

**UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 546.5:547.497.1(043)

TALMACI NATALIA

**SINTEZA ȘI STUDIUL COMPUȘILOR COMPLECȘI AI UNOR
METALE 3d CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA
(TIO)CARBOHIDRAZIDEI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2025

Teza a fost elaborată în laboratorul Chimia Coordinativă al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova.

Conducător științific:

DRAGANCEA Diana doctor în științe chimice, conferențiar cercetător

Referenți oficiali:

ANDRUH Marius academician AR, doctor în științe chimice, profesor universitar, Institutul de Chimie Organică și Supramoleculară "C.D. Nenițescu", București, România.

COROPCEANU Eduard doctor în științe chimice, profesor universitar, Universitatea Pedagogică de Stat „I. Creangă”.

Componenta consiliului științific specializat:

GULEA Aurelian academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Om Emerit al Republicii Moldova - președinte

SÎRBU Angela doctor în științe chimice, conferențiar universitar - secretar științific

BULHAC Ion doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător - membru

LOZAN Vasile doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător - membru

MELNIC Silvia doctor în științe chimice, conferențiar universitar – membru

Susținerea va avea loc la 23 mai 2025, ora 14:00 (sala 317), în ședința Consiliului științific specializat D 141.01-24-111 din cadrul Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la biblioteca Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova, precum și pe pagina web a ANACEC, (<http://www.cnaa.md>)

Rezumatul a fost expediat la 22 aprilie 2025

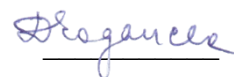
Secretarul științific al Consiliului științific specializat,

SÎRBU Angela doctor în științe chimice, conferențiar universitar

Conducător științific,

DRAGANCEA Diana doctor în științe chimice, conferențiar universitar

Autor TALMACI Natalia



©TALMACI Natalia, 2025

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
1. COMPUȘI COORDINATIVI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP 3d CU LIGANZI SIMETRICI OBTINUȚI LA CONDENSAREA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI CU ALDEHIDA SALICILICĂ	6
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE	6
3. STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI VANADIULUI(V) CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI	7
3.1. Compuși coordinativi ai vanadiului(V) cu liganzi în baza carbohidrazidei și diamnoguanidinei	7
3.2. Compuși coordinativi heterometalici ai vanadiului(V)	12
4. STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI(II), NICHELULUI(II), ZINCULUI(II) ȘI MANGANULUI(III) CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI	14
4.1. Compuși coordinativi ai cuprului(II)	14
4.2. Compuși coordinativi ai nichelului(II)	20
4.3. Compuși coordinativi ai Cu(II), Mn(III) și Zn(II) cu 1,5-bis(3,5-di-terț-butil-salicilaldehidă)carbohidrazona (H_4L^2)	21
5. UNELE PROPRIETĂȚI ALE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI VANADIULUI(V), CUPRULUI(II) ȘI ZINCULUI(II) CU 1,5-BIS(SALICILALDEHIDĂ)CARBOHIDRAZONE SUBSTITUITE	23
5.1. Studiul compușilor coordinativi ai dioxovanadiului(V) cu 1,5-bis(2-hidroxibenzaldehidă)carbohidrazone substituite în calitate de catalizatori în reacția de oxidare a ciclohexanului	23
5.2. Proprietățile antiproliferative ale compusului $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3] \cdot CH_3OH$ (23)	25
5.3. Proprietățile fotoluminescente ale compușilor $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2] \cdot H_2O$ (27) și $[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(MeOH)_2] \cdot H_2O$ (28)	26
CONCLUZII	27
BIBLIOGRAFIE	29
LISTA PUBLICAȚIILOR	30
ADNOTARE	32
АННОТАЦИЯ	33
ANNOTATION	34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate

Hidrazidele includ un grup vast de derivați organici ai hidrazinei, care conțin gruparea funcțională $-C(=O)NHNH_2$ [1]. Primele hidrazide reprezentative sunt cele ale acidului formic și acetic, au fost obținuți încă în 1895. Interesul pentru chimia hidrazidelor și a derivaților acestora se explică prin diversitatea și uneori prin originalitatea proprietăților lor. Hidrazidele găsesc aplicații largi în calitate de medicamente, conservanți chimici pentru plante, pentru fabricarea polimerilor, cleiurilor etc., în industrie și pentru multe alte scopuri. Această clasă de compuși și derivații lor precum hidrazonele au demonstrat aplicații interesante ca produse farmaceutice, erbicide, agenți antibacteriali și coloranți. Hidrazidele acide, de obicei, se formează prin combinarea hidrazinei cu diferiți derivați de acil care includ esteri, anhidride ciclice, și halogenuri de acil [1].

Hidrazidele unor acizi $R-CO-NH-NH_2$ și aroilhidrazonele lor corespunzătoare, $R-CO-NH-N=CH-R'$, au primit o atenție deosebită, deoarece manifestă proprietăți coordinative versatile, care se datorează prezenței mai multor site-uri de coordinare. Bis(aril)hidrazone, având situsuri de coordinare bine definite și separate, sunt potrivite pentru sinteza compușilor coordinativi cu o nuclearitate predefinită.

Scopul lucrării constă în sinteza și determinarea structurii și proprietăților unor compuși coordinativi noi ai V(V), Cu(II), Ni(II), Zn(II) și Mn(III) cu liganzi simetrici obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații substituiți ai ei.

Obiectivele cercetării

Pentru realizarea scopului acestor cercetări s-au stabilit următoarele obiective:

- obținerea combinațiilor complexe ale V(V), Cu(II), Ni(II), Zn(II) și Mn(III) cu liganzi simetrici obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații substituiți ai ei;
- stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline, caracterizarea complexilor obținuți, utilizând metode de cercetare contemporane complementare;
- studiul proprietăților catalitice și biologice ale combinațiilor complexe sintetizate ale V(V) și Cu(II).

Ipoteza de cercetare se bazează pe faptul că liganzii simetrici obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații substituiți ai ei reprezintă sisteme, amplasarea atomilor donori ai cărora va oferi posibilități variate de sinteză a compușilor cu nuclearitate diversă. Plus la aceasta, acești liganzi se caracterizează printr-o multitudine de forme

tautomere și izomeri geometrici, grade de deprotonare, topicitate, care de asemenea vor influența structura și compoziția complexilor generați.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru atingerea obiectivelor enumerate în secțiunea anterioară, metodologia de cercetare a inclus sinteza și caracterizarea compușilor coordinativi cu ajutorul tehnicilor analitice și sintetice ale chimiei coordinative clasice. Cu scopul de a studia rolul liganzilor/contraanionilor auxiliari asupra structurii cristaline, au fost sintetizați o varietate de complecși. Au fost utilizați liganzi-punte disponibili comercial (4,4'-bpy și derivați). Investigarea compușilor obținuți a fost efectuată prin intermediul metodelor spectrale moderne de cercetare ^1H , ^{13}C RMN, IR, difracția razelor X pe pulbere și monocristal, pentru o serie de compuși studiați au fost înregistrate spectrele de masă electrospray (ESI-MS). Activitatea catalitică a fost efectuată la Departamentul de Inginerie Chimică, Institutul Superior Tehnic al Universității din Lisabona, Portugalia.

Rezultatele științifice expuse în teza de față au fost comunicate și discutate în cadrul următoarelor întruniri științifice internaționale și naționale:

1. The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chișinău, Republica Moldova: Institutul de Chimie al AȘM, 28-30 mai, 2014.
2. The XVIIIth Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chișinău, Republica Moldova, 8-9 octombrie, 2015.
3. Ecological and environmental chemistry: - 2017, Ed. 6, Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova, 2-3 martie, 2017.
4. Achievements and perspectives of modern chemistry, Chisinau, Republic of Moldova, 9-11 octombrie, 2019.
5. International Vanadium Symposium, noiembrie, 2021, Limassol, Cyprus; vanadium12.com.
6. Life sciences in the dialogue of generations: connections between universities, academia and business community, Ed. 2, 29-30 septembrie, 2022, Chișinău. Republic of Moldova: Moldova State University.
7. VIth National conference with international participation: NATURAL SCIENCES IN THE DIALOG OF GENERATIONS, 14 – 15 September, 2023, Chisinau, Republic of Moldova.
8. International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM 17, September 25-27, 2023, București – România.

Publicatii. Rezultatele prezentate în lucrare au constituit obiectul a 2 articole științifice, 8 rezumate la diferite conferințe științifice locale și internaționale.

Sumarul capitolelor tezei. Lucrarea constă din 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie alcătuită din 203 de surse științifice citate. Materialul este expus pe 123 pagini text de bază, conține 5 tabele, 103 de figuri și 5 de anexe.

1. COMPUȘI COORDINATIVI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP 3d CU LIGANZI SIMETRICI OBȚINUȚI LA CONDENSAREA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI CU ALDEHIDA SALICILICĂ

Liganzii ditopici derivați din fragmente de carbohidrazidă, obținuți prin condensare cu compuși carbonilici ce conțin grupări funcționale precum piridină, carboxilat și oximă, au generat diverse motive structurale, evidențiind o versatilitate coordinativă [2]. Liganzii polidentati din clasa bazelor Schiff, care se obțin în urma condensării dintre 2-hidroxibenzaldehidă și carbohidrazidă sau tiocarbohidrazidă, sunt potențial pentadentați. Ca și în cazul hidrazidelor corespunzătoare, este posibil fenomenul de tautomerie ceto-enolică. Mai mult decât atât, tautomerii enol și tioenol pot exista ca izomeri geometrici *syn* sau *anti* ca o consecință de legătură dublă a legăturii centrale N-C. În forma *anti*, liganzii sunt potențial hexadentați cu două seturi neechivalente de coordinare [2].

Carbohidrazida și tiocarbohidrazida, la fel ca dihidrazidele, pot fi ușor condensate cu aldehida salicilică și derivații săi, conducând la obținerea unor compuși 1,5-simetrice de tip bis-bază Schiff. Ca rezultat al coordonării, lanțul amidic al acestor liganzi este ușor deprotonabil.

Astfel, bis-(salicilaldehidă)(tio)carbohidrazonele constituie sisteme de agenți de coordinare cu multiple situsuri donore de electroni, iar explorarea abilității lor de a coordina la ionii metalelor de tranziție 3d, precum și sinteza complexilor cu structuri și proprietăți noi, prezintă o importanță deosebită.

Analiza literaturii de specialitate privind acest subiect a evidențiat că bis-(tio)carbohidrazonele pot forma atât compuși coordinativi mono-, di- sau polinucleari, cât și să acționeze ca blocuri de construcție în structuri auto-asamblate.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE

În Capitolul 2 este prezentată metodologia de cercetare utilizată pentru atingerea scopului și obiectivelor propuse. Acesta include descrierea aparatelor și reactivilor, metodele de sinteză, precum și stabilirea compoziției și structurii a 10 baze Schiff. Liganzii sintetizați au fost folosiți pentru obținerea a 30 de compuși coordinativi noi.

Compoziția, structura și proprietățile fizico-chimice și biologice ale compușilor sintetizați au fost determinate prin analiza elementală, spectroscopia RMN (^1H , ^{13}C , ^{51}V) și IR, spectrometria de masă ESI, spectrofotometria, voltametria ciclică, iar 28 de compuși au fost studiați prin analiza cu raze X pe monocristal.

De asemenea, a fost studiat procesul de complexare a unor săruri de vanadiu(V), cupru(II), nichel(II), zinc(II) și mangan(III) cu liganzii sintetizați. În plus, au fost investigate proprietățile catalitice, activitățile antiproliferative și proprietățile luminescente.

3. STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI VANADIULUI(V) CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI

3.1. Compuși coordinativi ai vanadiului(V) cu liganzi în baza carbohidrazidei și diamnoguanidinei

Cunoașterea faptului că compușii vanadiului pot acționa ca catalizatori sau precursori de catalizator în oxidarea ciclohexanului, în condiții blânde, ne-a motivat să explorăm noi sisteme eficiente și selective bazate pe compuși coordinativi ai vanadiului.

În acest scop, au fost utilizați liganzi simetrici ditopici, derivați ai carbohidrazidei, obținuți prin condensarea acestora cu derivați ai aldehydei salicilice, aceștia fiind reprezentați în Figura 3.1.

