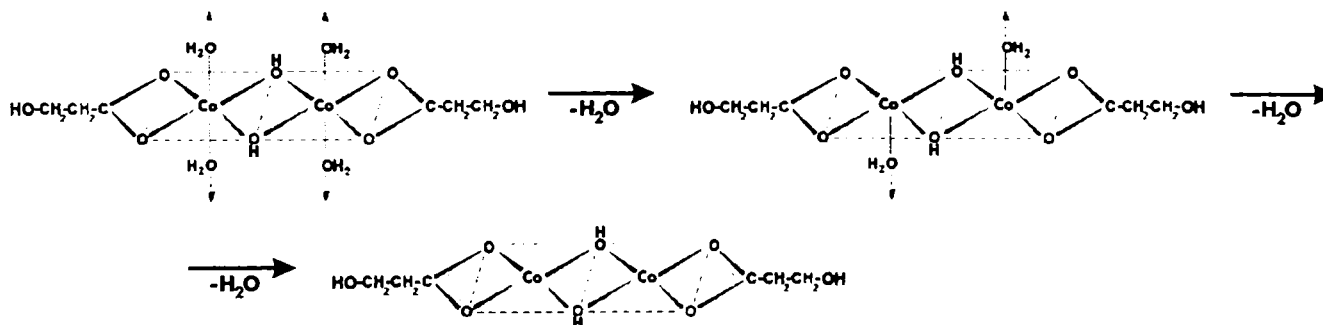


Fig.3.29. Curbele termoanalitice pentru $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ în atmosferă statică de aer la viteză de încălzire de 5 K min^{-1}

Efectul puternic exoterm ce caracterizează etapa II este datorat arderii ligandului și respectiv oxidării parțiale a Co(II) la Co(III) de către oxigen, cu formarea spinelului, Co_3O_4 , ca unic produs al descompunerii termice.

Cele două procese observate pe curba TG sunt de fapt procese globale; în primul proces este eliminată apa coordnată în planul axial, respectiv din punte, cu schimbarea corespunzătoare a structurii:



Comportarea termică a compusului coordinativ în azot (fig. 3.30) în domeniul de temperaturi $20 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ demonstrează complexitatea mecanismului de descompunere.

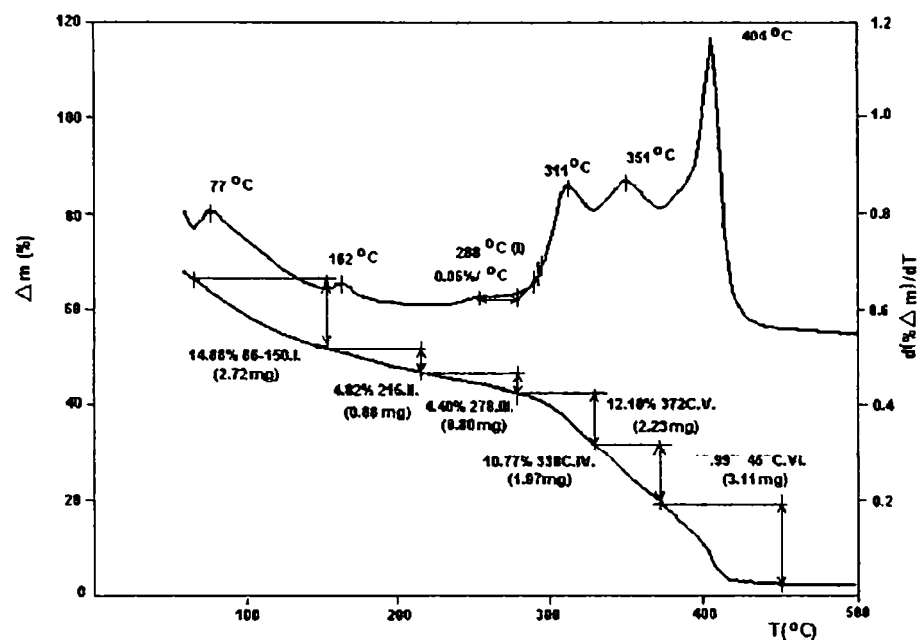
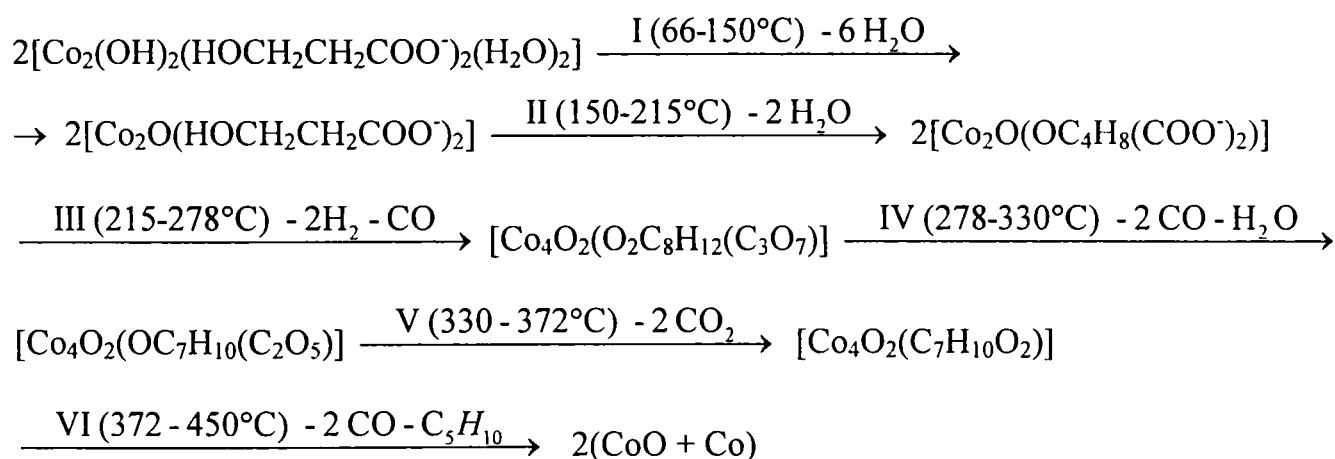


Fig.3.30. Curbele termoanalitice pentru descompunerea în azot a $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ la viteza de încălzire de 10 K min^{-1}

În acest caz, produsul descompunerii termice este un amestec de CoO și Co metallic. Curbele termoanalitice, arătate în fig. 3.30 sugerează următoarele etape, la încălzirea progresivă a compusului coordinativ:



Datele cuprinse în Tabelul 3.24 confirmă mecanismul de conversie propus.

Tabelul 3.24. Pierderea de masă la conversia termică în azot a combinației complexe $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Etapa	I	II	III	IV	V	VI	I - VI
$\Delta m \%$ (calc.)	14.76	4.91	4.37	10.11	12.03	17.21	63.40
$\Delta m \%$ (experim.)	14.88	4.82	4.40	10.77	12.18	16.99	64.04

În fig. 3.31 este prezentată descompunerea termică în azot (60 mL/min) a compusului $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ până la 250 °C, când se introduce O_2 (debit 40 mL/min), la viteza de încălzire de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Prezența oxigenului determină arderea practic instantanee a ligandului (maxim la 266 °C).

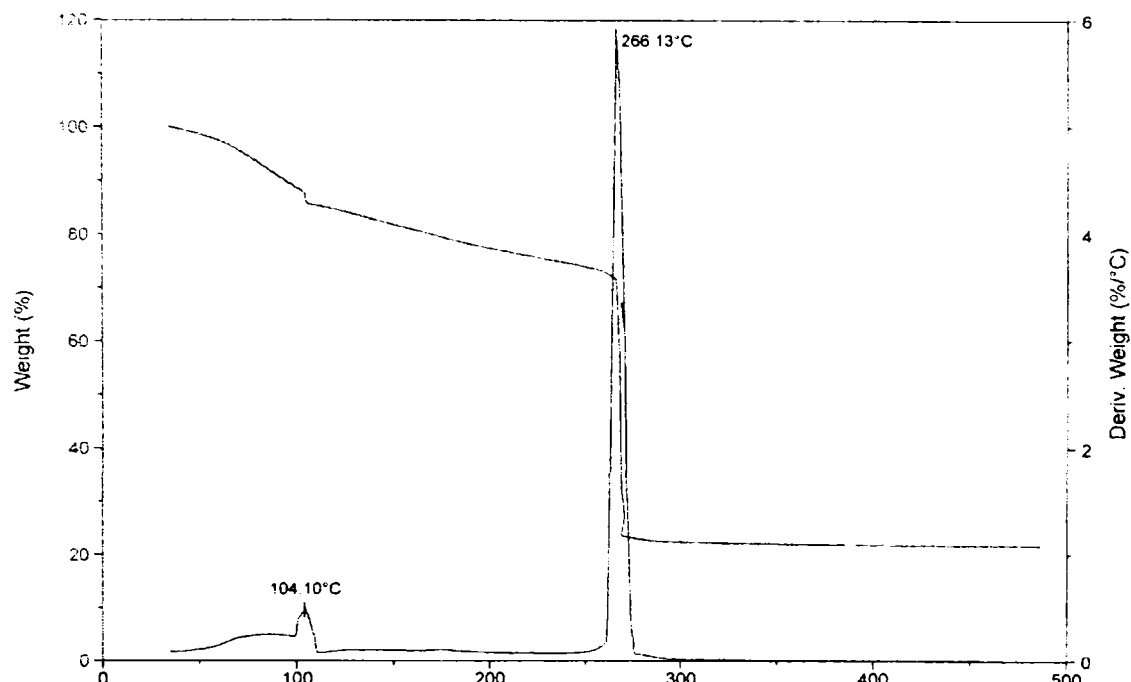


Fig.3.31. Curbele termoanalitice pentru descompunerea în N_2 (60 mL/min) respectiv O_2 (40 mL/min) a compusului $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ la viteza de încălzire de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

Din analiza curbelor termoanalitice, obținute atât în aer cât și în azot, putem concluziona ca procesele de descompunere termică a compusului coordinativ polinuclear studiat sunt deosebit de complexe.

Comportarea termică a $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ în aer static a fost urmărită la patru viteze de încălzire, în intervalul de temperaturi 20 – 400 °C.

Termograma corespunzătoare descompunerii 3-hidroxiopropionatului de Ni, $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ în atmosferă statică de aer, la viteza de încălzire de 2,5 K/min este arătată în figura 3.32.

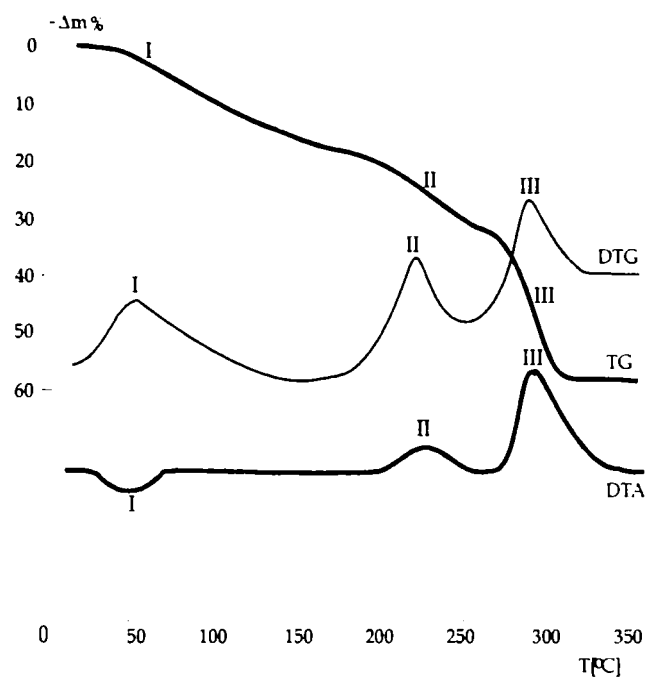


Fig.3.32. Curbele TG, DTG și DTA corespunzătoare descompunerii combinației complexe $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ în atmosferă statică de aer la viteza de încălzire de 2,5 K/min.

Termograme similare au fost obținute și pentru celelalte viteze de încălzire.

