UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA ŞCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE BIOLOGICE, GEONOMICE, CHIMICE ŞI TEHNOLOGICE

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 546.4/.7:546-3(043)

URECHE DUMITRU

SINTEZA, STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ȘI ARHITECTURII MOLECULARE ALE COMPUSILOR COORDINATIVI AI METALELOR DE TIP "s" ȘI "d" CU LIGANZI **POLIFUNCTIONALI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:

Conducător științific în cotutelă:

Bulhac Beer 208 Aunt

Autor:

Bouros Pavlina doctor în științe chimice, conf. cerc.

stiinte

în

habilitat

chimice, conf. cerc.

Ureche Dumitru

Bulhac Ion doctor

CHIŞINĂU, 2023

© Ureche Dumitru, 2023

ADNOTARE	
АННОТАЦИЯ	
ANNOTATION	
LISTA TABELELOR	
LISTA FIGURILOR	
LISTA ABREVIERIL	OR 1
INTRODUCERE	
1. COMPUȘI COOR	DINATIVI AI METALELOR "s" ȘI "d" CU STRUCTURĂ
MONO- ȘI POLIMER	RICĂ ÎN BAZA LIGANZILOR POLIFUNCȚIONALI 2
1.1. Agenți de coord compusilor coordinat	linație polifuncționali, în calitate de potențiali liganzi la obținerea
1 2 Compusi coordii	nativi în baza metalelor de tip d'' cu α -dioxime 2
1.3. Combinatii com	plexe ale metalelord" în baza acizilor carboxilici
1.4. Complecsi coord	linativi cu liganzi mono- si polifunctionali
1.5. Compusi coordi	nativi ai metalelor "3d" si "4d" cu structură polimerică 3
1.6. Compusi coordi	nativi ai metalelors"3d" si4d" cu activitate biologică
1.7. Utilizarea deriv	vatilor piridinici în calitate de liganzi în formarea compusilor
coordinativi	······ 4
1.8. Concluzii la capi	itolul 1 5
2. METODE DE SINT	EZĂ, ANALIZĂ SI CERCETARE
2.1. Sinteza agentilor	de coordinatie di- si tetraoximici
2.2. Sinteza compu	ışilor coordinativi în baza metalelor "s" şi "d" cu liganzi
polifuncționali	
2.3. Metode de analiz	ză și materiale utilizate la sinteze
2.4. Concluzii la capi	tolul 2 6
3. COMPUȘI CO	ORDINATIVI CU DIFERITĂ NUCLEARITATE AI
METALELOR "s"	ŞI "d" CU LIGANZI POLIFUNCȚIONALI 6
3.1. Crearea agențilo	or de coordinație – potențiali liganzi pentru obținerea compușilor
coordinativi	
3.1.1. Caracteriz	area spectroscopică IR și RMN a compușilor 1-46
3.1.2. Analiza și	descrierea structurilor cristaline ale compușilor 2-47
3.2. Sinteza comp	ușilor coordinativi mononucleari ai cobaltului(III) în baza

Cuprins

α-dioximelor și derivaților piridinici	74
3.2.1. Caracterizarea spectroscopică FT IR pentru compușii 5-10	75
3.2.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 5-10	77
3.3. Obținerea combinațiilor complexe ale Zn(II), Mn(II), Cu(II) și Ni(II) în baza	
liganzilor dioximici și/sau acizi carboxilici	83
3.3.1. Caracteristica spectrelor FT IR și RMN ale complecșilor 11-17	84
3.3.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale complecșilor 11-17	86
3.4. Obținerea complecșilor bimetalici în baza metalelor "s" și "d" cu liganzi	
polidentați	99
3.4.1. Caracteristica spectrelor FT IR ale compuşilor 18-24	100
3.4.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 18-24	101
3.5. Compuși coordinativi ai Mn(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu structură	
polimerică	109
3.5.1. Caracterizarea spectroscopică FT IR și RMN a compușilor 25-30	110
3.5.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale polimerilor 25-29	111
3.6. Concluzii la capitolul 3	118
4. AGENȚI DE COORDINAȚIE ȘI COMPUȘI COORDINATIVI CE MANIFESTĂ	
ACTIVITATE BIOLOGICĂ	120
4.1. Activitatea antimicrobiană a agenților de coordinație dioximici noi obținuți	120
4.2. Bis-m-fenilendiamintetraoxima bis-dimetilformamidă cu activitate antibacteriană și	
antifungică	123
4.3. Compuși coordinativi bimetalici – stimulatori în cultivarea unor tulpini de micro- și	
macromicete	124
4.3.1. Influența compușilor coordinativi 18-20, 22 și 23 asupra activității lipolitice	
a micromicetei Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 în cultură submersă	125
4.3.2. Influența compușilor 22 și 23 asupra activității amilolitice a micromicetei	
Aspergillus niger CNMN FD 06	128
4.3.3. Studiul influenței compusului hetero-bimetalic 23 asupra dezvoltării și	
productivității bazidiomicetei Lentinus edodes CNMN FB 01 în cultură submersă	131
4.3.4. Stabilirea parametrilor optimi de aplicare al compusului 22 în cultivarea	
submersă a tulpinii de fungi miceliali Fusarium gibbosum CNMN FD 12	132
4.4. Concluzii la capitolul 4	135
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	136
BIBLIOGRAFIE	138

ANEXE	172
Anexa 1. Materiale suplimentare la capitolul 3	173
Anexa 2. Brevete de invenție și hotărâri de acordare a brevetelor de invenție	182
Anexa 3. Premii și mențiuni	190
DECLARAȚIE PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	
CURRICULUM VITAE	212
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE	
MULŢUMIRI	219

ADNOTARE

URECHE Dumitru, "Sinteza, studiul proprietăților și arhitecturii moleculare ale compușilor coordinativi ai metalelor de tip "s" și "d" cu liganzi polifuncționali", teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2023.

Structura tezei: teza a fost realizată în cadrul proiectelor: 15.817.02.18A și 20.80009.5007.28 în cadrul Laboratorului Chimia Coordinativă al Institutului de Chimie al USM. Lucrarea este structurată din: introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 297 surse, 3 anexe, 122 de pagini de text de bază, 71 de figuri și 11 tabele. Rezultatele obținute în cadrul tezei au fost publicate în 29 lucrări științifice, inclusiv: 5 articole în reviste cu factor de impact, un articol în revistă națională, 3 articole în culegeri ale conferințelor, 11 rezumate la conferințele naționale și internaționale, 8 brevete de invenții (3 eliberate, 5 acordate) și o cerere de brevet de invenție.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, liganzi di- și tetraoximici, liganzi heterofuncționali, sinteză, spectroscopie IR, raze X, activitate biologică, micromicete.

Scopul lucrării constă în crearea noilor proliganzi și a compușilor coordinativi mono- și polinucleari, inclusiv polimerici, ai metalelor "s" și "d" cu liganzi homo- și heterofuncționali, caracterizarea lor, precum și studiul activității biologice a acestora.

Obiectivele cercetării: sinteza noilor proliganzi di- și tetraoximici și piridindicarboxilici; sinteza complecșilor mono- și polinucleari ai metalelor "s" și "d"; caracterizarea compușilor obținuți, utilizând diferite metode de cercetare; studiul proprietăților biologice pentru proliganzii și complecșii obținuți.

Noutatea și originalitatea științifică constă în obținerea a 30 de compuși noi, dintre care 4 agenți de coordinație oximici, 20 de complecși mono- și dinucleari și 6 polimeri coordinativi 1D și 2D.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importantă în teză constau în elaborarea metodelor de sinteză a complecșilor cu diferită nuclearitate și dimensiuni polimerice ale unor metale "2s", "3d" și "4d".

Semnificația teoretică: au fost sintetizați compuși heterometalici ai Ca(II), Sr(II) și Ba(II) și homometalici ai Mn(II), Co(II)/Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu diferită nuclearitate.

Valoarea aplicativă: unii agenți de coordinație și compuși complecși manifestă proprietăți antibacteriene și de biostimulatori la cultivarea micro- și macromicetelor utile.

Implementarea rezultatelor științifice: proprietățile utile ale unor proliganzi și compuși coordinativi ca cele antimicrobiene și de stimulatori ai proceselor de enzimogeneză la cultivarea unor tulpini de micro- și macromicete au fost protejate prin brevete de invenție din RM, oferind posibilitatea utilizării acestora ca agenți de protecție a plantelor.

АННОТАЦИЯ

УРЕКЕ Думитру, "Синтез, изучение свойств и молекулярной архитектуры координационных соединений металлов типа "s" и "d" с полифункциональными лигандами", диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук, Кишинэу, 2023.

Структура диссертации: диссертация выполнена в рамках проектов: 15.817.02.18А и 20.80009.5007.28 в составе Лаборатории Координационной Химии Института химии МГУ. Работа построена из: введения, 4 главы, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 297 источников, 3 приложений, 122 страниц основного текста, 71 рисунка и 11 таблиц. Результаты, полученные в рамках диссертации, опубликованы в 29 научных работах, в том числе: 5 статей в журналах с импактфактором, статья в национальном журнале, 3 статьи в материалах конференций, 11 тезисов на национальных и международных конференциях, 8 патентов и одна заявка на патент.

Ключевые слова: координационные соединения, ди- и тетраоксимные лиганды, гетерофункциональные лиганды, синтез, ИК-спектроскопия, РСА, биологическая активность, микромицеты.

Цель работы состоит в создании новых пролигандов и моно- и полиядерных, в том числе полимерных, координационных соединений «s» и «d» металлов с гомо- и гетерофункциональными лигандами, их характеристика, а также изучение их биологической активности

Задачи исследований: синтез новых ди- и тетраоксимных пролигандов, а также пиридиндикарбоксильных; синтез моно- и полиядерных комплексов «s» и «d» металлов; характеристика полученных соединений с использованием различных методов исследования; изучение биологических свойств полученных пролигандов и комплексов.

Новизна и научная оригинальность заключается в получении 30 новых соединений, из них 4 оксимных координационных агента, 20 моно- и биядерных комплексов и 6 координационных полимеров с размерностью 1D и 2D.

Полученные результаты, способствующие решению важной научной задачи в диссертации, заключаются в разработке методов синтеза комплексов с различной нуклеарностью и размерами полимеров некоторых «2s», «3d» и «4d» металлов.

Теоретическое значение: получение новых гетерометаллических соединений Ca(II), Sr(II) и Ba(II), а также гомометаллических соединений Mn(II), Co(II)/Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) с разным количеством атомов металла.

Прикладное значение: установлено, что некоторые органические соединения и комплексы проявляют антибактериальные свойства и биостимуляторов при культивировании полезных микро- и макромицетов.

Внедрение научных результатов: полезные свойства некоторых пролигандов и координационных соединений, такие как антимикробные и стимуляторы процессов ферментогенеза при культивировании штаммов микро- и макромицетов, защищены патентами на изобретения Республики Молдова, что открывает возможность их использования в качестве средств защиты растений.

ANNOTATION

URECHE Dumitru, " Synthesis, properties and molecular architecture study of coordination compounds of "s" and "d" type metals with polyfunctional ligands", PhD thesis in chemistry, Chisinau, 2023.

Thesis structure: the thesis was carried out within the framework of projects: 15.817.02.18A and 20.80009.5007.28 within the Coordination Chemistry Laboratory of the Institute of Chemistry of MSU. The work is structured from: introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography from 297 sources, 3 attachments, 122 pages of basic text, 71 figures and 11 tables. The results obtained in the framework of the thesis were published in 29 scientific works, including: 5 articles in journals with an impact factor, an article in a national journal, 3 articles in conference proceedings, 11 abstracts at national and international conferences, 8 invention patents (3 released, 5 granted) and a patent application.

Keywords: coordination compounds, di- and tetraoximic ligands, heterofunctional ligands, IR spectroscopy, X-ray, biological activity, micromycetes.

The purpose of the thesis consists in the creation of new proligands and mono- and polynuclear coordination compounds, including polymers, of "s" and "d" metals with homo- and heterofunctional ligands, their characterization, as well as the study of their biological activity.

Researche objectives: synthesis of new di- and tetraoximic and pyridinedicarboxylic proligands; synthesis of mono- and polynuclear complexes of "s" and "d" metals; characterization of the obtained compounds, using different research methods; the study of biological properties for the obtained proligands and complexes.

Novelty and scientific originality consists in obtaining 30 new compounds, of which 4 oxime coordination agents, 20 mono- and dinuclear complexes and 6 1D and 2D coordination polymers.

The obtained results that contribute to the solving of an important scientific **problem** in the thesis consist in the development of methods for the synthesis of complexes with different nuclearity and polymer sizes of some "2s", "3d" and "4d" metals.

Theoretical significance: heterometallic compounds of Ca(II), Sr(II) and Ba(II) and homometallic compounds of Mn(II), Co(II)/Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with different nuclearity where synthesised.

Practical importance: some coordinating agents and some complex compounds exhibit antibacterial and biostimulatory properties in the cultivation of beneficial micro- and macromycetes.

Implementation of the scientific results: the useful properties of some proligands and coordinative compounds such as antimicrobials and stimulators of enzymogenesis processes when cultivating some strains of micro- and macromycetes have been protected by invention patents from the Republic of Moldova, offering the possibility of their use as plant protection agents.

LISTA TABELELOR

Numărul	Titlul	Pagina
Tabel 3.1.	Datele cristalografice și caracteristicile experimentului cu raze X	
	pentru compușii 2-4.	71
Tabel 4.1.	Activitățile antibacteriene și antifungice în vitro ale compușilor 1-3.	122
Tabel 4.2.	Activitatea antibacteriană și antifungică în vitro a compusului 4.	124
Tabel 4.3.	Influența compușilor coordinativi 18, 22 și 23 asupra activității	
	lipolitice a micromicetei Rhizopus arrhizus CNMN FD 03.	126
Tabel 4.4.	Influența compușilor coordinativi 19 și 20 asupra activității lipolitice a	
	micromicetei Rhizopus arrhizus CNMN FD 03.	126
Tabel 4.5.	Influența diferitor concentrații ale compușilor 22 și 23 asupra activității	
	amilolitice a micromicetei Aspergillus niger CNMN FD 06.	129
Tabel 4.6.	Influența compușilor 22 și 23 în concentrațiile optime selectate $(22 - 5)$	
	mg/L; 23 – 1 mg/L) asupra activității amilolitice a micromicetei	
	Aspergillus niger CNMN FD 06, în funcție de diferite valori ale pH-	
	ului mediului de cultivare.	131
Tabel 4.7.	Influența diferitor concentrații ale compusului 23 asupra acumulării de	
	biomasă la micromiceta Lentinus edodes.	132
Tabel 4.8.	Influența compusului 22 asupra activității proteazelor acide (pH – 3.6)	
	la micromiceta Fusarium gibbosum CNMN FD 12.	133
Tabel 4.9.	Influența compusului 22 asupra activității proteazelor neutre (pH – 7.4)	
	la micromiceta Fusarium gibbosum CNMN FD 12.	134
Tabel 4.10.	Influența compusului 22 asupra activității proteazelor alcaline (pH -	
	9.0) la micromiceta Fusarium gibbosum CNMN FD 12.	134

LISTA FIGURILOR

Numărul	Titlul	Pagina
Fig. 1.1.	Reprezentarea schematică a polimerilor coordinativi 1D, 2D și 3D având	
	liganzi organici de legătură cu cel puțin un atom de carbon între atomii	
	donori (E). Atomii donori (E) pot fi O, N, S, Se, etc.	23
Fig. 1.2.	Un fragment al lanțului zig-zag 1D de-a lungul axei c, format de dioximat	
	[29]. Atomii de H sunt omiși pentru claritate. Legăturile cu violet	
	evidențiază unitățile dinucleare de cupru, care contribuie la polimerizarea	
	clusterilor adiacenți { Cu_6Gd_2 }. Schemele de culori: Cu^{II} – cian; Gd^{III} –	
	galben; O – roșu; N – verde; C – gri-închis.	24
Fig. 1.3.	Formulele de structură semidesfășurate ale acizilor etilendiamintetraacetic și	
	iminodiacetic.	25
Fig. 1.4.	Relația dintre diferitele subclase de oxime și precursorii acestora [64].	26
Fig. 1.5.	Formulele grafice ale nitrozonaftolilor (a) și dimetilglioximei (b), oxime	
	importante din punct de vedere istoric și practic, cu denumirile lor uzuale.	
	Săgețile indică familia de derivați ai ligandului DH ₂ clasic (c) [64].	27
Fig. 1.6.	Structura moleculară a complexului bis-dimetilglioximat de Co(III) cu	
	anionul $[ZrF_6]^{2-}$ [84].	28
Fig. 1.7.	Structuri ale complecșilor mononucleari de zinc (a) și cadmiu (b) cu	
	numerotarea parțială a atomilor și indicarea legăturilor de hidrogen	
	intramoleculare [92].	29
Fig. 1.8.	Formulele grafice ale liganzilor utilizați în sinteză: piridin-amidoximele, 4-	
	piridinaldoxima, acidul 1,3 – benzendicarboxilic și 1,4 – benzendicarboxilic,	
	acidul fumaric și acidul 1,3,5 – benzentricarboxilic [103, 106].	30
Fig. 1.9.	Structura polimerilor coordinativi 1D (a) și 2D (b), cu participarea anionilor	
	policarboxilați și a ligandului Bpp [107].	31
Fig. 1.10.	Fragmente structurale ale unor polimeri coordinativi, cu participarea unui	
	dicarboxilat alifatic (succinat) (a) [118] și a unui dicarboxilat aromatic (1,4-	
	benzendicarboxilat) (b) [120].	32
Fig. 1.11.	Diagrama schematică a formelor existente și modurile de coordinare a	
	ligandului bpydbH ₂ [129].	33
Fig. 1.12.	Schema generală de sinteză a ligandului AL-Fayaad [134].	35
Fig. 1.13.	Fragment al stratului 2D din compusul de zinc, format prin grupările	
	carboxil (a) și un fragment al structurii cristaline care evidențiază	

	conectivitatea 3D (b) [134].	35	
Fig. 1.14.	Structura moleculară a complexului trinuclear de Co(II) [136].		
Fig. 1.15.	Fragmente ale structurilor polimerice care implică liganzii TTF		
	funcționalizați electroactivi $[M(L)_2M(H_2O)_4](X)_6 \cdot 2H_2O$, în care $M(II) = Mn$		
	(A), Co (B), Zn (C) și Cd (D), iar $X = BF_4^-$ și ClO_4^- ; (a) lanțuri duble care		
	rulează de-a lungul axei <i>a</i> ; (b) rețea polimerică 2D situată în planul <i>ab</i> [152].	38	
Fig. 1.16.	Schema reacției și formula generală de structură a complecșilor în baza		
	sitagliptinului [169].	42	
Fig. 1.17.	Formula grafică generală a compușilor complecși în baza paracetamolului, în		
	care: $M = Mg(II)$, Ca(II), Sr(II) și Ba(II) [171].	43	
Fig. 1.18.	Structura optimizată a unor complecși mononucleari (a, b) și binucleari (c, d)		
	în baza metalelor alcalino-pământoase cu ligand ATA [172].	45	
Fig. 1.19.	Caracterizarea a două proteine COVID-19 utilizate conform PDB (Baza de		
	Date de Proteine): structura cristalină a proteazei principale COVID-19 în		
	complex cu un inhibitor N3 (a); structura noului domeniu de legare a		
	receptorului de vârf al coronavirusului complexat cu receptorul său ACE2		
	(b) [172].	45	
Fig. 1.20.	Formulele grafice generale ale complec șilor A (a) și B-E (b), Y = -C-O-NH ₂		
	(B), $-C-O_2-C_2H_5$ (C), (D) și $-C-O_2-CH_3$ (E)) [192].	49	
Fig. 3.1.	Schema de obținere a agenților de coordinație di- și tetraoximici noi.	68	
Fig. 3.2.	Structurile moleculare ale compuşilor 2 (a) și 3 (b).	72	
Fig. 3.3.	Formarea lanțurilor prin sintonii supramoleculari $R(8)^2_2$ în 2 (a) și asocierea		
	componentelor prin intermediul moleculelor de apă în 3 (b).	73	
Fig. 3.4.	Fragmente din structurile cristaline ale componentelor în 2 (a) și 3 (b).	73	
Fig. 3.5.	Structura compusului 4 (a), și modul de împachetare a componentelor în		
	cristal (b).	74	
Fig. 3.6.	Schema reacțiilor de sinteză a complecșilor 5-10 .	75	
Fig. 3.7.	Structura cationului complex $[Co(DAnH_2)(DAn)(Py)_2]^+$ în 5.	78	
Fig. 3.8.	Evidențierea lanțurilor formate prin legături de hidrogen N-H…Cl și C-H…O		
	în 5 .	78	
Fig. 3.9.	Structuri ale cationilor complecși din compușii 6 (a), 7 (b) și 8 (c) cu notarea		
	atomilor independenți cristalografic.	79	
Fig. 3.10.	Structuri ale cationilor complecși din compușii 9 (a) și 10 (b) cu notarea		
	atomilor independenți cristalografic.	80	
Fig. 3.11.	Un fragment din structura cristalină cu evidențierea lanțurilor în care cationii		

	complecși ai Co(III) alternează cu anionii de clorură în compusul 6.	81
Fig. 3.12.	Formarea lanțurilor dintre cationi complecși alternanți și anioni de clorură	
	stabilizate prin interacțiuni slabe $\pi \cdots \pi$ în compusul 7.	81
Fig. 3.13.	Formarea unui strat de cationi complecși Co(III) și anioni de clorură în	
	compusul 8 .	82
Fig. 3.14.	Asocierea lanțurilor formate din cationii și anionii complecși alternanți ai	
	Co(III) în straturi și evidențierea moleculelor de apă de cristalizare localizate	
	în cavități în cristalul compusului 9.	82
Fig. 3.15.	Fragment al structurii cristaline a compusului 10 cu evidențierea lanțurilor	
	ale cationilor complecși ai Co(III), anionilor clorură și moleculele de	
	cristalizare de DMF.	83
Fig. 3.16.	Schema reacțiilor de sinteză a complecșilor 11-17.	84
Fig. 3.17.	Structura complecșilor binucleari centrosimetrici [Mn2(DAnH2)2(1,3-	
	$bdc)_2(DMF)_2(CH_3OH)_2$] (a) și $[Mn_2(DAnH_2)_2(1,3-bdc)_2(DMF)_4]$ (b) în	
	compusul 11.	87
Fig. 3.18.	Fragment de lanț format prin alternarea complecșilor A (Mn(1)) și B (Mn(2))	
	din cristalul compusului 11 (a) și modul de formare a stratului.	88
Fig. 3.19.	Structura complexului centrosimetric binuclear de Mn(II) în compusul 12.	89
Fig. 3.20.	Fragment al structurii cristaline a compusului 12 și evidențierea modului de	
	împachetare a complecșilor binucleari de Mn(II) în straturi.	90
Fig. 3.21.	Structura complexului binuclear centrosimetric de Zn(II) din compusul 13.	90
Fig. 3.22.	Formarea stratului de complecși binucleari de Zn(II) în compusul 13.	91
Fig. 3.23.	Structura complexului binuclear al Zn(II) în 13 (a) și a fragmentului din	
	polimerul 3D format din 13 după recristalizare (b).	92
Fig. 3.24.	Structura moleculară a complexului binuclear de Zn(II) din compusul 14.	93
Fig. 3.25.	Formarea straturilor din complecși binucleari ai Zn(II) în compusul 14.	94
Fig. 3.26.	Structura complecșilor mononucleari de Cu(II) în compusul 15.	94
Fig. 3.27.	Formarea rețelei supramoleculare tridimensionale din complecșii	
	mononucleari de Cu(II) cu antrenarea cationului organic de HDME în	
	cristalul compusul 15 .	95
Fig. 3.28.	Structura cationului complex $[Ni(DpatH_2)_3]^{2+}$ în compusul 16 .	96
Fig. 3.29.	Fragment al structurii cristaline în compusul 16.	96
Fig. 3.30.	Structura complexului mononuclear în compusul 17 cu evidențierea	
	poziționării liganzilor oximici coordinați la ionul metalic și unele legături de	
	hidrogen intermoleculare cu antrenarea moleculelor de apă de cristalizare.	98