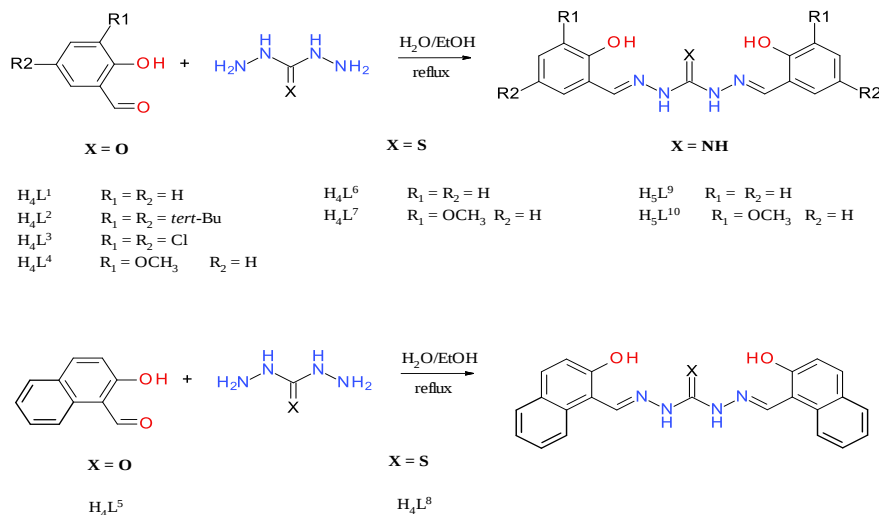


Figura 3.1. Reprezentarea schematică a liganzilor utilizați în această lucrare

În continuare, vom descrie sinteza și caracterizarea a 10 compuși coordinativi ai vanadiului(V), care pot fi împărțiți în 2 grupe convenționale. Prima categorie include complecși anionici, având ca contraion NH_4^+ . Ambele site-uri de legătură interacționează cu atomul de vanadiu(V), formând entitatea $[(\text{VO}_2)(\text{HL})]^-$. Acești compuși coordinativi sunt diamagnetici.

A doua categorie constă în complecși neutri, care conțin două nuclee diferite de vanadiu, VO_2^+ și VO^{3+} , plasate în seturi de atomi donori ONN și ONO, respectiv.

Din amestecul ce conținea 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) și metavanadat de amoniu la temperatura camerei au fost obținute monocristale, al compusului **1**, a căror structură a fost determinată cu ajutorul analizei cu raze X pe monocristal, prezentată în Figura 3.2(a, b). Unitatea asimetrică a structurii cristaline constă din: un anion complex dinuclear, un cation de NH_4^+ și o moleculă de CH_3OH în raport 1 : 1 : 1.

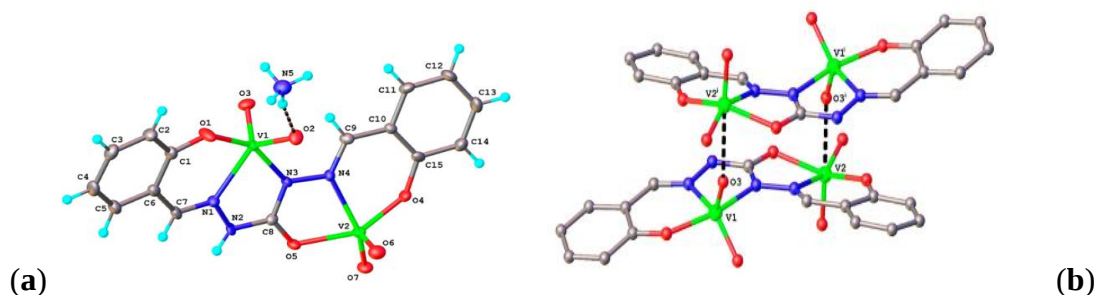


Figura 3.2. (a) Unitatea asimetrică și (b) clusterul tetranuclear $[(\text{VO}_2)_2(\text{HL}^1)]^-$ în structura cristalină a compusului 1

Amestecul ce conținea 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^4) și metavanadat de amoniu la temperatura camerei a rezultat un precipitat microcristalin. Monocristale acceptabile pentru studiul cu raze X au fost obținute prin recristalizarea precipitatului din amestec de metanol:amoniac. În compusul **4** observăm prezența unui dianion complex $[(\text{VO}_2)_2(\text{L}^4)]^{2-}$, alcătuit din două entități VO_2^+ , coordonate de către ligandul tetradeprotonat (L^4) $^{4-}$ și hexadentat prezentat în Figura 3.3.

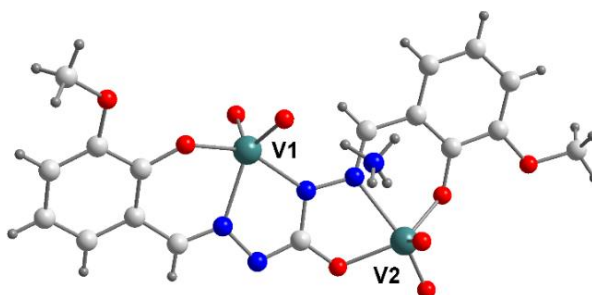


Figura 3.3. Structura anionului complex $[(\text{VO}_2)_2(\text{L}^4)]^{2-}$ în 4

În rezultatul reacției dintre $\text{VO}(\text{acac})_2$ cu 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) la temperatura camerei, a fost obținut compusul **7**. Studiul cu raze X pe monocristal pentru compusul **7** a demonstrat prezența unui asociat molecular tetranuclear în unitatea asimetrică a celulei elementare, care cuprinde doi ioni VO^{3+} și doi ioni VO_2^+ . Reprezentarea clusterului tetranuclear cu două molecule legate printr-un centru de simetrie de pseudo-inversiune $[(\text{VO}_2)_2(\text{VO})_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{O})_2]$ este prezentat în Figura 3.4.

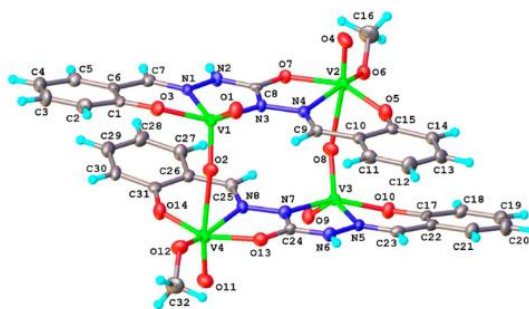


Figura 3.4. Structura moleculară a $[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$ (7). Moleculele de solvenți co-cristalizate au fost omise pentru claritate

La fel ca și în anionul complex din compusul **1**, ligandul trianionic (HL^1)³⁻, care formează două metalocicluri chelate cu cinci membri și două cu șase membri, adoptă o configurație aproape plană cu unghiul diedru dintre două inele fenil de 1,620° și 8,914° pentru ligandul coordonat la V1 și V2 și pentru ligandul de la atomii V3 și V4, corespunzător. Geometria de coordonare a atomilor de vanadiu în compusul **7** este similară cu cea găsită în compusul **1**. Într-adevăr, valorile τ de 0,39 și 0,44 pentru V1 și atomii de V3, corespunzător, indică o geometrie de coordonare de piramidă pătrată (O_3N_2) distorsionată pentru acești atomi. Înconjurarea O_5N a atomilor V2 și V4 poate fi caracterizată ca un octaedru puternic distorsionat.

O moleculă tetranucleară foarte asemănătoare obținută în rezultatul reacției dintre $VO(acac)_2$ cu 1,5-bis(3,5-di-*tert*-butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^2) este reprezentată în (Figura 3.5), acesta constă din două perechi de cationi VO_3^+ și doi cationi VO_2^+ uniți prin două legături centrosimetrice V1–O3–V2 ($V1-O3 = 1,656(2)$ Å, $O3-V2i$ (-x, y, 1-z)) prezentată în structura cristalină a compusului **8**.

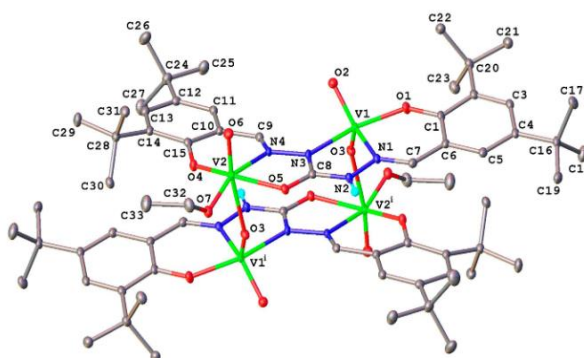


Figura 3.5. Reprezentarea asociatului dimeric în 8

În compusul **8** sunt prezente două perechi de atomi de vanadiu(V), unul într-o înconjurare de piramidă pătrată distorsionată ($\tau = 0,43$ pentru V1), iar celălalt într-un mediu octaedric distorsionat legați de către unitatea diazinică N–N a ligandului hexadentat triplu deprotonat

(HL²)³⁻ cu o distanță V1...V2 de 5.023(2) Å. Sfera de coordinare a ionilor VO³⁺ este completată cu un ligand etoxi cu formarea unei specii moleculare [(VO₂)(VO)(HL²)(C₂H₅O)]₂.

La interacțiunea sării de VO(acac)₂ cu 1,5-bis(3,5-diclor-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H₄L³) și recristalizare din metanol, rezultă monocristale ale compusului **9**, a cărui structură a fost determinată prin studiu cu difracția razelor X pe monocristal, prezentată în Figura 3.6.

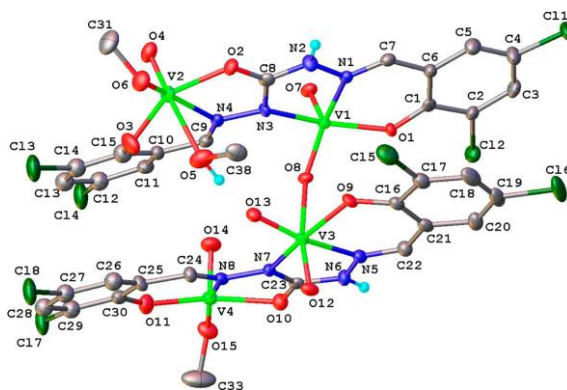


Figura 3.6. Structura moleculară a complexului 9

Unitatea asimetrică include o entitate tetranucleară, atomii V2 și V3 au o coordinare octaedrică distorsionată formată din seturile de atomi donori NO₅ și N₂O₄, corespunzător. Înconjurarea celorlalți doi atomi de vanadiu este diferită: V1 și V4 adoptă o geometrie de coordinare de piramidă pătrată distorsionată cu valori τ de 0,46 și, respectiv, 0,40. Poliedrul de coordinare al V2 este completat cu o moleculă de CH₃OH în poziție *trans* la ligandul oxo O4 și un ligand metoxi *trans* la atomul de N1, în timp ce cel al V4 este completat de un ligand metoxi *trans* la O14.

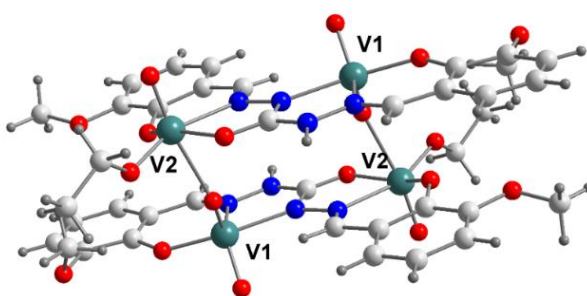


Figura 3.7. Structura compusului [(VO₂)(VO)(HL⁴)(EtO)]₂ (10)

La interacțiunea sării VO(acac)₂ cu 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H₄L⁴) la temperatura camerei s-a obținut compusului **10**. Acesta reprezintă un asociat molecular tetranuclear, care conține doi ioni VO³⁺ și doi ioni VO₂⁺ și este foarte asemănător cu compusul **7**, cu mențiunea că sfera de coordinare a atomilor V2 și V4 este completată de liganzi etoxi. Cristalele au fost obținute din soluție etanolică (Figura 3.7).

Cristale de 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^4), acceptabile pentru studiul cu raze X, au fost obținute ca produs secundar al interacțiunii sale cu $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ în raport molar de 1:2 în metanol, $H_4L^4(I)$. Compusul cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$. Unitatea asimetrică a celulei elementare conține două molecule cristalografic independente, A și B. În molecula B, unul dintre inelul de o-vanilină este dezordonat și ocupă două poziții cu coeficienți de ocupare 0,56 și 0,44, notați B și respectiv C. Structura moleculară cu schema de etichetare a atomicilor este prezentată în Figura 3.8 a-c. Analiza configurației moleculelor a stabilit, că în cristal cele trei molecule adoptă aceeași conformație, și anume cea *anti* (Figura 3.14). Mai mult, moleculele A și C sunt stabilizate prin două legături de hidrogen O-H...N intramoleculare, în timp ce în molecula B există o singură legătură de hidrogen intramoleculară de acest tip (Figura 3.9).

Analiza împachetării acestor molecule în cristal a stabilit legături intermoleculare de hidrogen de tip N-H...O, O-H...O și C-H...O, care leagă molecule de același tip și de tip diferit (A...B, B...A, B...B, C...A) (Figura 3.9).