Se constată că la încălzirea progresivă a $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$,

L – 3-hidroxiopropionat, au loc trei procese cu formare de produși volatili (notate I, II și III). Procesul I este endoterm, pe când procesele II și III sunt exoterme. Vom considera că gradul de conversie aparent a $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ este dat de relația:

$$\alpha = \frac{\% \Delta m}{\% \Delta m_t} \quad (1)$$

în care:

$\% \Delta m$ este pierderea procentuală de masă la o anumită temperatură, iar $\% \Delta m_t$ este pierderea procentuală de masă totală.

Curbele TG în coordonate (α, T) pentru cele 4 viteze de încălzire sunt arătate în figurile 3.33 – 3.36.

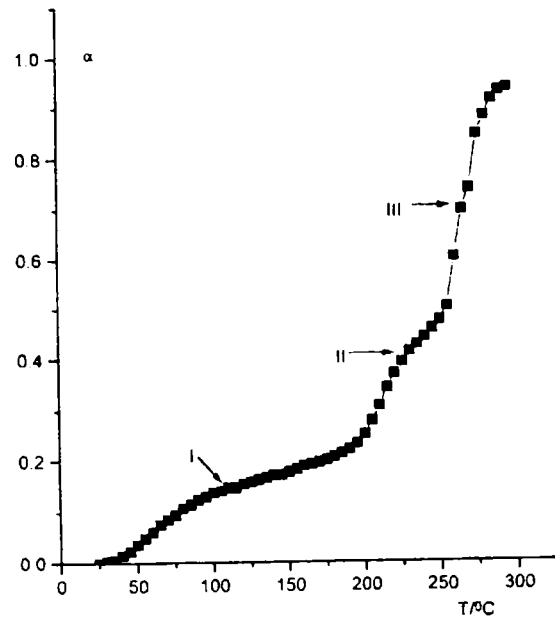


Fig.3.33. Curba α funcție de T pentru viteza de încălzire $\beta = 1,25$ K/min.

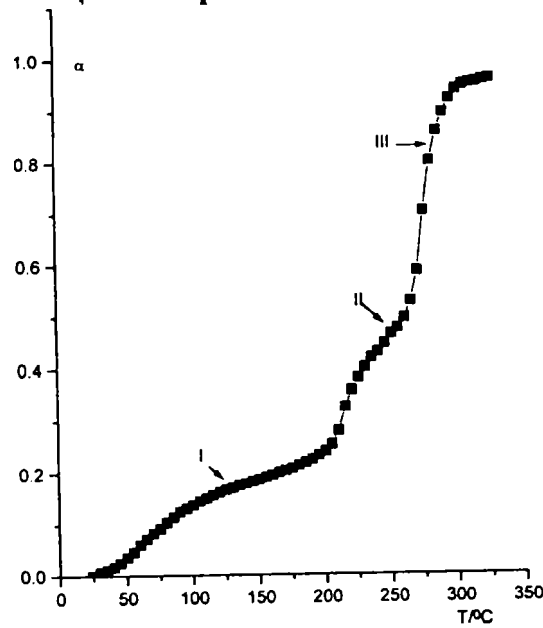


Fig.3.34. Curba α funcție de T pentru viteza de încălzire $\beta = 2,5$ K/min.

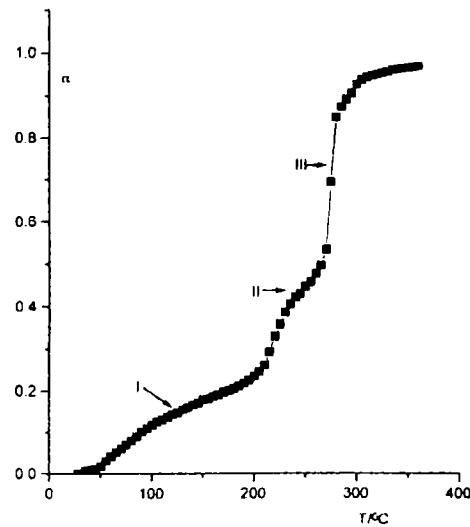


Fig.3.35. Curba α funcție de T pentru viteza de încălzire $\beta = 5$ K/min.

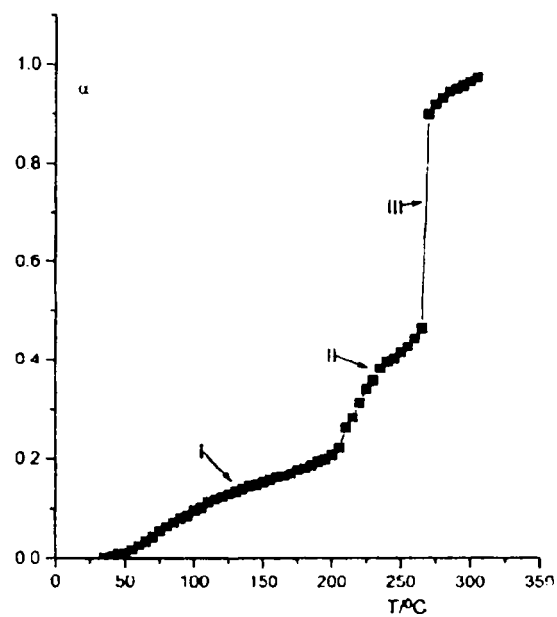


Fig.3.36. Curba α funcție de T pentru viteza de încălzire $\beta = 10$ K/min.

Se observă că toate aceste curbe sunt similare.

În figura 3.37 sunt redată curbele $\ln(d\alpha/dt) \equiv \ln\beta(d\alpha/dt)$ funcție de T, corespunzătoare celor 4 viteze de încălzire (t este timpul; $d\alpha/dt$ este viteza de descompunere; β este viteza de încălzire, exprimată în K/s). La trasarea curbelor din figura 3.37 s-au utilizat vitezele de încălzire locale, calculate pentru intervale de temperaturi de maximum 50°C. Curbele din această figură sunt echivalente cu curbele DTG.

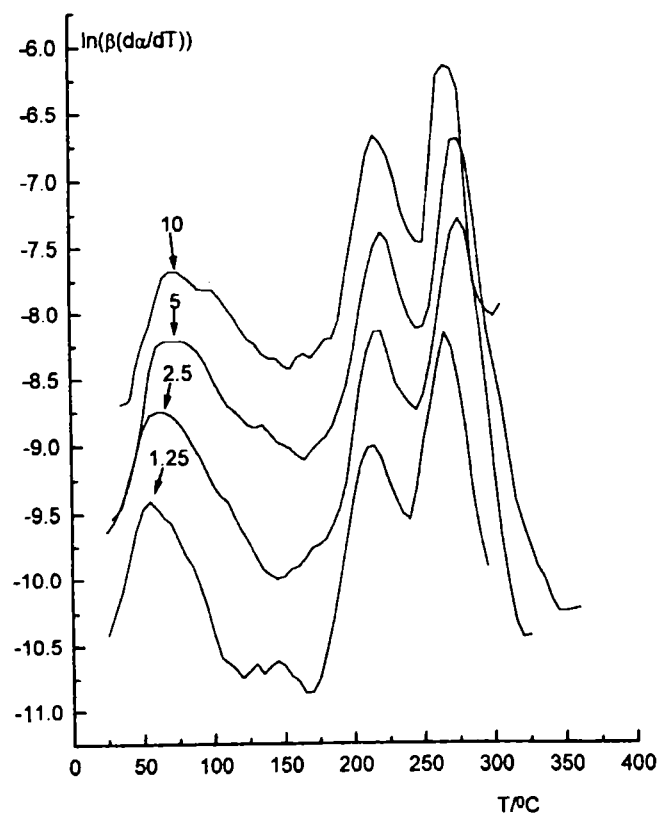


Fig.3.37. Curbele $\ln\beta(d\alpha/dt)$ funcție de T pentru vitezele de încălzire la care s-au înregistrat termogramele.

Figurile 3.33 – 3.37 reconfirmă faptul că la încălzirea progresivă a $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$, L - hidroxipropionat, au loc trei procese principale de descompunere. Tabelul 3.35 listează principalii parametri ai proceselor I, II, și III.

Tabelul 3.35. Parametrii caracteristici ai proceselor I, II, și III.

β [K/min]	Proces I				Proces II				Proces III				$\% \Delta m_t$
	ΔT [°C]	$\% \Delta m_1$	T_{DTA} [°C]	T_{DTG} [°C]	ΔT [°C]	$\% \Delta m_2$	T_{DTA} [°C]	T_{DTG} [°C]	ΔT [°C]	$\% \Delta m_3$	T_{DTA} [°C]	T_{DTG} [°C]	
1,25	25-170	12,0	-	55	170-245	16,1	-	213	245-295	32,9	272	266	61,0
2,5	24-175	12,9	56	58	175-255	16,6	235	217	255-305	32,45	280	275	61,95
5	28-180	13,1	65	56	180-250	15,3	230	215	250-315	35,4	275	275	63,8
10	28-200	13,1	80	72	200-255	13,9	240	217	255-305	36,0	273	267	63,0

ΔT - domeniul de temperaturi în care are loc procesul;

$\% \Delta m_i$ - pierdere procentuală de masă în procesul i (i = 1,2,3, corespunzător proceselor I, II, III);

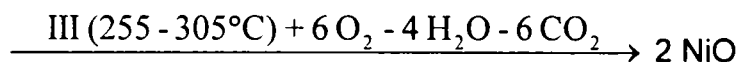
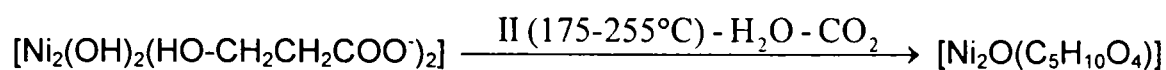
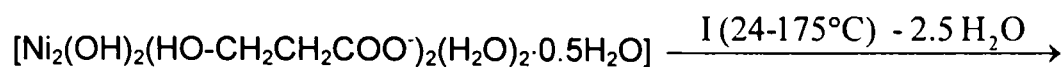
T_{DTA} - temperatura minimului (pentru procesul I) sau a maximumului (pentru procesele II și III) DTA;

T_{DTG} - temperatura maximumului DTG;

$\% \Delta m_t$ - pierderea procentuală de masă totală.

Trebuie precizat că delimitarea între procesele puse în evidență în termograme este aproximativă, fapt ce explică diferențele între pierderile de masă corespunzătoare la diferite viteze de încălzire. Totuși, aceste diferențe nu sunt foarte mari ($12,0\% \leq \% \Delta m_I \leq 13,1\%$; $13,9\% \leq \% \Delta m_{II} \leq 16,6\%$; $32,45\% \leq \% \Delta m_{III} \leq 36\%$). De asemenea, pierderea totală de masă variază între 61,0% și 63,8%, fapt ce poate fi atribuit erorilor inerente unor astfel de determinări. În sfârșit, se observă că, exceptând procesul II, valorile T_{DTA} sunt apropiate de cele ale T_{DTG} . Procesul II este caracterizat de un pic DTA exoterm aplatizat, fapt ce determină erori în evaluarea lui T_{DTA} .

Bazându-ne pe rezultatele obținute, propunem următoarele etape ale descompunerii combinației complexe $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$, L - hidroxipropionat (la viteza de încălzire $\beta = 2,5$ K/min):



Datele din tabelul 3.26 confirmă mecanismul de conversie propus.

Tabelul 3.26. Pierderea de masă la conversia termică în aer a combinației complexe

$[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ la viteza de încălzire $\beta = 2.5 \text{ K/min}$

Etape	I	II	III	I - III
$\Delta m \%$ (calculat)	12.02	16.55	31.51	60.09
$\Delta m \%$ (experimental)	12.90	16.60	32.45	61.95

Analizând rezultatele obținute, se poate observa că pierderile de masă calculate sunt – în limitele erorilor experimentale – în bună concordanță cu cele determinate experimental.