Fig. 3.31.	Formarea lanțurilor unidimensionale cu antrenarea complecșilor		
	mononucleari în cristalul compusului 17.		
Fig. 3.32.	Schema ecuațiilor reacțiilor de sinteză a compușilor 18-24 .		
Fig. 3.33.	Structura complexului ionic de Ca(II) în 18.	01	
Fig. 3.34.	Evidențierea lanțurilor din structura cristalină a compusului 18.1	.02	
Fig. 3.35.	Formula de structură posibilă a compusului 19.1	.03	
Fig. 3.36.	Structura compușilor ionici de Ca(II) ce conține în liganzi radicați propil-1		
	în 20 (a) și <i>propil-2</i> în 21 (b).		
Fig. 3.37.	Formarea rețelelor supramoleculare bidimensionale prin intermediul		
	interacțiunilor fine dintre cationi și anioni în 20 (a) și 21 (b).		
Fig. 3.38.	Structura compusului ionic de Sr(II) în 22. 1	.05	
Fig. 3.39.	Evidențierea lanțurilor în structura cristalină a compusului 22. 10		
Fig. 3.40.	Structura compusului complex molecular al Ba(II) în 23.	.06	
Fig. 3.41.	Formarea straturilor din complecșii moleculari în cristalul compusului 23, în		
	care se disting lanțuri formate prin legături de hidrogen C-H…O.		
Fig. 3.42.	Structura compusului complex ionic cu Ba(II) din 24.		
Fig. 3.43.	Formarea lanțurilor dintre anionii și cationii complecși prin legături de		
	hidrogen C-H…S și construcția rețelei bidimensionale prin legăturile de		
	hidrogen C-H…O în compusul 24.		
Fig. 3.44.	Schema de sinteză a compușilor polimerici 25-30 .		
Fig. 3.45.	Structura fragmentelor cristalografic independente ale polimerilor		
	coordinativi ai Mn(II) (a), Zn(II) (b) și Cd(II) (c) cu numerotarea parțială a		
	atomilor (compușii 25-27).		
Fig. 3.46.	Structurile polimerilor coordinativi 2D ai Mn(II) (a), Zn(II) (b) și Cd(II) (c)		
	în cristalele compușilor 25-27. 1	14	
Fig. 3.47.	Partea asimetrică a polimerului coordinativ 28 cu numerotarea parțială a		
	atomilor (a) și fragment al polimerului coordinativ 1D (b). 1	15	
Fig. 3.48.	O vedere în perspectivă a împachetării componentelor în cristalul		
	compusului polimeric 28. 1	16	
Fig. 3.49.	Structura fragmentului de bază trinuclear din polimerul anionic al		
	compusului 29. 1	17	
Fig. 3.50.	Structura rețelei polimerice anionice 2D din compusul 29 . 1 1		
Fig. 3.51.	Formula de structură grafică posibilă a fragmentului polimeric 1D din		
	compusul 30 .		

Abreviere	Formula de structură	Descifrarea
DClH ₂	CI CI CI	Diclorglioximă
DAnH ₂	HN C C N H	Dianilinglioximă
Ру		Piridină
IDAH ₃	HOOC CH2 N CH2 COOH	Acid iminodiacetic
1,3-H ₂ bdc	HO C OH	Acid 1,3-benzendicarboxilic
1,4-H ₂ bdc		Acid 1,4-benzendicarboxilic
DmabaH4	OH O O HN HN C C C N HO OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH	Acid di- <i>m</i> -aminobenzoilglioximă

LISTA ABREVIERILOR

	-	
DpabaH₄	HO O O O O O O O O O O O O O O O O O O	Acid di- <i>p</i> -aminobenzoilglioximă
DpatH ₂	CH ₃ CH ₃ HN NH HO NH	Di-p-aminotoluenglioximă
DmFDH ₄	HO NH OH N C NH OH HO NH C N HO OH	Bis(m-fenilendiamin)tetraoximă
EN	$C - C_2H_5$	Etil-nicotinat (esterul etilic al acidului nicotinic)
4-Mepy	CH ₃	4-metilpiridină (γ-picolină)
3-Меру	CH ₃	3-metilpiridină (β-picolină)

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate. α -Dioximele sunt compuși obținuți prin tratarea unor amine și/sau derivați ai acestora cu diclorglioxima. În literatură, *vic*-dioximele simetrice mai sunt prezentate în formă de trei izomeri geometrici: *anti*-(E, E'), *amfi*-(E, Z) și *sin*-(Z, Z') [1, 2]. Rezultatele structurale disponibile în CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center) confirmă faptul că modul de chelare-N,N, care stabilizează forma *anti*-(E, E') este utilizat cel mai frecvent în dioximați pentru coordinarea acestor liganzi. De asemenea dioximele mai pot coordina la ionul de metal și prin atomii de oxigen ai grupărilor oximice. Studiul compușilor în baza acestor agenți de coordinație reprezintă un compartiment larg al chimiei compușilor coordinativi. Interesul față de aceștia este explicat nu doar prin varietatea nemărginită a acestor compuși, dar și prin diferitele proprietăți fizico-chimice, datorită cărora este posibilă utilizarea practică a acestor compuși în diferite domenii (în chimia analitică, cataliză, procese de extracție, în calitate de semiconductori și modele ale sistemelor biologice).

O poziție specială în chimia noilor α -dioximați îl constituie compușii cobaltului(II) și cobaltului(III), care se caracterizează prin compoziții și structuri variate, pe lângă dioximații de cobalt, mai sunt cunoscuți dioximați de nichel(II), platină(II), paladiu(II), cupru(II), zinc(II), cadmiu(II), mangan(II), fier(II), fier(III) și nichel(III) cu structură monomerică și/sau dimerică, cu moduri de coordinare pătrat, piramidal-pătrat și octaedric [3-7].

Atât dioximații Co(II) cât și ai celorlalte metale bivalente menționate mai sus au fost sintetizați în condiții similare și conțin carcasă dioximică identică, deosebindu-se prin numărul de coordinare al generatorului de complecși și prin structura lor. Datorită faptului că dioximele coordinează la ionul central în majoritatea cazurilor prin atomii de azot, acestea au fost considerate ca liganzi monofuncționali. Pentru sporirea dimensionalității complecșilor, s-a recurs la două metode de sinteză diferite: prima metodă constă în includerea unor liganzi punte O, O-donori de electroni – cei mai potriviți în acest rol au fost acizii dicarboxilici, care au dat naștere mai multor complecși di- și polinucleari; cea de-a doua metodă constă în sinteza unor proliganzi derivați din aminoacizi aromatici, ceea ce ar permite sinteza unor agenți de coordinație dioximici heterofuncționali ce ar conține atomi O, N-donori de electroni, oferind posibilitatea de a sintetiza complecși cu nuclearitate sporită fără utilizarea liganzilor suplimentari.

Interesul sporit față de complecșii cu liganzi dioximici mai este susținut și de posibilitățile de utilizare a acestora ca modele de preparate importante din punct de vedere fiziologic dar și în microbiologie, medicină sau agricultură.

În ciuda faptului că aceste clase de compuși prezintă interes sporit în chimia coordinativă, aceștia sunt studiați relativ puțin în ultimii ani. În rândul complecșilor biologic activi, însă la fel ca dioximații – puțin studiați, s-ar putea alătura și compușii ce conțin fragmente de 2,6piridindialchildicarboxilat. Astfel de fragmente sunt prezente în structura diferiților compuși organici. Mai mult ca atât, ei sunt implicați în diferiți complecși ca liganzi polidentați cu funcție de punte [8].

Arhitecturile de coordinare ale complecșilor metalici mono-, bi- și polinucleari depind în principal de doi factori: geometria poliedrelor de coordinare ale ionilor metalici și caracteristicile liganzilor înșiși [9, 10]. Piridin-2,6-dicarboxilatul este un ligand pentadentat potențial, deoarece are un atom de azot al fragmentului piridinic și patru atomi de oxigen din două grupări carboxilat. Deoarece factorii geometrici nu pot permite tuturor acestor atomi să coordineze concomitent la un singur ion metalic, acest ligand formează adesea complecși de diferită dimensionalitate. Necătând la faptul că compușii cu astfel de liganzi sunt puțin studiați, literatura de specialitate cunoaște cazuri când acest ligand poate acționa ca NO₂–, NO– și N–donor de electroni [11].

Scopul lucrării constă în sinteza, structura și studiul compușilor coordinativi mono- și polinucleari ai metalelor "s" și "d" în baza unor liganzi dioximici mono- și heterofuncționali cu atomi N,N-donori și N,O-donori dar și a unor liganzi heterofuncționali de tipul O,N,O-donori cu diferiți anioni anorganici.

Obiectivele cercetării:

- sinteza agenților de coordinație dioximici mono- și heterofuncționali utilizând în calitate de reactanți diclorglioxima, diferite amine aromatice și derivați ai acestora;
- sinteza compuşilor coordinativi cu diferită nuclearitate în baza metalelor de tip "s" şi "d" utilizând diferite condiții de reacție;
- studiul compuşilor obţinuţi prin diferite metode fizico-chimice, precum: analiza elementală, spectroscopia IR, RMN şi difracţia razelor X pe monocristal;
- studiul activității antimicrobiene comparative ale proliganzilor noi obținuți și ale derivaților din care au fost sintetizați;
- cercetarea proprietăților microbiologice ale complecşilor obținuți asupra diferitor tulpini de micro- și macromicete în calitate de stimulatori/inhibitori ai proceselor microbiologice.

Ipoteza de cercetare presupune studiul sintetic al compuşilor coordinativi în baza ionilor metalelor "s" și "d" prin utilizarea liganzilor ce includ di- și tetraoxime, piridină și

derivați ai acesteia dar și derivați ai acidului piridindicarboxilic, capabili să prezinte proprietăți antimicrobiene și microbiologice utile.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.

Au fost aplicate condiții optime de sinteză, în urma cărora au fost sintetizați agenți de coordinație di- și tetraoximici noi. Studiul a demonstrat că în reacție cu ionii metalici, acești liganzi pot genera complecși atât moleculari, cât și ionici cu diferită dimensionalitate.

Dioximele monofuncționale formează complecși di- și polinucleari prin antrenarea unor liganzi adiționali – ca liganzi punte, iar dimensionalitatea complexului este determinată de natura ligandului punte.

Atât proliganzii, cât și complecșii în baza acestora au fost studiați cu ajutorul metodelor moderne de cercetare, ce includ: analiza elementală (pentru C, H, N, S și metal), spectroscopia IR, rezonanța magnetică nucleară (¹H, ¹³C), iar structurile cristaline au fost stabilite cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal, totodată pentru proliganzi, dar și pentru unii dintre complecși au fost cercetate proprietățile antimicrobiene și microbiologice.

Studiul proprietăților antimicrobiene comparative pentru proliganzi și componentele separate din aceștia au demonstrat în cazul unor liganzi că în urma condensării activitatea antimicrobiană crește.

Importanța practică constă în conturarea abilităților complecșilor de Ca(II), Sr(II), Ba(II) cu Co(II) cu liganzi ce conțin atomi O,N,O-donori, de a stimula creșterea micro- și macromicetelor *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03, *Aspergillus niger* CNMN FD 10, *Fusarium gobbosum* CNMN FD 12 și *Lentinus edodes* CNMN BD 01. Rezultatele testărilor microbiologice recomandă utilizarea complecșilor în calitate de agenți de protecție a plantelor.

Rezultatele obținute în cadrul efectuării lucrării au fost publicate în 29 de lucrări științifice, inclusiv 5 articole în reviste cu factor de impact, un articol în revistă națională, 3 articole în culegeri ale conferințelor științifice, 11 rezumate la conferințe naționale și internaționale, 8 brevete de invenție – dintre care 3 sunt eliberate, iar 5 acordate și depusă o cerere de brevet de invenție. În perioada anilor 2020-2023, invențiile brevetate au fost premiate cu 12 medalii de aur, 3 medalii de argint, 2 medalii de bronz și 2 diplome de excelență la saloanele naționale și internaționale de inventică INFOINVENT (Republica Moldova) EUROINVENT (România), INVENTICA (România), PROINVENT (România) și TRAIAN VUIA (România).

18

Sumarul capitolelor tezei

Lucrarea constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 297 surse. Materialul tezei este expus pe 122 de pagini și conține 71 de figuri, 11 tabele și 3 anexe.

În **Introducere** este descrisă actualitatea temei de cercetare, scopul, obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, importanța teoretică și valoarea aplicativă ale lucrării, fiind argumentate metodologia de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.

În **Capitolul 1**, *"Compuși coordinativi ai metalelor "s" și "d" cu structură mono- și polimerică în baza liganzilor polifuncționali*" care constă din 7 subcapitole, este prezentată literatura de specialitate studiată care include clasificarea diferitor liganzi organici, modurile de coordinare la ionul de metal, studiul spectroscopic, structura și dimensionalitatea compușilor complecși dar și activitatea biologică a acestora.

Subcapitolul 1.1. "Agenți de coordinație polifuncționali, în calitate de potențiali liganzi în obținerea compușilor coordinativi polimerici" conține informație ce descrie proliganzii monoși heterofuncționali, dar și rolul acestora în formarea complecșilor polimerici și modul în care aceștia coordinează la ionul central.

Subcapitolul 1.2. "Compuși coordinativi în baza metalelor de tip "s" și "d" cu α dioxime" descrie structura și arhitectura diferitor tipuri de compușii coordinativi ai metalelor de tranziție cu diferite tipuri de liganzi, în special cu dioxime.

În subcapitolul 1.3. "Combinații complexe ale metalelor "d" în baza acizilor carboxilici" se accentuează combinarea reușită a două tipuri de liganzi diferiți în sporirea dimensionalității compușilor complecși ce conțin în calitate de ion central metale de tranziție.

În *subcapitolul 1.4. "Complecși coordinativi cu liganzi polifuncționali"* sunt prezentate formulele și structurile cristaline ale diferitor tipuri de liganzi polifuncționali ce conțin setul de atomi donori – O, N.

În subcapitolul 1.5. "Compuși coordinativi ai metalelor 3d și 4d cu structură polimerică" se descrie importanța și actualitatea polimerilor coordinativi pentru chimiștii contemporani. În acest subcapitol sunt descrise unele tipuri de polimeri coordinativi ce conțin diferite tipuri de liganzi, au diferită dimensionalitate și prezintă interes semnificativ în diverse domenii ale economiei naționale.

Subcapitolul 1.6. "Compuși coordinativi ai metalelor "s", "3d" și "4d" cu activitate biologică" promovează o clasă de compuși coordinativi puțin studiată, dar care joacă un rol deosebit în chimia coordinativă și în viața de zi cu zi, datorită spectrului larg de proprietăți biologice pe care le prezintă aceștia.

În subcapitolul 1.7. "Utilizarea derivaților piridinici în calitate de liganzi în formarea compușilor coordinativi" se remarcă rolul pe care îl are piridina și derivații acesteia în formarea compușilor coordinativi. Antrenarea acestor inele aromatice în componența compușilor coordinativi oferă posibilitate cercetătorilor de a sintetiza complecși cu proprietăți antimicrobiene și utilizarea lor ca remedii în lupta cu unele tulpini de bacterii și fungi.

În **Capitolul 2**, *"Metode de sinteză, analiză și cercetare*" care este alcătuit din 2 subcapitole, sunt descrise procedeele de sinteză a agenților de coordinație noi, sintezele compușilor coordinativi în baza metalelor "s" și "d" cu liganzii noi obținuți.

În *subcapitolul 2.1. "Sinteza agenților de coordinație di- și tetraoximici"* sunt reflectate metodele de sinteză, rezultatele analizei elementale și datele spectroscopiei IR pentru agenții de coordinație di- și tetraoximici.

În subcapitolul 2.2. "Sinteza compușilor coordinativi în baza metalelor "s" și "d" cu liganzi polifuncționali" sunt reflectate metodele de sinteză, rezultatele analizei elementale și datele spectroscopiei IR pentru 26 de compuși complecși homo- și heterometalici cu diferită nuclearitate. Totodată, aici sunt descrise metodele de analiză și materialele utilizate în sinteze.

În **Capitolul 3**, *"Compuși coordinativi ai metalelor "s" și "d" cu liganzi polifuncționali și cu diferită nuclearitate*" este structurat din 5 subcapitole, în care sunt descriși patru agenți de coordinație di- și tetraoximic noi și 26 de compuși coordinativi cu diferită nuclearitate, obținuți în baza proliganzilor noi cu sau fără antrenarea liganzilor suplimentari. Sunt descrise spectrele IR, RMN și structurile cristaline ale compușilor sintetizați.

Subcapitolul 3.1. "Sinteza agenților de coordinație – potențiali liganzi pentru obținerea compușilor coordinativi" conține descrierea spectrelor IR și RMN pentru agenții de coordinație folosiți în sintezele complecșilor, dar și descifrarea structurilor cristaline ale acestora.

În subcapitolul 3.2. "Sinteza compuşilor coordinativi mononucleari ai cobaltului(III) în baza α-dioximelor și derivaților piridinici" sunt descrise spectrele IR ale compuşilor coordinativi mononucleari ai Co(III) în baza dianilinglioximei, piridinei și derivaților acesteia. De asemenea, în acest subcapitol sunt descrise structurile cristaline ale acestora și datele celulei elementare reprezentate în formă de tabel.

În subcapitolul 3.3. "Obținerea combinațiilor complexe ale Zn(II), Mn(II), Cu(II) și Ni(II) în baza liganzilor dioximici și/sau acizi carboxilici" sunt descrise spectrele IR ale complecșilor și spectrele RMN pentru unii dintre acești complecși. Totodată, sunt descrise structurile cristaline ale tuturor complecșilor respectivi. Subcapitolul 3.4. "Obținerea complecșilor bimetalici în baza metalelor "s" și "d" cu liganzi polidentați" conține descrierea spectrelor IR și a structurilor cristaline pentru fiecare dintre complecșii de Ca(II), Sr(II) și Ba(II) cu Co(II) în baza esterilor piridindicarboxilici.

Subcapitolul 3.5. "Compuși coordinativi ai Zn(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II) și Cu(II) cu structură polimerică" include descrierea spectrelor IR și structurii cristaline pentru complecșii polimerici ai zinc(II), mangan(II), cadmiu(II), nichel(II) și cupru(II) cu liganzi heterofuncționali, iar pentru unii dintre ei sunt descrise și spectrele RMN.

Capitolul 4, *"Agenți de coordinație și compuși coordinativi ce manifestă activitate biologică"*, este format din 3 subcapitole și reflectă proprietățile biologice ale unor proliganzi și compuși complecși. Sunt cercetate proprietățile antimicrobiene comparative ale proliganzilor diși tetraoximic și componentele intermediare ale acestora.

Subcapitolul 4.1. "Activitatea antimicrobiană a agenților de coordinație dioximici noi obținuți" prezintă activitatea antimicrobiană comparativă a proligandului dioximic di-*p*aminotoluenglioximă și a componentelor separate din acesta dar și tabelul cu datele ce reflectă nivelul activității.