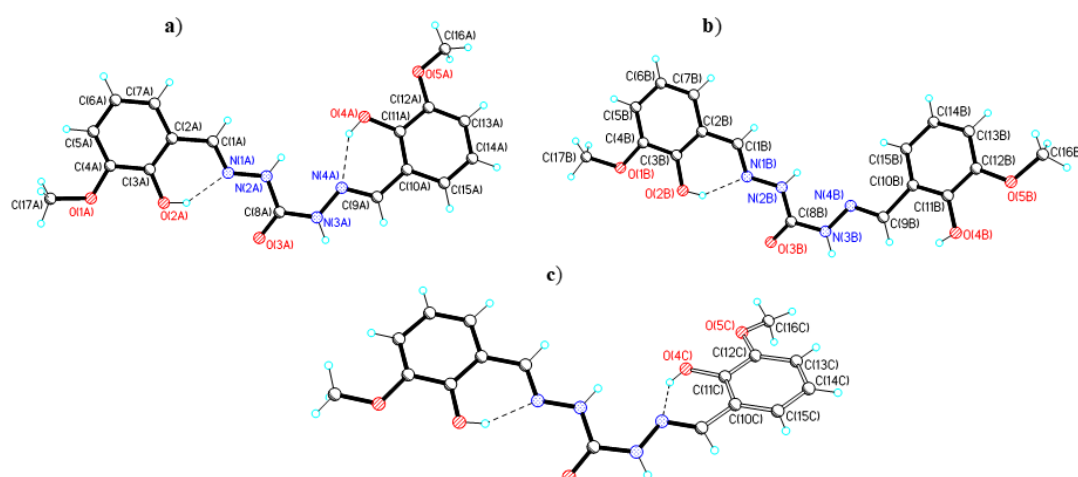


Figura 3.8. Structura moleculelor a, b și c în H_4L^4 cu schema de numerotare a atomilor

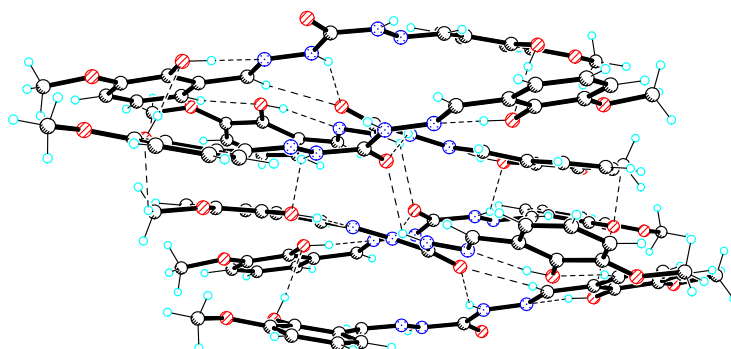


Figura 3.9. Legăturile intermoleculare de hidrogen în $H_4L^4 (I)$

La interacțiunea sării de NH_4VO_3 cu iganzii H_4L^9 și H_4L^{10} în amestecul metanol:soluție amoniacală concentrată s-au obținut doi complecși diferiți **5** și **6**. Compușii au fost caracterizați prin analiză elementală, spectroscopie IR și RMN ^1H și ^{13}C , iar structura lor cristalină a fost confirmată prin analiza cu raze X pe monocristal. În Figura 3.10 sunt prezentate unitățile asimetrice ale compușilor **5** și **6**. Aceștia sunt formate dintr-un cation NH_4^+ și anionul complex dinuclear $[(\text{VO}_2)_2(\text{HL}^9)]^-$ în **5**, iar în **6** avem doi cationi NH_4^+ și un dianion complex $[(\text{VO}_2)_2(\text{L}^{10})]^{2-}$. În anionul complex $[(\text{VO}_2)_2(\text{HL}^9)]^-$ din **5** ligandul hexadentat triplu deprotonat $(\text{HL}^9)^{3-}$ coordinează la doi ioni de dioxovanadiu(V) în cele două seturi identice de atomi donori ONN. În anionul complex $[(\text{VO}_2)_2(\text{L}^{10})]^{2-}$ din **6** ligandul este tetradeprotonat $(\text{L}^{10})^{4-}$ hexadentat.

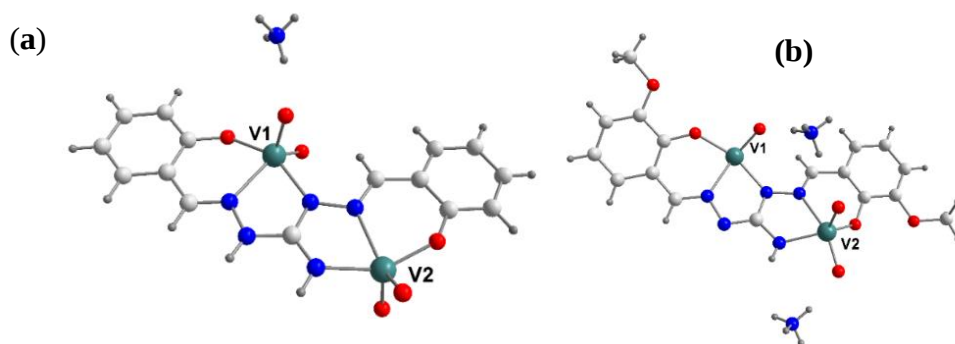


Figura 3.10. Compușii $(\text{NH}_4)[(\text{VO}_2)_2(\text{HL}^9)]$ (5**) și $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO}_2)_2(\text{L}^{10})]$ (**6**) (moleculele de apă de cristalizare sunt omise pentru claritate)**

3.2. Compuși coordinativi heterometalici ai vanadiului(V)

Compușii $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8][(\text{VO}_2)_2(\text{L}^1)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**11**), $[(\text{VO}_2)_2(\text{L}^1)\text{K}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**12**) și $[(\text{VO}_2)_2(\text{HL}^9)\text{K}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) au fost sintetizați la interacțiunea $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ cu H_4L^1 , H_4L^9 și carbonații metalelor alcaline (Na^+ , K^+). Complecșii corespunzători au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei IR și RMN (^1H , ^{13}C) și difracției razelor X pe monocristal, care au evidențiat implicarea cationilor de sodiu și potasiu în formarea unor structuri heterobimetalice. Complecșii **11** și **12** sunt formați din blocuri asemănătoare $[(\text{VO}_2)_2(\text{L}^1)]^{2-}$ ținute împreună de către ionul de sodiu sau potasiu hidratat. Oxidarea precursorului de vanadiu(IV) $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ în V(V) este cunoscută și se datorează prezenței oxigenului din aer, metanolului și apei. Structura moleculară a compusului **11** este prezentată în Figura 3.11 (a,b). În **11**, blocul $[(\text{VO}_2)_2(\text{L}^1)]^{2-}$ constă din doi atomi de vanadiu, două perechi de fragmente oxo terminale și un ligand tetradeprotonat în conformație *anti*. Cationul centrosimetric $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{4+}$ conține doi ioni independenți de sodiu, ambii fiind hexacoordinați cu geometrie distorsionată octaedrică. Componentele structurii cristaline sunt conectate prin intermediul unei rețele extinse de legături de hidrogen $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, dar

care nu implică atomii de oxigen ai grupei hidroxil deprotonate a ligandului.

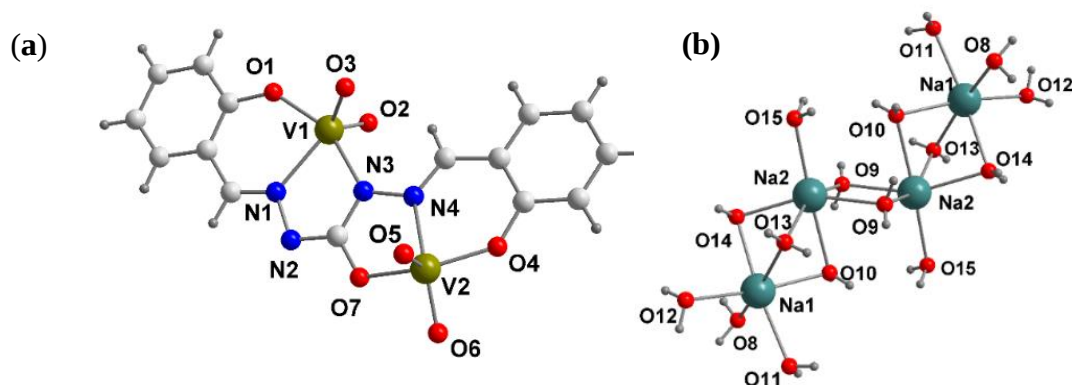


Figura 3.11. (a) Anionul complex $[(VO_2)_2(L^1)]^{2-}$ din compusul 11 cationul centrosimetric de sodiu hidratat(b)

Unitatea asimetrică a lui **12** (Figura 3.12, a) cuprinde doi cationi K^+ , un anion complex $[(VO_2)(L^1)]^-$, și molecule de apă. Cele două specii de vanadiu(V) din specia anionică au coordonat *bis*-tridentat ligandul tetranegativ $(L^1)^{4-}$ prin cele două seturi de atomi donori: ONN și ONO. Principala trăsătură distinctivă a compusului **12** constă în comportamentul de coordinare diferit și mai complex al ionilor de potasiu. De exemplu, cationul K1 se află într-o geometrie de coordinare foarte distorsionată cu n.c. = 6 și formează legături cu atomii de oxigen ai grupelor oxo (O5, O6), atomul de oxigen fenoxi (O1) și atomii de oxigen ale trei molecule de apă (O8, O9, O11), care la rândul lor, servesc drept punte către ionul K2.

La interacțiunea 1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă H_4L^9 și $VO(acac)_2$ în metanol, K_2CO_3 dizolvat în H_2O , s-au obținut cristalele compusului **1**, care au fost studiate prin analiza cu raze X pe monocristal. Unitatea asimetrică a compusului **13** $\{[(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (**13**) este prezentată în Figura 3.12 (b).

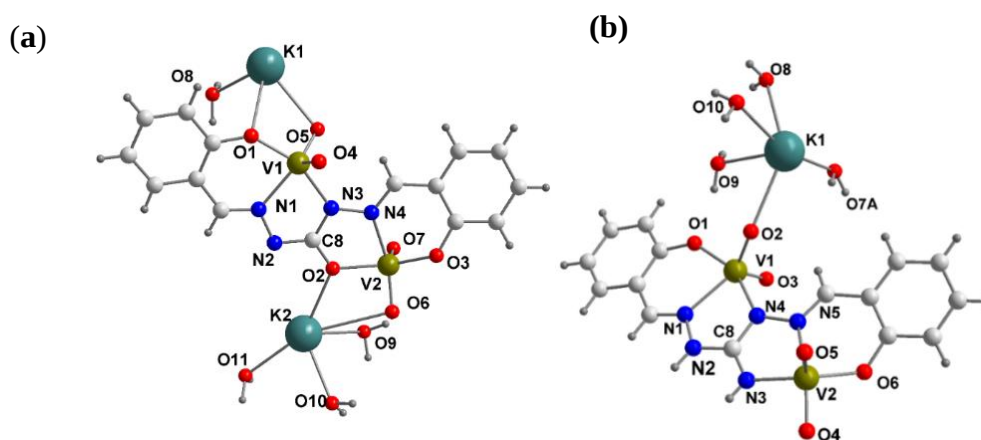


Figura 3.12. Unitatea asimetrică din compusul $[(VO_2)_2(L^1)K_2(H_2O)_4]_n$ (12) (a)
Unitatea asimetrică în compusul $\{[(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (b)

4. STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI(II), NICHELULUI(II), ZINCULUI(II) ȘI MANGANULUI(III) CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI

4.1. Compuși coordinativi ai cuprului(II)

La interacțiunea $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cu 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^1 , în prezența 4,4'-bipiridinei (bpy) și a 1,2-bis(4-piridil)etanului (bpyeta), în dimetilformamidă (DMF), au fost obținuți compușii $\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot \text{DMF}\}_n$ (**14**) și $\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)(\text{bpyeta})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot \text{DMF}\}_n$ (**15**), corespunzător. În compușii obținuți, ligandul ditopic coordonează hexadentat în forma trideprotonată $(\text{HL}^1)^{3-}$ prin seturile de atomi donori ONN și ONO, care se formează ca urmare a tautomerizării sale. Monocationii binucleari generați $[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^+$ (Figura 4.1, a) sunt legați prin punți 4,4'-bpy (în **14**) (Figura 4.1, b) și bpyeta (în **15**), formând polimeri unidimensionali 1D. De menționat că ionii de cupru din ambele compartimente ONN și ONO sunt implicați în polimerizare.

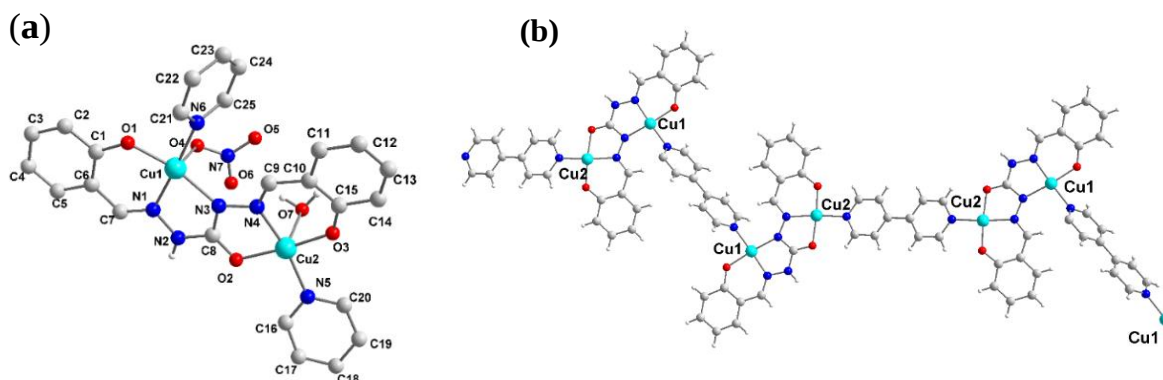


Figura 4.1. (a) Unitatea asimetrică în structura compusului (14) și (b) structura lanțului polimeric în compusul 14 (anionul nitrat și molecula de apă coordonate sunt omise pentru claritate)

În compusul **15**, atomul de Cu1 (coordinat de setul ONN) în poziție axială are un anion nitrat coordonat monodentat, în timp ce la atomul de Cu2 (situat în setul ONO) este coordonată o moleculă de apă (Figura 4.2, a), iar molecula de apă și azotatul ionic sunt interschimbate în **15** în comparație cu compusul **14**. Ca rezultat, numărul de coordonare al tuturor ionilor de cupru este 5, iar poliedrele de coordonare sunt piramide pătrate (Figura 4.2, a). Modul de formare a lanțului polimeric în compusul **15** este prezentat în (Figura 4.2, b). O rețea extinsă de legături de hidrogen, care implică atomi de azot hidrazinici, anioni azotat, precum și molecule de apă și DMF din sfera externă, unesc componentele cristalului în compușii **14** și **15**.