Analiza cinetică a datelor neizoterme a fost efectuată prin metoda izoconversională propusă independent de Flynn și Wall și de Ozawa [51] ce are la bază expresia:

$$\ln \beta = \ln F(\alpha) + \ln \frac{AE}{R} - 2,315 - 1,052 \frac{E}{RT}$$

în care β este viteza de încălzire, $F(\alpha)$ este funcția de conversie integrală, E - energia de activare, A - factorul preexponențial, T - temperatura termodinamică și R - constanta universală a gazelor.

Conform acestei relații, pentru $\alpha = \text{constant}$, $\ln \beta$ funcție de $1/T$ ar trebui să fie o dreaptă, din a cărei pantă să se evalueze energia de activare, iar din ordonata la origine - factorul preexponențial.

Diagramele Flynn-Wall-Ozawa, obținute pentru descompunerea $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$, L - hidroxipropionat sunt arătate în figurile 3.38 și 3.39.

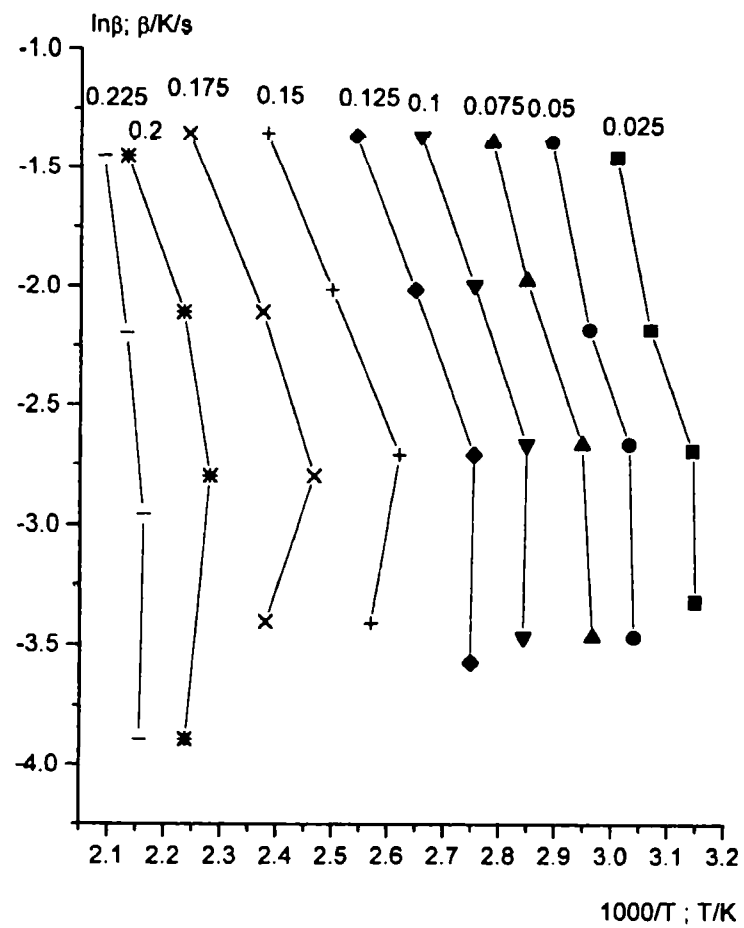


Fig.3.38. Diagrama Flynn-Wall-Ozawa pentru descompunerea $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$, $0,025 \leq \alpha \leq 0,225$.

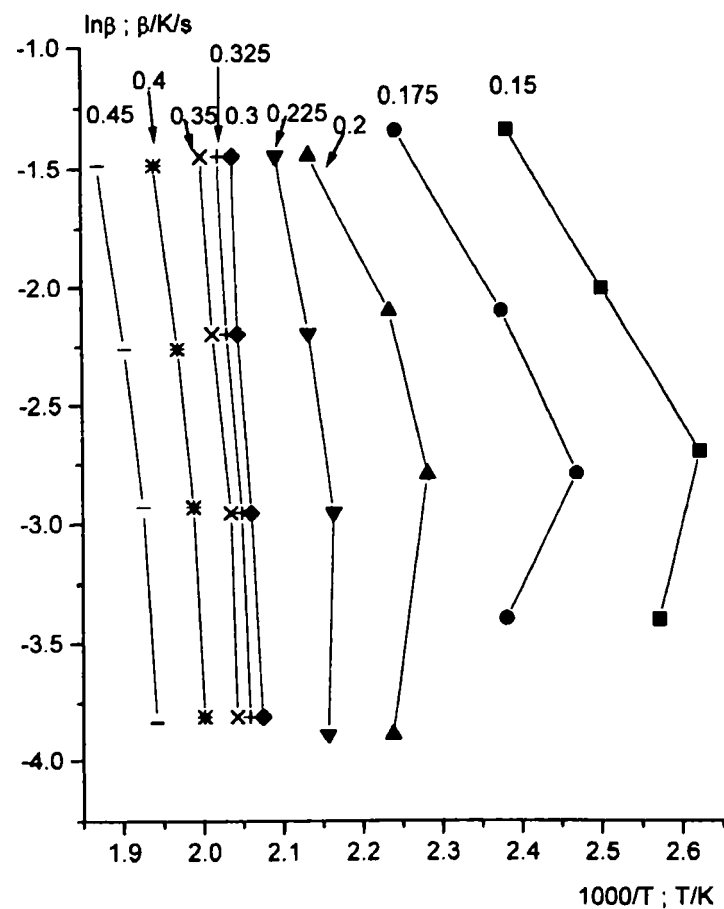


Fig.3.39. Diagrama Flynn-Wall-Ozawa pentru descompunerea $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$, $0,15 \leq \alpha \leq 0,45$.

Se constată că, pentru toate valorile lui α considerate, curbele $\ln\beta$ funcție de $1/T$ nu sunt liniare, fapt ce ne arată că mecanismele etapelor de descompunere a combinației complexe investigate se modifică cu viteza de încălzire și cu gradul de conversie. Utilizarea altor metode diferențiale sau integrale de evaluare a parametrilor cinetici presupune cunoașterea expresiei funcției de conversie. Ipoteze simplificatoare privind forma analitică a funcției de conversie conduc la valori incorecte ale parametrilor de activare (E și A). În concluzie, caracterul complex al proceselor I, II și III de descompunere a $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ face imposibilă evaluarea parametrilor cinetici ai acestor procese.

Considerăm că astfel de supoziții sunt valabile și în cazul altor compuși ce prezintă o complexitate structurală ridicată.

Comportarea termică a compusului coordinativ $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ în azot (fig. 3.40) în domeniul de temperaturi 20 – 500 °C demonstrează, odată în plus, complexitatea mecanismului de descompunere.

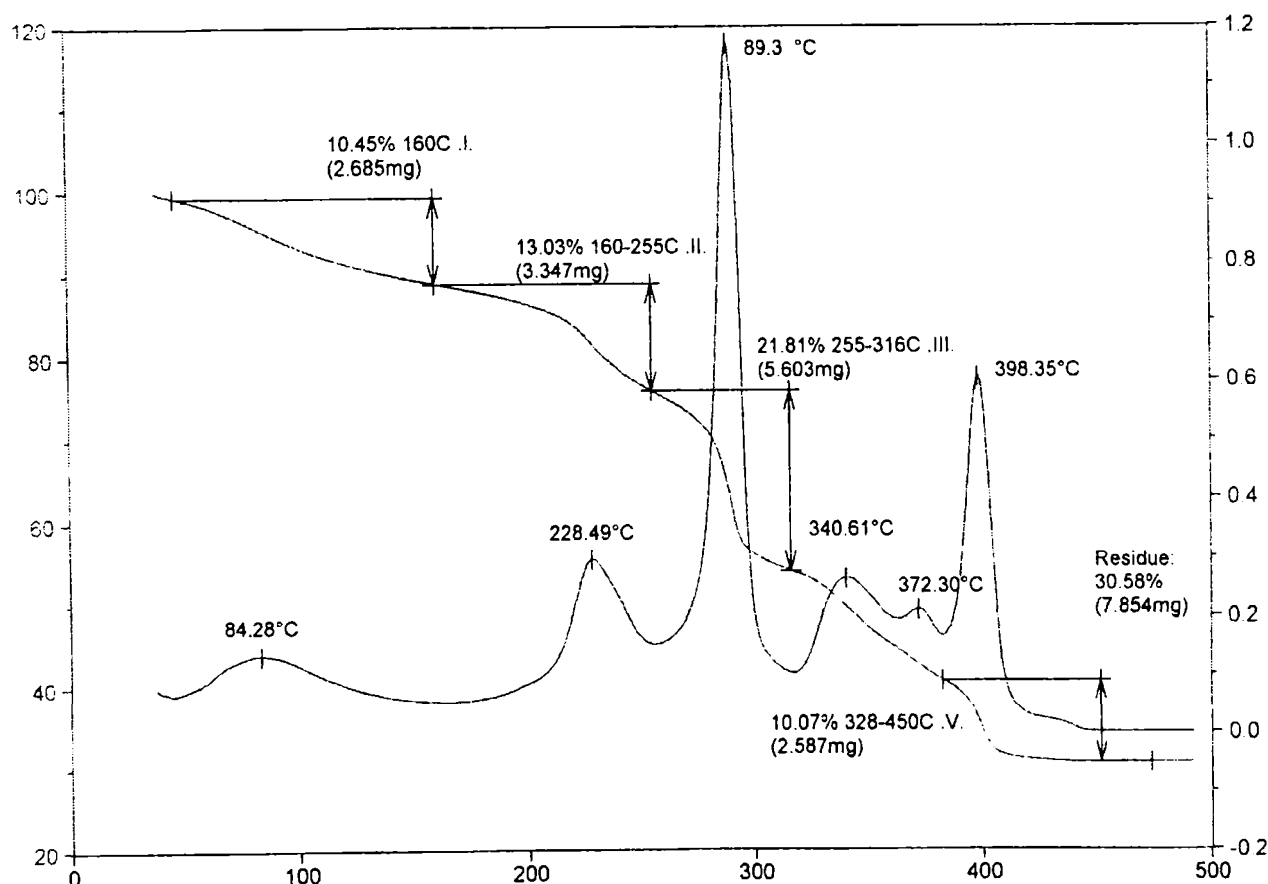
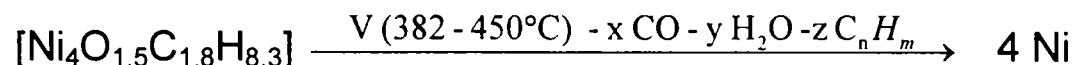
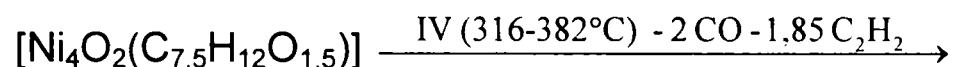
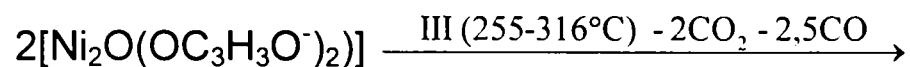
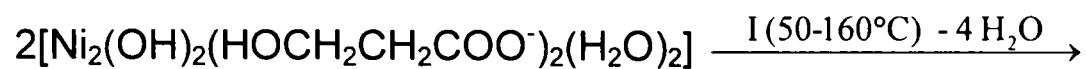


Fig.3.40. Curbele termoanalitice pentru descompunerea în azot a $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ la viteza de încălzire de 10 K min^{-1}

În acest caz, produsul descompunerii termice este Ni metallic. În domeniul de temperaturi 20 – 50 °C se pierde apa de cristalizare ($0,5 \text{ H}_2\text{O}$). Curbele termoanalitice, arătate în fig. 3.40 sugerează următoarele etape, la încălzirea progresivă a compusului coordinativ:



(unde: $x + zn = 1,8$; $x + y = 1,5$; $2y + zm = 8,3$)

Datele cuprinse în Tabelul 3.27 confirmă mecanismul de conversie propus.