Subcapitolul 4.2. "Bis-m-fenilendiamintetraoximă bis-dimetilformamidă cu activitate antibacteriană și antifungică" prezintă activitatea antimicrobiană pentru un alt tip de proligand, și anume, un ligand tetraoximic – bis-m-fenilendiamintetraoximă bis-dimetilformamidă.

În subcapitolul 4.3. "Compuși coordinativi bimetalici – stimulatori în cultivarea unor tulpini de micromicete" sunt prezentate activitățile microbiologice pe care le posedă complecșii biheterometalici ai Ca(II), Sr(II) și Ba(II) cu Co(II) asupra tulpinilor de micro- și macromicete, cum ar fi: *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03, *Aspergillus niger* CNMN FD 06, *Fusarium* gibbosum CNMN FD 12 și Lentinus edodes CNMN FB 01.

Fiecare capitol al tezei finalizează cu expunerea concluziilor și sublinierea principalelor rezultate obținute în procesul de cercetare.

Noutatea și originalitatea științifică constă în obținerea a 30 de compuși noi, dintre care 4 agenți de coordinație oximici, 20 de complecși mono- și dinucleari și 6 polimeri coordinativi 1D și 2D.

Semnificația teoretică: au fost sintetizați compuși heterometalici ai Ca(II), Sr(II) și Ba(II) și homometalici ai Mn(II), Co(II)/Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu diferită nuclearitate.

Valoarea aplicativă: unii agenți de coordinație și compuși complecși manifestă proprietăți antibacteriene și de biostimulatori la cultivarea micro- și macromicetelor utile.

Implementarea rezultatelor științifice: proprietățile utile ale unor proliganzi și compuși coordinativi ca cele antimicrobiene și de stimulatori ai proceselor de enzimogeneză la cultivarea unor tulpini de micro- și macromicete au fost protejate prin brevete de invenție din RM, oferind posibilitatea utilizării acestora ca agenți de protecție a plantelor.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, liganzi di- și tetraoximici, liganzi heterofuncționali, sinteză, spectroscopie IR, raze X, activitate biologică, micromicete.

1. COMPUȘI COORDINATIVI AI METALELOR "s" ȘI "d" CU STRUCTURĂ MONO- ȘI POLIMERICĂ ÎN BAZA LIGANZILOR POLIFUNCȚIONALI

1.1. Agenți de coordinație polifuncționali, în calitate de potențiali liganzi la obținerea compușilor coordinativi polimerici

Polimerii coordinativi, cunoscuți și sub denumirea de rețele de coordinare metal-organice (MOCNs) sau carcase metal-organice (MOFs) [2], sunt compuși metal-ligand care se extind "infinit" în una, două sau trei dimensiuni (1D, 2D sau, respectiv 3D) prin legături mai mult sau mai puțin covalente metal-ligand (Figura 1.1.) [12, 13].



Fig. 1.1. Reprezentare schematică a polimerilor coordinativi 1D, 2D și 3D având liganzi organici de legătură cu cel puțin un atom de carbon între atomii donori (E). Atomii donori (E) pot fi O, N, S, Se etc [13].

Sinteza noilor molecule organice, promițătoare în utilizarea lor ca liganzi polidentați, rămâne un domeniu important, care face posibilă diversificarea atât a compoziției, cât și a arhitecturii moleculare a compușilor complecși în baza acestora. Includerea unui fragment suplimentar, care conține atomi donatori de electroni în compoziția liganzilor organici cunoscuți creează condiții favorabile pentru manifestarea de noi posibilități în sinteza polimerilor coordinativi cu diferite proprietăți utile [13-16]. Deși studiile asupra vic-dioximelor și complecșilor acestora, în special cu metalele de tranziție, au început încă din anii 1950 [17], ele rămân încă un domeniu promițător pentru sinteza de noi complecși cu deversă nuclearitate și diferite proprietăți.

Pe parcursul anilor au fost obținute serii de compuși coordinativi bazați pe dioxime, în care se observă evoluția de la complecși mononucleari și binucleari, la complecși polinucleari, în care însă funcția liganzilor punte este îndeplinită de molecule organice suplimentare, precum dipiridina [18-20], anionii dicarboxilici [21-24] sau anorganici [25, 26]. În prezent sunt cunoscuți dioximați atât ai metalelor "d", cât și a celor de tip "f", nuclearitatea cărora este mai mare ca 1 fără adăugarea vre-unui ligand suplimentar. Ca rezultat au fost obținuți complecși di- [27], tri-[28] și polinucleari, în care funcția punte îi aparține dioximaților [29] (Figura 1.2.).



Fig. 1.2. Un fragment al lanțului zig-zag 1D de-a lungul axei *c*, format de dioximat [29]. Atomii de H sunt omiși pentru claritate. Legăturile cu violet evidențiază unitățile dinucleare de cupru, care contribuie la polimerizarea clusterilor adiacenți {Cu₆Gd₂}. Schemele de culori: Cu^{II} – cian; Gd^{III} – galben; O – roșu; N – verde; C – gri-închis.

Un alt tip de liganzi ce au potențialul de a forma complecși polimerici sunt acizii di- sau policarboxilici și derivații acestora. Sunt cunoscuți și studiați pe scară largă complecșii coordinativi ce conțin acizi policarboxilici rigizi, care oferă moduri de coordinare fiabile, cum ar fi acidul benzentricarboxilic și acidul benzentetracarboxilic și omologi ai acestora [30-32].

Pe lângă acizii di- și policarboxilici, la formarea polimerilor coordinativi mai pot fi antrenați și derivații acestora, cum ar fi acidul iminodiacetic (H₂IDA) și omologii acestuia. Chiar dacă acidul iminodiacetic este unul dicarboxilic, acesta poate coordina la ionul metalic tridentat și prin intermediul grupei iminice –NH. Acidul iminodiacetic formează complecși stabili cu o mare varietate de ioni metalici [33, 34], chiar dacă prezintă o jumătate din molecula omologului său - acidul etilendiamintetraacetic (EDTA) (Figura 1.3.(a, b)).



Fig. 1.3. Formulele de structură semidesfășurate ale acizilor etilendiamintetraacetic (a) și iminodiacetic (b).

Acidul etilendiamintetraacetic (EDTA) este unul dintre cei mai multi complexanți metalici utilizați pe scară largă în lume, care împreună cu H₂IDA ușor coordinează cu foarte mulți ioni metalici, iar rășinile schimbătoare de ioni pe bază de polimeri folosesc ligandul H₂IDA pentru separări chimice de mulți ani [35-37]. Astfel de liganzi, cu potențial de formare a polimerilor coordinativi nu sunt foarte mulți. De aceea, majoritatea cercetătorilor, mai ales cei specializați în obținerea polimerilor coordinativi, recurg la așa numitele reacții de condensare, pentru a include în moleculele unor liganzi monofuncționali sau monodentați și alte fragmente cu grupe de atomi donori de electroni, pentru a transforma ligandul în unul bi- sau polidentat, și materie pentru sinteza polimerilor coordinativi de diferită dimensionalitate [38]. Cel mai frecvent sunt practicate reacțiile de condensare cu molecule organice ce conțin grupe -NH- în calitate de potențiali donori de electroni și grupe care participa foarte des la formarea legăturilor de hidrogen [39-41]. Sinteza și proprietățile polimerilor coordinativi care conțin legături de hidrogen cu participarea grupei N-H și potențial de coordinare la ionii metalici, au fost descrise într-o serie de studii independente [42-44]. Datorită stabilității și modului de coordinare polidentat, liganzii ce conțin doi sau mai mulți atomi de N în calitate de donori într-o singură moleculă, sunt cel mai frecvent utilizați în sinteza polimerilor coordinativi [45-50]. Astfel de polimeri sunt cunoscuți ca fiind cei mai indicați în manifestarea diferitor proprietăți utile, cum ar fi cea de catalizator, activitate optică, inclusiv luminescență, magnetism, conductanță și porozitate [51-59]. În mare parte proprietățile poroase sunt manifestate de către polimerii cu dimensionalitate 3D. De aceea, este foarte important de selectat cu acuratețe ligandul, în cazul specializării în sinteza acestui tip de polimeri. Însă pentru obținerea polimerilor 3D, nu doar natura ligandului joacă rol, ci și raportul molar dintre ionul de metal și natura solventului selectat, dar și un șir de alte condiții ale reacțiilor de sinteză. Polimerii cu dimensionalitate joasă (1D și 2D) ca obiecte de studiu ale științei materialelor și ingineria cristalului [60, 61] prezintă proprietăți de feromagneți moleculari, conductori sintetici, materiale optice neliniare și segnetoelectrici. Proprietățile utile

și structura cristalină ale acestor polimeri poate varia, în dependență de componentele ce intră în compoziția lor [62, 63]. Pentru sinteza acestor polimeri cel mai frecvent sunt utilizați liganzii de tip baze-Schiff, inclusiv ca linkeri, care au un set de proprietăți utile.

1.2. Compuși coordinativi în baza metalelor de tip "d" cu α-dioxime

Oximele numite și baze Schiff conțin ca substituent grupe –OH slab acide și atomi de azot slab bazici. Cei doi heteroatomi adiacenți oferă oximelor posibilitatea de a deveni un bloc de construcție pentru o întreagă serie de complecși metalici cu diferite tipuri de coodinare și de a forma multiple legături de hidrogen [64-66]. Cele mai frecvente oxime au fost considerate aldoximele și cetoximele (Figura 1.4.) [64], pe când cianoximele, fiind considerate ca o subclasă a oximelor provenită din acetonitrili substituiți (R – fiind o grupare atrăgătoare de protoni), au căpătat o aplicare sporită abia în ultimele trei decenii [67, 68], toate acestea doar datorită activității lor biologice pronunțate, care variază de la reglarea creșterii la plante [69], efectele antimicrobiene [70-72] și anti-cancer [73], până la antidoturi pentru pesticidele organofosforice [74, 75].



Fig. 1.4. Relația dintre diferitele subclase de oxime și precursorii acestora [64].

Cercetarea sistematică a dioximaților metalelor de tranziție a fost inițiată odată cu introducerea triumfală a acestora în chimia analitică și anorganică prin utilizarea nitrozonaftolilor la determinarea cantitativă a cobaltului [76], de către Ilinsky și Knorre în 1882 (Figura 1.5.a), fiind urmată de aplicarea de către Chugaev L. a dimetilglioximei la analiza metalelor din triada nichelului [77] (Figura 1.5.b), prin câteva modificări în nucleul dimetilglioximei a condus la sinteza unei mici familii de derivați ai acesteia (Figura 1.5.c).

Odată ce Chugaev L. a descris dimetilglioxima ca fiind un reagent gravimetric pentru nichel [77], vic-dioximele cu capacitatea de chelare și natura diprotică au căpătat o aplicare sporită în domenii importante de cercetare, inclusiv chimia analitică, chimia supramoleculară, biochimie și medicină [1].



Ciclohexan-1,2-dion dioxima

Fig. 1.5. Formulele grafice ale nitrozonaftolilor (a) și dimetilglioximei (b), oxime importante din punct de vedere istoric și practic, cu denumirile lor uzuale. Săgețile indică familia de derivați ai ligandului DH₂ clasic (c) [64].

Datorită prezenței grupelor hidroxil, ușor acide și a atomilor de azot, ușor bazici, vicdioximele mai sunt considerate liganzi amfoteri, ceea ce ajută la formarea complecșilor de diferită geometrie cu ionii metalelor de tranziție precum Cu(II), Ni(II), Co(II), Co(III) Fe(II) și Fe(III) ca atomi centrali [1, 4, 78-81].

Ionii metalici joacă un rol foarte important în chimia bioanorganică și astfel de metale, precum Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd pot fi găsite în cantități în sistemele biologice. Analiza și studiul

structurilor complecșilor metalelor menționate cu compuși biologici au o importanță semnificativă. Totuși, pentru a fi posibilă înțelegerea rolului acestor ioni metalici, ar fi recomandabil și util studiul unor complecși analogi, cum ar fi chiar și complecșii metalici ai dimetilglioximei [82, 83]. În baza dimetilglioximei au fost sintetizați și studiați în special complecșii de Co(III), structurile cărora sunt variate, datorită diferitelor condiții de sinteză, naturii liganzilor axiali dar și a anionilor/moleculelor de cristalizare din sfera externă [84]. De asemenea, au fost sintetizați și studiați dimetilglioximații Co(III) cu anioni polifluorurați (Figura 1.6.), care s-au dovedit a fi buni stimulatori ai biosintezei vitaminei B_{12} de către alge [85], efectuându-se concomitent studiul acestor dioximați asupra activității enzimatice a unor tulpini de micromicete cu importanță biotehnologică [86].



Fig. 1.6. Structura moleculară a complexului bis-dimetilglioximat de Co(III) cu anionul $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ [84].

Cercetările efectuate în ultimii ani au demonstrat că dioximații de Co(III) cu anioni ce conțin fluor se deosebesc esențial de alți complecși tradiționali ai acestei serii atât după caracterul compușilor obținuți, cât și după proprietățile chimice, biologice și structurale. Specific acestor tipuri de complecși este faptul că anionii ce conțin fluor nu coordinează la ionul de metal, dar se localizează doar în sfera externă a complecșilor. Cu atât mai mult, acești anioni creează condiții excepționale de împachetare a compușilor în rețeaua cristalină [87, 88]. Necătând la faptul că în ultimii ani studiul dioximaților cu metale tranziționale și-a luat un avânt mare, mai rar sunt menționați complecși ai dioximelor cu așa metale cum ar fi zincul, cadmiul sau manganul [89-91].

Un ligand dioximic, care pare a fi promițător în sinteza complecșilor de zinc, cadmiu sau mangan, este un derivat al dimetilglioximei, și anume 1,2-ciclohexandiondioxima. Doar preparând soluții puternic acide de proligandul dioximic și săruri ale metalelor dr tip "d", reacția dintre aceste componente conduce la formarea diferitor complecși coordinativi. Sunt cunoscuți

complecși mononucleari ai zincului și cadmiului cu 1,2-ciclohexandiondioxima, în care la ionul de metal a coordinat doar o moleculă de dioximă, ca ligand neutru, iar cu ajutorul oxigenului din grupa oximică formează puternice legături de hidrogen intramoleculare cu moleculele de alcooli coordinate suplimentare (Figura 1.7.) [92].



Fig. 1.7. Structuri ale complecșilor mononucleari de zinc (a) și cadmiu (b) cu numerotarea parțială a atomilor și indicarea legăturilor de hidrogen intramoleculare [92].

Deși dimetilglioxima și diondioximele sunt cel mai des utilizate în sinteza compușilor coordinativi, mai sunt cunoscuți și alți liganzi dioximici antrenați, așa cum ar fi: indan-1,2,3-trion-1,2-dioxima și acenaftenchinondioxima. În baza acestor două dioxime au fost sintetizați complecși coordinativi tri-, hexa- și octanucleari ai manganului, numiți, "clusteri de mangan", în care ionul de metal este trivalent. Studiul proprietăților magnetice ale clusterilor de mangan a demonstrat interacțiuni antiferomagnetice între ionii metalici, care sunt de asemenea, confirmate prin simularea datelor magnetice experimentale conform modelului magnetic corespunzător [93, 94]. Succesul în studierea interacțiunilor magnetice dintre ionii metalici și apoi a proprietăților magnetice generale ale întregului cluster a promovat o înțelegere deplină a clusterelor de mangan ca materiale magnetice.

A fost stabilit că cea mai mare responsabilitate o poartă grupele de legătură, care își asumă sarcina de a construi o punte din ionii metalici, precum și de a oferi interacțiuni magnetice. Cele mai practicate grupări de legătură în prezent sunt grupele azido, carboxilat, alcoxid și oximice [95]. Pe lângă proprietățile magnetice ale unor dioximați, mai sunt investigate și proprietățile electrochimice, inclusiv pentru unii complecși mono-, di- și trinucleari ai nichelului(II), cuprului(II), cobaltului(II) și fierului(II) care conțin liganzi dioximici solubili, preparați din anticlorglioximă [96]. Dioximați ai metalelor tranziționale în general sunt cunoscuți pentru spectrul lor larg de domenii aplicative, din această cauză interesul față de această clasă a crescut semnificativ și va crește probabil în continuare.

1.3. Combinații complexe ale metalelor "d" în baza acizilor carboxilici

Acizii mono-, di- și policarboxilici reprezintă o clasă de liganzi clasici în formarea complecșilor Werner. Încă din 1953, chimistul Niekerk și colaboratorii au studiat formele cristaline ale acetaților de Ni(II) [97], Zn(II) [98] și Cu(II) [99] și au demonstrat modul de coordinare monoapto, chelat și respectiv punte pentru liganzii de carboxilat din acești compuși în fază solidă. Majoritatea acizilor carboxilici prezintă o solubilitate destul de înaltă în apă, ceea ce oferă posibilități mai mari de utilizare a acestora în diferite sinteze. Comparativ cu acizii monocarboxilici, care coordinează adesea chelat, acizii di- și policarboxilici deseori pot avea rolul și de liganzi punte în formarea complecșilor di- sau polinucleari. Pentru acizii dicarboxilici, în comparație cu omologii săi mono-, chiar ar fi mai favorabil să acționeze ca componente de legătură în sinteza compușilor polimerici [100, 101] și a rețelelor metal-organice [102]. În cele mai multe cazuri, însă, acizii di- și policarboxilici sunt combinați cu liganzi de altă natură pentru a obține compuși coordinativi de diferite tipuri.

Una din clasele cel mai des întâlnită în astfel de combinații este cea a oximele "monosau dioximele". Printre aceste oxime cele mai puțin antrenate sunt piridin-amidoximele (pyaoxH₂), care s-au bucurat de mai puțină atenție în comparație cu alți membri ai acestei familii [103]. Pentru a extinde studiile acestei oxime anume, s-au realizat sinteze cu combinații de liganzi pyaoxH₂/acizii 1,3- și 1,4-benzendicarboxilici, acidul 1,3,5-benzentricarboxilic [103-105] sau cu acidul fumaric. Cu acești acizi au fost sintetizați complecși utilizând 4-piridinaldoxima (4pyaoH) [106] (Figura 1.8.).



Fig. 1.8. Formulele grafice ale liganzilor utilizați în sinteză: piridin-amidoximele, 4piridinaldoxima, acidul 1,3-benzendicarboxilic și 1,4-benzendicarboxilic, acidul fumaric și acidul 1,3,5-benzentricarboxilic [103, 106]. Pe lângă liganzii oximici, acizii policarboxilici mai pot fi supuşi reacției în combinație cu alte tipuri de liganzi organici, inclusiv cu cei ce conțin inele piridinice. O astfel de combinație este reprezentată de combinația dintre acidul 1,3,5-benzentricarboxilic și bis(piridil)propanul (Bpp), care au condus la formarea a doi polimeri coordinativi ai metalelor de tranziție (Figura 1.9.) [107].



Fig. 1.9. Structura polimerilor coordinativi 1D (a) și 2D (b), cu participarea anionilor policarboxilați și a ligandului Bpp [107].

Dacă în polimerul 1D din [107] sunt implicați ambii liganzi, acidul 1,3,5-btcH₃ fiind bideprotonat și cu o grupare carboxilică metilată, atunci la formarea polimerului 2D ligandul Bpp nu a fost antrenat în genere. Ambii complecși sunt polimeri coordinativi poroși, primul având golurile mai mari (~ 29,1% din volumul celulei elementare), decât în cel de-al doilea (~ 7,0%) [107].

Majoritatea compușilor din această clasă pot fi utilizați ca materiale de adsorbție, inclusiv la dehidrogenarea și stocarea gazelor [108-110], ca echipamente de detectare [111], materiale cu proprietăți luminiscente [108], magnetice [112, 113] și altele.

Acizii policarboxilici au fost, sunt și vor fi o clasă de liganzi organici care au un rol foarte important în chimia compușilor coordinativi, deoarece au fost identificați ca cei mai potriviți candidați în sintetiza unei game largi de polimeri coordinativi cu diferită dimensionalitate [114-116].

Resturile aromatice de dicarboxilat vor fi cei mai practici agenți de legătură în aceste tipuri de materiale, datorită durității sale structurale și aptitudinei lor de a forma rețele poroase predictive, având proprietăți adsorbtive sau catalitice importante.

Cu toate că sunt cunoscuți și compuși coordinativi polimerici formați din dicarboxilați alifatici (Figura 1.10. (a)) [117-119], aceștia sunt mai puțin studiați în comparație cu polimerii construiți cu implicarea liganzilor dicarboxilați aromatici (Figura 1.10. (b)) [120-122].



Fig. 1.10. Fragmente structurale ale unor polimeri coordinativi, cu participarea unui dicarboxilat alifatic (succinat) (*a*) [118] și a unui dicarboxilat aromatic (1,4-benzendicarboxilat) (*b*) [120].

În prezent, ideea de sinteză cu antrenarea liganzilor de natură diferită, aplicată de mai multe grupuri de cercetători din diferite centre de cercetare internaționale [113, 123-126], cuprinde cu mare succes atât un tip de acizi policarboxilici cât și celelalte tipuri de acizi cu linkeri polidentați N-heterociclici, cum ar fi bipiridina, imidazolul, triazolul, derivați de tetrazol și alții. Dicarboxiliații cu diferite tipuri de catene sau cu grupări carboxilice în diverse poziții joacă un rol semnificativ în formarea compușilor coordinativi și în reglarea structurilor acestora prin prezentarea unor moduri de coordinare variate. Ionii metalici centrali au un efect mare asupra nuclearității compușilor coordinativi, iar în cazul polimerilor această influență se răsfrânge și asupra dimensionalității polimerului coordinativ.