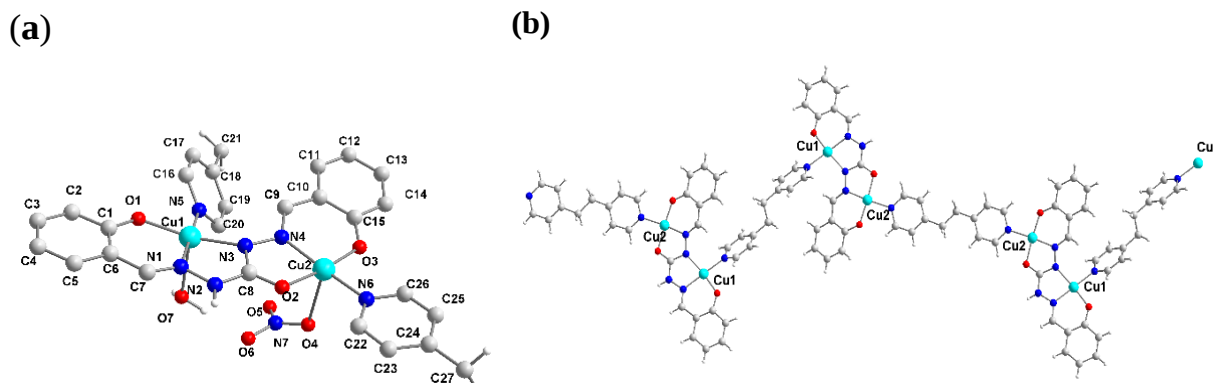


Figura 4.2. (a) Unitatea asimetrică și (b) lanțul polimeric în compusul $\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)(\text{bpyeta})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (15) (anionul nitrat și molecula de apă coordonate sunt omise pentru claritate)

În cazul 1,2-bis(4-piridil)etanului, dar folosind percloratul de cupru se obține compusul $\{[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_2(\text{bpyeta})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1,5\text{DMF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (16), structura căruia a fost elucidată prin difracție cu raze X pe monocristal. Acesta constă dintr-o entitate tetranucleară $\{[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_2(\text{bpyeta})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, în care bpyeta servește drept punte pentru ionii de cupru situați în nodul de coordonare ONO (Cu2 și Cu4) (Figura 4.3, a). Acești ioni au coordonată încă o moleculă de bpyeta, care și ea servește drept punte, însă la o altă unitate tetranucleară (Figura 4.3, b), iar drept rezultat acești ioni au numărul de coordonare 5. Atomii de Cu1 și Cu3 din celălalt set de atomi donori ONN al ligandului au doar o moleculă de bpyeta care servește drept punte, însă au numere de coordonare diferite: Cu1 este tetracoordinat, iar Cu3 – pentacoordinat, datorită unei molecule de apă coordonată.

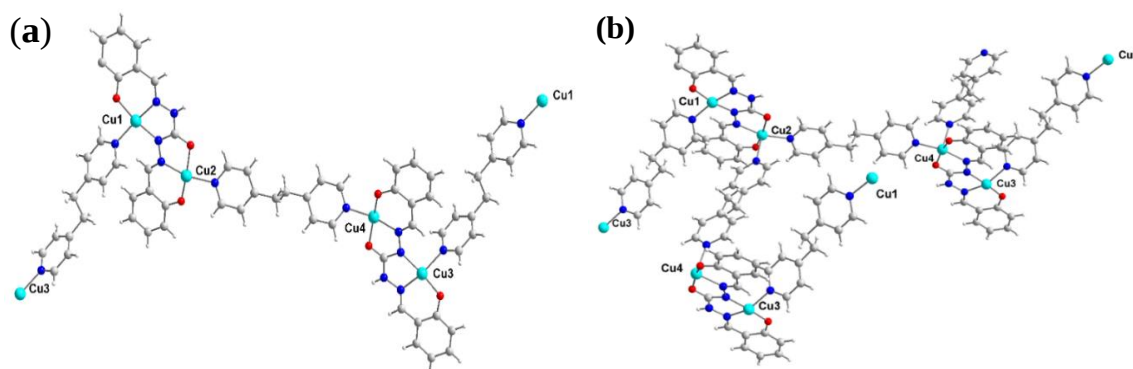


Figura 4.3. (a) Structura $\{[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_2(\text{bpyeta})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1,5\text{DMF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ în (16). (b) Structura polimerică cu ilustrarea punților bpyeta la ionii de cupru pari în 16 (ionii perclorat sunt omiși pentru claritate)

Pentru a extinde numărul de compuși cu alți liganzi linkeri și pentru a urmări formarea topologiilor rezultate au mai fost folosiți di(4-piridil)etilenă (bpyeti) și 4,4'-azopiridina (azpy). În aceleași condiții de reacție ca și compușii 14 și 15, au fost obținuți complexii

$\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)(\text{P})(\text{DMF})]_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, unde P = bpyeti (17) (Figura 4. 4, a) și azpy (18) (Figura 4.4, b).

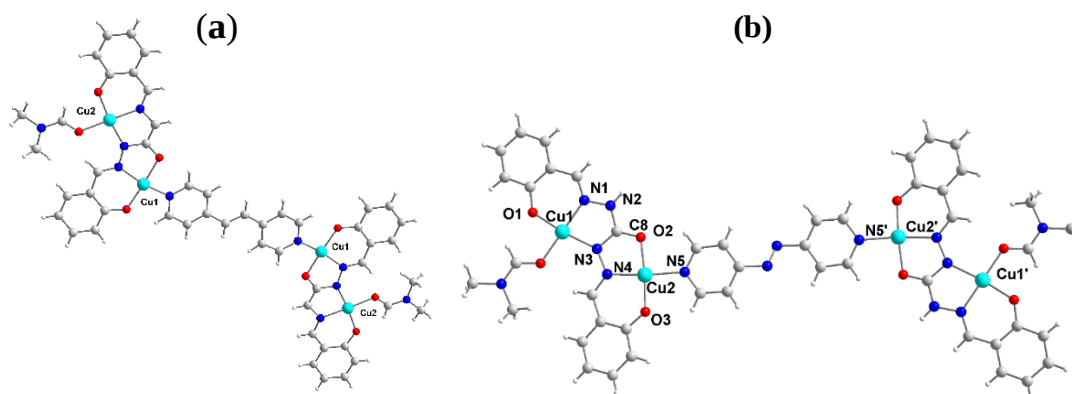


Figura 4.4. (a) Structura $\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)(\text{P})(\text{DMF})]_2(\text{NO}_3)_2\}_n$, unde P = bpyeti (17) și (b) azpy (18)

În ambii compuși are loc formarea carcasi tetranucleare prin intermediul atomilor de azot piridinici ai liganzilor punte, care coordoneaza la ionii de cupru situați în setul de atomi donori ONO. Ionul de Cu2 situat în setul ONN are numărul de coordinare 4 cu o moleculă de DMF coordonată, iar anionul nitrat rămâne în sfera externă de coordinare. Formarea structurii polimerice are loc datorită coordinării apicale a atomului de oxigen fenoxi O4 al unei entități tetranucleare vecine (Figura 4.5).

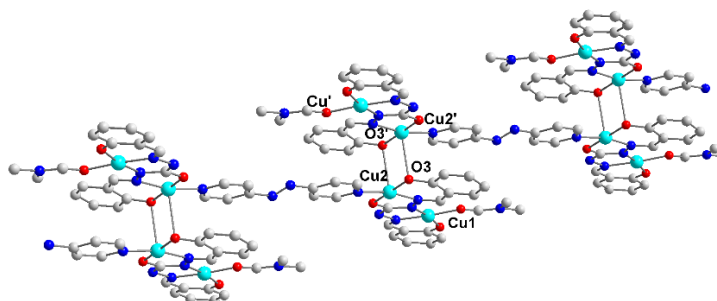


Figura 4.5. Formarea lanțurilor polimerice prin intermediul punților fenoxi în compusul 18 (anionul nitrat din sfera externă și molecula de apă de cristalizare sunt omise pentru claritate)

Pornind de la aceeași sare de cupru, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, și păstrând același sistem de solvenți, la interacțiunea cu 1,5-bis(3,5-di-terț-butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă în prezența 1,2-bis(4-piridil)etanului a fost preparat compusul **19** cu formula $\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{bpyeta})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{bpyeta})(\text{DMF})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 2\text{DMF}\}_n$. Structura lui **19** este polimerică și este alcătuită din lanțuri cristalografic independente, primul constituit din cationi binucleari $\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{bpyeta})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]^+$, iar al doilea din entități binucleare neutre $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{bpyeta})(\text{DMF})(\text{NO}_3)]$. Ambele entități au coordonate molecule de bpyeta, care conferă

polimerului o structură unidimensională (Figura 4.6). Ca rezultat, numărul de coordinare ale ambilor atomi este 5, cu o geometrie tetragonal-piramidală, care se datorează moleculelor DMF, coordinate la ionul Cu1 și Cu2, corespunzător.

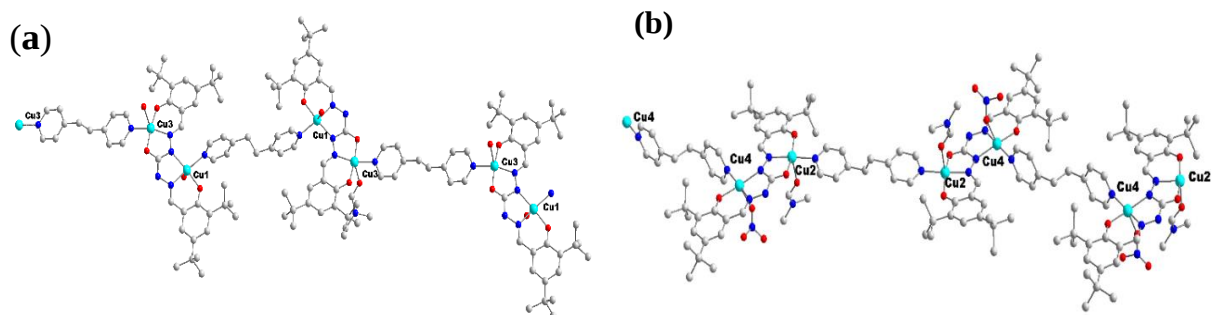


Figura 4.6. Structura celor două fragmente cristalografic independente din compusul 19
 $\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{bpyeta})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\text{ și } [\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{bpyeta})(\text{DMF})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 2\text{DMF}\}_n$

La interacțiunea 1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^5) cu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, au fost obținuți compușii $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)(\text{MeOH})_2(\text{NO}_3)]_2$ (**20**) și $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)(\text{HCOO})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**21**). Structura lor a fost determinată cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal, care a evidențiat o arhitectură tetranucleară discretă în cazul compusului **20** și o structură polimerică, datorată coordinării punte a ionului formiat, în cazul compusului **21**. Așa cum e caracteristic pentru liganzii carbohidrazonici discutați anterior, și în acest caz ligandul coordonează bis-tridentat prin seturile ONN și ONO în formă trideprotonată $(\text{HL}^5)^{3-}$. Structura compusului **20** este prezentată în Figura 4.7.

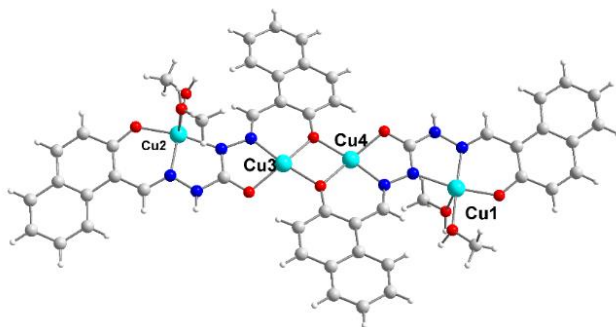


Figura 4.7. Structura compusului $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)(\text{MeOH})_2(\text{NO}_3)]_2$ (20**) (anionii nitrat coordinați la atomii Cu3 și Cu4 sunt omiși pentru claritate)**

Înconjurarea ionilor Cu1 și Cu2 din setul ONN al ligandului sunt de tip O_3N_2 , în timp ce ale Cu3 și Cu4 din setul ONO de tip O_4N . Cu1 și Cu2 se află într-o geometrie piramidală tetragonală distorsionată având coordinați un atom de oxigen și doi atomi de azot ce aparțin ligandului și două molecule de metanol. Cu3 și Cu4 sunt, de asemenea, într-o geometrie piramidală tetragonală distorsionată completată de doi atomi de oxigen și unul de azot al ligandului, un atom

de oxigen ce aparține unui alt ligand, atomul de oxigen al unui ion azotat în poziția apicală. În compusul **21** ambii atomi de cupru sunt tetracoordinați, cu atomi suplimentari de oxigen proveniți de la anionul formiat (Figura 4.8). Ligandul HCOO^- acționează ca o punte μ_2 , care leagă doi ioni de Cu(II) adiacenți la o distanță $\text{Cu(II)} \cdots \text{Cu(II)}$ de 5,749 Å, și în continuare formează o rețea de tip lanț 1D.