Tabelul 3.27. Pierderea de masă la conversia termică în azot a combinației complexe $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

Etapa	I	II	III	IV	V	I - V
Δm % (calc.)	9.84	14.01	21.54	14.13	9.02	68.54
Δm % (experim.)	10.45	13.03	21.81	14.06	10.07	69.42

Putem afirma, pe baza analizei curbelor termoanalitice, că descompunerea efectivă a compusului coordinativ polinuclear are loc în intervalul de temperaturi 250 - 400 °C printr-un proces redox multiplu.

Comportarea termică a $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ în aer static a fost urmărită la viteza de încălzire de 2,5 K min⁻¹, în intervalul de temperaturi 20 – 450 °C (figura 3.41).

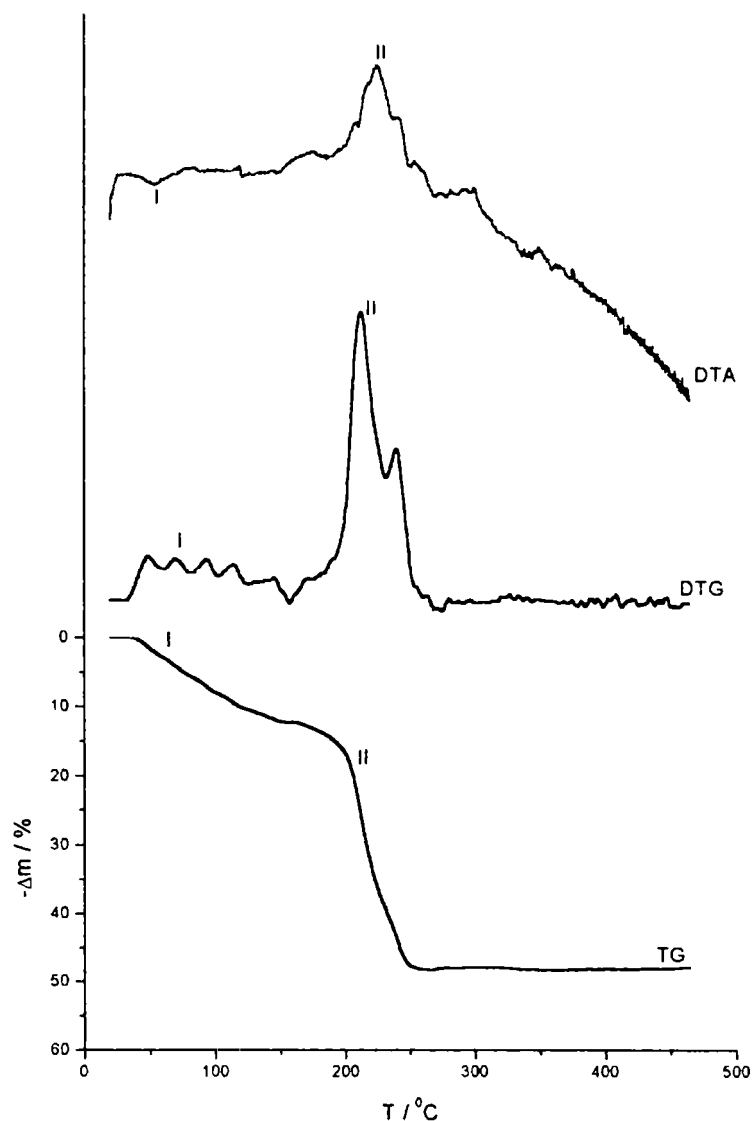


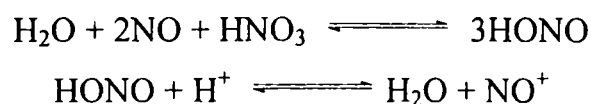
Fig.3.41. Curbele termoanalitice pentru descompunerea $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ în atmosferă statică de aer la viteză de încălzire de $2,5 \text{ K min}^{-1}$

La descompunerea termooxidativă a compusului coordinativ polinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ se observă două procese importante (procese globale), produsul final al descompunerii fiind CuO impurificat cu Cu_2O .

III.3.6. Mecanismul reacției de oxidare a 1,3-propandiolului cu azotați de metal(II) în soluții slab acide

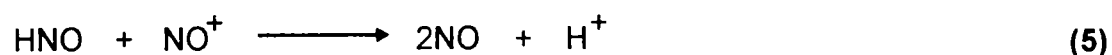
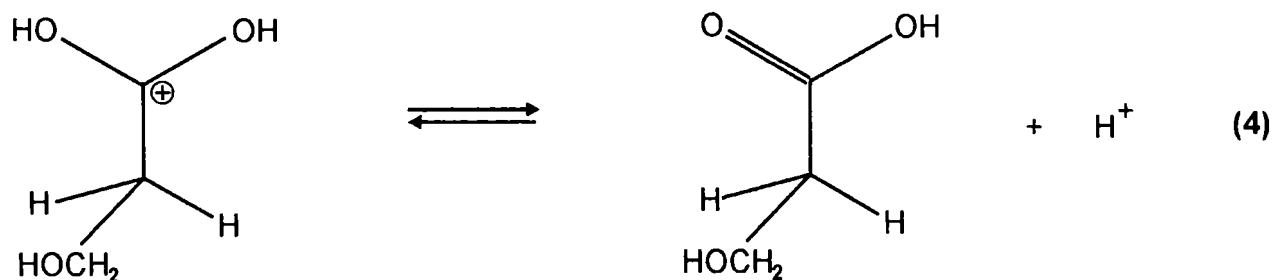
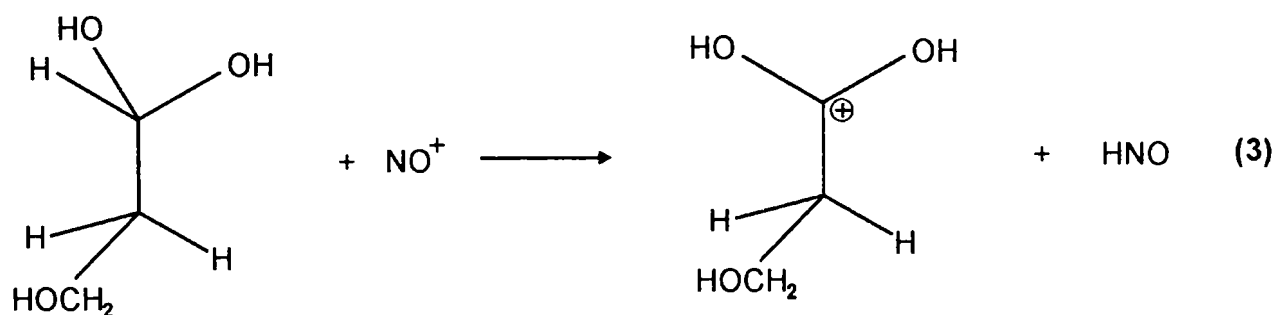
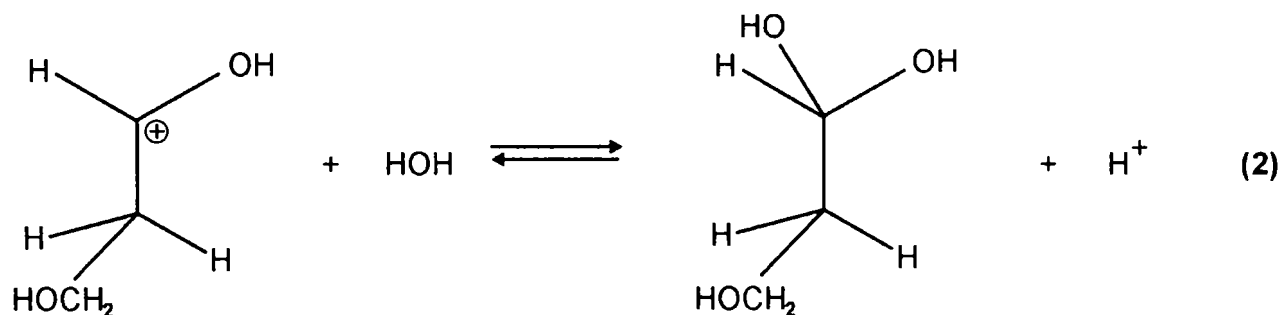
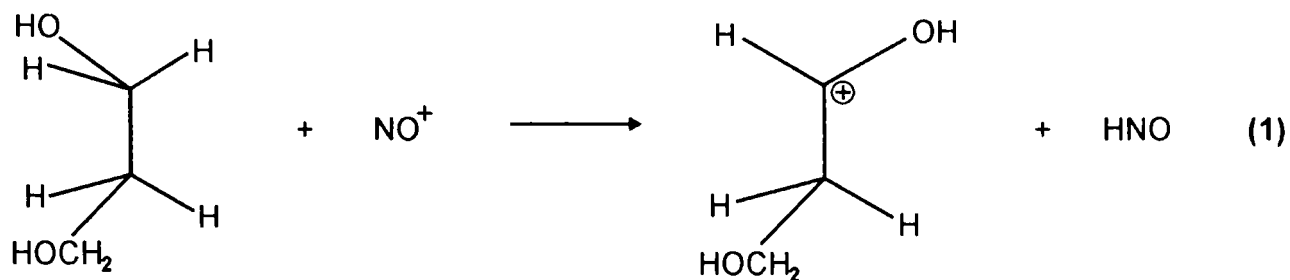
Așa cum s-a arătat (III.2.6), oxidarea compușilor hidroxilici cu azotați de metal(II) în soluții slab acide decurge după un mecanism ionic, ionul nitrozoniu, NO^+ , fiind considerat agentul oxidant activ [2.b].

NO^+ este generat în reacțiile:



(Așa cum am arătat (III.3.3), în reacția de oxidare a 1,3-propandiolului reducerea acidului azotic și / sau azotatului se face la NO care, în reacție cu HNO₃ generează NO⁺.)

În consecință propunem următorul mecanism al reacției de oxidare a 1,3-propandiolului la acid 3-hidroxiopropionic (acid hidracrilic):



Confirmarea acestui mecanism s-a făcut prin adaus, în sistemul de reacție, a unei mici cantități de NaNO₂, când am constatat că viteza de reacție crește considerabil. HNO₂, format prin protonarea NO₂⁻, generează rapid NO⁺, agentul oxidant activ (NaNO₂ are rol de inițiator).

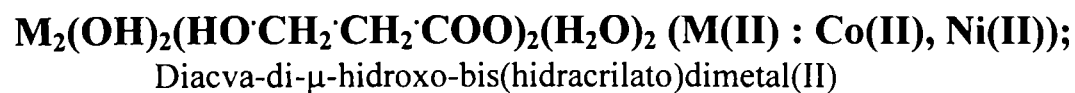
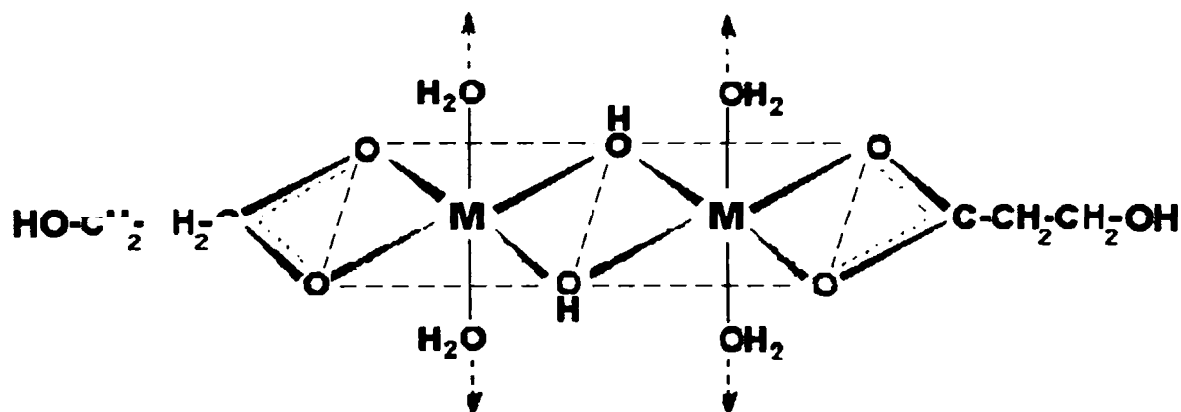
De menționat că oxidarea 1,3-propandiolului la acid hidracrilic este favorizată de coordinarea acestuia (în formă deprotonată, ca anion hidracrilat) la cationii metalici, cu precipitarea compușilor coordinativi.