1.4. Complecși coordinativi cu liganzi mono- și polifuncționali

Recent, un număr mare de compuși complecși au fost sintetizați prin combinarea anionilor de policarboxilat cu liganzi neutri N-heterociclici, liganzi ce au dictat structurile și proprietățile acestora. Astfel, s-au creat noi liganzi heterofuncționali [127]. Ca urmare, complecșii în baza liganzilor heterofuncționali prezintă un interes deosebit de mare, chiar dacă aceștia sunt raportați relativ rar.

Liganzii heterofuncționali au deschis o nouă ramură în chimia compușilor coordinativi. Datorită acestora, apare posibilitatea de a sintetiza diferiți complecși fără utilizarea combinațiilor de proligazi, în special pentru construcția polimerilor bi- sau tridimensionali cu cavități mari reglabile. Câteva tipuri de astfel de liganzi au fost sintetizați prin cuplarea imidazol/pirazolcarboxilat și piridil-carboxilat [128].

În urmă cu un deceniu, S.Y. Song și colaboratorii au reușit să sintetizeze șase rețele metal-organice 2D și 3D cu ajutorul ligandului heterofuncțional bpydbH₂ (bpydbH₂ = acid 4,4'- (4,4'-bipiridin-2,6-diil) dibenzoic), care în dependență de natura ionului metalic și condițiile reacției poate avea diferite moduri de coordinare (Figura 1.11.) [129].



Fig. 1.11. Diagrama schematică a formelor existente și modurile de coordinare a ligandului bpydbH₂ [129].

În studiul realizat, autorii menționați mai sus au utilizat în sinteze ionii de metal Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II). După cum s-a menționat, o dată cu schimbarea ionului metalic, ligandul își schimbă modul de coordinare. În complexul de Mn(II) ligandul coodinează în două forme: în prima formă, ligandul este complet deprotonat, iar cele două grupări de carboxilat adoptă moduri diferite de coordinare, monodentat și chelat, iar atomul de azot coordinează și el la un ion metalic, pe când în cea de-a doua formă, atomul de azot este protonat, fapt ce îl împiedică să participe la coordinare, oferindu-i posibilitatea de a participa la formarea legăturilor de hidrogen. Ca rezultat, forma a doua evidențiază că din cele două grupări carboxilice doar una este deprotonată, adoptând un mod de coordinare monodentat, iar ligandul se transformă în zwitter-ion cu formula bpyHdbH (Figura 1.11.(II)).

În complexul de Co(II) grupările carboxilat ale fiecărui anion bpydb²⁻ adoptă două moduri de coordinare distincte, unul – exobidentat-punte, iar celălalt – punte tridentat-chelată. În complexul de Ni(II) a fost stabilit că ligandul menționat, la fel ca și în complexul de mangan, este parțial deprotonat pentru a forma restul bpydbH⁻, ce corespunde unui linker liniar, care conectează doi ioni metalici, așa cum inelul piridinic terminal de asemenea participă la coordinare. Cea de-a doua grupare carboxil – nedeprotonată, nu participă la procesul de coordinare însă oferă un potențial de a forma legături de hidrogen.

În mod semnificativ, complexul de Cu(II) a confirmat că ligandul acesta participă în forma bpyHdb⁻, deci ca ligand monovalent negativ, ceea ce coincide cu cele raportate în literatură despre ligandul acidului 2,6-dihidroxipiridin-4-carboxilic [130]. Ionul de Zn(II) din complexul cu acest ligand evidențiază posibilitatea de a adopta un mod de coordinare μ-punte pentru ultimul, cu antrenarea ambelor grupe de carboxilat, pe când inelul piridil este protonat la fel ca în complexul de Mn(II). La fel ca în majoritatea materialelor menționate mai sus, în complecsul de Cd(II) ligandul se deprotonează complet, coordinând la ionii metalici atât prin ambii atomi de oxigen ai grupărilor de carboxilat, cât și prin atomul de azot al inelului piridinic marginal.

Așa cum s-a mai menționat, liganzii heterofuncționali sunt foarte buni constructori ai polimerilor coordinativi. Pentru sinteza acestor tipuri de liganzi, unii cercetători aplică două strategii: sinteza reticulară [131] și prin "stâlpii" [132, 133], în care adesea se combină acizii dicarboxilici cu funcția de ligand punte și dipiridilii care au funcția și rolul de "stâlp".

O astfel de strategie a fost aplicată de către H.A. AL-Fayaad și colaboratrii [134], care au sintetizat un ligand heterofuncțional dicarboxilic-dipiridil – acidul 2,5-di(piridil-4-il)tereftalic, prin reacția dintre acidul tereftalic (1,4-H₂bdc) și 4,4'–dipiridil (4,4-dpy) (Figura 1.12.).



Fig. 1.12. Schema generală de sinteză a ligandului AL-Fayaad [134].

Îmbinând în sinteză ligandul sintetizat cu acetatul de zinc(II) tetrahidrat în prezența trietilaminei, autorii au obținut cristale incolore potrivite pentru studiul cu raze X pe monocristal. Complexul sintetizat cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ și demonstrează că produsul este un polimer coordinativ tridimensional cu formula $[ZnL(H_2O)]_n$ (L = 2,5-di(piridil-4-il)tereftalat).

Centrele metalice Zn(II) au poliedre octaedrice cu setul de atomi antrenați la coordinare N_2O_4 , format din doi atomi de azot ce aparțin grupărilor piridil axiale, trei atomi de oxigen de la trei grupări carboxilat, toate coordinate monodentat și un atom de oxigen al unei molecule de apă. Doi dintre carboxilați "punte" coordinează la metalele adiacente pentru a forma straturi bidimensionale (Figura 1.13. (a)). Straturile sunt legate prin fragmentele piridil care se situează ca "stâlpi" între straturi construind o rețea 3D densă neîntrepătrunsă (Figura 1.13. (b)).



Fig. 1.13. Fragment al stratului 2D din compusul de zinc, format prin grupările carboxil (a) și un fragment al structurii cristaline care evidențiază conectivitatea 3D (b) [134].

Pe lângă polimeri cu densitate ridicată, liganzii polifuncționali pot construi și rețele poroase în stare solidă, semnificative pentru aplicarea în diferite domenii. Astfel, J.F. Eubank și colaboratorii săi [135] au folosit în sinteză patru liganzi cu grupări funcționale carboxilat și piridil sau carboxilat și triazol, însă la baza tuturor acestor liganzi se găsește fragmentul de acid izoftalic (1,3-bdcH₂). În baza acestor liganzi de tip "punte-stâlp" autorii au construit patru rețele

metal-organice, în care rolul de ion central îi revine ionului Cu(II). Toate patru rețele sunt de formă tridimensională-poroasă, iar volumul golurilor este de circa 53-62% din volumul celulei elementare. Cum s-a mai menționat, aceste tipuri de liganzi au trezit un interes semnificativ celor ce activează în domeniul compușior complecși, mai ales la proiectarea și construirea polimerilor coordinativi de dimensionalitate mare, având diferite domenii de aplicare. Este cunoscut faptul, că dioximele sunt recunoscute ca liganzi monofuncționali, datorită modalității lor de coordinare prin cei doi atomi de azot din grupările oximice. Însă, în literatură au fost raportate rezultate în care se menționează faptul că, dioximele pot fi și liganzi heterofuncționali, coordinând la atomii de metal și prin unul sau ambii atomi de oxigen ai grupelor oximice [29, 94, 136, 137]. Acest fapt a fost demonstrat de către J. Grădinaru și colaboratori [136], obținând un complex trinuclear al Co(II) cu dimetilglioxima, care are formula $[Co_3(\mu-DH)_6] \cdot 24H_2O$. Ca urmare, cristalul conține complecși trinucleari neutri simetrici și apă de cristalizare. În acești complecși, două fragmente $\{Co^{2+}(\mu-DH)_3\}$ cu trei liganzi DH⁻ orientate *cis* sunt legate între ele prin ionul central Co(II), la care fiecare ligand coordinează monodentat prin atomi de oxigen ai grupărilor oximice (Figura 1. 14.).



Fig. 1.14. Structura moleculară a complexului trinuclear de Co(II) [136].

Astfel, ambii atomi de metal cristalografic independenți Co(1) și Co(2) au înconjurare octaedrică, însă formată de set de atomi donori diferit. Dacă atomul Co(2) este înconjurat de șase atomi de O din șase grupe oximice deprotonate, atunci la Co(1) coordinează șase atomi de N ce aparțin celor trei anioni DH⁻. De asemenea, în baza dimetilglioximei, J. Wan și colaboratorii [137] au sintetizat doi complecși binucleari de Cu(II) și Ni(II) cu formulele [Cu₂(Hdmg)₄] și [Ni₂(Hdmg)₄]. Ionii de cupru(II) și nichel(II) sunt conectați în dimer prin două punți μ -O⁻ formate de doi atomi de oxigen hidroxili din cele două grupări oximice.

Nu doar dimetilglioxima poate fi un ligand heterofuncțional și poate forma complecși de diferită nuclearitate, acest lucru l-au putut demonstra P. Richardson și colaboratorii [29], construind doi polimeri coordinativi 1D, care conțin fragmente de clustere { Cu_6Ln_2 } (Ln = Gd(III) și Dy(III)) repetate cu altă dioximă – acenaftenchinondioxima, cu formulele moleculare [$Cu_6Gd_2(acnd)_6(acndH)_6(MeOH)_6$]_n și respectiv [$Cu_6Dy_2(acnd)_6(acndH)_6(MeOH)_2$]_n. Liganzii
chelați tetradentați acndH⁻/acnd²⁻ și-au demonstrat capacitatea de legătură și capacitatea de a coordina atât la ionii metalelor tranziționale, cât și la lantanide. Astfel, cei doi ioni de lantanide din complecșii obținuți au numărul de coordinare egal cu nouă și respectiv șapte. În baza aceleiași dioximă Z. Chen și colaboratorii [94] au construit trei clusteri de mangan(III). Ligandul oximic având proprietăți oxidante medii, doar împreună cu piridina au oxidat ionii de mangan de la +2 la +3. Autorii au stabilit atât structura, cât și proprietățile magnetice ale complecșilor sintetizați.

1.5. Compuși coordinativi ai metalelor 3d și 4d cu structură polimerică

Proiectarea polimerilor metal-organici coordinativi este foarte actuală, fapt explicat prin diferitele geometrii structurale interesante obținute și potențialele lor aplicații ca materiale funcționale [13, 138-140]. Aici se poate menționa că au fost obținuți diferiți polimeri cu topologii moleculare și modele de împachetare a complecșilor în cristale deosebite, însă acești polimeri prezintă proprietăți fizico-chimice instabile [141, 142].

Chimiștii și fizicienii sunt atrași în proiectarea moleculelor și materialelor noi care posedă diferite proprietăți fizice, cum ar fi conductivitatea electrică, interacțiuni magnetice, luminescență, chiralitate etc [143, 144]. În baza rezultatelor a fost stabilit că cei mai favorabili în proiectarea polimerilor coordinativi care ar putea deține astfel de proprietăți s-au dovedit a fi ionii metalelor 3d și 4d. În 1999 J. Ratilainen și colaboratorii [145], în baza unor ioni ai metalelor 3d și 4d și a ligandului N,N'-bis(2-piridilmetil)piperazină au reușit să obțină structurile cristaline a șapte compuși coordinativi noi. Ligandul, la rândul său, a fost sintetizat în premieră de către acest grup de cercetători, iar acesta în reacție cu ionii metalelor 4d au condus la formarea a doi polimeri coordinativi 1D.

Studiul structural a stabilit că acești complecși metalici polinucleari conțin subunități *mezo*-elicoidale [146, 147]. Formarea structurilor polinucleare pare a fi controlată de către sfera de coordinare tetraedrică a ionului de metal (valorile distanțelor interatomice M – N sunt cuprinse în intervalul 2,27 - 2,49 Å în ambii complecși). Sinteza ambilor polimeri s-a reieșit din sărurile de nitrat și trifluormetilsulfonat (triflat) de argint(I). În cazul complexului de nitrat, etanolul este inclus în rețeaua cristalină și polimerul cristalizează într-un grup spațial monoclinic. Înlocuirea nitratului cu triflatul a condus la cristalizarea celui de-al doilea polimer într-un grup spațial triclinic, cu clatrarea diferită a anionului.

Pentru sinteza compușilor polimerici se pot utiliza nu doar săruri ale metalelor 3d sau 4d, dar și compuși coordinativi inferiori (mononucleari). Acest lucru a fost demonstrat de către X. Shi și colaboratorii săi [148], care au obținut trei polimeri coordinativi cu formulele {[Cd(1,4bdc)(phen)₂]·C₂H₅OH·H₂O}_n, [Cd(1,3-bdc)(phen)]_n și [Cd₂(fma)₂(phen)₂]_n. La crearea acestor compuși polimerici 1D și 2D în formă de zig-zag a fost utilizat compusul coordinativ metalorganic Cd(phen)₂(NO₃)₂ ca sursă de metal, iar în calitate de liganzi adiționali – acizii 1,3benzendicarboxilic, 1,4-benzendicarboxilic, și respectiv, acidul fumaric, în diferite condiții de sinteză. Polimerii sintetizați s-au dovedit a fi complecși cu proprietăți fluorescente puternice în stare solidă la temperatura camerei, iar emisiile lor fluorescente sunt într-o măsură oarecare legate de geometriile lor structurale.

Utilizând liganzi care conțin în calitate de donori de electroni, atomi de O, N și S, se pot construi o serie întreagă de compuși polimerici [149-151]. F. Pointillar și colabortorii, prin intermediul ligandului tetratiolat 2,3,6,7-tetra-kis(2-cianoetiltio)tetratiafulvalenei (L), au folosit ionii metalici Mn(II), Co(II), Zn(II) și Cd(II) la sinteza a patru polimeri coordinativi bidimensionali [152, 153], cu formula generală [M1(L)₂M2(H₂O)₄](X)₆·2H₂O, unde M1(II) = M2(II) = Mn(**A**), Co(**B**), Zn(**C**) și Cd(**D**), iar X = BF₄⁻ și ClO₄⁻, obținuți prin electrocristalizare din ligandul L [153]. Toți polimerii cristalizează în grupul spațial $P2_1/c$ al sistemului monoclinic și conțin derivați TTF (tetratiafulvalenă) oxidați și legați covalent la un metal de tranziție 3d sau 4d (pentru Cd(II)) ca rezultat al interacțiunii metal-nitril, care generează rețele 2D (Figura 1.15.).



Fig. 1.15. Fragmente ale structurilor polimerice care implică liganzi TTF funcționalizați electroactivi $[M(L)_2M(H_2O)_4](X)_6 \cdot 2H_2O$, în care M(II) = Mn (A), Co (B), Zn (C) și Cd (D), iar X = BF₄⁻ și ClO₄⁻; (a) lanțuri duble care rulează de-a lungul axei *a*; (b) rețea polimerică 2D situată în planul *ab* [152].

Poliedrele de coordinare centrosimetrice octaedrice ale celor doi ioni de metale M1 şi M2 sunt diferite: dacă cel al metalului M1 este construit din 6 atomi de azot ce aparțin la patru liganzi L, pe când cel de-al ionului metalic M2 este format cu antrenarea a 4 atomi de oxigen O1 și O2 din molecule de apă coordinate (două fiind cristalografic independente) și 2 atomi de azot N1 ce aparțin a doi liganzi L (unul fiind cristalografic independent). Ca rezultat al modului de coordinare punte al acestui ligand organic L la M1 în cristal se formează lanțuri L/M1 duble infinite de-a lungul axei *a* (Figura 1.15.a). Al doilea ion metalic M2 acționează ca o unitate de legătură între două lanțuri duble de-a lungul direcției axei *b* pentru a construi o rețea polimerică 2D situată în planul *ab* (Figura 1.15.b). Pentru complecșii **A** și **C** au fost studiate proprietățile magnetice, scopul fiind stabilirea rolului ligandului în sporirea activității. Ca rezultat s-a constatat că L nu contribuie semnificativ la magnetismul general. Polimerii coordinativi ai metalelor 3d și 4d sunt materiale cu o gamă largă de proprietăți și aplicații. Însă pentru a lărgi această ramură și a include ceva nou în arhitectura polimerilor, cercetătorii au găsit modalitatea de a construi polimeri heterometalici folosind combinațiile 3d-4d.

În ultimele două decenii, sinteza și studiul polimerilor coordinativi heterometalici au stimulat investigații considerabile ce țin de noi forme de structură, care progresează de la lanțuri 1D, straturi 2D la rețele 3D [154, 155] însoțite de proprietăți deosebite ale acestora cum ar fi conducția, luminescența și magnetismul, ce presupun utilizarea acestora inclusiv la cataliză, stocare a gazelor ș.a. [156]. În literatura de specialitate este prezentat un număr de lucrări legate de proiectarea și sinteza polimerilor heterometalici, acești polimeri fiind construiți având la bază sistemele 3d-4f sau 4d-4f [157, 158], însă mulți dintre acestea nu prezintă interes samnificativ datorită proprietăților fizico-chimice obișnuite. Cu toate acestea, o gamă largă de polimeri heterometalici cu proprietăți fizico-chimice importante a fost proiectată și sintetizată de un grup de cercetători, polimerii având la bază sistemul 3d-4d. Astfel, G. Marinescu împreună cu colegii săi descriu sinteza a cinci polimeri coordinativi noi 1D și 2D, care sunt asamblati din două tectone dicianido - Ru^{III} , *trans*-[Ru(salpn)(CN)₂]⁻ (H₂salpn rezultat din condensarea salicilaldehidei cu 1,3-propilendiamina) și *trans*-[Ru(valen)(CN)₂]⁻ și ioni metalici 3d bivalenți (Mn^{II}, Co^{II} și Ni^{II}) [159]. Pentru toți cei cinci polimeri a fost efectuat studiul proprietăților magnetice, care a demonstrat că doar combinarea Ru^{III}-Mn^{II} a dat rezultate bune, fapt explicat prin antrenarea celor două centre magnetice. Ca rezultat, s-a stabilit că doar doi metaloliganzi paramagnetici sunt puternici și, în consecință, capabili să genereze complecși heterometalici magnetici interesanți. Dimensionalitatea și geometria polimerilor coordinativi rezultați sunt influențate în mare măsură și de natura metaloligandului: lanțurile 1D sunt obținute din [Ru(salpn)(CN)₂], în timp ce straturile 2D sunt asamblate în urma antrenării [Ru(valen)(CN)₂].

În baza aceluiași sistem, Y.-G. Sun și colaboratorii [160], au sintetizat în condiții hidrotermale patru polimeri coordinativi heterometalici cu formulele [Ag₂M(HTzdc)₂·3H₂O]_n (M = Co(A), Ni(B), Zn(C)) si {[(CH₃)₂NH₂][AgCu₅(Tzdc)₄·6H₂O]·6H₂O]}_n (D) (H₃Tzdc = acidul 1,2,3-triazol-4,5-dicarboxilic). Analiza rezultatelor studiului structurilor cristaline, a stabilit că complecșii A-C sunt izostructurali și prezintă o rețea 3D cu topologie interpenetrată. Acești trei polimeri conțin doi ioni de metal 3d, patru ioni de Ag(I), patru liganzi Tzdc și șase molecule de apă coordinate cristalografic independente. Ambii ioni 3d din compușii complecși A-C sunt ambii hexacoordinați și au același mod de coordinare al liganzilor, forma poliedrului de coordinare octaedrică ușor distorsionată fiind formată de doi atomi de azot ce aparțin la doi liganzi Tzdc, un atom de oxigen carboxilic și trei atomi de oxigen din cele trei molecule de apă coordinate. Ce tine de complexul **D**, acesta prezintă o arhitectură 3D având la bază lanțuri 1D {AgCu₄N₁₂}. La sinteza acestui polimer s-a reesit din sare de Cu(I), însă datorită conditiilor reacției (temperatură și presiune), ionii Cu(I) s-au oxidat până la Cu(II). În partea asimetrică a celulei elementare a compusului **D** se conțin șase ioni de Cu(II), un ion Ag(I), patru liganzi Tzdc, opt molecule de apă coordinate și trei molecule de apă de cristalizare. Studiul proprietăților magnetice efectuat pentru compușii polimerici A, B și D a evidențiat existența interacțiunilor antiferomagnetice.

Polimerii coordinativi heterometalici, pe lângă proprietățile lor magnetice interesante, mai sunt utilizați ca materiale poroase în absorbția unor molecule oaspete. Ca exemplu poate fi prezentat un polimer coordinativ heterometalic poros cu formula [Ni(cyclam)Pd(2,4pydca)₂·4H₂O]_n construit din metalotenctonii [Pd(2,4-Hpydca)₂)] și [Ni(cyclam)](ClO₄)₂, (2,4pydca = 2,4-piridin dicarboxilat; cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan) sintetizat de Sh.L. Huang și G.X Jin [161]. Gruparea carboxilat din poziția 2 a ligandului 2,4-pydca împreună cu atomul de azot coordinează chelat la cationul Pd²⁺, iar cealaltă grupare carboxilat din poziția 4 coordinează la Ni(II), ca urmare în cristal se formează lanțuri coordinative. Aceste lanțuri, situate de-a lungul a două direcții diferite se intersectează prin interacțiuni Pd…Pd și formează o rețea rombică cu un unghi de 74,43°.