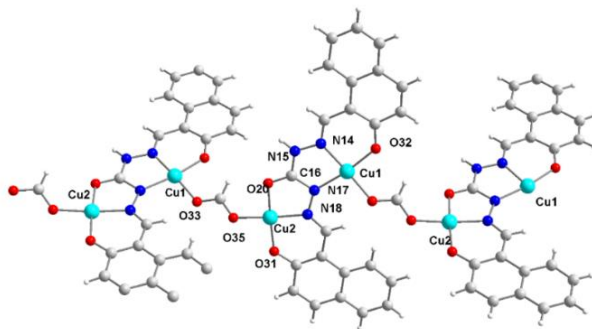


Figura 4.8. Structura polimerică a compusului $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)(\text{HCOO})]_n$ (21)

În compusul **22**, ce are compoziția $[\text{Cu}_2(\text{HL}^8)(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{HSO}_4)] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, drept ligand a servit 1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaliden)tiocarbhidrazida (H_4L^8). Agentul de coordinare se comportă ca un acid tribazic și oferă ionilor de cupru două compartimente de coordinare cu două seturi diferite de atomi: ONS și ONN pentru Cu1 și Cu2 , corespunzător, structura compusului **22** este prezentată în Figura 4.9.

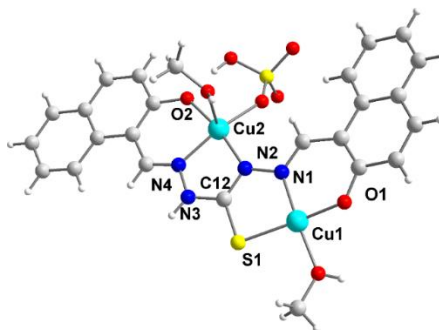


Figura 4.9. Compusul $[\text{Cu}_2(\text{HL}^8)(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]$ (22)

Atomul de cupru din compartimentul ONS adoptă o configurație plan-pătrată în urma coordinării în poziție trans față de atomul de azot a unei molecule de metanol, iar atomul de cupru din al doilea compartiment (ONN) adoptă o configurație tetragonal piramidală în urma coordinării în planul bazal a unui ion hidrogenosulfat și a unei molecule de metanol în poziția apicală. Ca și în cazul altor compuși binucleari ai Cu(II) cu bis(3-metoksi-salicilaldehidă)tiocarbhidrazonă, în compusul **22** se depistează apariția și coordinarea ionului hidrogenosulfat.

La interacțiunea 1,5-bis(3-metoksi-salicilaldehidă)tiocarbhidrazonă (H_4L^7) cu $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în metanol s-a obținut un compus complex cu o structură neașteptată

$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}_{\text{cicl}})(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**23**), care conține un ligand nou asimetric ($\text{H}_3\text{L}_{\text{cicl}}$) ce încorporează un inel 1,3,4-tiadiazolic.

Compusul coordinativ $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}_{\text{cicl}})(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**23**) conține doi atomi de cupru diferiți, care sunt uniți prin intermediul unui anion de clor și o grupă fenoxi, aparținând ligandului tetradentat (prin atomii donori OONN, Figura 4.10, a). Distanța dintre atomii de cupru $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ este de 3,218 Å. Primul atom de cupru are o geometrie patrat-piramidală și are coordinați în planul de la baza al poliedrului doi atomi de azot și un atom de oxigen ai ligandului ciclizat ($\text{H}_2\text{L}_{\text{cicl}}$)⁻ și un anion de clor ce servește adăugător în calitate de punte. Poziția apicală este ocupată de un alt anion de clor. Al doilea atom de cupru Cu2 are o geometrie de octaedru distorsionat.

La interacțiunea 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonei (H_4L^7) cu acetatul de cupru(II) în DMSO a fost preparat compusul cristalin **24** de o culoare brună-verzuie cu compoziția $[\text{Cu}_8(\text{L}^7)_4(\text{DMSO})_4]$. În acest compus, ligandul organic este supus unei deprotonări totale și apare ca un acid tetrabazic. Prin studiul cu raze X a compusului **24** (Figura 4.10, b) s-a demonstrat că molecula acestuia are o simetrie C_2 cu patru ioni de cupru independenți, iar ligandul L^7 încorporează doi ioni de cupru, asigurându-le două seturi diferite de atomi donori ONN ($\text{Cu3}'$ și Cu4), și ONS ($\text{Cu1}'$ și Cu2), formând o unitate binucleară Cu_2L^7 . Acest fragment în continuare este asamblat într-un compus metalomacrociclic octanuclear, datorită coordinării celui de al șaptelea atom donor, atomul de azot N(3), care se situează în sfera de coordonare a atomului de cupru din setul ONS al fragmentului dimeric adiacent. Astfel, în jurul atomilor de cupru Cu1 și Cu2 se formează o înconjurare plan pătrată ONSN. Atomii de cupru Cu3 și Cu4 din fragment pe lângă cei trei atomi ai ligandului organic ONN își completează sfera de coordonare cu un atom de oxigen de la o moleculă de DMSO, realizând de asemenea o geometrie plan pătrată.

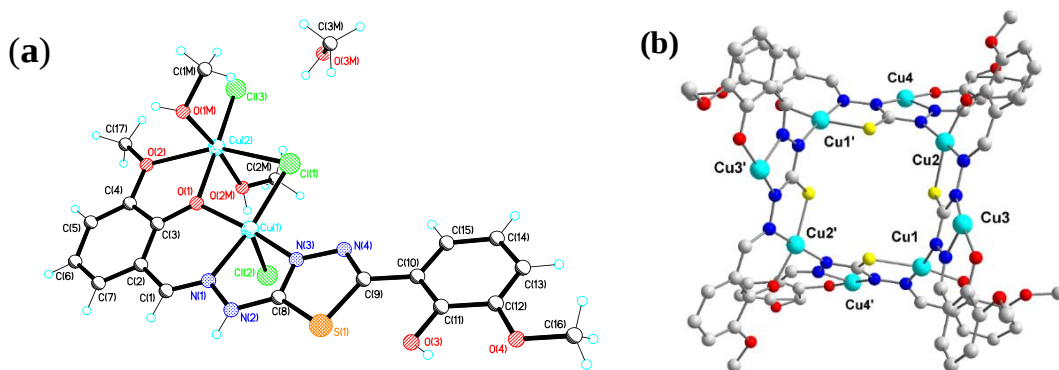


Figura 4.10. (a) Structura moleculară a compusului $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}_{\text{cicl}})(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (23**) și (b) Reprezentarea speciei octanucleare în compusul **24**. Moleculele de DMSO coordonate la ionii Cu(3) și Cu(4) sunt omise pentru claritate.**

4.2. Compuși coordinativi ai nichelului(II)

Compuși coordinativi ai nichelului(II) cu carbohidrazone simetrice și diverși compuși carbonilici, deși în număr limitat, au mai fost descriși anterior în literatură. Aceștia includ, de exemplu, compuși tetranucleari Ni_4 , în care liganzii coordinează meridional în conformație *cis*, iar atomul de sulf servește drept punte [3], și compuși mononucleari în care liganzii sunt tridentati NNS și dublu deprotonați.

La interacțiunea ligandului hexadentat 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^6) cu $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în amestecul metanol/piridină se formează complexul dinuclear $[Ni_2(HL^6)Py_3H_2O]NO_3$ (**25**), a cărei structură este ilustrată în Figura 4.11. Ligandul tiocarbohidrazonic este supus deprotonării și datorită fenomenului de tautomerie dă naștere unor medii de coordinare diferite pentru cei doi atomi de nichel. Ioni de nichel au sfere de coordinare diferite: octaedrică pentru atomul de Ni1 cu atomii donori ONN ai ligandului și un atom de oxigen al unei molecule de apă coordonate în plan ecuatorial, în timp ce restul locurilor (axiale) sunt ocupate prin două molecule de piridină; Ni2 prezintă o coordinare plan-pătrată, plasându-se în setul donor ONS și cu o moleculă de piridină coordonată.

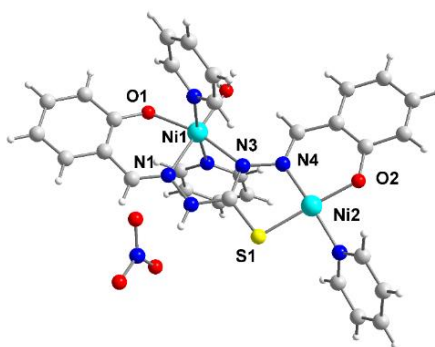


Figura 4.11. Structura moleculară a compusului $[Ni_2(HL^6)Py_3H_2O]NO_3$ (25**)**

Dacă aceeași reacție este petrecută într-o cantitate limitată de piridină se obține un alt compus trinuclear, și anume $[Ni_3(HL^6)(H_2L^6)(Py)_2](NO_3) \cdot 2CH_3OH$ (**26**). Studiul prin difracție cu raze X a arătat că compusul **26** conține un ion de nichel hexacoordinat și doi ioni de nichel cu geometrie plan pătrată. Fiecare dintre cei doi liganzi găzduiește doi ioni de nichel în "buzunarele" de coordinare ONS și ONN. Două seturi de atomi donori ONN, fiecare aparținând la molecule diferite de ligand, coordonează meridional, formând un mediu octaedric pentru atomul Ni2. Ceilalți doi atomi de nichel, Ni1 și Ni3, care se află în buzunarele ONS ale liganzilor, necesită molecule suplimentare de piridină pentru a realiza o geometrie plană pătrată (Figura 4.12). Anionul nitrat echilibrează șase sarcini pozitive ale celor trei ioni de nichel, împreună cu doi liganzi, unul di- și celălalt trideprotonat, iar atomul de oxigen O2 nu este deprotonat.

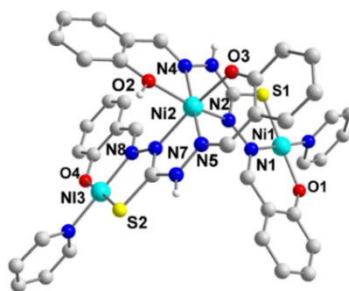


Figura 4.12. Structura compusului $[\text{Ni}_3(\text{HL}^6)(\text{H}_2\text{L}^6)(\text{Py})_2](\text{NO}_3)$ (26)

4.3. Compuși coordinativi ai Cu(II), Mn(III) și Zn(II) cu bis(3,5-di-*tert*-butilsalicilaldehidă)carbohidrazona (H_4L^2)

Ionul metalic central joacă un rol important în eficiența agenților anticancerigeni. Cele mai notabile utilizări ale complexelor metalici includ medicamentele pe bază de platină și ruteniu, explorate pe scară largă, dar care prezintă limitări, precum toxicitatea ridicată și rezistența la medicamente. De aceea, în ultimii ani cercetările s-au concentrat pe identificarea altor ioni metalici.

Compușii coordinativi $[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (27) și $[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28) au fost obținuți la interacțiunea ligandului H_4L^2 cu $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Zn}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$ în MeOH. Compușii au fost caracterizați prin difracția razelor X pe monocristal, care a stabilit un mod nou de coordonare pentru liganzii carbohidrazonici. Ca și în cazurile discutate anterior, ligandul H_4L^2 coordonează la doi ioni de zinc, însă adoptă o conformație nouă, nemaiîntâlnită în literatura de specialitate, în care grupa OH al unui fragment al aldehidei salicilice este situată la 180° față de legătura azometinică.

Ca rezultat, ligandul coordonează concomitent la 3 ioni de zinc, prin intermediul atomilor donori ONO, NN și O (Figura 4.13, a, b).

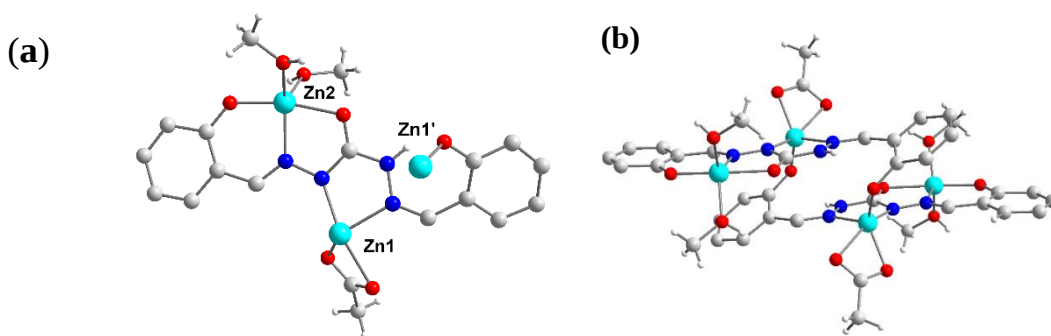


Figura 4.13. (a) Unitatea asimetrică și (b) structura moleculară a compusului $[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{MeOH})_2]$ (27)

Împreună acest mod de coordonare a condus la formarea unei carcase tetranucleare, în care ligandul se manifestă tritopic, fiind trideprotonat.