III.3.7. Structura moleculară și cristalină a hidrohidracrilatilor de metal(II)

Am arătat în paragrafele anterioare că informații importante privind structura moleculară a hidrohidracrilatilor de metal(II), compuși coordinativi homopolinucleari, sunt furnizate de metodele spectroscopice de analiză, de măsurători magnetice precum și de datele de conversie termică.

Astfel, analiza spectrelor electronice ne relevă geometria poliedrului de coordinare, înconjurarea octaedrică a cationilor metalici generatori de complecși, tipul liganzilor coordinați. Spectrele de vibrație IR dau informații privind modul de coordinare a liganzilor, respectiv faptul că anionul hidracrilat funcționează ca ligand bidentat, prezența grupei OH în punte, coordinarea moleculelor de apă. Măsurătorile magnetice ca și metodele analizei termice confirmă și completează aceste informații.

Corelarea datelor obținute prin măsurători fizice cu cele obținute prin metode chimice ne determină să propunem următoarea structură pentru acești compuși:



Structura polinucleară este datorată coordinării moleculelor de apă la doi cationi metalici din straturi adiacente.

În cazul compusului coordinativ $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ alungirea octaedrului de coordinare după axa z determină o stereochemie neomogenă, coordinația fiind între 5 și 6, fapt confirmat inclusiv de culoarea verde smarald (alături, evident, de tehnicile menționate).

Compușii coordinativi investigați prezintă o mare stabilitate, datorită legăturilor de hidrogen puternice; în apă și în solvenți organici comuni sunt practic insolubili, nu își modifică compoziția în timp și pot fi distruși doar în mediu puternic acid.

Determinarea structurii cristaline a compușilor coordinativi s-a făcut prin difracție de raze X. În Fig. 3.42, 3.43 și 3.44 sunt prezentate difractogramele RX ale hidroxohidracrițailor de metal(II) înregistrate cu un difractometru Philips X'PERT, folosind radiația $K_{\alpha 1}$ a cuprului, având o lungime de undă de 1,54056Å. Datele de difracție sunt cuprinse în tabelele 3.28, 3.29 și 3.30.

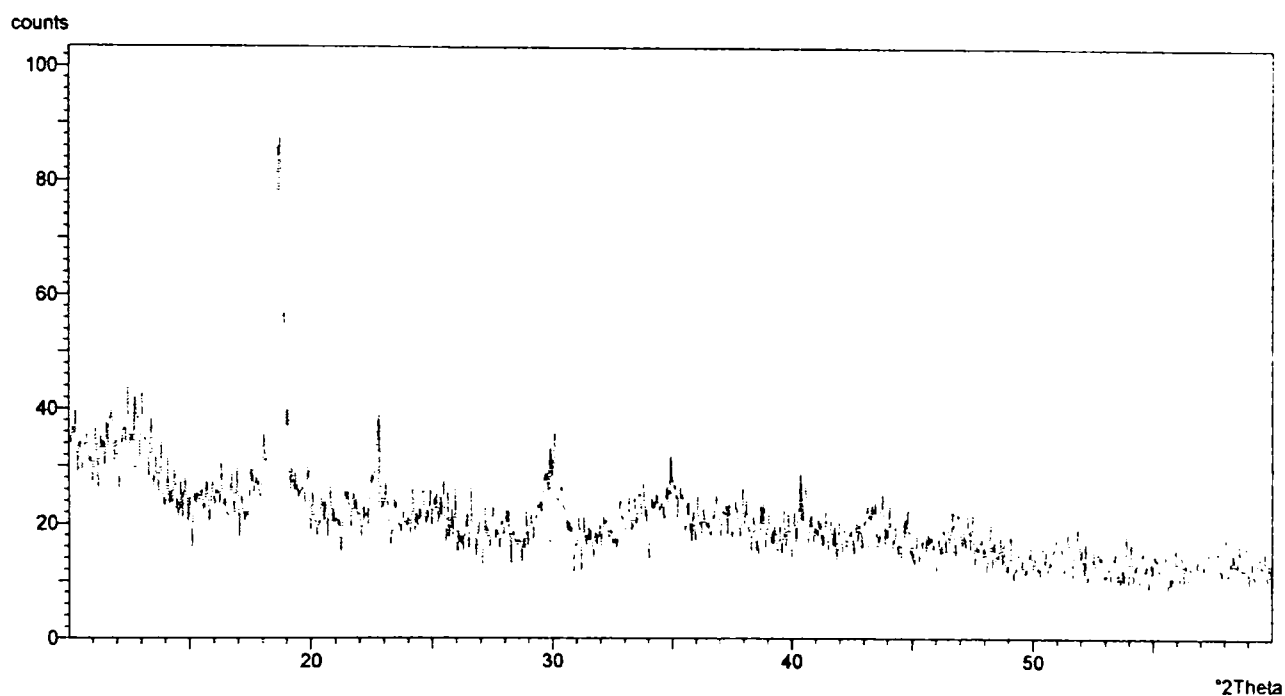


Fig. 3.42. Difractograma RX a compusului coordinativ homopolinuclear $[Co_2(OH)_2L_2(H_2O)_2]_n$

Tabelul 3.28. Datele de difracție RX pentru $[Co_2(OH)_2L_2(H_2O)_2]_n$

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Unghi ($^{\circ} 2 \text{ Theta}$)	Înălțimea picului (unități)	Linia de fundal (unități)	Importanța picului
6,94343	18,49	12,73861	11,89	29,77	0,76
4,75055	96,39	18,66288	62,01	22,06	3,59
3,90655	27,06	22,74382	17,41	20,70	100,00
2,98933	24,90	29,86445	16,02	16,95	0,68
2,56818	16,38	34,90713	10,54	21,31	0,95
2,23404	18,33	40,33833	11,79	17,73	0,56
2,08832	9,83	43,28954	6,33	16,33	0,83
1,94501	10,11	46,66027	6,50	15,36	0,86

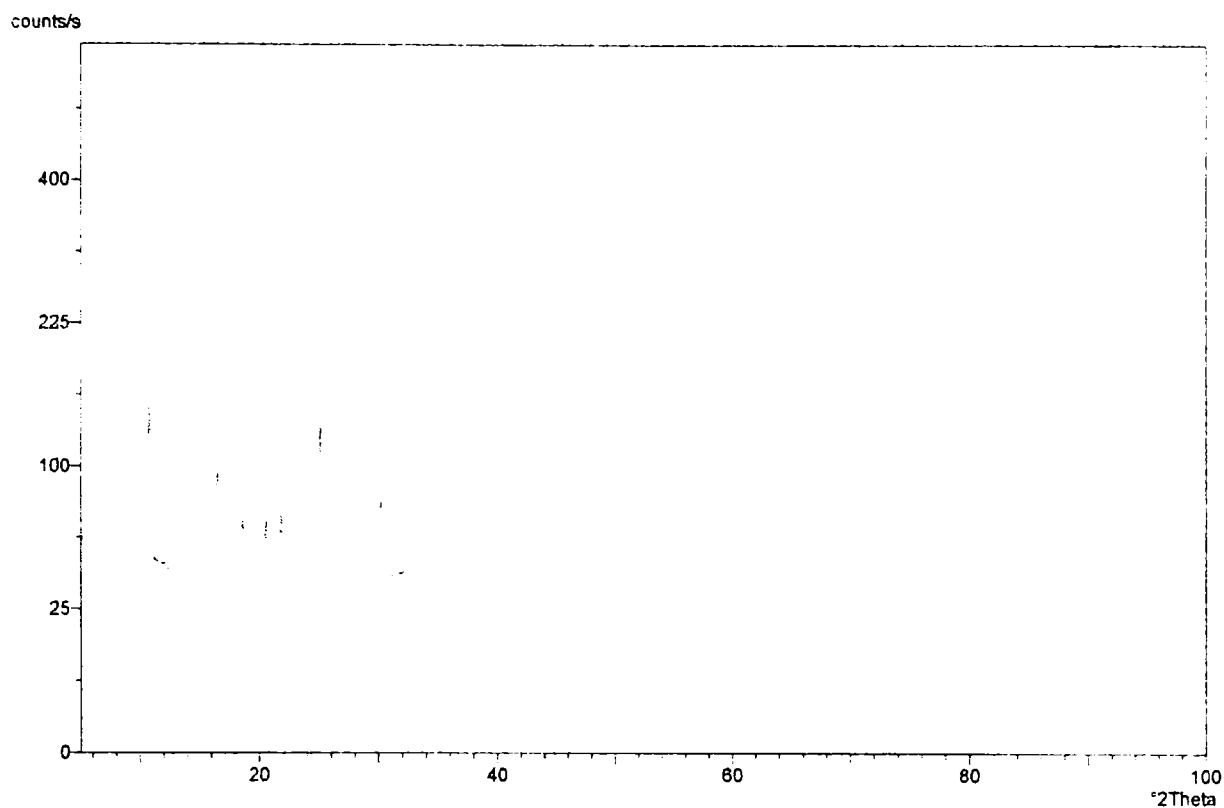


Fig. 3.43. Difractograma RX a compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Tabelul 3.29. Datele de difracție RX pentru $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)
8,20738	47,86	2,95592	21,64
6,51948	100,00	2,74378	5,49
5,35833	33,37	2,66336	7,24
4,74372	17,00	2,38894	13,32
4,30594	17,56	2,14699	10,97
4,07165	20,63	2,03301	17,94
3,53521	47,99	1,75799	3,67
3,24188	3,57	1,57760	3,25

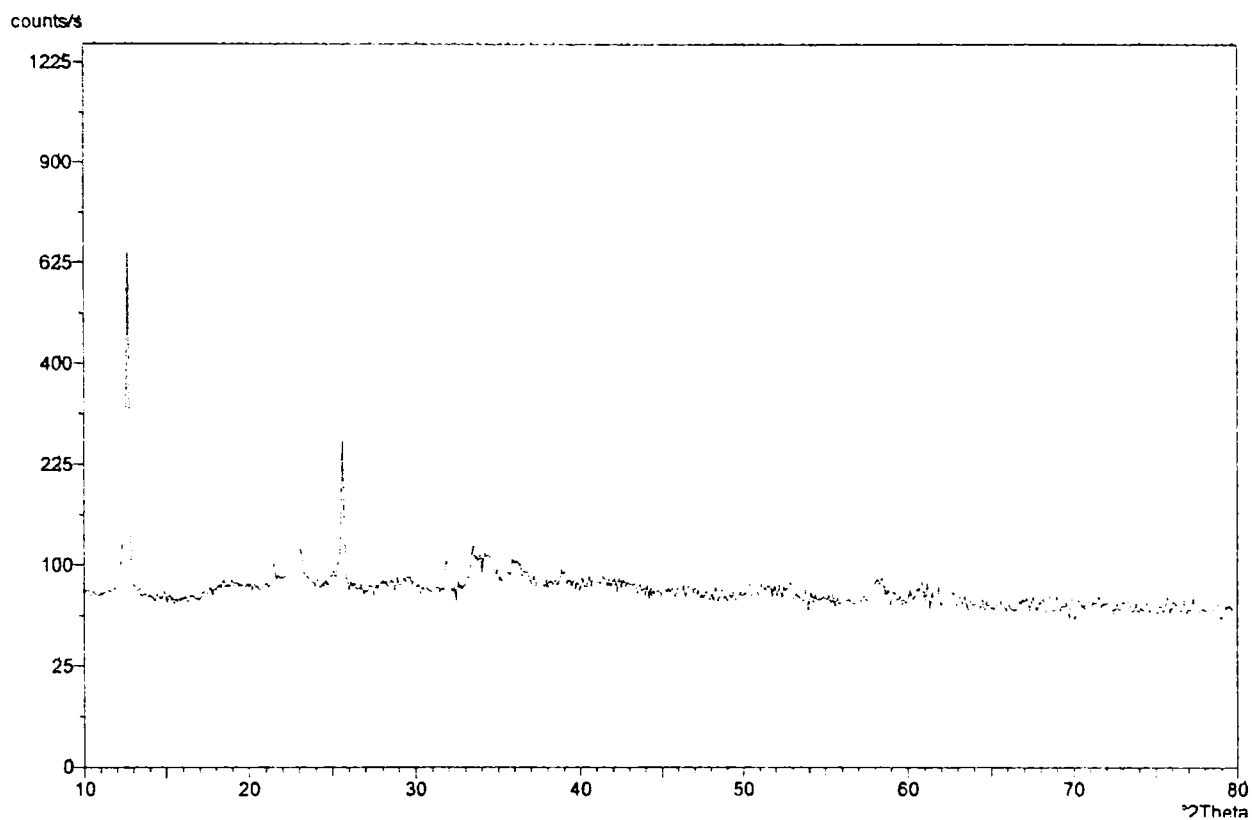


Fig. 3.44. Difractograma RX a compusului coordinativ homopolinuclear $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Tabelul 3.30. Datele de difracție RX pentru $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)	Distanța interplanară (Å)	Intensitatea relativă (%)
6,96988	100,00	2,48136	4,23
4,12396	3,78	2,46816	3,81
3,89530	13,91	1,59461	2,09
3,47011	30,84	1,58559	3,47
2,80409	4,46	1,57767	3,68
2,79370	3,63	1,56887	2,00
2,67044	7,32	1,52560	2,47
2,65510	5,23	1,52075	3,16
2,64287	5,51	1,48845	2,78
2,61890	5,68	1,48674	2,7
2,60121	5,22	1,48416	2,28
2,50003	4,51		