Legăturile de hidrogen, la rândul lor, consolidează aceste lanțuri și fac ca rețeaua să rămână stabilă în solvenți și/sau la temperatură ridicată. Asamblarea lanțurilor, generează un canal 1D cu goluri asemenea unor petale, iar porii cilindrici sunt ocupați de molecule oaspete de apă. Volumul porilor constituie 866,4 Å³ (23,2% din volumul celulei elementare). Experimentele de sorbție a gazelor cu o singură componentă, efectuate pe CO₂ și N₂ până la 1 atm la 273K și 298K, au evidențiat o creștere a capacității de adsorbție a CO₂ odată cu creșterea presiunii și scăderea temperaturii, indicator al sorbției într-un solid microporos, ceea ce indică faptul că acest material poate fi aplicat în procese de adsorbție cu variație de presiune sau temperatură.

1.6. Compuși coordinativi ai metalelor "s", "3d" și "4d" cu activitate biologică

Metalele alcaline și alcalino-pământoase își completează orbitalii "s" cu electroni de valență, care pot fi îndepărtați cu ușurință și sunt bine cunoscuți pentru reactivitatea lor ridicată. Acest lucru este adesea demonstrat de reacțiile spectaculoase ale Li, Na și K cu apa, ultima fiind chiar acoperită de metalele alcaline Rb și Cs.

Metalele principale ale grupei a II-a mai puțin reacționează cu apa, dar compușii lor organometalici prezintă cu siguranță un potențial complementar esențial al acestui domeniu [162]. Ultimii ani se evidențiază o renaștere al domeniul chimiei "timpurii" a metalelor din această grupă [163]. Se poate menționa că au fost realizate progrese în izolarea complecșilor cu metale cu un grad redus de oxidare (Mg^I, Ca^I) [164, 165], au fost izolați și caracterizați reactivii "grei" Grignard (RCaI) [166], la fel a fost dezvoltată în continuare chimia bazelor puternice cu metale mixte [167] și, nu în ultimul rând au fost izolați complecși ai metalelor de tip "s" cu radicali benzil, alil și hidruri ai metalelor alcalino-pamântoase foarte reactive [168]. După ce complecșii metalelor din grupa a II-a au atras o atenție mai sporită asupra lor, multe echipe de cercetători au inițiat procesul de sinteză, determinarea structurii și studiul proprietăților biologice ale acestora. Ca urmare, s-a constatat că mulți complecși în baza acestor metale s-au dovedit a fi materiale biologic active, cu un potențial aplicativ în diverse domenii industriale.

Astfel, un grup de chimiști condus de S.M. El-Megharbel au reușit să demonstreze o potențială aplicare a unor complecsi în special în medicină și anume în lupta cu diabetul zaharat [169]. Acești cercetători au sintetizat șase complecși mononucleari ai Mg(II), Ca(II), Cr(III), Zn(II), Cu(II) și Se(IV) în baza sitagliptinului (STG) – cu formulele generale $[Ca(STG)_2(Cl)_2];$ $[Cr(STG)_2(Cl)_2]Cl \cdot 6H_2O;$ $[Mg(STG)_2(Cl)_2] \cdot 6H_2O;$ $[Zn(STG)_2(Cl)_2];$ [Cu(STG)₂(Cl)₂]·2H₂O și [Se(STG)₂(Cl)₂]Cl₂. Din lipsa monocristalelor, structurile provizorii ale tuturor compleciilor au fost propuse și schițate pe baza analizei elementale, a datelor spectrale și alte analize suplimentare. S-a stabilit că complecșii conțin ioni Mg²⁺, Ca²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ și Se⁴⁺ hexacoordinați, în care raportul metal:ligand este de 1:2, iar ligandul STG acționează ca agent chelat bidentat (Figura 1.16.). Toți compușii împreună cu ligandul au fost testați biologic pentru a evalua efectul acestora asupra daunelor oxidative induse de STZ (streptozotocină) în scăderea nivelului de glucoză din sânge. Experimentul a fost efectuat pe 90 de şobolani (10 şobolani/fiecare grup), fiecare cântărind aproximativ 170-200 g și având vârsta de 3 luni.



M = Mg(II), Ca(II), Cr(III), Zn(II), Cu(II) și Se(IV) y = 6H₂O (Mg²⁺), Cl·6H₂O (Cr³⁺), 2H₂O (Cu²⁺) și (Se⁴⁺). Fig. 1.16. Schema reacției și formula generală de structură a complecșilor în baza sitagliptinului [169].

Acest studiu a demonstrat că țesuturile pancreatice ale animalelor sunt afectate la inducerea diabetului zaharat experimental și evidențiază potențialul complecșilor STG sintetizați, care s-au dovedit că îmbunătățesc mai semnificativ secreția de insulină și micșorează complicațiile pancreatice și glicometabolice ale șobolanilor diabetici în comparație cu STG singur.

Dat fiind faptul că metalele alcalino-pământoase sunt numite și elemente vitale, majoritatea chimiștilor au făcut încercări să sintetizeze diferiți complecși cu aceste metale, folosind ca liganzi substanțe medicinale deja cunoscute. Toate aceste încercări s-au făcut pentru a extinde gama compușilor biologic-activi, poate chiar cu proprietăți mai sporite și cu domenii de aplicare mai largi.

Unul dintre chimiștii care a lucrat asupra tendinței de extindere a acestei game este M.S. Refat și grupul său de colaboratori, sintetizând un șir întreg de complecși ai metalelor din blocul "s", gupa a II-a și anume Mg(II), Ca(II), Sr(II) și Ba(II), folosind ca liganzi cunoscutele substanțe – vitamina B₂, paracetamolul (*p*-acetilaminofenol) și acidul aurintricarboxilic [170-172]. S-a stabilit deja că vitamina B₂, cunoscută și sub denumirea de riboflavină (RF) este solubilă în apă și etanol, iar cantitățile în exces de aceasta sunt excretate prin rinichi. Cu antrenarea acestei vitamine, autorii au sintetizat cu succes patru complecși ai metalelor alcalinopământoase. Complecșii obținuți sunt stabili la aer, ușor solubili la încălzire în solvenți organici obișnuiți precum DMF și DMSO, dar insolubili în alcooli și alți solvenți polari. În baza analizelor elementale și spectrale, s-a stabilit că complecșii au formula generală [M(RF)₂X₂], în care M = Mg(II), Ca(II), Sr(II) și Ba(II), $X = Cl^{-}$ sau NO_{3}^{-} . Pentru acești complecși a fost testată conductivitatea electrică. Măsurătorile conductivității electrice au indicat că complecșii sunt nonelectroliți.

Așa ligand ca paracetamolul (PA) sau *p*-acetilaminofenolul nu necesită nici o prezentare – acesta este un analgezic fără prescripții medicale (calmarea durerii) și antipiretic (reducerea febrei) utilizat pe scară largă de către întreaga omenire. În literatură sunt cunoscuți complecși ai Cu(II), Zn(II) și Fe(II) cu PA în raport molar de 1:2, iar structurile acestora au fost confirmate prin analiza elementală, spectrele IR, ¹H RMN, de absorbție atomică și în cele din urmă se poate concluziona că structura acestor complecși are simetria grupului punctual C_{2h} , în care două molecule de PA sunt coordinate chelat la ionii metalici menționați, deci la ionii Cu(II), Zn(II), și Fe(II) [173].

După această serie de complecși cu modalități de sinteză specifice, același grup de chimiști au sintetizat cu paracetamolul încă patru complecși ai metalelor Mg(II), Ca(II), Sr(II) și Ba(II). Ca și pentru complecșii menționați mai sus nu a fost posibil obținerea monocristalelor pentru a stabili formulele de structură precise. De aceea, structurile acestor complecși au fost propuse reieșind din analizele elementale, IR, conductanță molară, UV-Vis, ¹H RMN și analiză termică. Astfel, din spectrele IR, s-a concluzionat că paracetamolul se comportă ca un ligand bidentat neutru coordinat la ionii metalici prin intermediul atomilor de azot și oxigen ai grupării amidice. Din datele de conductanță molară, a fost stabilit că compușii complecși sunt neelectroliți. Analiza tuturor datelor obținute au sugerat geometrii octaedrice pentru toți complecșii investigați, formula grafică fiind prezentată în Figura 1.17.



Fig. 1.17. Formula grafică generală a compușilor în baza paracetamolului, în care M = Mg(II), Ca(II), Sr(II) și Ba(II) [171].

Pentru toți compușii complecși menționați mai sus au fost efectuate testări referitor la activitatea antimicrobiană.

Activitățile antibacteriene și antifungice ale complecșilor în baza paracetamolului au fost efectuate pe microorganismele Gram negativ ca *E. coli* și *P. aeruginosa*, Gram pozitiv ca *B. subtilus* și *B. cereus* precum și antifungice *A. niger* și *A. flavus*. Activitatea antimicrobiană a fost estimată pe baza dimensiunii zonei de inhibiție din jurul vaselor.

Ca rezultat s-a constatat că complecșii M(II) au activitate esențială antibacteriană, în special contra *E. coli* și tulpini de ciuperci *A. niger*, cea mai înaltă activitate fiind manifestată de complexul de Ca(II).

Este remarcabil faptul că M. Refat cu colaboratorii săi au sintetizat patru complecși, antrenând ca ligand acidul aurintricarboxilic (ATA) sau mai concret cu o sare a acestui acid și metalele alcalino-pământoase [172], adică patru substanțe farmaceutice importante în medicină, anume în lupta cu pandemia corona. Cercetătorii au propus izolarea complecșilor mononucleari $(Sr^{2+} ext{ si Ba}^{2+})$ și binucleari $(Mg^{2+} ext{ si Ca}^{2+})$ cu acest ligand. Ca și pentru un șir de alți compuși, nu a fost posibilă obținerea monocristalelor, astfel acești complecși au fost analizați prin diverse tehnici analitice și spectrale. Ca rezultat, în toți compușii complecși a fost stabilită o geometrie tetraedrică a atomilor de metal centrali, evidențiat prin modul de coordinare bidentat al ligandului cu fiecare atom metalic. Folosind metoda DFT (Density functional theory) sub seturile de bază 6-31G și LANL2DZ, complecșii metalelor alcalino-pământoase au fost optimizați structural (Figura 1.18.).

Este de remarcat faptul că pentru ATA și complecșii în baza lui a fost realizată o simulare virtuală a afinității de inhibare față de proteinele COVID-19 ca studiu proactiv înainte de aplicarea efectivă. Decizia pentru această simulare a fost luată în urma calculelor executate prin linkul Swiss ADME și apoi, după pașii de orientare, s-a estimat o farmacocinetică importantă. Astfel, s-a propus de a se stabili modul în care comportamentul compusului studiat este strâns legat de comportamentul farmacologic [174].

Studiul dat a fost unul comparativ suplimentar cu medicamentele aplicate în prezent pentru vindecare (Hidroxiclorochina și Lopinavir), având ca scop recomandări aplicative. Pe de altă parte au fost selectate două proteine celulare COVID-19 semnificative pentru acest studiu, și anume proteinele 6lu7 și 6lzg în formă de co-cristal (Figura 1.19.) [175].

Pentru a studia afinitatea de legătură a ATA, a complecșilor săi precum și a medicamentelor antivirale cu proteinele date, simularea dinamică moleculară la pozițiile de top a fost efectuată prin modulul MOM (modul de operare molecular) ca rezultat, s-au estimat câțiva parametri esențiali.



Fig. 1.18. Structura optimizată a unor complecși mononucleari (a, b) și binucleari (c, d) în baza metalelor alcalino-pământoase cu ligand ATA [172].



Fig. 1.19. Caracterizarea a două proteine COVID-19 utilizate conform PDB (Baza de date de proteine): structura cristalină a proteazei principale COVID-19 în complex cu un inhibitor N3 (a); structura noului domeniu de legare a receptorului de vârf al coronavirusului complexat cu receptorul său ACE2 (b) [172].

Energia totală, energia electrostatică, căldura de formare, potențialul de ionizare, suma polarizabilității atomice și log P (GCUT, 0/3) au fost parametrii vizați, pentru a confirma

sugestiile anterioare. Legarea inhibitorie atât a ATA, cât și a complexului cu Ba(II) de proteinele COVID-19 este absolut evidentă în comparație cu cele două medicamente cunoscute (Hidroxiclorochina și Lopinavir), evidențiată fiind prin energia totală foarte redusă ca rezultat al unei reacții puternic exoterme. De asemenea, potențialul de ionizare mai scăzut și polarizarea atomică a acestora asigură o solubilitate ridicată în grăsimi, ceea ce facilitează manipularea biologică după penetrarea membranei celulare. În cele din urmă, minimizarea ridicată a coeficientului de partiție (log P) pentru ATA și cele două medicamente le oferă cea mai bună oportunitate de miscibilitate cu lipide și contact direct cu sistemele biologice. Dar caracteristicile de contact sunt puternic afectate de alte afecțiuni, care pot fi îmbunătățite utilizând ATA, complexul de Ba(II) și Lopinavir [172, 176]. Pe de altă parte, a fost observată ineficacitatea medicamentului hidroxiclorochină care, este utilizat pe scară largă.

Metalele alcalino-pământoase formează complecși desigur nu doar cu substanțe farmaceutice cunoscute, ci și cu alte tipuri de liganzi mai puțin cunoscuți, dar care pot avea diferite proprietăți biologice. Unul dintre aceștia este acidul 2,6-piridindicarboxilic (H₂pdc), cunoscut și sub denumirea de acid dipicolinic. Se cunoaste că acesta joacă un rol important în domeniul farmaceutic datorită activități sale biologice. Prepararea și aplicarea medicamentelor heterociclice piridinice s-au bucurat de succes datorită proprietăților lor absorbtive și a efectelor secundare mai mici [177]. În baza acestui ligand au fost sintetizați doi complecși ai Mg(II) și Sr(II) de către W.W. Zhong și colegii săi [178], aceștia raportând în lucrarea lor că în baza structurilor cristaline obținute formulele acestor complecși sunt [Mg(pdc)(H₂O)₃]·2H₂O și $[Sr_2(H_2pdc)_2(Hpdc)_2(pdc)(H_2O)_2]$. Din datele structurale s-a stabilit că complexul de Mg(II) este unul mononuclear, care cristalizează într-un grup spațial monoclinic, iar atomul central este coordinat printr-un atom de azot și doi atomi de oxigen ai unui ligand dicarboxilat și trei atomi de oxigen de la trei molecule de apă, având astfel NC = 6, sfera externă conținând două molecule de apă de cristalizare. Pentru complexul de Sr(II) s-a stabilit că este unul binuclear, care cristalizează la fel într-un grup spațial monoclinic, însă pentru acest complex, spre deosebire, sau stabilit două tipuri de poliedre de coordinare pentru atomii de metal cristalografic independenți. Ca urmare, la un atom Sr(II) coordinează patru atomi de oxigen cetonici din două molecule de acid și doi atomi de oxigen carboxilici dintr-o moleculă de acid coordinată. Ca urmare, poliedrul de coordinare al acestui atom este format de setul de atomi O₆. Celălalt Sr(II) este la fel hexa-coordinat și la acesta coordinează nu doar doi atomi de oxigen cetonici și doi atomi de oxigen carboxilici din două molecule de acid, dar și atomi de oxigen aparținând la două molecule de apă. Un alt metal alcalino-pământos utilizat la interacțiunea cu acest acid este calciu(II). M. Ghadermazi cu colaboratorii săi au sintetizat compuși complecși cu acidul dipicolinic, folosind ca atom central nu doar Ca(II), dar și metale 4d Zr(IV) și Cd(II), suplimentar antrenând și 1- sau 2-metilimidazolul ca ligand suplimentar [179]. Toți complecșii sunt săruri cu transfer de protoni ale cationilor de metilimidazoliu, anionii fiind complecși metalici care au cristalizat dintr-o soluție de acid piridin-2,6-dicarboxilic, metilimidazol, nitrați sau cloruri metalice ca materii prime. Ca urmare, în rezultatul reacției are loc transferul de proton de la o grupare a acidului dicarboxilic coordinat la metilimidazol. Acidul dipicolinic poate fi antrenat nu doar la formarea complecșilor homometalici, dar și a celor heterometalici. Acest lucru a fost demonstrat de către S. Abdolmaleki și colaboratorii săi, care au reușit să sintetizeze trei complecși homometalici ai Co(II) și Zr(IV) cu acidul dipicolinic, incluzând derivați de imidazol ca liganzi suplimentari, dar și un complex bimetalic al Ca(II) și Co(II) cu acest acid [180]. Studiul structural al complexului bimetalic a stabilit că poliedrul de coordinare al atomului Ca(II) este un octaedru distorsionat cu două prisme trigonale acoperite. Pe de altă parte, în complexul co-cristalizat, la fiecare atom de Co(II) coordinează doi liganzi tridentați (pdc)²⁻. În consecință, sfera de coordinare a atomului Co(II) poate fi descrisă ca un octaedru distorsionat.

Pentru toți acești complecșii prin metoda de diluare și difuzie cu agar a fost determinată activitatea antibacteriană atât a complecșilor cât și a liganzilor, adică a fost investigată influența acestora asupra profilului de creștere a două bacterii Gram-pozitive patogene, și anume *Staphylococcus aureus* și *Bacillus cereus* și de asemenea a două bacterii Gram-negative–*Escherichia coli* și *Klebsiella cxytoca*.

Rezultatele activității antibacteriene obținute sunt promițătoare, deoarece aceștia au prezentat activitate antibacteriană împotriva tulpinilor testate cu valorile MIC în intervalul 75-455 µg/mL. Testările citotoxicității, care la fel au fost efetuate pentru toți compușii au demonstrat că complexul de Co(II) și cel bimetalic Ca(II)-Co(II) au o citotoxicitate mai puternică decât oxaliplatina și alți compuși utilizați împotriva liniilor celulare MCF7 (cancer de sân uman).

Acidul dipicolinic în reacție cu alcoolii poate forma diferiți esteri, în funcție de radicalul alcoolului. Esterii piridinici, la fel ca și omologul acestora formează diferiți complecși coordinativi cu posibile proprietăți biologice. Unul dintre acești esteri ce poate fi menționat este dimetilpiridin-2,6-dicarboxilatul, un ligand care este cel mai frecvent folosit în sinteza complecșilor coordinativi cu metale de diferit tip [181]. În literatura de specialitate sunt prezentați o serie de complecși cu diferită nuclearitate, care conțin esteri piridindicarboxilici și metale din blocul s grupa I, inclusiv potasiu(I) [10], metale 3d, printre care Cu(II) [182], Cr(III) [10] și metale 4d, cum ar fi Cd(II) și Ag(I) [9, 10]. Toți complecșii au fost obținuți în formă cristalină, analiza cu raze X a stabilit că compușii diferă după nuclearitate: dacă cei ai Cu(II), Cd(II) sunt mononucleari, ai Cu(II) – binucleari, ai Ag(I) și ai celui bimetalic cu K(I) și Cr(III)

sunt polinucleari, fiind respectiv polimeri coordinativi de tip 1D și 2D. E cunoscut faptul că acidul dipicolinic fomează esteri nu doar cu radicalii metil, dar și cu radicali mai superiori, cum ar fi etil, propil, izopropil etc. O analiză a datelor din literatură a evidențiat faptul că complecși în baza ultimilor sunt cunoscuți cu mult mai puțini, totuși există, și printre ei pot fi menționați complecși binucleari ai Co(II) cu dietilpiridin-2,6-dicarboxilat [183] și complecși binucleari ai Cu(II) atât cu esterul dipropilic, cât și cu esterul diizopropilic al acidului dipicolinic [184]. Pentru complecșii de cupru(II) cu Pr-ester și *i*Pr-ester au fost studiate proprietățile magnetice, rezultatele cărora au demonstrat că în ambii complecși, între centrele atomilor de cupru există interacțiuni antiferomagnetice slabe. Aici se poate menționa că toți acești esteri menționați au fost utilizați în lucrarea de doctorat pentru sinteza diferitor complecși noi.

1.7. Utilizarea derivaților piridinici în calitate de liganzi în formarea compușilor coordinativi

Piridina (Py) este un compus heterociclic important și este parte integrantă a diferitelor produse naturale. Aceasta a fost izolată prin încălzirea oaselor animalelor și a fost preparată sintetic în laborator în 1876 de către William Ramsay [185]. Vitamina B₃ include: nicotinamidă, niacină și ribozidă de nicotinamidă. Toate aceste trei forme de vitamina B₃ au fost derivate din piridină, ceea ce reflectă importanța acestui compus organic heterociclic.

E. Khan descrie în una dintre lucrările sale un șir întreg de derivați piridinci și aplicațiile acestora în domeniul medicamentelor bioorganice (neutre sau ionice), precum și în domeniul chimiei coordinative (compuși având la bază ion de metal) [186]. Derivații care conțin Py sunt considerați agenți de coordonare mai buni din cauza prezenței unui potențial centru N moale. Astfel, a fost sintetizat un spectru larg de compuși coordinativi ai metalelor Pd(II), Ag(I), Au(III), Cu(I) și Cu(II) cu unii dintre liganzii piridinici descriși [187-190]. Important că pentru toți compușii au fost studiate mai multe proprietăți biologice și farmaceutice, îmbogățind astfel asortimetul medicinal și microbiologic cu preparate anticancerigene, substanțe antimicrobiene, potențiali antioxidanți, inhibitori de enzime, preparate antipsihotice, antiinflamatorii, analgezice și antidepresante, chiar și cu agenți insecticizi.