Compusul $[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**) a fost obținut similar, utilizându-se $\text{Zn}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$ drept sare inițială, structura lui fiind asemănătoare cu cea a compusului **27** (Figura 4.14).

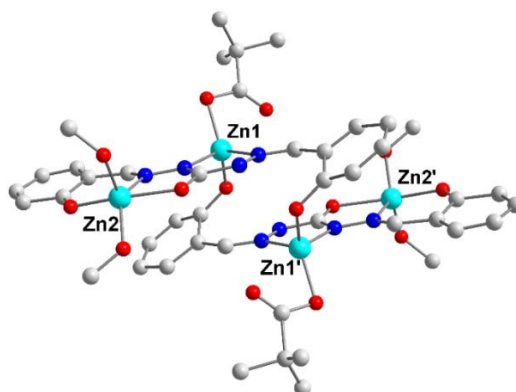


Figura 4.14. Structura moleculară a compusului $[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (28**)**

Strategia de sinteză cu utilizarea abilității de coordinare a ionilor carboxilat a fost extinsă și pentru ionii de $\text{Cu}(\text{II})$ și $\text{Mn}(\text{II})$. La interacțiunea $\text{Cu}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$ cu H_4L^2 în s-a obținut compusul cu formula $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{CH}_3)_3\text{CCOO})(\text{CH}_3\text{OH})] 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**29**).

În compusul **29**, ambii ioni de cupru au o geometrie plan-patrată, iar anionul pivalat, ce-i compensează sarcina, este coordonat monodentat prin atomul de oxigen la ionul de cupru Cu1 aflat în setul ONN al ligandului trideprotonat $(\text{HL}^2)^{3-}$, în timp ce al doilea atom de cupru Cu2 din setul ONO are coordnată o moleculă de CH_3OH . Structura lui cu schema de numerotare a atomilor este prezentată în Figura 4.15.

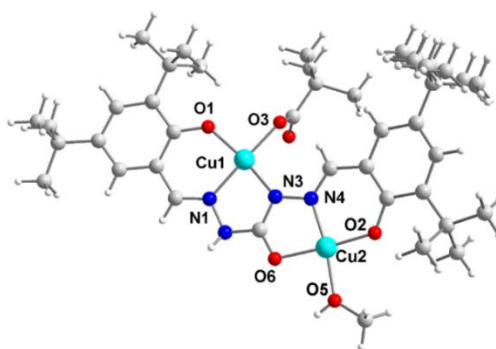


Figura 4.15. Structura compusului $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})(\text{CH}_3\text{OH})]$ (29**)**

Rezultate neașteptate au fost obținute la interacțiunea $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cu același ligand. Din soluție de metanol au fost separate cristale brune, care conform stidiului cu raze X, prezintă un compus, în care ligandul a suportat schimbări dramatice. Are loc oxidarea $\text{Mn}(\text{II})$ până la $\text{Mn}(\text{III})$, fragmentarea ligandului inițial și reorganizarea lui, obținându-se compusul $[\text{Mn}_2(\text{HL}'')_2]$ (**30**). Structura compusului **30** și a ligandului nou format este prezentată în Figura 4.16. La utilizarea

$\text{Mn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$ în aceleași condiții se obțin monocristale, parametrii celulei elementare ale căroră coincid cu parametrii compusului **30**.

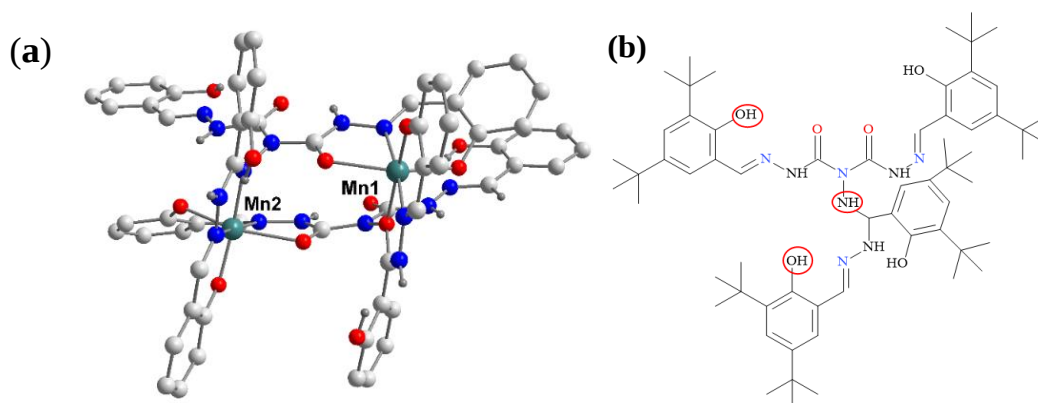


Figura 4.16. Structura compusului $[\text{Mn}_2(\text{HL}'')_2]$ (30**) (a) și a ligandului nou format (b) (atomii de hidrogen aromatici și ale grupei *terț*-butil au fost omiși pentru claritate)**

5. UNELE PROPRIETĂȚI ALE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI VANADIULUI(V), CUPRULUI(II) ȘI ZINCULUI(II) CU 1,5-BIS(SALICILALDEHIDĂ)CARBOHIDRAZONE SUBSTITUITE

5.1. Studiul compușilor coordinativi ai dioxovanadiului(V) cu 1,5-bis(2-hidroxi-benzaldehidă)carbohidrazone substituite în calitate de catalizatori în reacția de oxidare a ciclohexanului

Oxidarea selectivă a ciclohexanului este o reacție cheie în chimia industrială, deoarece produsele care se obțin reprezintă un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă (ulei KA), fiind reagenții inițiali pentru producerea acidului adipic și ϵ -caprolactamei. Aceștia din urmă sunt la rândul lor intermediari importanți în fabricarea materialelor polimerice, în special ale poliamidelor Nylon-6,6 și Nylon-6. Cererea masivă de fibre de nailon face din acidul adipic cel mai important acid dicarboxilic din punct de vedere industrial. Astfel, ϵ -caprolactama se estimează că va atinge o producție globală de aproximativ 6,5 milioane de tone pe an până în 2023, iar pentru piața globală a celor două soiuri de nailon este așteptată o rată anuală de creștere de 6,1% din 2017 până în 2025.

În procesul industrial clasic, datorită naturii sale stabile ciclohexanul este oxidat în aer sau atmosferă de oxigen la temperaturi și presiune înalte (140–160°C, 10–20 atm) în prezența naftenatului de cobalt(II) ($\text{CoC}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$), cu o conversie de aproximativ 4%-5% și o selectivitate față de amestecul de KA de 70 până la 80% (K/A raport molar de la 1:1 la 1:3,5). Restul de 20% constă din produse secundare, cum ar fi acizii n-butiric, n-valeric, succinic, glutaric și adipic [4].

Compușii 1, 2 și 7-9, împreună cu liganzii lor, au fost testați ca catalizatori omogeni pentru oxidarea ciclohexanului până la ciclohexanol și ciclohexanonă, utilizând hidroxid de *tert*-butil apos (HPTB) și iradiere cu microunde (MW), Figura 5.1.

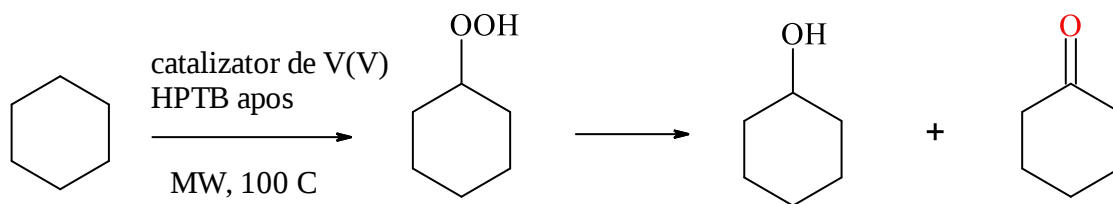


Figura 5.1. Oxidarea sub acțiunea iradierii cu microunde (MW) a ciclohexanului până la hidroxidul de ciclohexil, ciclohexanol și ciclohexanonă cu hidroxid de *tert*-butil, catalizată de complexii vanadiului(V) 1, 2 și 7-9

Reacția decurge cu formarea hidroxidului de ciclohexil (CyOOH) ca intermediar primar, demonstrat prin metoda Shul'pin [5]. În condiții optimizate ale acestor sisteme, care nu conțin solvenți sau aditivi, la 100°C și timp de 1,5 ore de iradiere cu microunde cu putere redusă (7 W), s-au obținut randamente bune (până la 19% pentru compusul 7, de 4 ori mai mari decât cele raportate pentru procesele industriale aerobice, pentru a garanta o selectivitate bună) [5] pentru produsele oxigenate obținute, utilizând o cantitate de 0,2% de catalizator de vanadiu, în raport cu ciclohexanul (Figura 5.2).

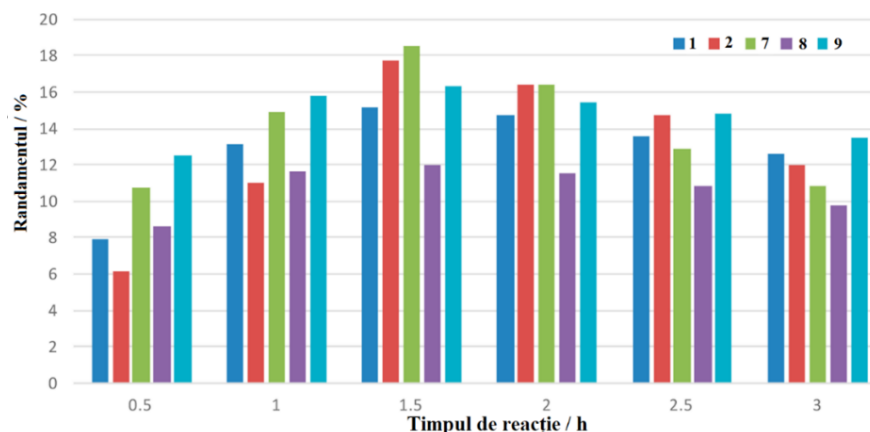


Figura 5.2. Randamentul total al ciclohexanolului și ciclohexanonei obținut prin oxidarea ciclohexanului cu ajutorul iradierii cu microunde (MW) cu HPTB catalizată de complexii 1, 2 și 7-9

Ciclohexanolul și ciclohexanona au fost singurii produși detectați prin analiza GC-MS în condițiile testate, demonstrând astfel un sistem de oxidare foarte selectiv. Cu toate acestea, produși de "supraoxidare", cum ar fi 1,3- și 1,4-ciclohexandiolul, au fost detectați cu ajutorul GC-MS pentru durate de reacție mai lungi. Descompunerea H₂O₂ (soluții apoase de 30% sau 50%) în condițiile de reacție utilizate (MW, 100°C) a împiedicat utilizarea acestui oxidant cu un preț mai

puțin costisitor și prietenos mediului (randamentele au fost reduse, de exemplu, pentru **7**, de la 19% la 2% când HPTB a fost înlocuit cu soluție apoasă de H_2O_2 de 50%).

După cum se arată în Figura 5.2, cele mai bune rezultate în condițiile ecologic prietenoase de mai sus, au fost obținute în prezența complexului neutru $[(\text{VO}_2)(\text{VO})(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{O})]_2$ **7**. Prezența substituenților terț-butil în inelul fenil al $(\text{HL}^{1-3})^{3-}$ în **2** și **8** nu pare să aibă o influență clară asupra activității catalitice a acestora în comparație cu complexii corespunzători **1** și **7** cu grupe fenil nesubstituite.

Cantitatea de catalizator, precum și temperatura reacției, joacă un rol semnificativ în activitatea catalitică a compușilor vanadiului, așa cum este prezentat în Figura 5.3 pentru cel mai activ catalizator (**7**).