Analiza difractogramelor RX și a datelor de difracție ne conduce la concluzia ca probele studiate prezintă un grad relativ scăzut de cristalizare. Acestea nu apar în standardele Centrului Internațional pentru Date de Difracție. Compușii coordinativi homopolinucleari investigați prezintă o structură microcristalină.

Concluzii generale

Prezenta lucrare se înscrie pe linia preocupărilor privind studiul compușilor coordinativi polinucleari cu liganzi organici.

Interesul deosebit de care se bucură compușii coordinativi polinucleari este datorat aplicațiilor practice ale acestora în diverse domenii: procese catalitice omogene și heterogene, generatori de sisteme oxidice utilizate în electronică, electrotehnică, pentru îmbogățirea sortimentului de pigmenți ceramici, obținerea de suporturi fizici pentru stocarea și prelucrarea informației etc.

În această lucrare sunt prezentați un număr de compuși coordinativi obținuți prin reacția de oxidare selectivă a unor dioli cu azotați ai unor metale de tip d precum și obținerea de oxizi metalici prin descompunerea termică a acestora.

Din informațiile furnizate de literatura de specialitate precum și din cercetările noastre s-a constatat că în anumite condiții în care este condusă reacția se obțin combinații complexe polinucleare, în care liganzii sunt produși de oxidare ai diolilor reactanți.

În acest sens, au fost elaborate metode originale de sinteză a unor compuși coordinativi homopolinucleari ai Ni(II), Co(II) și Cu(II).

Oxidarea diolilor de către azotații metalici are loc in situ, simultan cu coordinarea produsului de oxidare de către generatorul de complex, ceea ce duce la deplasarea echilibrului în sensul oxidării, respectiv a formării compusului coordinativ polinuclear.

Studiul reacției dintre 1,2-propandiol și azotații unor metale a permis obținerea unor combinații complexe conținând ca ligand anionul lactat, L.

Combinațiile complexe sintetizate, având compoziția $[M_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0,5H_2O]_n$, (M(II): Co(II), Ni(II)), respectiv $[Cu_2(OH)_2L_2(H_2O)_2]_n$ au fost caracterizate prin analize chimice, spectre electronice de reflexie, spectre de vibrație IR, măsurători magnetice, analiză termică și difracție de raze X. În urma conversiei termice a acestor complecși se obțin oxizi

metalici nestoichiometrici, caracterizați, după caz, prin difracție de raze X, spectroscopie IR, EDAX și SEM.

Studiul reacției dintre 1,2-propandiol și azotații metalici, în soluții slab acide, ne-a permis să propunem un mecanism al oxidării diolului la acid lactic (coordinat în forma deprotonată, ca anion lactat, la cationul metalic). Se consideră astfel, că reacția prezintă un mecanism ionic, ionul nitrozoniu, NO^+ , fiind agentul de oxidare activ.

De asemenea, corelând datele obținute prin măsurători fizice cu cele obținute prin metode chimice, am elucidat structura moleculară a acestor compuși.

Analiza difractogramelor RX și a datelor de difracție ne-au permis să concluzionăm că acești compuși polinucleari prezintă un grad relativ scăzut de cristalizare, o structură microcristalină.

Analog, a fost studiată reacția dintre 1,3-propandiol și azotați metalici, cu obținerea de compuși coordinativi polinucleari conținând ca ligand anionul 3-hidroxiopropionat (hidracrilat), L.

Au fost sintetizate combinații complexe având compoziția $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$, respectiv $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, caracterizate prin analize chimice, spectre electronice de reflexie, spectre de vibrație IR, măsurători magnetice, analiză termică și difracție de raze X.

Analiza termică a acestor compuși, atât în aer cât și în mediu inert, arată complexitatea proceselor de descompunere termică.

Am propus de asemenea un mecanism al oxidării 1,3-propandiolului cu azotați metalici, în soluții slab acide. În condițiile de reacție prezentate, 1,3-propandiolul este oxidat la acid 3-hidroxiopropionic (acid hidracrilic, coordinat în forma deprotonată, ca anion hidracrilat, la cationul metalic).

Și în cazul acestor compuși au fost propuse structuri moleculare și s-a pus în evidență, prin difracție de raze X, aspectul microcristalin.

În afară de interesul teoretic pe care îl prezintă reacțiile ce stau la baza obținerii unor complecși polinucleari neseamnați în literatura de specialitate, aceștia din urmă constituie precursori pentru obținerea oxidizilor metalici cu proprietăți deosebite.

Una dintre aplicațiile de perspectivă ale conversiei termice a combinațiilor complexe obținute este realizarea electrozilor constituiți din pelicule oxidice.

BIBLIOGRAFIE

CAPITOLUL I

1. a. B.N. Menshutkin, *Zeitschr. f. Anorg. Chem.*, **49**, 34 (1906).
b. B.N. Menshutkin, *Zeitschr. f. Anorg. Chem.*, **52**, 9 (1907).
c. B.N. Menshutkin, *Chem. Zentralblat*, 1039 (1908).
2. a. A. Grün, F. Bockisch, *Ber.*, **41**, 3465 (1908).
b. A. Grün, E. Boedecker, *Ber.*, **43**, 1051 (1910).
3. a. P.W.N.M. van Leeuwen and W.L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 145 (1967).
b. P.W.N.M. van Leeuwen, *Rec. Trav. Chim.*, **86**, 247 (1967).
4. W. Hieber and A. E. Woerner, *Z. Electrochemie*, **40**, 256 (1934).
5. A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1381 (1959).
6. D. E. Fenton, R. S. Nyhlom and M. R. Truter, *Y. Chem. Soc. (A)*, 1577 (1971).
7. D. Bright, G. H. W. Milburn and M. R. Truter, *Y. Chem. Soc. (A)*, 1582 (1971).
8. F. Podo and G. Nméthy, *Mol. Phys.*, **27**, 521 (1974).
9. a) D.Knetsch and W. L. Groeneveld, *Inorg. Chim. Acta.*, **7**, 81 (1973).
b) D. Knetsch and W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, **92**, 885 (1973).
10. a) E.Petrovici, M.Bîrzescu, C.Drăgulescu and Doina Lazăr-Jucu, *Bul.I.P.Iași*, **XVI**, 127 (1970); b) E.Petrovici, M.Bîrzescu and C.Drăgulescu, *Corrosion*, **19**(2), 60 (1971);
c) E.Petrovici, M.Bîrzescu and Doina Lazăr-Jucu *Lucrări Tehnico-Stiințifice I.P.T.*, 13 (1977); d) M. Birzescu, *Teză de doctorat*, Univ. București (1999).
11. L. R. Nylander and S. F. Pavkovic, *Inorg. Chem.*, **9**, 1959 (1970).
12. W. L. Driessen and W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, **88**, 491 (1969).
13. J. Reedjik, W. L. Driessen and W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, **88**, 1085 (1969).
14. a) M. Brezeanu, M. Birzescu, A. Ferencz, M. Stefanescu, Comunicare - Microsimpozion, ICECHIM, Bucuresti, 25-26 ianuarie (1985).
b) M. Birzescu, M. Stefanescu, Fr. Golumbioschi, Comunicare - Microsimpozion, ICECHIM, Bucuresti, 25-26 ianuarie (1985).
15. P. W. N. van Leeuwen and W. L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 224 (1967).
16. J. Reedjik, P. W. N. van Leeuwer and W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, **87**, 129

- (1968).
17. D. E. Billing and A. Underhill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2147 (1968).
 18. K. Nakamoto, "Infrared spectra of inorganic coordination compounds" John Willy and Sons, New York (1970).
 19. B. M. Antti, *Acta. Chem. Scand.*, **27**, 3513 (1973).
 20. A. B. P. Lever and E. Mantovanu, *Can. J. Chem.*, **49**, 1957 (1971).
 21. M. Brezeanu, L. Patron, M. Andruh, "Combinatii complex polinucleare si aplicatiile lor", Edit. Academiei R. S. R., p. 24 (1986).
 22. B. M. Antti, *Acta Chem. Scand.*, **30A**, 24 (1976).
 23. B. M. Antti, *Acta. Chem. Scand.*, **30A**, 103 (1976).
 24. I. Labádi, K. Burger and G. Liptay, *J. Thermal Anal.*, **31** 1171 (1986).
 25. B. M. Antti, *Acta. Chem. Scand.*, **29A**, 76 (1975).
 26. D. Knetsch, "Diols as ligands", Rijk - University, Leiden, (1976).
 27. Y. Ionomata and T. I. Ionomata, *Spectrochim. Acta.*, **29A**, 1933 (1976).
 28. R. D. Hancock and A. Evers, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2558 (1973).
 29. L. Hiltunen and M. Leskela, *Acta. Chem. Scand.*, **38A**, 201 (1984).
 30. R. Sillanpää and L. Hiltunen, *Inorg. Chim. Acta*, **83** (1984) 111.
 31. R. Sillanpää, M. Leskelä and L. Hiltunen, *Acta. Chem. Scand.*, **38B**, 249 (1984).
 32. H. G. Edwards, L. Woodward and M. J. Gall, *Spectrochim. Acta.*, **26A**, 287 (1970).
 33. I. Labádi, G. Liptay, A. Horvath, L. Korecz, S. Papp and K. Burger, *J. Thermal. Anal.*, **32** 1575 (1987).
 34. G.S.Manku and R.C.Chadna, *J.Inorg.Nucl.Chem.***34**, 357(1972).
 35. D.L. Kepert, *Inorg.Chem.***11**, 1561 (1972).
 36. T.R. Griffith and R.K. Scarrow, *Trans.Far.Soc.***65**, 3179 (1969).
 37. A.D. van Ingen, W.L. Groeneveld and J.Reedijk, *Rec.Trav.Chim.*,**91**, 88 (1972).
 38. B.N.Figgis, "Introduction to ligand fields", Interscience, NY (1968).
 39. www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html
 40. A.B.P. Lever, E.Mantiovani and B.Ramaswamy, *Can.J.Chem.***49**, 1957 (1971).
 41. J.R.Ferraro, "Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds", Plenum Press, NY (1971).
 42. D.M.Adams, "Metal-ligand and related vibrations", Edward Arnold Ltd. London (1967).
 43. I.Nakagawa and T. Schimanouchi, *Spectrochim.Acta.***27**, 1249 (1964).
 44. A.D.van Ingen, J.Reedijk and W.L. Groeneveld, *Spectrochim.Acta.***30A**, 213 (1974).