Unii derivați piridinici sunt foarte esențiali pentru corpul uman, printre care sunt acidul nicotinic și nicotimamida. Se cunoaște, de exemplu, că acidul nicotinic scade colesterolul și trigliceridele, protejează organismul împotriva aterosclerozei și are proprietăți antibacteriene [191]. Nu numai în baza acestor doi derivați, dar și a altor compuși ce conțin Py ori fragment al acesteia M.A.M. Abu-Youssef și colaboratorii săi [192], au sintetizat cinci complecși noi ai Ag(I) cu formulele generale $[Ag_2-\mu-O,O'(2-aminonicotinium)_2](NO_3)_2$ (A), [Ag(izonicotinamidă)₂-μ-O,O'(NO₃)]₂ (**B**), [Ag(etil-nicotinat)₂](NO₃) (**C**), [Ag(etil-izonicotinat)₂ (NO₃)] (**D**) și [Ag(metil-izonicotinat)₂(H₂O)](NO₃) (**E**). Complecșii sintetizați fiind caracterizați nu doar cu ajutorul analizelor spectrale și elementale, dar și cu difracția razelor X pe monocristal.

În baza studiului cu raze X, s-au stabilit structurile cristaline pentru toți acești compuși complecși, care corespund întocmai cu formulele de structură generale prezentate în Figura 1.20.



Fig. 1.20. Formulele grafice generale ale complexilor A (a) și B-E (b), $(Y = -C-O-NH_2 (B), -C-O_2-C_2H_5 (C), -C-O_2-C_2H_5 (D)$ și $-C-O_2-CH_3 (E)$ [192].

Cationul complex al compusului **A** este un dicarboxilat de argint binuclear stabilizat printr-o interacțiune scurtă $Ag \cdots Ag$ de 2,9183(3)Å, sarcina căruia este compensată de cea a anionilor de nitrat legați cu cationii prin legături de hidrogen, donori de protoni fiind grupările periferice amino și piridinice protonate.

Studiul structural pentru ceilalți patru complecși a stabilit că aceștia sunt complecși mononucleari, în care la ionul metalic coordinează printr-un atom de azot doi derivați piridinici, formând astfel complecși liniari. Pentru toți compușii complecșii s-au efectuat testări ale activității antibacteriene folosind 12 agenți patogeni bacterieni izolați clinic diferiți din ulcerul piciorului diabetic și toate sunt tulpini rezistente la cel puțin 10 antibiotici utilizați în mod obișnuit pentru tratamentul ulcerului piciorului diabetic: *S. aureus, S. pyogenes, P. mirabilis,* și *Ps. aeruginosa.*

Compușii **A** și **B** au demonstrat o activitate considerabilă împotriva *Ps. aeruginosa* (valoarea MIC 2-8 μ g/mL), compusul **C** împotriva *S. aureus* (MIC 4-16 μ g/mL) și *S. pyogenes* (MIC 2-4 μ g/mL), precum și **C, E** împotriva *P. mirabilis* (MIC 1-16 μ g/mL). Toți complecșii sunt netoxici pentru *dafinia* (crustacee planctonice) la concentrații de peste 512 μ g/mL peste noapte.

Pe lângă faptul că derivații piridinei posedă o gamă diversă de bioactivități, precum și joacă roluri importante pentru funcțiile fiziologice. De asemenea, aceștia în unele sinteze sunt folosiți în calitate de liganzi micști alături de alți derivați ai lor sau chiar liganzi funcțional diferiți.

Grupul de cercetători în frunte cu Th. Suksrichavalit au raportat sinteza și studiul activității antimicrobiene a trei complecși noi ai Cu(II) cu acidul nicotinic ca ligand primar

împreună cu piridinele 2-substituite: 2-hidroxipiridina, 2-aminopiridina și acidul picolinic [193]. În cei trei complecși acidul nicotinic este un ligand bidentat, care utilizează pentru coordinare atomul de N al inelului piridinic și gruparea carbonil a acidului carboxilic. A fost stabilit că piridinele 2-substituite, de asemenea, acționează și ele ca liganzi bidentați care folosesc la coordinare grupările funcționale ale aminocetonei 2-piridonei (2-Hy), aminopiridinei (2Am) și respectiv, carbonil piridinei (Pi). Toți complecșii sintetizați au prezentat proprietăți promițătoare de activitate antimicrobiană împotriva *B. subtilis* și *C. albicans* la testare fiind utilizate 27 de tulpini.

O schemă de reacție analoagă a fost utilizată de către echipa lui S. Nesa [194], însă aceștia au oferit rolul de ligand primar – piridinei (py), iar ca liganzi secundari au utilizat acidul ftalic (1,2-benzendicarboxilic) (DPA), acidul oxalic (oxa) și acidul succinic (suc). Astfel, au fost sintetizați trei complecși mononucleari ai Zn(II) și Cd(II). Compușii complecși au fost studiați și caracterizați cu analiza elementală, spectrală (IR, UV-Vis), măsurători magnetice. Ca rezultat al acestor studii s-a stabilit că geometriile posibile ale complecșilor sunt tetraedrice și respectiv atomii metalici sunt tetra-coordinați, iar formulele generale posibile ale compușilor sunt $[Zn(DPA)(py)_2]$, $[Zn(oxa)(py)_2]$ și $[Cd(suc)(py)_2]$.

Ca și în studiile precedente, pentru complecșii de Zn(II) și Cd(II) au fost studiate proprietățile antimicrobiene, folosind tulpini de bacterii gram-negative, *P. aeruginosa*, *E. coli* și gram-pozitive, *S. aureus*. Ca urmare, a fost stabilit că complexul $[Zn(oxa)(py)_2]$ a demonstrat o activitate antibacteriană mai înaltă asupra *P. aeruginosa* în comparație cu K-30 standard și $[Cd(suc)(py)_2]$.

În baza unei analize a rezultatelor obținute pentru toți complecșii cu derivați piridinici descriși mai sus, se poate conclude că practic nu exista complecși care să conțină astfel de liganzi fără a poseda careva proprietăți biologice. Acest lucru poate fi observat și din studiul făcut de către H.M. Gençkal [195] care a sintetizat patru complecși ai Co(II), Ni(II) și Cu(II), folosind amestec de liganzi, în rolul principal fiind de asemenea un derivat piridinic. Din lipsă de monocristale, studiul cu raze X a fost imposibil, însă s-a făcut analiza elementală, au fost realizate spectrele IR, UV-Vis etc. Din datele obținute rezultă geometria octaedrică a poliedrului de coordinare al atomilor centrali în complecșii de Ni(II) și Co(II) și geometria piramidal-pătrată pentru cei ai Cu(II). Formulele generale ale compușilor coordinativi menționați sunt: [Co(queH-1)Cl(phen)(H₂O)] \cdot 2H₂O, [Cu(queH-1)Cl(phen)(H₂O)] \cdot 2,5H₂O și [Cu(queH-1)Cl(bpy)(H₂O)] \cdot 2H₂O (queH = quercetină, phen = 1,10-fenantrolină și pby = 1,2-bipiridină). Pentru toți acești complecși a fost testată activitatea anticancer și proprietățile antioxidante. Rezultatele testărilor au demonstrat că ambii complecși de Cu(II) au

proprietăți antioxidante mai pronunțate decât complecșii de Co(II) și Ni(II), iar complexul $[Cu(queH-1)Cl(phen)(H_2O)]$ ·2,5H₂O este un compus anti-cancer promițător împotriva celulelor cancerului de sân MCF-7 și MDA-MB-231 (valorile IC50 sunt 2,4 și respectiv 5,4 µM pentru 48 h).

1.8. Concluzii la capitolul 1

- Un şir de agenți de coordinație polifuncționali pot fi utilizați în calitate de liganzi cu funcție punte la obținerea compuşilor coordinativi polimerici, în special cei ce conțin grupări carboxilice. Modificând moleculele organice cu substituenți cu grupări funcționale se poate de lărgit spectrul liganzilor cu funcție punte, cât şi funcțiile coordinative ale acestora.
- A fost pusă în evidență diversitatea compuşilor coordinativi în baza metalelor de tip "d" cu α-dioxime ce se deosebesc atât după natura liganzilor suplimentari antrenați la formarea acestora, cât şi după tipul anionilor anorganici.
- 3. A fost demonstrată importanța creării combinațiilor complexe ale metalelor "d" ca rezultat al antrenării la sinteză a acizilor carboxilici în calitate de liganzi suplimentari cu funcții punte.
- S-a stabilit faptul că un rol important la formarea compuşilor coordinativi mono- şi polimerici îl poate juca atât liganzii polifuncționali de acelaşi tip, cât şi în combinația acestora.
- 5. La crearea compuşilor coordinativi polinucleari, în special celor cu structură polimerică, un adaos important la metalele "3d" sunt cele din familia "4d".
- 6. A fost stabilit faptul că compuşii coordinativi ai metalelor "s", "3d" şi "4d", în funcție de natura liganzilor, formează compuşi ce posedă activitate biologică. Derivații piridinici în calitate de liganzi la formarea compuşilor coordinativi de asemenea pot conduce la formarea substanțelor cu activitate biologică.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

2.1. Sinteza agenților de coordinație di- și tetraoximici

1. Sinteza di-*m*-aminobenzoilglioximei (DmabaH₄) (1)

Diclorglioxima (0,31 g, 2 mmoli) și acidul *m*-aminobenzoic (0,55 g, 4 mmoli) s-au dizolvat în CH₃OH (10 mL). Amestecul a fost agitat timp de 15 minute, apoi s-a adăugat Na₂CO₃ (0,21 g, 2 mmoli) la amestecul rezultat. S-a format un precipitat alb-gălbui, la care s-a adăugat apă (3 mL) și amestecul s-a agitat timp de 2 ore. Precipitatul format a fost filtrat printr-o pâlnie Schott, spălat cu 2 mL metanol și eter dietilic. Compusul obținut a fost uscat în aer la temperatura camerei până la masă constantă. S-a obținut 0,44 g. Randamentul – 62%. Produsul este solubil în DMF și DMSO. Punctul de topire – 282-283°C.

Găsit, %: C, 53,28; H, 3,72; N, 15,51.

Pentru C₁₆H₁₄N₄O₆

calculat, %: C, 53,63; H, 3,94; N, 15, 65.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3727 s, 3629 s, 3381 s, 3068 s, 2898 s, 2833 s, 2790 s, 2683 s, 2556 s, 1694 f.p., 1637 m, 1608 m, 1585 m, 1474 p, 1448 m, 1413 m, 1352 s, 1308 m, 1294 s, 1275 p, 1238 m, 1217 p, 1117 s, 1086 s, 982 m, 973 m, 941 p, 903 s, 886 s, 818 m, 753 p, 717 m, 691 p, 683 m, 672 s, 665 s, 597 f.s., 565 s, 530 s, 512 s, 482 s, 432 f.s., 408 s. (f.p – foarte puternică, p – puternică, m – medie, s – slabă, f.s – foarte slabă).

2. Sinteza di-*p*-aminobenzoilglioximei (DpabaH₄) (2)

Diclorglicoxima (0,31 g, 2 mmoli) și acidul *p*-aminobenzoic (0,55 g, 4 mmoli) s-au dizolvat în CH₃OH (10 mL). Amestecul a fost agitat timp de 15 min., la care apoi s-a adăugat Na₂CO₃ (0,21 g, 2 mmoli). S-a format un precipitat alb-gălbui, la care s-a adăugat apă (3 mL) și amestecul s-a mai agitat timp de 2 ore. Precipitatul format a fost filtrat printr-o pâlnie Schott, spălat cu 2 mL metanol și eter dietilic. Compusul rezultat a fost uscat în aer la temperatura camerei până la masă constantă. S-a obținut 0,39 g. Randamentul – 56%. Produsul este solubil în DMF și DMSO. Punctul de topire – 281-284°C. Filtratul a fost trecut într-un pahar chimic și lăsat pentru cristalizare la temperatura camerei. În șase zile s-au obținut cristale sub formă de ace de culoare galben.

Găsit, %: C, 50,93; H, 4,30; N, 14,79.

Pentru C₁₆H₁₆N₄O₇

calculat, %: C, 51,07; H, 4,28; N, 14,89.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3390 f.s., 3361 s, 3083 s, 2973 s, 2901 s, 2831s, 2672 s, 2548 s, 1677 p, 1652 s, 1626 s, 1601 f.p., 1519 m, 1477 s, 1459 s, 1421 m, 1409 f.s., 1384 f.s., 1314 s,

1292 m, 1271 s, 1242 f.s., 1222 f.s., 1182 m, 1178 m, 1130 s, 1119 f.s., 1110 f.s., 1067 f.s., 1016 s, 999 f.s., 953 p, 898 m, 854 m, 827 s, 811 s, 791 s, 768 m, 726 s, 716 s, 696 m, 666 s, 638 s, 619 s, 554 s, 538 m, 514 s, 480 m, 412 f.s.

3. Sinteza di-*p*-aminotoluenglioximei (DpatH₂) (3)

Un amestec din 0,31 g (2 mmoli) diclorglioximă și 0,48 g (4 mmoli) *p*-aminotoluen a fost dizolvat în 10 mL de etanol. S-a obținut o soluție de culoare galben. Amestecul reactant a fost pus la agitare, la care peste 15 minute s-au adăugat 0,21 g (2 mmoli) de Na₂CO₃, iar peste alte 15 minute s-au adăugat 3 mL de apă. Amestecul reactant s-a agitat la temperatura de 50 °C timp de 40 de minute pentru dizolvarea completă a carbonatului de sodiu, după care agitarea conținutului a continuat fără încălzire încă timp de 1,5 ore. În timpul agitării s-a observat formarea unui sediment de culoare bej. Sedimentul a fost separat prin filtrare, spălat cu 3 mL etanol, eter dietilic și uscat în aer până la masă constantă. S-a obținut 0,78 g. Randamentul – 53 %. Substanța este solubilă în DMF, metanol, etanol, DMSO și însolubilă în apă. Punctul de topire – 205-207°C. Filtratul a fost lăsat pentru cristalizare. Peste o săptămână s-au obținut cristale roșietice aceforme.

Găsit, %: C, 61,93; H, 6,71; N, 16,72 %.

Pentru C₃₉H₅₁N₉O₇

calculat, %: C, 61,80; H, 6,78; N, 16,64.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3676 s, 3401 s, 3371 m, 3308 m, 3187 m, 3126 m, 2973 p, 2922 p, 2786 m, 1649 m, 1624 f.p., 1614 f.p., 1584 f.s., 1516 f.p., 1466 p, 1452 p, 1420 s, 1407 m, 1396 f.s., 1380 m, 1314 m, 1277 m, 1237 m, 1209 s, 1125 s, 1111 s, 1074 m, 1066 m, 1057 m, 1045 m, 1929 s, 1020 s, 991 f.s., 983 m, 964 f.p., 954 f.p., 893 p, 812 p, 806 p, 762 m, 727 m, 708 m, 687 m, 578 m, 553 f.s, 534 f.s, 525 f.s, 491 m, 452 s, 413 f.s.

4. Sinteza bis(*m*-fenilendiamin)tetraoximei (DmFDH₄) (4)

Un amestec din 0,2 g (2 mmoli) de *m*-fenilendiamină și 0,31 g (2 mmoli) diclorglioximă în 10 mL de etanol și 3 mL DMF care s-a pus la agitare (soluție de culoare portocaliu). Peste 10 minute s-a adaugat 0,12 g (1 mmol) Na₂CO₃ și 1,5 mL H₂O. În soluție s-a format un sediment de culoare cafeniu-roșietic. Pentru dizolvarea totală a carbonatului de sodium, amestecul reactant s-a încălzit la temperatura de 45-50 °C timp de 30-40 minute. Amestecul s-a mai agitat fără încălzire încă 2 ore. După agitare sedimentul format de culoare galben-roșietic s-a separat prin filtrare, iar filtratul s-a lăsat pentru cristalizare la temperatura camerei. Sedimentul separat s-a spalat cu alcool etilic, apoi cu eter dietilic și s-a uscat la aer. După spălare și uscare substanța capătă culoarea bej. S-a obținut 0,29 g. Randamentul – 60%. Substanța este solubilă în metanol, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și insolubilă în apă, etanol, acetonitril și eter dietilic. Punctul de topire – 239-241°C. Din filtratul lăsat pentru cristalizare peste 4 zile s-au format cristale în formă de cub incolore, care au fost supuse difracției cu raze X.

Găsit, %: C, 50,07; H, 5,58; N, 26,31.

Pentru C₂₂H₃₀N₁₀O₆

calculat, %: C, 49,80; H, 5,70; N, 26,42.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3199 p, 2972 p, 2902 p, 1647 m, 1602 f.p., 1496 p, 1448 f.p., 1353 s, 1313 m, 1289 m, 1240 s, 1189 s, 1161 s, 1080 m, 1045 p, 999 s, 958 p, 938 p, 899 p, 882 m, 820 s, 780 m, 727 s, 690 p, 662 s, 640 p, 550 s, 488 s, 447 s, 420 s.

2.2. Sinteza complecșilor coordinativi în baza metalelor "s" și "d" cu liganzi polifuncționali

În baza agenților de coordinație descriși în subcapitolul 2.1 au fost obținuți compușii coordinativi descriși mai jos.

1. Sinteza complexului [Co(DAnH₂)(DAn)(Py)₂]Cl·2DMF·0.5H₂O (5)

Dianilinglioxima cu masa de 0,54 g (0,2 moli) s-a dizolvat în 20 mL DMF (soluția 1). Clorura de cobalt hexahidrat cu masa de 0,24 g (0,1 moli) s-a dizolvat în 20 mL CH₃OH (soluția 2). La agitare permanentă soluțiile 1 și 2 s-au amestecat, rezultând o masă reactantă de culoare roșietic. Peste 10 minute s-a adăugat piridină cu volumul de 0,2 mL (0,2 moli). Amestecul a capătat o culoare cafeniu, care a fost pus la barbotare cu aer timp de 2 ore, după care soluția a fost filtrată și s-a lasat pentru cristalizare la temperatura camerei. În 18 zile în soluție s-au format cristale cafenii-întunecate în formă de cub, potrivite pentru studiul cu metoda difracției razelor X. S-au obținut 0,71 g. Randamentul – 38%.

Găsit, %: C, 56,37; H, 5,37; Co, 6,29; N, 17,94.

Pentru C44H50ClCoN12O6

calculat, %: C, 56,39; H, 5, 42; Co, 6,25; N, 17,97.

Spectru IR (v, cm⁻¹): 3266 m, 3135 m, 3062 m, 2928 s, 2782 s, 2782 s, 2436 f.s., 2186 f.s., 1648 f.p., 1594 f.p., 1543 p, 1487 f.p., 1466 p, 1444 p, 1412 p, 1386 p,1339 m, 1316 m, 1297 m, 1248m, 1210 m, 1176 s, 1156 s, 1142 s, 1127 m, 1102 m, 1074 s, 1023 s, 1002 s, 920 f.s., 887 f.s., 860 f.s., 840 f.s., 816 f.s., 750 p, 693 p, 664 s, 581 s, 519 f.s., 507 s, 479 f.s.

2. Sinteza complexului [Co(DAnH)₂(dena)₂]Cl (6)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași metodă ca și pentru 5, înlocuind piridina cu N,N–dietilnicotinamida (dena). În 8 zile s-au format cristale cafenii-întunecate în formă de cub. S-au obținut 0,44 g. Randamentul – 44%.

Găsit, %: C, 58,27; H, 5,50; Co, 5,96; N, 16,99.

pentru C₄₈H₅₄ClCoN₁₂O₆

calculat, %: C, 57,89; H, 5,54; Co, 5,87; N, 16,91.

Spectru IR (v, cm⁻¹): 3412 m, 3230 m, 3190 m, 3134 m, 3086 m, 3059 s, 2987 p, 2948 m, 1634 f.p., 1609 f.p., 1591 f.p., 1571 f.p., 1523 m, 1491 p, 1471 p, 1454 s, 1439 f.p., 1430 m, 1383 m, 1363 m, 1347 m, 1314 m, 1291 m, 1240 m, 1220 m, 1203 s, 1189 s, 1174 s, 1109 m, 1081 m, 1058 m, 1041 m, 1031 m, 983 f.s., 959 s, 940 s, 932 s, 913 s, 877 m, 823 m, 786 s, 762 s, 753 s, 728 m, 710 m, 693 p, 659 s, 618 s, 598 s, 577 s, 562 s, 526 m, 487 m.

3. Sinteza complexului [Co(DAnH)₂(EN)₂]Cl (7)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași metodă ca și pentru 5, înlocuind piridina cu esterul etilic al acidului nicotinic (EN). În 6 zile s-au format cristale cafenii-întunecate de formă cubică. S-au obținut 0,43 g. Randamentul – 46%.

Găsit, %: C, 56,47; H, 4,81; Co, 6,28; N, 14,91.

Pentru C44H44ClCoN10O8

calculat, %: C, 56,50; H, 4,74; Co, 6,30; N, 14,98.

Spectru IR (v, cm⁻¹): 3242 m, 3200 m, 3147 m, 3090 p, 3008 p, 2960 m, 1716 p, 1613 s, 1571 f.p., 1526 p, 1492 f.p., 1445 p, 1391 s, 1367 m, 1337 m, 1313 s, 1287 f.p., 1246 s, 1227 p, 1175 m, 1133 m, 1119 m, 1083 m, 1059 p, 1010 m, 949 m, 918 m, 891 m, 858 m, 824 s, 804 s, 791 s, 742 f.s., 708 s, 686 p, 660 s, 625 m, 581 s, 569 s, 538 m, 490 p, 427 f.s.