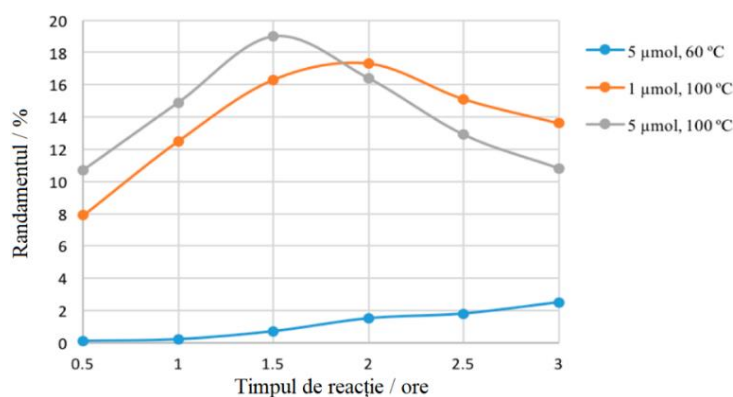


Figura 5.3. Efectul timpului de reacție, temperaturii și cantității de catalizator **7 asupra randamentului ciclohexanolului și ciclohexanonei, obținute prin oxidarea ciclohexanului cu HPTB la iradiere cu microunde (MW) și fără aditivi**

Creșterea cantității de compus **7** de la 1 μmol la 5 μmol în mediul de reacție conduce la o creștere a randamentului și permite atingerea mai rapidă a randamentului maxim (în 1,5 ore, față de 2 h de iradiere MW necesară pentru 1 μmol de compus **7**). În plus, a fost necesară iradierea cu microunde la 100°C pentru a obține randamente bune de produse oxidate într-un timp de reacție mai scurt. Cu toate acestea, reacția asistată de iradiere cu microunde la putere redusă oferă o metodă sintetică mult mai eficientă decât încălzirea convențională în atmosferă deschisă sau refluxul fără presiune, permițând obținerea unor randamente similare într-un timp mult mai scurt (de exemplu, un randament de 20% de ciclohexanol și ciclohexanonă a fost obținut după 24 de ore de reacție în prezența compusului **7** în aceleași condiții, dar utilizând o baie de ulei).

5.2. Proprietățile antiproliferative ale compusului $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}_{\text{cicl}})(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Cl}_3]$ (**23**)

Compușii tiocarbohidrazidici sunt cunoscuți pentru diverse activități biologice, cum ar fi cea antioxidantă, anticancerigenă, antibacteriană, antifungică, anticonvulsivantă și inhibitoare ale enzimelor [6]. Activitatea antibacteriană și antifungică a fost studiată preponderent în cazul

tiocarbhidrazonelor, iar prezența inelului fenolic a făcut posibilă exploatarea acestora și pentru capacitățile lor antioxidante [6].

Activitatea antiproliferativă in vitro a ligandului 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbhidrazonă (H_4L^7) și a compușilor coordinativi derivați din acesta, $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3] \cdot CH_3OH$ (**23**) și $[Cu_2(HL^7)(HSO_4) \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O]$, descris în literatură [7], au fost testați folosind metoda cu resazurină. *(În Tabelul 5.1 sunt prezentate rezultatele analizei antiproliferative asupra celulelor canceroase HeLa.)

Tabel 5.1. Valorile IC_{50} ale prolighandului H_4L^7 și compușilor coordinativi **23 și $[Cu_2(HL^7)(HSO_4) \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O]$ [7] față de linia celulară HeLa**

Compusul	** IC_{50}
1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbhidrazonă (H_4L^7)	≥ 10
$[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3] \cdot CH_3OH$ (23)	$10,5 \pm 0,1$
$[Cu_2(HL^7)(HSO_4) \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O]$ [7]	$4,4 \pm 0,2$
DOX (doxorubicina)	$10,0 \pm 0,4$

*test colorimetric de caracterizare a activității metabolice a celulelor, bazat pe reducerea enzimelor celulelelor viabile a colorantului resazurina non-fluorescent, care este transformată în rezorufină fluorescentă de culoare roșie intensă. Cantitatea de fluorescență produsă este proporțională cu numărul de celule viabile.

** concentrația inhibitorie la jumătate maximă este o măsură cantitativă care indică cât de mult dintr-o anumită substanță inhibitoare (de exemplu, medicament) este necesară pentru a inhiba, in vitro, un anumit proces biologic sau componentă biologică cu 50%, este exprimată în $\mu g/mL$. Valoarea IC_{50} pentru compusul **23** este comparabilă cu valorile IC_{50} corespunzătoare ale doxorubicinei, care este utilizată în practică medicală.

5.3. Proprietățile fotoluminescente ale compușilor $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2]$ (**27**) și $[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(MeOH)_2]$ (**28**)

Unul din domeniile în curs de dezvoltare a chimiei coordinative este sinteza și studiul complexilor metalici cu liganzi organici, care au proprietăți funcționale valoroase, inclusiv luminescență. Acest lucru se datorează necesităților electronicii moleculare moderne, care utilizează materiale noi pentru a crea diode organice luminescente (OLED). Atomul de zinc coordonat joacă un rol dublu, așa cum este subliniat în literatura de specialitate [8-9]. În primul rând, formarea legăturilor covalente între atomii de Zn și atomii donori (O, N) prin donarea unei perechi de electronii către atomul de Zn modifică energia emisiei datorate scăderii decalajului energetic între orbitalii π^* și π . În al doilea rând, coordinarea liganzilor la atomul de Zn crește rigiditatea liganzilor, ceea ce poate diminua pierderea de energie prin mișcări vibraționale și creșterea eficienței emisiilor.

Proprietățile fotoluminescente ale probelor solide ale complexelor **27** și **28**, precum și a ligandului liber H_4L^2 au fost investigați la temperatura camerei. Pentru ligandul liber nu a fost depistată nici o emisie la excitare cu lungimi de undă între 280 și 440 nm, iar compușii coordinativi au avut maxime la 410 (**27**) și 370 nm (**28**), corespunzător (Figura 5.4, a).

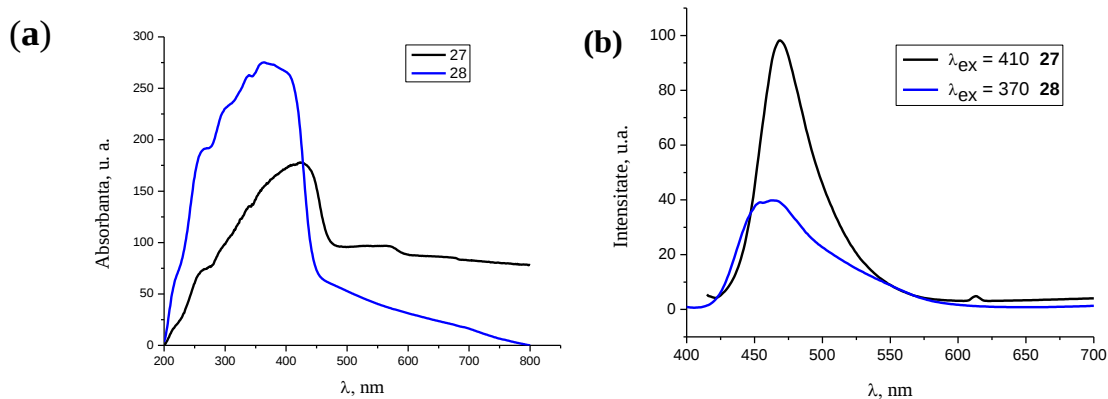


Figura 5.4. Spectrele de absorbție (a) și de fluorescență (b) în stare solidă ale compușilor **27 și **28** la temperatura camerei**

Fluorescența ligandului este probabil stinsă de apariția unui proces fotoindus de transfer de electroni (PTE) datorită prezenței perechilor libere de electroni la atomii donori ai ligandului (N, O). Ambii compuși prezintă luminiscență caracteristică cu maxime la 468 nm pentru **27** ($\lambda_{ex} = 410$ nm) și 464 nm ($\lambda_{ex} = 370$ nm) pentru **28**, corespunzător (Figura 5.4b). Pentru compușii Zn(II), nu sunt așteptate emisii provenite din stări excitate MLCT/LMCT, deoarece ionul de Zn(II) este greu de oxidat sau redus datorită configurației sale d^{10} stabile. Astfel, emisia observată în complexe este atribuită tranziției intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$.

Plus la aceasta, în complexii Zn(II), PTE este prevenit în urma coordinării cu ioni metalici, deci intensitatea fluorescenței poate fi mult majorată. Formarea chelaților de Zn(II) crește rigiditatea liganzilor și astfel reduce pierderea de energie prin mișcarea vibrațională termică. Aceste măsurători arată că compusul studiat prezintă luminiscență, proprietate ce poate fi utilizată în domeniul senzorilor optici sau al dispozitivelor de emisie.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Realizarea cercetărilor și corelarea rezultatelor obținute în cadrul tezei de doctor au condus la formularea următoarelor concluzii:

1. Au fost optimizate metodele de sinteză a 30 de compuși coordinativi noi ai unor metale 3d (V(V), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(III)) cu liganzi (tio)carbohidrazonici ai aldehidei salicilică și derivații substituiți ai ei. Raportul metal:ligand a fost de 2:1, obținându-se de regulă compuși binucleari. În majoritatea compușilor coordinativi sintetizați (cu excepția

compușilor **23, 27, 28, 30**) este prezentă o unitate binucleară structurală de bază, care poate fi organizată în structuri cu o nuclearitate mai mare sau polimerice. Metodologia de sinteză a inclus de asemenea utilizarea unor liganzi sau cationi suplimentari, în formă de derivați ai 4,4'-bipiridinei și carbonați ai metalelor alcaline, corespunzător, pentru obținerea complexilor cu nuclearitate mai mare și a polimerilor de coordinare.

2. Utilizând drept metode de studiu spectroscopia IR, RMN, spectrometria de masă și difracția razelor X pe monocristal s-a demonstrat, că reactivii organici încorporează doi ioni metalici având diverse grade de deprotonare: bi-, tri- și tetradeprotonat.
3. Pentru prima dată au fost sintetizate și caracterizate combinații complexe heteronucleare V(V)/M(I), unde M=Na, K cu bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (compușii **11-13**), în care ionii metalelor alcaline induc formarea structurilor polimerice.
4. Pentru prima dată au fost sintetizați și caracterizați prin difracție cu raze X pe monocristal compuși coordinativi ai Ni(II) cu bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (**25, 26**), care prezintă interes datorită faptului că multe hidrogenaze conțin astfel de complecși de nichel cu liganzi cu atomi donori de azot și sulf.
5. La interacțiunea ligandului bis(3,5-di-*terț*-butilsalicilaldehidă)carbohidrazonă cu ionii de Zn(II) a fost stabilit un mod de coordinare nou al carbohidrazonelor, care nu a mai fost descris anterior în literatura de specialitate, și anume modul hexadentat tritopic [ONN][NN][O] (compușii **27, 28**).
6. Studiul activității catalitice a compușilor **1, 2** și **7–9** în reacția de oxidare a ciclohexanului însoțită de iradiere cu microunde și în lipsă de solvenți (cu hidroperoxid de *terț*-butil apos) a demonstrat, că aceștea acționează în calitate de catalizatori omogeni, obținându-se ciclohexanol și ciclohexanonă, cu o selectivitate înaltă și un randament de aprox. 19% (compusul **7**), valoare de cca. de 4 ori mai mare decât cea din procesul aerob industrial.

În baza cercetărilor efectuate putem recomanda:

1. Concentrarea cercetărilor viitoare pe explorarea ambelor direcții sintetice și catalitice și anume prin angajarea altor compuși homo- și heterometalici ai vanadiului(V) cu liganzi din șirul omolog, și anume diaminoguanizone și tiocarbohidrazonă aldehydei salicilice și derivaților substituiți ai acesteia; de asemenea, prezenta interes investigarea activității catalitice ale compușilor descriși și pentru alte reacții de oxidare.
2. Extinderea cercetării proprietăților biologice ale complexilor V(V), Cu(II) și Zn(II) în dependență de următorii factori: natura ionului metalic; natura ligandului (carbohidrazonă, tiocarbohidrazonă și diaminoguanizone); natura contranionilor; prezența sau absența unor co-liganzi.

BIBLIOGRAFIE

1. MAJUMDAR, P., PATI, A., PATRA, M., BEHERA, R.K., BEHERA, A.K. Acid Hydrazides, Potent Reagents for Synthesis of Oxygen-, Nitrogen-, and/or Sulfur-Containing Heterocyclic Rings. In: *Chemical Reviews*. 2014, 114, pp. 2942–2977. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr300122t>
2. MAHMOUDI, G., BAUZÁ, A., RODRÍGUEZ-DIÉGUEZ, A., GARCZAREK, P., KAMINSKY, W., FRONTERA, A. Synthesis, X-ray characterization, DFT calculations and Hirshfeld surface analysis studies of carbohydrazone based on Zn(II) complexes. In: *CrystEngComm*. 2016, V. 18, pp. 102–112. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CE01915J>
3. MANOJ, E., PRATHAPACHANDRA KURUP, M.R., FUN, H.-K., PUNNOOSE, A. Self-assembled macrocyclic molecular squares of Ni(II) derived from carbohydrazones and thiocarbohydrazones: Structural and magnetic studies. In: *Polyhedron*, 2007, vol. 26, 15, pp. 4451–4462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05.048>
4. VOMERI, A., STUCCHI, M., VILLA, A., EVANGELISTI, C., BECK, A., PRATI, L. New insights for the catalytic oxidation of cyclohexane to K-A oil. In: *Journal of Energy Chemistry*, V. 70, 2022, pp. 45-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.02.008>
5. SHUL'PIN, G.B. C–H functionalization: thoroughly tuning ligands at a metal ion, a chemist can greatly enhance catalyst's activity and selectivity. In: *Dalton Transactions*, 2013, vol. 42, pp. 12794–12818. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3DT51004B>
6. BACCHI, A., CARCELLI, M., PELAGATTI, P., PELIZZI, C., PELIZZI, G., ZANI, F. Antimicrobial and mutagenic activity of some carbon- and thiocarbonohydrazone ligands and their copper(II), iron(II) and zinc(II) complexes. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1999, vol. 75, (2), pp. 123–133. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00045-8](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00045-8)
7. DRAGANCEA, D., ADDISON, A.W., ZELLER, M. L.K., THOMPSON, HOOLE, D., REVENCO, M.D. HUNTER, A.D. Dinuclear Copper(II) Complexes with Bis-thiocarbohydrazone Ligands. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, pp. 2530–2536. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.200701187>
8. PANUNZI, D. The Role of Zinc(II) Ion in Fluorescence Tuning of Tridentate Pincers: A Review. In: *Molecules*, 2020, vol. 25(21), 4984. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25214984>
9. Y.-F., JI, R., WANG, S., DING, DU, C.-F., LIU, Z.-L. Synthesis, crystal structures and fluorescence studies of three new Zn(II) complexes with multidentate Schiff base ligands. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, vol. 16, pp. 47–50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.11.027>

Lurări științifice publicate

10 de lucrări științifice, dintre care 2 articole în reviste recenzate, 8 rezumate ale comunicărilor științifice.