45. A.H.M. Driessen-Fleur, *Thesis*, Leiden, (1975).
46. W.L. Driessen and W.L. Groeneveld, *Rec.Trav.Chim.* **88**, 977 (1969).
47. D.M.Adams and P.L. Lock, *J.Chem.Soc.* **1971A**, 2801.
48. Cornilsen and K. Nakamoto, *J. Inorg.Nucl.Chem*, **36**, 2467 (1974).
49. A.I. Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry", Longmans, London, (1964).
50. P.A. Levene and A. Walti, "Org. Synth. Coll". Vol.II, p. 545.
51. E. B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, N.Y. (1955).
52. J.H. Schachtschneider, Technical Reports No. 231-64 and No. 57-65, Shell Development Co., Emeryville (1965).
53. D. Knetsch, "Diols as ligands", Rijk - University, Leiden, p. 80 (1976).
54. Handbook of Chemistry and Physics, 54th. Ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, (1974).
55. W. Sawodni, K. Niedenzu and J.W. Dawson, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 799 (1967).
56. A. Johansson, P. Kollman and S. Rothenberg, *Chem. Phys.Letters*, **18**, 276 (1973).
57. Bharat Baruah, Samir Das and Animesh Chakravoty, *Coordination Chemistry Reviews* **237**, 135 (2003).
58. Hwang, Shin Fung, Chiang, Hung Cheh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(3)**, 359 (1993).
59. L.P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2492 (1952).
60. J. Reedijk, *Recl.Trav.Chim.* **88**, 86 (1969).
61. D. Seebach, A.K.Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo and A. Wonnacott, *Helv.Chim.Acta*, **70**, 954 (1987).
62. Kajal Krishna Rajak, Sujit Mondal and Sankar Prasad Rath, *Polyhedron*, **19**, 931 (2000).
63. H. Vilter, *Phytochemistry* **23**, 1387 (1983).
64. R.L. Robson, R.R. Eady, T.H. Richardson, R.W. Miller, M. Hawkins and J.R. Postgate, *Nature* (London), **322**, . 388 (1986).
65. M.J. Clague, N.L. Keder and A. Butler. *Inorg. Chem.*, **32** , 4754 (1993).
66. C.J. Carrano, M. Mohan, S.M. Holmes, R. de la Rosa, A. Butler, J.M. Charnock and C.D. Garner. *Inorg. Chem.* **33** , 646 (1994).
67. J.M. Arber, E. de Boer, C.D. Garner, S.S. Hasnain and R. Wever, *Biochemistry*, **28**, 7968 (1989).
68. F. Jiang, O.P. Anderson, S.M. Miller, J. Chen, M. Mahroof-Tahir and D.C. Crans, *Inorg. Chem.* **37**, 5439 (1998).

69. B.I. Posner, R. Faure, J.W. Burgess, A.P. Bevan, D. Lachance, G. Zhang-Sun, I.G. Fantus, J.B. Ng, D.A. Hall, B. Soo Lum and A. Shaver, *J. Biol. Chem.*, **269**, 4596 (1994).
70. P.J. Stankiewicz, A.S. Tracey, D.C. Crans, in: H. Sigel, A. Sigel (Eds.), "Metal Ions in Biological Systems", Marcel Dekker, New York, p. 287 (1995).

CAPITOLUL II

1. C. Oldham, *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 223 (1968).
2. U. Casellato, P. Vigato and M. Vidali, *Coord. Chem. Rev.*, **26**, 85 (1978).
3. R.C. Mehrotra and R. Bohra, "Metal Carboxylates", Academic, London, (1983).
4. G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry", 1th. Ed., Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, (1987).
5. a) M. Kondo and M. Kubo. *J. Chem. Phys.* **62**, 1558 (1958)
6. R.J. Doedens. *Progr. Inorg. Chem.* **21**, 209 (1976).
7. A.H. Lewin and N.L. Goldberg, *Tetrahedron Lett.* 491 (1972).
8. T. Saegusa and I. Murase. *Synth. Commun.* **2**, 1 (1972).
9. R.G. Salomon and J.K. Kochi. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1889 (1973).
10. M.B. Dines and P.H. Bird, *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun. 12 (1973).
11. J.A. Moreland and R.J. Doedens. *Inorg. Chem.* **17**, 674 (1978).
12. a) K.S. Patel, J.A. Faniran and A. Earnshaw. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **38**, 352 (1976)
b) K.S. Patel and J.A. Faniran. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **39**, 1149 (1977).
13. a) M. Melník. *Coord. Chem. Rev.* **36**, 1 (1981). b) M. Melník. *Coord. Chem. Rev.* **42**, 259 (1982). c) M. Melník, M. Kabesova, M. Dunaj Jurco and C.E. Holloway. *J. Coord. Chem.* **41**, 35 (1997).
14. F.A. Cotton, E.V. Dikarev and M.A. Petrukhina. *Inorg. Chem.* **39**, 6072 (2000).
15. D.J. Darensbourg, E.M. Longridge, B. Khandelwal and J.H. Reibenspies. *J. Coord. Chem.* **32**, 27 (1994).
16. H. Lang, K. Köhler and L. Zsolnai. *Chem. Ber.* **128**, 519 (1995).
17. F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger and E. Weiss. *J. Organomet. Chem.* **448**, C10 (1993).
18. D.D. LeCloux and S.J. Lippard. *Inorg. Chem.* **36**, 4035 (1997).
19. N. Kumar and B.L. Kalsotra. *J. Indian Chem. Soc.* **60**, 715 (1983).

20. D. Belli Dell'Amico, R. Alessio, F. Calderazzo, F. Della Pina, U. Englert, G. Pampaloni and V. Passarelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2067 (2000).
21. F. Baroneelli and G. Grossi. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1085 (1965).
22. K. Bhatt and Y.K. Agrawal. *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2**, 175 (1972).
23. T.P. Sharma and Y.K. Agrawal. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1830 (1975).
24. T. Maehr, *Pure Appl. Chem.* **28**, 603 (1971).
25. B. Chatterjee, *Coord. Chem. Rev.* **26**, 281 (1978).
26. J.N. Nwabueze, *Transition Met. Chem.* **21**, 258 (1996).
27. J.N. Nwabueze, *Transition Met. Chem.* **22**, 123 (1997).
28. D.A. Brown, D. McKeith and W.K. Glass. *Inorg. Chim. Acta* **35**, 5 (1979).
29. E.C. O'Brien, S. LeRoy, J. Levailain, D.J. Fitzgerald and K.B. Nolan. *Inorg. Chim. Acta*, **266**, 117 (1997).
30. Oana Carp, E. Segal, Maria Brezeanu, Ruxandra Barjega and N. Stanica, *J. Thermal Anal.*, **50**, 125 (1997)
31. V. Pocol, L. Patron, O. Carp, M. Brezeanu, E. Segal, N. Stanica and D. Crisan, *J. Thermal Anal.*, **55**, 143 (1999)
32. Oana Carp, Ruxandra Barjega, E. Segal, Maria Brezeanu, *Thermochim. Acta.*, **318**, 57 (1998).
33. a) M. Nemeş, M. Bîrzescu, M. Stefănescu, *Simpozionul de Electrochimie Aplicată*, Octombrie, Timișoara, p.406 (1985); b) N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, M. Stefănescu and M. Niculescu, *Bulg. Chem. Comm.*, **29**, 293 (1996/1997).
34. N. Vaszilcsin, M. Nemeş, M. Bîrzescu and L. Noslopi, *Glesn. Hem. Tehn. Rep. Srpska*, **40**, 1 (1998).
35. B. Gyurcsik and L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **203**, 81 (2000).
36. D.M. Whitfield, S. Stojkovsky and B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **122**, 171 (1993).
37. J.A. Walher, R.A. Lover, L. Landegaard, J.H. Southard and F.O. Belzer, *Transplantation* **43**, 5 (1987).
38. R. Sumimoto and N. Kamada, *Transplant. Proc.* **22**, 3198 (1990).
39. A. Gonzales-Portal, C. Baluja-Santos and F. Bermejo-Martinez, *Analyst* **111**, 547 (1986).
40. M. Saladini, D. Iacopino and L. Menabue, *J. Inorg. Biochem.* **78**, 35 (2000).
41. K.M. Kim, S.C. Song, S.B. Lee, H.C. Kang and Y.S. Sohn *Inorg. Chem.* **37**, 5764 (1998).
42. T. Lis, *Acta Crystallogr.* **C40**, 374 (1984).

43. B.G. Malstrom, "Biochemical Functions of Iron Deficiency", Academic Press, New York, (1970).
44. J.B. Nielsands, "Microbial Iron Metabolism", Academic Press, New York, (1974).
45. T. Emery, in: H. Sigel (Ed.), "Metal Ions in Biological Systems", Vol. 7, Marcel Dekkar, New York, (1978).
46. H. Kehl (Ed.), "Chemistry and Biology of Hydroxamic Acids", Karger, New York, (1992).
47. S. Odake, K. Nakahashi, T. Morikawa, S. Takebe and K. Kobashi. *Chem. Pharm. Bull.* **40**, 2764 (1992).
48. F. Grams, M. Crimmin, L. Hinnes, P. Huxley, M. Pieper, H. Tschesche and W. Bode. *Biochemistry* **34**, 14012 (1995).
49. L. Prati and M. Rossi. *J. Catal.* **176**, 552 (1998)
50. F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia and G. Matra. *Catal. Today* **61**, 165 (2000).
51. S. Carretin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin and G.J. Hutchings, *Chem. Commun.*, 696 (2002).
52. Fedorov, B. S.; Golovina, N. I.; Arakcheeva, V. V.; Barinova, L. S.; Trofimova, R. F.; et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, **41**: 3 522-527 (1992).
53. Mehta G. and Uma R., *Indian Journal of Chemistry - Section B Organic and Medicinal Chemistry* , **38:10**:1154-1158 (1999).
54. A. C. Chatergi and S. Z. Mukhorgec, *Z. Phys. Chem.*, 288 (1965)
55. K. B. Wilherg and H. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 933 (1969)
56. a) Y. Yoters, "Mehanizmi OKislenia Organiceskih Soedinenii", Izd. Mir, Moskva, (1966); b) C.D. Nenişescu, "Chimie Organică" vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, Bucureşti, p. 459 (1980); d) Y. Ogata, „Oxidation in organic chemistry, part C”, ed. W.S. Trahanovsky, Academic press, New York, p. 295-342 (1978).
57. L. Bencze and I. Kohan, *Acta Chim. Hung.*, **113(2)**, 183 (1983).
58. D. Knetsch and W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, **92**, 885 (1973).
59. a) M. Brezeanu, M. Birzescu, A. Ferencz, M. Stefanescu, Comunicare Microsimpozion, ICECHIM, Bucuresti, 25-26 ianuarie (1985).
b) M. Birzescu, M. Stefanescu, Fr. Golumbioschi, Comunicare - Microsimpozion, ICECHIM, Bucuresti, 25-26 ianuarie (1985).
60. M. Bîrzescu, Teză de doctorat, Bucureşti, (1998).
61. M. Bîrzescu, M. Stăfănescu, M. Brezeanu, M. Andruh *Al III-lea Congres Național de chimie*, Bucureşti, p.46 (1988)