4. Sinteza complexului [Co(DAnH)₂(EN)₂]Cl (8)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași procedură ca și pentru **7**, înlocuind clorura de cobalt(II) hexahidrat cu $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$, s-a format un sediment de culoare cafeniunegriu. Pentru neutralizarea sedimentului s-au adăugat 4 pic. de $HCl_{conc.}$, astfel sedimentul a trecut într-o soluție cafeniu-negriu. Soluția s-a filtrat și s-a lăsat pentru cristalizare la temperatura camerei. În 9 zile s-au format cristale cafenii-întunecate de formă cubică. S-au obținut 0,38 g. Randamentul – 41%. Compusul **8** se deosebește de **7** prin unii parametri structurali.

Găsit, %: C, 56,58; H, 4,83; Co, 6,31; N, 14,99.

Pentru C44H44ClCoN10O8

calculat, %: C, 56,50; H, 4,74; Co, 6,30; N, 14,98.

Spectru IR (v, cm⁻¹): 3744 f.s., 3241 s, 3200 s, 3146 s, 3090 s, 3007 s, 2962 s, 1717 f.p., 1614 f.s., 1574 f.p., 1528 s, 1492 m, 1445 m, 1392 s, 1367 s, 1337 s, 1326 f.s., 1285 f.p., 1247 s, 1227 s, 1195 f.s., 1174 s, 1132 s, 1116 s, 1086 s, 1059 s, 1042 f.s., 1025 s, 1010 s, 950 s, 918 s,

891 s, 882 f.s., 856 s, 838 f.s., 824 s, 804 s, 790 s, 741 p, 686 m, 659 s, 640 f.s., 625 s, 581 s, 567 s, 536 s, 521 f.s., 514 f.s., 490 m, 441 f.s., 427 f.s., 415 f.s.

5. Sinteza complexului [Co(DAnH)₂(3-MePy)₂]Cl·H₂O (9)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași procedură ca și pentru 5, înlocuind piridina cu 3–metilpiridina (3-MePy). În 11 zile s-au format cristale cafenii-întunecate de formă cubică. S-au obținut 0,38 g. Randamentul – 45%.

Găsit, %: C, 56,75; H, 5,17; Co, 6,95; N, 16,57.

Pentru C₄₀H₄₂ClCoN₁₀O₅

calculat, %: C, 57,38; H, 5,06; Co, 7,04; N, 16,73.

Spectru IR (v, cm⁻¹): 3360 p, 3220 p, 3143 s, 3083 p, 2996 p, 2952 m, 1657 s, 1639 p, 1617 f.p., 1570 f.p., 1508 m, 1494 f.p., 1441 p, 1380 m, 1345 s, 1310 m, 1244 p, 1229 m, 1214 p, 1081 s, 1066 p, 1033 p, 1001 m, 973 f.s., 953 f.s., 936 f.s., 916 s, 887 f.s., 812 p, 787 s, 749 p, 720 s, 691 p, 511-500 s.

6. Sinteza complexului [Co(DAnH)₂(4-MePy)₂]Cl·2DMF (10)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași procedură ca și pentru **5**, înlocuind piridina cu 4–metilpiridina (4-MePy) și s-au mai adaugat 10 mL DMF. În 15 zile s-au format cristale cafenii-întunecate de formă cubică. S-au obținut 0,41 g. Randamentul – 43%.

Găsit, %: C, 57,23; H, 5,64; Co, 6,10; N, 17,41.

Pentru C₄₆H₅₄ClCoN₁₂O₆

calculat, %: C, 57,20; H, 5,66; Co, 6,09; N, 17,43.

Spectru IR (v, cm⁻¹): 3391 p, 3226 p, 3198 p, 3147 p, 3095 p, 3020 m, 2956 m, 2936 s, 1654 f.p., 1608 s, 1595 s, 1572 f.p., 1522 m, 1494 p, 1455 s, 1445 m, 1418 m, 1390 s, 1355 f.s., 1316 m, 1291 f.s., 1248 p, 1227 p, 1178 s, 1156 f.s., 1103 p, 1084 m, 1059 p, 1029 s, 1001 s, 979 f.s., 950 s, 915 m, 892 f.s., 883 f.s., 853 f.s., 842 f.s., 825 s, 803 m, 747 p, 698 s, 686 m, 662 m, 620 m, 535 m, 489 m, 419 s.

7. Sinteza complexului { $[Mn_2(DAnH_2)_2(1,3-Bdc)_2(DMF)_2(CH_3OH)_2][Mn_2(DAnH_2)_2$ (1,3-Bdc)_2(DMF)_4] · 2CH_3OH} (11)

Compuşii DAnH₂ (0,054 g, 0,2 mmoli) şi Mn(CH₃COO)₂·4H₂O (0,024 g, 0,1 mmoli) au fost dizolvați într-un amestec DMF:MeOH (12 mL) în raport de 1:1 (vol/vol). Soluția de 1,3 – H₂bdc (0,034 g, 0,2 mmoli) a fost adăugată la soluția gălbuie de amestec inițial obținut prin agitare permanentă la temperatura camerei. Peste 10-15 minute de agitare s-a format un sediment

de culoare slab-gălbui. Precipitatul a fost filtrat, iar filtratul a fost lăsat la temperatura camerei pentru cristalizare. În 26 zile s-au format cristale prismatice, potrivite pentru studiul cu raze X. S-au obținut 0,16 g. Randamentul – 32%.

Găsit, %: C, 52,63; H, 5,17; Mn, 8,73; N, 12,54.

Pentru C₁₁₀H₁₃₀Mn₄N₂₂O₃₄

calculat, %: C, 52,34; H, 5,19; Mn, 8,71; N, 12,21.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3617 s, 3400 s, 3302 m, 3063 f.s., 2937 s, 2479 s, 1840 m, 1649 f.p., 1628 f.s., 1598 m, 1539 m, 1497 m, 1472 m, 1436 m, 1419 s, 1376 f.p., 1295 m, 1281 s, 1254 s, 1177 s, 1156 s, 1114 m, 1095 s, 1078 m, 1027 s, 1007 s, 999 p, 949 m, 920 s, 906 m, 892 m, 832 s, 812 s, 805 s, 751 f.p., 735 s, 708 f.p., 698 p, 680 m, 666 m, 659 s, 634 m, 603 m, 552 s, 514 m, 490 m, 477 m, 442 m, 432 s.

8. Sinteza complexului [Mn₂(DAnH₂)₂(1,3-Bdc)₂(DMF)₄]·2DMF (12)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași metodă ca și pentru **11**, înlocuind metanolul cu etanol și s-a mai adaugat 10 mL DMF. În 32 de zile s-au format cristale în formă de pătrate-gălbui. S-au obținut 0,07 g. Randamentul – 28%.

Găsit, %: C, 52,77; H, 5,38; Mn, 7,81; N, 13,88.

Pentru C₆₂H₇₈Mn₂N₁₄O₁₈

calculat, %: C, 52,54; H, 5,55; Mn, 7,75; N, 13,84.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3622 s, 3296 m, 3078 f.s., 2932 s, 2540 m, 2331 m, 1877 s, 1649 p, 1628 s, 1599 p, 1539 m, 1497 m, 1472 m, 1453 s, 1436 m, 1419 s, 1376 f.p., 1309 s, 1295 s, 1178 s, 1157 s, 1112 m, 1096 s, 1078 m, 994 s, 949 m, 909 m, 893 s, 835 s, 807 s, 802 s, 752 p, 708 p, 696 s, 679 m, 633 s, 603 s, 546 s, 513 m, 490 m, 443 m.

9. Sinteza complexului [Zn₂(DAnH₂)₂(1,3-Bdc)₂(DMF)₄]·2DMF·MeOH·1.5H₂O (13)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași procedură ca și pentru **11**, înlocuind acetatul de mangan(II) cu acetatul de zinc(II). În 30 de zile s-au format cristale în formă de pătrate-gălbui. S-au obținut 0,11 g. Randamentul – 37%.

Găsit, %: C, 51,04; H, 5,77; Zn, 8,89; N, 13,34.

Pentru C₆₃H₈₅Zn₂N₁₄O_{20,5}

calculat, %: C, 50,53; H, 5,72; Zn, 8,74; N, 13,11.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3317 m, 3068 s, 3045 f.s., 2930 m, 2807 f.s., 2310 m, 1869 m, 1672 m, 1649 f.p., 1599 p, 1540 m, 1497 p, 1470 m, 1458 m, 1435 m, 1374 f.p., 1315 s, 1297 m, 1253

m, 1179 s, 1155 s, 1104 m, 1087 m, 1080 s, 1062 s, 994 p, 949 m, 911 m, 892 m, 868 s, 837 s, 805 m, 749 p, 707 p, 699 p, 677 m, 658 m, 633 m, 602 m, 553 f.s., 518 m, 493 m, 451 m, 413 s.

10. Sinteza complexului [Zn₂(DAnH₂)₂(1,3-Bdc)₂(DMSO)₄] (14)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași procedură ca și pentru **13**. Înlocuind ambii solvenți cu etanol și DMSO în același raport de volum. În 16 zile s-au format cristale incolore de formă cubică. S-au obținut 0,09 g. Randamentul – 35%.

Găsit, %: C, 49,41; H, 4,78; Zn, 10,35; N, 8,86; S, 10,15.

Pentru $C_{52}H_{60}N_8O_{13}S_4Zn_2$

calculat, %: C, 50,04; H, 4,98; Zn, 10,37; N, 8,99; S, 10,11.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3663 s, 3304 s, 2989 s, 2972 s, 2909 s, 2554 s, 1841 s, 1670 s, 1624 m, 1600 p, 1540 m, 1497 p, 1472 s, 1452 s, 1437m, 1410 f.s., 1375 f.p., 1314 s, 1293 s, 1282 f.s., 1265 f.s., 1178 s, 1158 s, 1104 f.s., 1090 f.s., 1078 m, 1065 s, 1009 f.p., 949 m, 934 f.s., 913 s, 895 s, 836 s, 807 s, 745 p, 708 p, 694 p, 658 s, 633 s, 607 s, 589 s, 545 s, 516 s, 487 m, 451 s, 428 s.

11. Sinteza complexului $[Cu_2(IDAH_2)_4] \cdot C_2H_5OC_2H_5$ (15)

Pentru sinteza complexului a fost utilizată aceeași procedură ca și pentru **11**. În calitate de sare s-a luat $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, iar ca ligand punte – acidul iminodiacetic (IDAH₃). Componentele au fost dizolvate într-un amestec de solvenți DMF:CH₃OH:H₂O (15 mL) în raport de volum 2:2:1. Soluția albăstrie obținută a fost filtrată și lăsată pentru cristalizare la temperatura camerei. Peste 23 zile s-au format trei tipuri de cristale care diferă între ele atât după formă cât și după culoare. După difracția cu raze X pe monocristal, s-a stabilit structurile a doi complecși: unul de tip mononuclear (cristale albastre-deschise în formă de romburi), iar al doilea - un polimer 2D (cristale albastre-inchise de formă cubică) **28**. Al treilea tip de cristale nu au reflectat. Randamentul total/reacție – 0,09 g, 41 %; randament complex (din 41 %) – 0,035 g, 16 %.

12. Sinteza complexului [Ni(DpatH₂)₃]SO₄·1,4-H₂bdc·3DMF·H₂O (16)

Un amestec din DpatH₂ (0,15 g, 0,2 mmoli) și NiSO₄·6H₂O (0,026 g, 0,1 mmoli) a fost dizolvat într-un amestec de dimetilformamidă – metanol (9 mL) într-un raport de 1:2 (vol./vol.). La sedimentul format, de culoare verde deschis, s-a adăugat soluția de 1,4-H₂bdc (0,034 g, 0,2 mmoli) în metanol (9 mL) și 2 picături de H₂SO_{4(conc.)}. Sedimentul s-a dizolvat, formând o soluție de culoare verde-gălbui. Amestecul s-a mai agitat timp de 10-15 min. Soluția s-a filtrat și s-a lăsat la temperatura camerei pentru cristalizare. În 6 zile s-au format cristale verzi de forma unor

prisme hexagonale alungite. Produsul este solubil în DMSO, insolubil în metanol, apă, etanol și eter dietilic. S-au obținut 0,13 g. Randamentul – 48 %.

Găsit, %: C, 53,50; H, 5,68; N, 14,71; Ni, 4,10; S, 2.20.

Pentru C₆₄H₈₀N₁₅NiO₁₈S

calculat, %: C, 53,45; H, 5,61; N, 14,61; Ni, 4,08; S, 2.23.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3335 s, 3174 f.s., 3065 f.s., 2971 s, 2922 s, 2808 s, 2511 f.s., 1898 f.s., 1654 m, 1602 f.p., 1514 p, 1469 p, 1419 s, 1384 s, 1307 m, 1210 f.s., 1179 s, 1083 m, 1047 m, 1012 p, 971 f.s., 898 m, 811 m, 767 s, 728 s, 706 s, 690 s, 662 f.s., 605 m, 494 m, 458 s, 418 f.s., 412 f.s.

13. Sinteza complexului [Zn(oFDH₂)(oFDH)Cl]·6,5H₂O (17)

Un amestec din *o*-fenilendiamină (C₆H₄(NH₂)₂) (0,022 g, 0,2 mmoli), diclorglioximă (0,031 g, 0,2 mmoli) și Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (0,022 g, 0,1 mmoli) a fost dizolvat într-un amestec de DMF – metanol (8 mL) într-un raport de 1:4 (vol./vol.). S-a observat formarea unui sediment de culoare gălbui. S-au adaugat 3 picături de HCl_(conc.), precipitatul dispare, s-a format o soluție de culoare gălbui. Soluția a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru cristalizare. În 11 zile s-au format cristale incolore de formă cubică. Produsul este solubil în DMSO, insolubil în metanol, apă, etanol, DMF și eter dietilic. S-au format 0.037 g. Randament – 31 %.

Găsit, %: C, 32,01; H, 4,73; N, 18,67; Zn, 10,89;

Pentru C₁₆H₂₈ClN₈ZnO_{10,5}

calculat, %: C, 31,96; H, 4,69; N, 18,63; Zn, 10,88.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3112 m, 2873 f.s, 2790 f.s, 2738 f.s, 1692 s, 1631 f.p, 1607 p, 1492 p, 1448 p, 1366 s, 1318 s, 1264 s, 1240 f.s, 1157 s, 1123 s, 1007 p, 950 m, 930 m, 853 s, 749 p, 712 f.s, 655 f.s, 618 f.s, 593 s, 524 m, 503 s, 453 m, 404 f.s.

14. Sinteza complexului [Ca(DiMedicarbpy)₃][Co(SCN)₄] (18)

Amestecul mecanic constituit din 0,05 g (0,025 mmoli) de tiocianat de calciu tetrahidrat, 0,06 g (0,025 mmoli) tiocianat de cobalt trihidrat și 0,15 g (0,075 mmoli) de 2,6piridindicarbonildiclorură într-un raport molar de 1:1:3 a fost dizolvat în 15 mL metanol și refluxat timp de 3 ore. Toate componentele sunt solubile în alcool. Soluția formată are o culoare albastru-violet. Amestecul s-a filtrat și s-a lăsat la temperatura camerei pentru cristalizare. Peste 24 ore în soluție s-au format cristale albastre în formă de prisme, potrivite pentru analiza roentghenostructurală. S-au obținut 0,31 g. Randamentul – 47%.

Găsit, %: C, 40 57; H, 2,88; Ca, 4,45; Co, 6,45; N, 10,74; S, 14,04.

Pentru: C₃₁H₂₇CaCoN₇O₁₂S₄

calculat, %: C, 40,61; H, 2,97; Ca, 4,37; Co, 6,43; N, 10,69; S, 13,99.

Spectru IR (v, cm⁻¹): 3089 s, 3010 s, 2957 s, 2901 f.s., 2095 m, 2058 f.p., 1709 f.p., 1588 p, 1463 m, 1436 p, 1424 s, 1326 f.p., 1271 f.p., 1205 m, 1179 m, 1155 m, 1083 m, 1013 m, 994 p, 951 m, 871 m, 845 m, 826 m, 796 f.s., 756 p, 731 p, 693 p, 658 m, 540 s, 499 f.s., 485 f.s., 478 m, 434 m, 429 m, 404 m.

15. Sinteza complexului [Ca(DiEtdicarbpy)₃][Co(SCN)₄] (19)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași procedură ca și pentru **18**, înlocuind metanolul cu etanolul. După refluxare, soluția obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru cristalizare. În 2 zile în soluție s-a format o substanță de culoare albastru.

Găsit, %: C, 44,39; H, 3,93; Ca, 4,00; Co, 5,89; N, 9,79; S, 12,81.

Pentru: C₃₇H₃₉CaCoN₇O₁₂S₄

calculat, %: C, 44,35; H, 3,85; Ca, 3,95; Co, 5,82; N, 9,82; S, 12,76.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3413 f.s., 3079 f.s., 2983 s, 2939 f.s., 2902 f.s., 2823 f.s., 2296 s, 2058 f.p., 1700 f.p., 1587 p, 1469 m, 1445 s, 1396 m, 1373 p, 1320 f.p., 1265 f.p., 1195 m, 1153 s, 1113 s, 1082 m, 1012 p, 964 f.s., 857 m, 818 f.s., 794 f.s., 754 p, 727 m, 692 p, 658 m, 561 f.s., 506 f.s., 480 s, 431 s, 409 s.

16. Sinteza complexului [Ca(DiPr-1-dicarbpy)₃][Co(SCN)₄] (20)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași procedură ca și pentru **18**, înlocuind metanolul cu propanol-1. După refluxare, soluția obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru cristalizare. În 4 zile în soluție s-au format cristale de culoare albastru în formă de prisme potrivite pentru studiul cu metoda difracției razelor X. S-au obținut 0,33 g. Randamentul -42%.

Găsit, %: C, 47,67; H, 4,86; Ca, 3,68; Co, 5,45; N, 9,06; S, 11,84.

Pentru: C₄₃H₅₁CaCoN₇O₁₂S₄

calculat, %: C, 47,59; H, 4,74; Ca, 3,69; Co, 5,43; N, 9,04; S, 11,82.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3394 f.s., 3081 s, 2970 m, 2936 s, 2880 s, 2598 f.s., 2328 f.s., 2061 f.p., 1700 f.p., 1588 p, 1463 m, 1395 p, 1320 p, 1269 f.p., 1193 p, 1148 s, 1084 s, 1050 m, 1014 m, 962 m, 929 f.s., 908 s, 898 s, 851 s, 843 s, 792 s, 752 p, 726 m, 691 p, 659 m, 480 s, 430 s, 408 f.s.

17. Sinteza complexului [Ca(DiPr-2-dicarbpy)₃][Co(SCN)₄] (21)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași metodă ca și pentru **18**, înlocuind metanolul cu propanol-2. După refluxare, soluția obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru cristalizare. În 7 zile în soluție s-au format cristale de culoare albastru în formă de prisme potrivite pentru studiul cu metoda difracției razelor X. S-au format 0,3 g. Randamentul – 39%.

Găsit, %: C, 47,64; H, 4,81; Ca, 3,71; Co, 5,42; N, 9,09; S, 11,79.

Pentru: C₄₃H₅₁CaCoN₇O₁₂S₄

calculat, %: C, 47,59; H, 4,74; Ca, 3,69; Co, 5,43; N, 9,04; S, 11,82.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3375 f.s., 3078 s, 2983 s, 2937 s, 2307 f.s., 2062 f.p., 1698 f.p., 1629 f.s., 1588 m, 1468 s, 1367 p, 1319 p, 1276 f.p., 1197 m, 1146 s, 1099 p, 1014 m, 957 s, 939 s, 892 m, 829 m, 789 s, 755 m, 723 s, 694 m, 659 s.

18. Sinteza complexului [Sr(DiMedicarbpy)₃][Co(SCN)₄] (22)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași procedură ca și pentru **18**, înlocuind tiocianatul de calciu cu clorura de stronțiu și s-a mai adăugat 0,04 g (0,05 mmoli) NH₄SCN. După refluxare, soluția obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru cristalizare. Peste 24 ore în soluție s-au format cristale de culoare albastru în formă de prisme potrivite pentru studiul cu metoda difracției razelor X. S-au obținut 0,31 g. Randamentul – 44%.

Găsit, %: C, 38,68; H, 2,89: Sr, 9,13: Co, 6,19: N, 10,23; S, 13,32.

Pentru C₃₁H₂₇SrCoN₇O₁₂S₄

calculat, %: C, 38,61; H, 2,82; Sr, 9,09; Co, 6,11; N, 10,17; S, 13,30.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3388 s, 3150 s, 3089 s, 3016 s, 2957 m, 2300 s, 2095 m, 2056 f.p., 1709 f.p., 1587 m, 1460 m, 1435 m, 1425 m, 1321 f.p., 1267 f.p., 1226 m, 1204 m, 1178 m, 1154 m, 1149 m, 1084 m, 1010 m, 992 p, 951 m, 871 m, 847 m, 839 s, 826 m, 796 s, 756 p, 730 p, 693 p, 657 m, 537 s, 486 s, 478 m, 428 m.

19. Sinteza complexului [Ba(DiMedicarbpy)₃-μ-(NCS)₂-Co(NCS)₂] (23)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași metodă ca și pentru **18**, înlocuind tiocianatul de calciu cu tiocianatul de bariu dihidrat. După refluxare, soluția obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru cristalizare. Peste 24 ore în soluție s-au format cristale de culoare albastru în formă de prisme potrivite pentru studiul cu metoda difracției razelor X. S-au obținut 0,32 g. Randamentul – 43%.