LISTA PUBLICAȚIILOR

Articole în reviste științifice cotate în baza de date ISI și SCOPUS

2. Articole în diferite reviste științifice

2.1. în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS

1. DRAGANCEA, D., TALMACI, N., SHOVA, S., NOVITKI, G., DARVASIOVA, D., RAPTA, P., BREZA, M., GALANSKI, M.S., KOZISEK, J., MARTINS, N.M.R., DE SOUSA MARTINS, D.R., MARGARIDA, L., POMBEIRO, A.J.L., ARION, V. Vanadium(V) complexes with substituted 1,5-bis(2-hydroxybenzaldehyde)carbohydrazones and their use as catalyst precursors in oxidation of cyclohexane. In: *Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 55, 18, pp. 9187-9203. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01011. (IF: 4,857)
Disponibil: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01011>
2. TALMACI, N., DRAGANCEA, D., GORINCIOI, E., BOUROS, P., KRAVTSOV, V. Crystal structure and NMR spectroscopic characterization of 1,5-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)carbonohydrazide. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2023, vol. 18, nr.2, pp. 53-60. ISSN 1857-1727.
Disponibil: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2023.1074>. (IF: 0,189), (revistă națională Categoria A).

4. Materiale/ teze la forurile științifice

4.1. conferințe internaționale (peste hotare)

1. TALMACI N, MOCANU T., DRAGANCEA D. și SHOVA S. "Dioxidovanadium(V) heterometallic complexes with symmetrical bis-hydrazone ligands". In: *International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM 17*, September 25-27, 2023, p. 101, București – România. ISSN 3008-3850
2. TALMACI N., DRAGANCEA D. Synthesis and crystal structure of Cu(II) 1D coordination polymers with a carbohydrazone ligand and bis(pyridyl) linkers. In: *VIth National conference with international participation: NATURAL SCIENCES IN THE DIALOG OF GENERATIONS*, 14 – 15 September, 2023, p. 222, Chisinau, Republic of Moldova. ISBN 978-9975-3430-9-1.

3. DRAGANCEA, D. **TALMACI, N.**, SHOVA, S., ZELLER, M., ADDISON, A.W. Heterobimetallic potassium-dioxovanadium(V) carbo- and thiocarbohydrazone based coordination networks. In: *12th International Vanadium Symposium*, p. 89, noiembrie, 2021, vanadium12.com

4.2. conferințe internaționale în republică

1. **TALMACI, N.** Cu(II) complexes with 1,5-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)carbonohydrazide. In: *Life sciences in the dialogue of generations: connections between universities, academia and business community*, Ed. 2, 29-30 septembrie, 2022, Chișinău. Republic of Moldova: Moldova State University, R, p. 226. ISBN 978-9975-159-80-7.
2. **TALMACI, N.**, SHOVA, S., DRAGANCEA, D.. Dinuclear cis-dioxidovanadium(V) complex containing hexaaquasodium cation as counterion. In: *Achievements and perspectives of modern chemistry*, Chisinau, Republic of Moldova: Tipografia Academiei de Științe a Moldovei, 9-11 octombrie, 2019, p. 147. ISBN 978-9975-62-428-2.
3. DRAGANCEA, D., **TALMACI, N.**, SHOVA, S., ARION, V.. Synthesis of vanadium (V) complexes and their use for oxidation of cyclohexane. In: *Ecological and environmental chemistry : - 2017*, Ed. 6, Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova, 2-3 martie, 2017, Ediția 6, p. 158.
4. **TALMACI, N.**, DRAGANCEA, D., SHOVA, S.. Sinteza și structura cristalină a complexelor dioxovanadiu(V) dinucleare. In: *Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*, Chișinău, Republica Moldova, 8-9 octombrie, 2015, XVIII, p. 153.
5. **TALMACI, N.**, BOUROSH, P., KRAVTSOV, V., DRAGANCEA, D. Dinuclear Cu(II) complex with a novel carbohydrazone Schiff base ligand containing 1,3,4-thiadiazole. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*, Chișinău, Republica Moldova: Institutul de Chimie al AȘM, 28-30 mai, 2014, p. 125.

ADNOTARE

TALMACI Natalia, „Sinteza și studiul compușilor complecși ai unor metale 3d cu liganzi simetrici ditopici în baza (tio)carbohidrazidei”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2025

Structura tezei: introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 203 de surse, 5 anexe, 123 de pagini de text de bază, 103 figuri și 5 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 10 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, (tio)carbohidrazidă, aldehydă salicilică, cationi 3d, difracție a razelor X, spectroscopie IR, activitate catalitică.

Scopul lucrării: sinteza și studiul compușilor coordinativi noi ai unor metale 3d cu liganzi obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehyda salicilică și derivații săi substituiți, precum și studiul influenței naturii ionului de metal și a liganzilor asupra compoziției, structurii și proprietăților acestora.

Obiectivele cercetării: obținerea compușilor coordinativi ai unor metale 3d cu liganzi simetrici (tio)carbohidrazonici; stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline, caracterizarea compușilor coordinativi obținuți, utilizând metode de cercetare contemporane complementare; studiul proprietăților compușilor coordinativi.

Noutatea și originalitatea științifică: constă în sinteza a 30 de compuși coordinativi noi, a căror compoziție și structură a fost confirmată cu metodele difracției razelor X pe monocristal, spectroscopiei IR și RMN.

Problema științifică soluționată: au fost sintetizați compuși coordinativi ai V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu nuclearitate și structuri variate (bi-, tetra, octanucleari și polimeri), care manifestă proprietăți catalitice, activitate antiproliferativă și proprietăți luminescente.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: constau în optimizarea procedeele de sinteză și cercetare a combinațiilor complexe noi, ceea ce a generat complecși cu arhitectură originală, în vederea aplicării ulterioare în cataliză și tehnică.

Semnificația teoretică: au fost obținuți compuși ai V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu nuclearitate și structură variate (bi-, tetra, octanucleari și polimeri).

Valoarea aplicativă: compușii coordinativi ai vanadiului(V) manifestă activitate catalitică la oxidarea selectivă a ciclohexanului, iar un compus al cuprului(II) a prezentat activitate antiproliferativă împotriva celulelor de cancer ovarian HeLa; doi compuși ai zincului(II) sunt luminescenți.

Implementarea rezultatelor științifice: compușii coordinativi ai cuprului(II) și cei ai vanadiului(V) sintetizați și studiați în această lucrare largesc spectrul de substanțe care manifestă activitate antiproliferativă selectivă față de celulele canceroase HeLa, și respectiv demonstrează activitate catalitică la oxidarea ciclohexanului cu randament și selectivitate înalte. Acești compuși pot fi utilizați atât în aplicații de laborator, cât și în procese industriale.

АННОТАЦИЯ

ТАЛМАЧИ Наталия, "Синтез и исследование комплексных соединений 3d-металлов с симметричными дитопными лигандами на основе (тио)карбогидразида", кандидатская диссертация по химии, Кишинев, 2025

Структура диссертации: Введение, 5 глав, общие выводы и рекомендации, библиография из 203 источников, 5 приложений, 123 страницы основного текста, 103 рисунка и 5 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 10 научных работах.

Ключевые слова: координационные соединения, (тио)карбогидразид, салициловый альдегид, 3d-катионы, рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, каталитическая активность.

Цель работы: Синтез и исследование новых координационных соединений 3d-металлов с лигандами, полученными при конденсации (тио)карбогидразида с салициловым альдегидом и его замещёнными производными, а также изучение влияния природы иона металла и лигандов на состав, структуру и свойства этих соединений.

Задачи исследования: Получение координационных соединений 3d-металлов с симметричными (тио)карбогидразидными лигандами; установление химического состава, молекулярной и кристаллической структуры полученных соединений с использованием современных комплексных методов исследования; исследование свойств координационных соединений.

Научная новизна и оригинальность: Заключается в синтезе 30 новых координационных соединений, состав и структура которых подтверждены методами рентгеноструктурного анализа на монокристаллах ИК и ЯМР спектроскопии.

Решена научная задача: синтезированы координационные соединения V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с различной нуклеарностью и структурой (би-, тетра-, октануклеарные комплексы и полимеры), обладающие каталитическими, антипролиферативными и люминесцентными свойствами.

Полученные результаты, способствующие решению важной научной задачи в диссертации: оптимизированы методы синтеза и исследования новых комплексных соединений, что позволило получить комплексы с оригинальной архитектурой для их дальнейшего применения в катализе и технологии.

Теоретическая значимость: синтезированы координационные соединения V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с различной нуклеарностью и структурой (би-, тетра-, октануклеарные комплексы и полимеры).

Применение: координационные соединения ванадия(V) проявляют каталитическую активность в селективном окислении циклогексана, а один из комплексов меди(II) демонстрирует антипролиферативную активность в отношении клеток рака яичников HeLa. Два соединения цинка(II) обладают люминесцентными свойствами.

Внедрение научных результатов: синтезированные и изученные в данной работе координационные соединения меди(II) и ванадия(V) расширяют спектр веществ, обладающих селективной антипролиферативной активностью в отношении раковых клеток HeLa, а также демонстрируют каталитическую активность в окислении циклогексана с высокой селективностью и выходом. Эти соединения могут найти применение как в лабораторных исследованиях, так и в промышленных процессах.

ANNOTATION

TALMACI Natalia, "Synthesis and study of complex compounds of 3d metals with symmetrical ditopic ligands based on (thio)carbohydrazide", PhD thesis in chemistry, Chisinau, 2025

Structure of the thesis: Introduction, 5 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography with 203 sources, 5 appendices, 123 pages of core text, 103 figures, and 5 tables. The obtained results have been published in 10 scientific papers.

Keywords: coordination compounds, (thio)carbohydrazide, salicylaldehyde, 3d cations, X-ray diffraction, IR spectroscopy, catalytic activity.

The aim of the thesis: the synthesis and investigation of new coordination compounds of 3d metals with ligands obtained by the condensation of (thio)carbohydrazide with salicylaldehyde and its substituted derivatives, as well as the study of the influence of the metal ion's nature and ligands on the composition, structure, and properties of these compounds.

Research objectives: synthesis of coordination compounds of 3d metals with symmetrical (thio)carbohydrazone ligands; determination of the chemical composition, molecular and crystalline structure, and characterization of the obtained coordination compounds using contemporary complementary research methods; investigation of the properties of the synthesized coordination compounds.

The scientific novelty and originality: The novelty of this work lies in the synthesis of 30 new coordination compounds, whose composition and structure have been confirmed using single-crystal X-ray diffraction, IR spectroscopy, and NMR spectroscopy.

Scientific novelty and originality: of V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) coordination compounds with diverse nuclearities and structures (bi-, tetra-, octanuclear complexes, and polymers) have been synthesized, exhibiting catalytic properties, antiproliferative activity, and luminescent properties.

The results obtained that contribute to solving an important scientific problem: The optimization of synthetic and analytical methodologies for novel coordination complexes has led to the development of compounds with original architectures, paving the way for their potential applications in catalysis and technology.

Theoretical significance: New coordination compounds of V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with varying nuclearities and structural architectures (bi-, tetra-, octanuclear complexes, and polymers) have been obtained.

Application value: The coordination compounds of vanadium(V) exhibit catalytic activity in the selective oxidation of cyclohexane, while a copper(II) complex has demonstrated antiproliferative activity against HeLa ovarian cancer cells. Additionally, two zinc(II) compounds exhibit luminescent properties.

Implementation of scientific results: The synthesized and investigated coordination compounds of copper(II) and vanadium(V) expand the range of substances exhibiting selective antiproliferative activity against HeLa cancer cells and demonstrate high-yield and highly selective catalytic activity in the oxidation of cyclohexane. These compounds have potential applications in both laboratory research and industrial processes.

TALMACI NATALIA

**SINTEZA ȘI STUDIUL COMPUȘILOR COMPLECȘI AI UNOR
METALE 3d CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA
(TIO)CARBOHIDRAZIDEI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 21.03.2025

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie offset. Tipat offset.

Tiraj ...40 ex...

Coli de tipar: 1,6 coli de autor

Comanda nr. 1811

Tipografia PrintShop IPRINT Grup SRL Mun. Chișinău,
MD-2012, str. Pușkin 22, casa presei, bir. 310