62. M. Bîrzescu, M. Ștefănescu, M. Brezeanu, M. Andruh, *Zilele Academiei Timișene, Timișoara*, p.25 (1989)
63. I. Rădoi, M. Bîrzescu, Fr. Golumbioschi and M. Ștefănescu, *Rev. Chim.*, **36(9)** 832(1985)
64. Fr. Golumbioschi, M. Bîrzescu, M. Ștefănescu, M. Nemeș, *Simpozionul de Electrochimie Aplicată*, Octombrie, Timișoara, p.399 (1985).
65. M. Bîrzescu, M. Ștefănescu, M. Brezeanu, *Comisia de Analiză Termică și Calorimetrie, Academia Română*, București, 5 Februarie, (1993).
66. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1988 Electronic Release.
67. a) D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, "Chimie Anorganică", Ed. Tehnică, București, p. 515 (1998); b) L. Bretherick, *J. Chem. Educ.*, **66**, A 220 (1989).
68. Victor M.S. Gil, "Orbitals in Chemistry", Cambridge, p. 267, (2000).
69. Du Pont, US 2 557 282, 1951 (C. Hamblett, A. MacAlevy).
70. Du Pont, US 2 703 331, 1953 (M. Goldbeck, F. Johnson).
71. H. Godt, and J. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1461 (1956).
72. D. van Asselt and W. van Krevelen, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* **82**, 51–56, 429–437, 438–449 (1963).
73. D. van Asselt and W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **18**, 471 (1963).
74. I. Y. Lubyanskiĭ, R. Minati and M. Furman, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **32**, 294 (1962).
75. I. Y. Lubyanskiĭ, *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 3431 (1962).
76. I. Y. Lubyanskiĭ, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* **36**, 819 (1963).
77. S.E. Martin and D.F. Suarez, *Tetrahedron Letters*, **43**, (2002).
78. V. Tugaut et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **127**, 25, (1997).
79. K. K. Sengupta, D. K. Khamrui and D. C. Mukherjee, *Indian J. Chem.* **13**, 348 (1975).
80. I. Bhatia and K. K. Banerji, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. **10**, 1577 (1983).
81. M. Bîrzescu, M. Niculescu, M. Ștefănescu and N. Vaszilcsin, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **40**, 54 (1995).
82. M. Niculescu, I. Julean, C. Csunderlik, *Zilele Academice Timisene*, Timisoara, (1995).
83. M. Niculescu, C. Csunderlik, M. Bîrzescu, C. Davidescu și M. Medeleanu, A 5-a Sesiune anuală de comunicări a Comisiei de Analiză Termică și Calorimetrie a Academiei Române, București, (1996).
84. C. Csunderlik, M. Niculescu și M. Bîrzescu, A 5-a Sesiune anuală de comunicări a

- Comisiei de Analiză Termică și Calorimetrie a Academiei Române, București, (1996).
85. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, Angela Magda and M. Medeleanu, *Chem.Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **43**, 145 (1998).
 86. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, Cornelia Muntean, C.M. Davidescu and M. Birzescu, *Chem.Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **44**, 123 (1998).
 87. M. Niculescu, S. Tiponut, N. Vaszilcsin, *Zilele Academice Timisene, Ediția a VI-a*, Timisoara, (1999).
 88. M. Niculescu, *Zilele Academice Timisene, Ediția a VI-a*, Timisoara, (1999).
 89. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Birzescu, P. Budrugaec and E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.*, **65**, 881 (2001).
 90. B. M. Antti, *Acta. Chem. Scand.*, **27**, 3513 (1973).
 91. a) M. Maneva, N. Petroff and M. Pankova, *J. Thermal Anal.*, **36**, 577 (1990);
b) www.fdmspectra.com
 92. Nakamoto, K., „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 5th Ed.; Nakamoto, K., John Wiley & Sons: New York, p 59-62 (1997).
 93. a) D Knetsch and W. L. Groenveld, *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 81 (1973); b) D. Knetsch, “Diols as ligands”, Rijk - University, Leiden, (1976).
 94. G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty, “Comprehensive Coordination Chemistry”, 1th. Ed., Vol. 1(6), Pergamon Press, Oxford, (1987).
 95. a) A.B.P.Lever, “Advances in Chemistry Series”, Nr.62, Werner Centenial, p.430 (1966); b) M. Brezeanu, L. Patron, M.Andruh, “Combinatii complexe polinucleare și aplicațiile lor”, Editura Academiei, p. 217 (1986); c) E. König, *Struct. and Bonding*, **9**, 175 (1972).
 96. A.B.P. Lever, “Inorganic Electronic Spectroscopy”, Elsevier, Amsterdam, (1968).
 97. M. Brezeanu, L. Patron, M.Andruh, “Combinatii complexe polinucleare și aplicațiile lor”, Editura Academiei, p. 27, (1986).
 98. R.A.D.Wentworth and T.S.Piper, *Inorg. Chem*, **4**, 709 (1964).
 99. C.E.Schaffer and C.K.YYorggensen, *Mat.Phys.Medd.Seelsk*, **34**, 1(1965)
 100. C.I. Lepădatu, M.Andruh, “Forma moleculelor anorganice”, Editura Academiei Române, București, p. 257 (1998).
 101. M. Brezeanu, L. Patron, M.Andruh, “Combinatii complexe polinucleare și aplicațiile lor”, Editura Academiei, p. 42, (1986).
 102. D.E.Metzler and M.Ikawa, *J.Amer.Chem.Soc.*, **76**, 648 (1954).

103. I.G.Murgulescu, V.Em.Sahini, "Introducere în Chimia Fizică", Vol. I.2., Edit. Academiei, București, (1978).
104. G.Munteanu, C.I.Lepădatu, L.Patron and M.Brezeanu, *Rev. Roum. Chim.*, **27**, 727 (1982).
105. P.A.Anderson, *Phys.Rev.*, **79**, 350 (1950).

CAPITOLUL III

1. C.D. Nenițescu, "Chimie Organică" vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, p. 459 (1980).
2. a) Y. Ogata, „Oxidation in organic chemistry”, part C, ed. W.S. Trahanovsky, Academic press, New York, p. 295-342 (1978); b) E.J.Strojny, R.T. Iwamasa and L.K. Frevel, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1171 (1971).
3. a) W.J.van Asselt and D.W. van Krevelen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **82**, 51 (1963).
b) W.J.van Asselt and D.W. van Krevelen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **82**, 429 (1963).
c) W.J.van Asselt and D.W. van Krevelen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **82**, 438 (1963).
4. E. Camera, Modena, G. and Zotti, B., *Propellants, Explos., Pyrotech.* **8**, 70 (1983).
5. A. Castellan, Bart, J.C.J. and Cavallaro, S., *Catal. Today*, **9**, 255 (1991).
6. D.D.Davis, Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry, Volume A1, VCH, Weinheim, 5th edn., p. 269-278 (1985).
7. K. K. Sengupta, D. K. Khamrui and D. C. Mukherjee, *Indian J. Chem.*, **13**, 348 (1975).
8. I. Bhatia and K. K. Banerji, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. **10**, 1577 (1983).
9. <http://www.chemistry.or.jp/journals/bcsj/bc-cont/bc70-10.html#ke70289cnt.html>.
10. a) M. Brezeanu, M. Birzescu, A. Ferencz, M. Stefanescu, Microsimpozion, ICECHIM, Bucuresti, (1985);
b) M. Bîrzescu, Teză de doctorat, București, (1998).
11. L.Bencze and I.Kohan, *Acta Chim. Hung.*, **113(2)**, 183 (1983).
12. D. Knetsch and W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, **92**, 885 (1973).
13. a) D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, "Chimie Anorganică", Ed. Tehnică, București, p. 515 (1998); b) L. Bretherick, *J. Chem. Educ.*, **66**, A220 (1989).
14. J.V.L. Longstaff and K. Singer, *J. Chem. Soc.*, 2610 (1954).

15. P. Hugo and H. Mauser, *Chem. Ing. Tech.* **55** 984 (1983).
16. I. Julean, „Chimie Analitică Informatizată”, Ed. Mirton, Timișoara, p. 157 (1996).
17. a) M. Bîrzescu, M. Niculescu, M. Ștefănescu, N. Vaszilcsin, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **40**, 54 (1995).
18. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, Angela Magda and M. Medeleanu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **43**, 145 (1998).
19. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, Cornelia Muntean, C.M. Davidescu and M. Bîrzescu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **44**, 123 (1998).
20. M. Niculescu, N. Vaszilcsin and P. Budrugaec, *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chemia*, **XLIV**, 1-2, 275 (1999).
21. M. Niculescu, I. Julean, C. Csunderlik, *Zilele Academice Timisene*, Timisoara, (1995).
22. M. Niculescu, *Zilele Academice Timisene*, Timisoara, (1999).
23. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, P. Budrugaec, M. Bîrzescu, Proceedings Volume of the 5th “International MEEMB 2002” Symposium, Timișoara, p. 87 (2002).
24. M. Niculescu, Andrea Kellenberger, Raluca Dumitru, L.C. Mureșan, N. Vaszilcsin and M. Bîrzescu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara*, **47** (61), 1 (2002).
25. a) Ralph L. Shriner, Christine K. F. Hermann, Terence C. Morrill, “The Systematic Identification of Organic Compounds”, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 213 – 225, 264-265, 270, 304 – 313 (1998); b) M. Avramov –Ivric, J. M. Léger, B. Beden, F. Hahn and C. Lamy, *J. of Electroanalytical Chemistry*, **351**, 285 (1993)
26. a) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1988 Electronic Release; b) Ralph L. Shriner, Christine K. F. Hermann, Terence C. Morrill, “The Systematic Identification of Organic Compounds”, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 567 (1998); c) D. Sandulescu (coordonator), “Manualul inginerului chimist”, Vol. II, Ed. Tehnică, Bucuresti, p. 820, (1973).
27. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, P. Budrugaec and E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.*, **65**, 881 (2001).
28. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, P. Budrugaec and E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.*, **63**, 181 (2001);
29. A. Fischinger, A. Sarapu and A. Companion, *Can. J. Chem.*, **47**, 2629 (1969).
30. E. König, *Structure and Bonding*, **9**, 175 (1972).
31. Lepadatu, C., Andruh, M., “Forma moleculelor anorganice”, Edit. Academiei Romane, Bucuresti, (1998).

32. P. Spacu, L. Patron, S. Plostinaru, A. Contescu and N. Stanica, *Rev. Roumaine Chim.*, **34**, 1275 (1989).
33. M. Brezeanu, L. Patron, O. Carp, M. Andruch and N. Stanica, *Rev. Roumaine Chim.*, **36**, 545 (1991).
34. a) K. Nakamoto, Y. Morimoto and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** 4528 (1961);
b) Nakamoto, K., „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 5th Ed.; Nakamoto, K., John Wiley & Sons: New York, pp 59-62 (1997).
35. P. V. Khadikar, *J. Thermal Anal.*, **32**, 737 (1987).
36. I. Burbaciuc and V. P. Sokolov, *Zh. Obsc. Chim.*, XLIV, 1626 (1974).
37. O. Ilie, *PhD Theses, Politechnical Institute of Bucharest*, (1985).
38. M. Maneva, N. Petroff and M. Pankova, *J. Thermal Anal.*, **36**, 577 (1990).
39. V. A. Sarov, T. M. Jdanovsky and E. A. Nikonanko, *Zh. Neorg. Chim.*, **24**, 1489 (1979).
40. K. Nagase, K. Sato and N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 439 (1975).
41. L. R. Nylander and S. F. Pavkovic, *Inorg. Chem.*, **9**, 1959 (1970).
42. M.Z. Gurevici and E.M. Urinovici, *Zh. Neorg. Chim.*, **24**, 1262 (1979).
43. S. R. Sagu and K. V. Ramana, *Thermochim. Acta*, **33** 187 (1979).
44. Freeman F. Bentley, Lee D. Smithson, Adele L. Rozek, “*Infrared Spectra and Characteristic Frequencies ~ 700 – 300 cm⁻¹”*, Interscience Publishers John Wiley & Sons, New York – London – Sydney, (1968).
45. A. K. Cheetham and P. Day, “*Solid State Chemistry Techniques*”, Clarendon Press, Oxford, p. 44-46 (1988).
46. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, „*Chimie Anorganică*”, Ed. Tehnică, București, p. 513 – 514 (1998).
47. Y. Ogata, Y. Sawaki, F. Matsunaga and H. Tezuka, *Tetrahedron*, **22**, 2655 (1966).
48. Y. Ogata, H. Tezuka and Y. Sawaki, *Tetrahedron*, **23**, 1007 (1967).
49. Y. Ogata and Y. Sawaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5832 (1966).
50. A. H. Blatt, „*Organic Syntheses*”, Second Edition, Vol. I, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 321 (1964).
51. E. Segal și D. Fătu, “*Introducere în cinetica neizotermă*”, Editura Academiei, București, p. 114 (1981).