

ACIDUL SQUARIC - COMPUS VERSATIL ÎN PROIECTAREA SOLIDELOR MOLECULARE

Mihaela-Diana Șerb

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au avut în vedere utilizarea acidului squaric sau a squaraților pentru obținerea unor materiale noi, rezultate prin interacții coordinative sau legături de hidrogen. În această lucrare sunt descrise trei clase de compuși:

1. Sisteme bazate pe legături de hidrogen obținute prin reacții de tip acid-bază (acid squaric și baze cu azot ca atomi donori, derivați de biguanidă). A fost urmărită aici corelația dintre pH mediului de reacție, π -delocalizarea în sistemele obținute și lungimea legăturilor de hidrogen.

Cele mai scurte legături de hidrogen sunt prezente în mediu acid foarte puternic, datorită prezenței ionilor $[\text{SQH}]^-$ ($[\text{SQH}]^-$ = monoanionul squarat) și $[\text{BigH}_3]^{2+}$ ($[\text{BigH}_3]^{2+}$ = ionul biguanidiniu). În acești ioni delocalizarea electronilor π este mai puțin pronunțată decât în $[\text{SQ}]^{2-}$ ($[\text{SQ}]^{2-}$ = dianionul squarat) și $[\text{BigH}_2]^+$ ($[\text{BigH}_2]^+$ = biguanida monoprotonată), care sunt prezenți în mediu bazic.

2. *Squarați complecși* ai metalelor tranzitionale. S-au obținut un compus dinuclear Cu(II)-squarat și o serie de compuși homo- și heteropolinucleari cu cationi interesați din punct de vedere magnetic. Dianionul squarat este coordonat $\mu-1,2$ -bis(monodentat) în compusul dinuclear și $\mu-1,3$ -bis(monodentat) în compușii polinucleari.

3. *Polimeri de coordinație* în sistemul $\text{Ag(I)}-\text{squarat}$ care combină abilitatea squaratului de a funcționa ca ligand în punte cu flexibilitatea în atingerea unor numere de coordinație, și implicit adoptarea de geometrii, diferite ale cationului Ag^I .

SQUARIC ACID AS A VERSATILE COMPOUND IN THE DESIGN OF MOLECULAR SOLIDS

Mihaela-Diana Șerb

Within the scope of this present work the exploitation of the coordination modes of the squarate and also its acid properties were envisaged.

In a systematic way, using either a *coordinative* or a *hydrogen-bonding* motif, three classes of compounds have been synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction:

1. *Hydrogen-bonded systems* based on acid-base reactions of biguanide derivatives (*N,N*-dimethylbiguanide, *N*-phenylbiguanide, *N*-*o*-tolylbiguanide) and squaric acid. It is envisaged here the correlation between the pH of the media, the p -delocalization and hydrogen bond lengths.

The shortest hydrogen bonds are present in very strong acidic media, due to the presence of the $[\text{SQH}]^-$ ($[\text{SQH}]^-$ = monohydrogensquarate) together with $[\text{BigH}_3]^{2+}$ ($[\text{BigH}_3]^{2+}$ = biguanidinium). In these ions the p -delocalization is less pronounced than in $[\text{SQ}]^{2-}$ ($[\text{SQ}]^{2-}$ = squarate dianion) and $[\text{BigH}_2]^+$, ($[\text{BigH}_2]^+$ = monohydrogenbiguanidinium) which are present in basic media.

2. *Squarate complexes* of transition metals. A dinuclear Cu(II)-squarate compound and a series of homo- and heteropolynuclear compounds with magnetically interesting cations have been obtained. The coordination modes of the squarate dianion are $\mu-1,2$ -bis(monodentate) in the dinuclear compound and $\mu-1,3$ -bis(monodentate) in polynuclear compounds.

3. *Ag(I)-squarate coordination polymers* which combine the bridging ability of squarate with the flexibility in the coordination number, donor type and the geometry adopted by the Ag^I cation.