Găsit, %: C, 36,75; H, 2,76; Ba, 13,51; Co, 5,84; N, 9,74; S, 12,68. Pentru C₃₁H₂₇BaCoN₇O₁₂S₄ calculat, %: C, 36,72; H, 2,68; Ba, 13,54; Co, 5,81; N, 9,67; S, 12,65.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3405 s, 3084 s, 3009 s, 2955 m, 2631 s, 2327 s, 2091 m, 2066 p, 2031 f.p., 1737 m, 1714 f.p., 1584 m, 1491 f.s., 1450 m, 1435 m, 1428 m, 1311 f.p., 1262 f.p., 1225 s, 1199 m, 1175 m, 1157 s, 1147 f.s., 1085 m, 1027 f.s., 1001 m, 989 p, 957 m, 950 m, 870 m, 848 m, 838 s, 825 m, 796 s, 756 p, 728 m, 694 p, 654 m, 530 s, 500 m, 480 m, 429 m.

20. Sinteza complexului [Ba(DiEtdicarbpy)₄][Co(NCS)₄] (24)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași metodă ca și pentru **22**, înlocuind metanolul cu etanol. După refluxare, soluția obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru cristalizare. Peste 48 de ore în soluție s-au format cristale de culoare albastru în formă de prisme potrivite pentru studiul cu metoda difractiei razelor X. S-au obtinut 0.52 g. Randamentul – 41%.

Găsit, %: C, 43,66; H, 3,99; Ba, 10,40; Co, 4,45; N, 8,50; S, 9,74.

Pentru C₄₈H₅₂BaCoN₈O₁₆S₄

calculat, %: C, 43,63; H, 3,97; Ba, 10,39; Co, 4,46; N, 8,48; S, 9,71.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3671 s, 3087 f.s., 2987 m, 2936 f.s., 2901 s, 2062 f.p., 1722 f.p., 1585 m, 1467 s, 1444 s, 1393 s, 1369 m, 1301 p, 1254 f.p., 1189 p, 1152 s, 1114 f.s., 1089 m, 1066 s, 1020 p, 1002 m, 959 f.s., 935 f.s., 892 f.s., 860 m, 846 s, 813 f.s., 794 s, 780 f.s., 759 s, 751 m, 722 m, 697 p, 666 f.s., 653 s, 480s, 424 f.s.

21. Sinteza polimerului 2D {[Mn(DmabaH₂)(H₂O)(DMF)]·DMF}_n (25)

Un amestec constituit din DmabaH₄ (0,072 g, 0,2 mmoli) și Mn(CH₃COO)₂·4H₂O (0,05 g, 0,2 mmoli) a fost dizolvat într-un amestec din 5 mL DMF, 12 mL metanol și 1,5 mL apă. S-a format un sediment alb-gălbui. La amestecul cald s-au adăugat 3 picături de $HClO_{4(conc.)}$ și sedimentul dispare, formând o soluție de culoare galben-deschis. Soluția a mai fost agitată la încălzire încă 5-7 minute, după ce s-a filtrat, iar filtratul a fost lăsat la temperatura camerei pentru cristalizare. După 5 zile s-au format cristale cubice de culoare galben. Produsul este solubil în DMSO, insolubil în apă, metanol, etanol și eter dietilic. S-au obținut 0,053 g. Randamentul – 44 %.

Găsit, %: C, 45,82; H, 4,07; N, 14,89; Mn, 9,14.

Pentru C₂₂H₂₈N₆O₉Mn

calculat, %: C, 45,92; H, 4,90; N, 14,61; Mn, 9,55.

Spectrul IR, (v, cm⁻¹): 3374 s, 3175 s, 2931 s, 1649 f.p., 1545 m, 1503 m, 1487 s, 1465 s, 1438 m, 1388 f.p., 1294 s, 1279 s, 1254 s, 1226 s, 1159 s, 1149 s, 1096 f.p., 1065 m, 994 p, 945 p, 915 s, 875 s, 869 s, 816 s, 772 m, 760 m, 728 p, 695 p, 672 f.p., 661 f.p., 644 s, 624 s, 529 s, 507 s, 482 s, 436 s, 421 s, 410 s.

22. Sinteza polimerului 2D $\{[Zn(DmabaH_2)(H_2O)(DMF)] \cdot DMF\}_n$ (26)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași procedură ca și pentru **24**, înlocuind doar acetatul de mangan(II) tetrahidrat cu acetatul de zinc(II) dihidrat. S-a format o suspensie gelatinoasă, la care s-au adăugat 7 picături de $HClO_{4(conc.)}$ și suspensia dispare. Soluția formată s-a mai agitat încă 5-7 minute la încălzire. După agitare, soluția s-a filtrat, iar filtratul s-a lăsat pentru cristalizare. În 11 zile s-au format cristale cubice incolore. Produsul este solubil în DMSO, insolubil în apă, metanol, etanol și eter dietilic. S-au obținut 0,055 g. Randamentul – 46 %.

Găsit, %: C, 44,95; H, 4,88; N, 14,15; Zn, 11,13.

Pentru C₂₂H₂₈N₆O₉Zn

calculat, %: C, 45,10; H, 4,82; N, 14,34; Zn, 11,16.

Spectrul IR, (v, cm⁻¹): 3449 s, 3381 s, 3220 m, 3159 s, 2977 s, 2943 s, 2826 s, 2028 s, 1650 p, 1604 m, 1499 m, 1462 m, 1443 m, 1409 m, 1377 p, 1307 m, 1278 m, 1253 m, 1061 f.p., 1013 p, 932 s, 884 s, 818 m, 763 m, 719 s, 687 p, 665 s, 624 m, 566 s, 507 s, 459 s.

23. Sinteza polimerului 2D { $[Cd(DmabaH_2)(H_2O)_2] \cdot 0.5DMF \cdot 4H_2O_n$ (27)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași procedură ca și pentru **24**, înlocuind acetatul de mangan(II) tetrahidrat cu acetatul de cadmiu(II) dihidrat. S-a format aceeași suspensie gelatinoasă ca și în cazul complexului **25**, însă pentru dizolvarea ei au fost suficiente 4 picături de $HClO_{4(conc.)}$. După 5-7 minute de agitare la încălzire, soluția a fost filtrată, iar filtratul a fost lăsat pentru cristalizare. În 9 zile s-au format cristale rombice incolore. Produsul este bine solubil în DMSO, insolubil în apă, metanol, etanol și eter dietilic. S-au obținut 0,051 g. Randamentul – 43 %.

Găsit, %: C, 34,33; H, 4,39; N, 10,25; Cd, 18,31;

Pentru C_{17,.5}H₂₇N_{4,5}O_{12,5}Cd

calculat, %: C, 34,30; H, 4,44; N, 10,29; Cd, 18,34.

Spectrul IR, (v, cm⁻¹): 3496 s, 3305 s, 3203 s, 2974 s, 2936 s, 2811 s, 1646 f.p., 1618 m, 1591 m, 1536 m, 1464 m, 1438 m, 1380 p, 1307 s, 1283 s, 1253 s, 1078 f.p., 1013 m, 940 s, 870 s, 840 s, 801 s, 770 m, 730 m, 689 s, 665 s, 621 s, 511 s, 486 s, 434 s, 420 s.

24. Sinteza polimerului 1D [Ni(DAnH₂)(1,4-bdc)(DMF)₂]_n (28)

Pentru sinteza complexului s-a utilizat aceeași metodă ca și pentru **16**, înlocuind DpatH₂ cu $DAnH_2$ și sulfatul de nichel(II) hexahidrat cu acetatul de nichel(II) tetrahidrat. Amestecul reactant a căpătat o culoare roșu-verziu, după ce amestecul s-a mai agitat timp de 10-15 minute,

soluția s-a filtrat, iar filtratul a fost lăsat la temperatura camerei pentru cristalizare. În trei săptămâni s-au format cristale verzi în formă de prisme hexagonale. Produsul este solubil în DMSO, slab solubil în metanol și insolubil în apă, etanol și eter dietilic. S-au obținut 0,027 g. Randament – 42 %.

Găsit, %: C, 52,48; H, 5,12; N, 13,20; Ni, 9,17;

Pentru C₂₈H₃₂N₆NiO₈

calculat, %: C, 52,61; H, 5,05; N, 13,15; Ni, 9,18.

Spectrul IR, (v, cm⁻¹): 3316 m, 3045 f.s., 2939 f.s., 2331 s, 1831 s, 1646 p, 1598 m, 1546 m, 1499 m, 1470 s, 1436 s, 1419 s, 1376 f.p., 1315 f.s., 1295 m, 1253 s, 1164 f.s., 1153 s, 1137 f.s., 1105 m, 1077 s, 1063 f.s., 1034 f.s., 1028 s, 1013 s, 1001 s, 982 f.s., 975 f.s., 930 f.s., 916 m, 886 m, 870 f.s., 850 f.s., 838 f.s., 831 f.s., 813 m, 806 m, 753 p, 716 m, 691 p, 678 f.s., 660 f.s., 628 m, 606 s, 541 p, 508 f.s., 481 s.

25. Sinteza polimerului 2D { $[NH_2(CH_3)_2][Cu_3(HIDA)_4] \cdot H_2O$ }_n (29)

Compusul dat a fost sintetizat din aceeași reacție ca și **15**, structura acestui complex a fost stabilită din cel de-al doilea tip de cristale – cubice de culoare albastru–închis.

26. Sinteza polimerului 1D { $[Co(DmFDH_2)(EN)_2]Cl \cdot CH_3OH \cdot 6H_2O]_n$ (30)

Pentru sinteza polimerului s-a utilizat aceeași metodă ca și pentru compusul 5, înlocuind dianilinglioxima cu *bis(m*-fenilendiamin)tetraoxima. În urma reacției s-a obținut un sediment de culoare cafeniu-negriu. După 2 ore de barbotare cu oxigen din aer, sedimentul se filtrează, apoi se spală cu metanol, eter dietilic și se usucă. S-au obținut 0,62 g. Randament – 47%.

Găsit, %: C, 45,03; H, 4,76; N, 19,50; Co, 4,52;

Pentru C₄₉H₆₄N₁₈CoO₁₉Cl

calculat, %: C, 45,15; H, 4,95; N, 19,34; Co, 4,52.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3353 s, 3289 s, 3075 s, 2932 f.s., 2873 f.s., 2801 f.s., 2722 f.s., 1724 m, 1651 f.p., 1642 s, 1605 f.p., 1593 f.s., 1497 m, 1429 f.p., 1341 s, 1323 f.s., 1287 p, 1253 s, 1224 s, 1189 s, 1168 s, 1130 f.s., 1103 m, 1085 f.s., 1063 f.s., 1053 s, 1036 f.s., 1014 s, 1002 f.s., 971 s, 930 f.p., 924 s, 896 f.p., 859 s, 841 f.s., 816 s, 786 m, 750 f.s., 739 s, 711 m, 691 m, 667 m, 609 s, 550 m, 491 s, 472 m, 443 m, 412 s.

2.3. Metode de analiză și materiale utilizate în sinteze

Conținutul elementelor C, H, N și S în compușii sintetizați a fost determinat utilizând analizatorul elemental *Elementar Analysensysteme GmbH Vario El III* în cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie, USM.

Determinarea cantitativă a metalelor din compuși a fost efectuată la spectrofotometrul de absorbție atomică *Shimadzu AA-7000* în cadrul Centrului Chimie Ecologică și Protecție a Mediului Ambiant al Institutului de Chimie, USM.

Spectrele RMN au fost înregistrate în cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie, USM, la spectrometrul *Bruker AVANCE 400*, cu frecvența de lucru 400,13 MHz pentru ¹H și 100,61 MHz pentru ¹³C în soluții de DMSO-d₆ (îmbogățirea izotopică 99,95%), folosind standardul intern TMS. Deplasările chimice (δ) au fost exprimate în părți de milion (ppm) și sunt referite la semnalele solventului nedeuterat (2,50 ppm pentru ¹H și 39,50 ppm pentru ¹³C). Analiza datelor a fost efectuată folosind software-ul *Bruker TOPSPIN*.

Spectrele FTIR (ATR) au fost înregistrate la spectrometrul FTIR cu accesoriu ATR (reflexie totală atenuată) *Spectrum-100 Perkin-Elmer* în intervalul 4000-650 cm⁻¹ și în ulei de vaselină în intervalul 4000-400 cm⁻¹ în cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie, USM.

Determinarea structurii cristaline a compușilor a fost efectuată cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal la difractometrul *Xcalibur Oxford Diffraction* echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație MoK α cu $\lambda = 0,71073$ Å din Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului "T.I. Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată, USM.

Determinarea și precizarea coordonatelor atomilor structurilor cristaline și stabilirea parametrilor geometrici pentru toți compușii au fost efectuate în cadrul complexelor de program *SHELXS97* și *SHELXL2014* [196, 197].

Atomii de H uniți cu C au fost localizați în pozițiile calculate și prelucrați cu ajutorul unui model rigid cu Uiso(H)=1,2Ueq(C) și Uiso(H)=1,5Ueq(C) în funcție de grupări, în timp ce atomii de H din moleculele de apă, precum și din grupele amine au fost găsiți din sintezele Fourier în etapele intermediare de precizare, pozițiile acestora au fost determinate folosind restricțiuni geometrice.

2.4. Concluzii la capitolul 2

- Au fost elaborate procedee de sinteză și obținuți 4 agenți de coordinație noi, dintre care 3 sunt dioximici (2 sunt heterofuncționali și unul monofuncțional), iar unul tetraoximic.
- Pentru sinteza compuşilor complecşi au fost utilizate metoda refluxării la temperatură în intervalul 40-70°C, metoda oxidării metalului cu oxigenul din aer a metalului (procedeu caracteristic pentru sinteza complecşilor de Co(III)), precum şi metoda agitării reagenților chimici în condiții normale.

3. În sinteza compuşilor coordinativi au fost utilizate săruri ale metalelor "s" – Ca(II), Sr(II), Ba(II) şi "d" – Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), la care s-a adăugat atât un singur tip de ligand cât şi liganzi micşti, obținând astfel 25 de compuşi coordinativi noi, dintre care 5 fiind bimetalici, iar 20 monometalici, cu diferită nuclearitate.

3. COMPUȘI COORDINATIVI CU DIFERITĂ NUCLEARITATE AI METALELOR "s" ȘI "d" CU LIGANZI POLIFUNCȚIONALI

Liganzii hibrizi sunt liganzi bi- sau polidentați care conțin cel puțin două tipuri diferite de funcționalități chimice capabile să se lege de centrele metalice. Această varietate a liganzilor este cauzată atât de tipul atomilor donori (de exemplu, NR₃ și PR₃) (hibrizi heterofuncționali), cât și de atomii donori din punct de vedere chimic, deși sunt de același tip (de exemplu, amină și imină) (hibrizi homodonori) [127, 198].

Această lucrare de cercetare include sinteza unor noi liganzi oximici atât monofuncționali cât și bifuncționali, dar și a complecșilor în baza acestora cu diferită dimensionalitate. Alegerea acestei clase de liganzi este motivată de activitatea grupării oximice si modalitătile sale diverse de coordinare la ionii metalici. Un alt imbold tine de manifestarea proprietăților fizico-chimice și biologice ale acestor compuși, printre care se pot enumera potențiali catalizatori ai proceselor industriale [199], preparate antihipoxice [200], preparate cu proprietăți de antidot [201], activitate antimicrobiană [202] și materiale sensibile pentru senzorii de gaz pe bază de sorbție [203]. Ca rezultat au fost sintetizați trei liganzi dioximici și un ligand tetraoximic (Figura 3.1). Doi agenți de coordinație dioximici N,O – donor di-p-aminobenzoilglioxima (DpabaH₄), N – donor di-p-aminotoluenglioxima $(DpatH_2)$ și cel tetraoximic N,N' – donor di-mfenilendiamintetraoxima (DmFDH₄) au fost studiați cu metoda difracției razelor X pe monocristal, stabilindu-se astfel structura moleculară și cristalină a lor. Pentru cel de-al treilea proligand dioximic N,O – donor di-*m*-aminobenzoilglioxima ($DmabaH_4$) nu a fost posibil de stabilit structura cristalină, însă comparativ cu ceilalți trei proliganzi mentionați mai sus acesta sa dovedit a fi mai favorabil la formarea compusilor coordinativi. Utilizarea acestor agenți de coordinatie noi în sinteze a condus la obtinerea unui complex mononuclear și patru polimeri coordinativi 1D și 2D. Complecși ai metalelor tranziționale cu această clasă de liganzi pot fi utilizați în calitate de materiale luminescente [20, 21, 26], stimulatori ai biosintezei amilazelor pentru diferite tulpini de micromicete [82, 90, 204] și antioxidanți [205]. Un alt proligand dioximic cunoscut în literatură este dianilinglioxima (DAnH₂) [206, 207], utilizat în sinteze împreună cu unii derivați piridinici sau acizi dicarboxilici a condus la sinteza a șase complecși mononucleari, patru complecși binucleari și un polimer coordinativ 1D. Pe lângă proliganzii oximici, a mai fost utilizat în reacții compusul piridin-2,6-dicarbonil diclorura care fiind dizolvat în diferiti alcooli alifatici saturați formează esteri piridindicarboxilici. În baza acestor esteri au fost sintetizați șapte complecși heterometalici ai Co(II) cu metalele "2s". Selectarea ionilor metalici nu a fost ghidată de careva criterii. Ca scop a fost studierea modului de coordinare și comportamentul liganzilor utilizați față de diferiți ioni metalici, dar și studiul comparativ al activității biologice "ligand-complex". Toți proliganzii noi și complecșii sintetizați vor fi descriși în capitolul 3. Acest studiu a permis urmărirea influenței naturii ionului metalic asupra activității biologice a liganzilor.

3.1. Crearea agenților de coordinație – potențiali liganzi pentru obținerea compușilor coordinativi

Vic-dioximele au o mare importanță deoarece sunt utilizate ca agenți de chelare datorită complecșilor lor stabili cu metalele de tranziție [208, 209]. Ca ligand, gruparea oximică este potențial bidentată cu posibilități de coordinare prin atomii de azot și/sau oxigen. În marea majoritate a complecșilor, coordinarea are loc de fapt cu atomii de azot [1]. Dintre cei trei izomeri, și anume *anti-*, *amfi-* și *syn*, primul este mai predispus de a forma complecși planari N, N-coordinați, iar cele două punți de hidrogen O–H···O ale oximelor sporesc în special stabilitatea complecșilor [210]. Prin includerea unor substituenți care ar conține grupări funcționale, se poate de mărit numărul punctelor de coordinare al acestor liganzi. Ca urmare, au fost utilizați derivați ai aminelor aromatice precum și ai aminoacizilor aromatici în reacțiile de condensare cu diclorglioxima au condus la sinteza a patru agenți de coordinație oximici noi (Figura 3.1), astfel completând clasa proliganzilor dioximici polifuncționali.



Fig. 3.1. Schema de obținere a agenților de coordinație di- și tetraoximici noi.

3.1.1. Caracterizarea spectroscopică IR și RMN a compușilor 1-4

Caracteristica spectroscopică IR. Au fost înregistrate spectrele IR ale compuşilor **1-4.** Spectrul IR al compusului **1** conține două benzi de absorbție late și de intensitate slabă la 3727 și 3629 cm⁻¹, care sunt atribuite vibrațiilor v(OH) ale grupărilor oximice [211]. O bandă foarte îngustă cu intensitate medie la 3381 cm⁻¹ poate fi atribuită primului oberton al vibrațiilor v(C=O) [212]. O bandă largă, intensivă și complexă în intervalul 3290-2930 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor v(OH), v(NH) și v(CH).

În intervalul 2900-2500 cm⁻¹, apare un grup din șase benzi de absorbție, care datorează în principal vibrațiilor grupelor carboxil legate și este caracteristic acizilor carboxilici [213]. Cea mai intensă bandă spectrală apare la 1694 cm⁻¹ și este atribuită v(C=O) [213, 214], iar umărul de pe partea de frecvență joasă a acestei benzi, la 1671 cm⁻¹ este atribuită oscilațiilor v(C=N). Banda de absorbție amid II pentru amidele secundare apare la 1637 cm⁻¹, iar benzile caracteristice inelului benzenic sunt observate la 1608, 1585, 1481 și 1447 cm⁻¹. Banda de absorbție de intensitate înaltă la 1275 cm⁻¹ este atribuită v(C-O)/ δ (O-H) [214], iar banda de intensitate medie la 941 cm⁻¹ – oscilațiilor v(N-O) [211]. Vibrațiile de deformare neplanare C-H ale inelului benzenic 1,3-substituit pentru un atom de hidrogen izolat apar la 819 cm⁻¹, iar pentru trei atomi de hidrogen alăturați sunt observate la 753 cm⁻¹ [215].

În spectrul IR al compusului **2** se observă în regiunea 3800-2400 cm⁻¹ absorbție puternică, care conține multiple benzi de absorbție. Datorită prezenței moleculei de apă de cristalizare, în spectru este prezentă o bandă la 3535 cm⁻¹ atribuită oscilațiilor v(OH)_{H2O} cu formarea legăturilor de hidrogen [214]. În compusul **2**, primul oberton al oscilațiilor v(C=O) suferă o mică deplasare, astfel acestea se manifestă printr-o bandă îngustă la 3361 cm⁻¹ [213]. Oscilațiile v(OH)_{oximă} se manifestă printr-o bandă lată la 3180 cm⁻¹, în care se regăsesc și oscilațiile v(NH), valoarea cărora, dar și lățimea benzii confirmă asociația acestor grupări prin formarea legăturilor de hidrogen [211, 214], iar δ (NH) se manifestă la 1626 cm⁻¹. Pentru inelele aromatice sunt caracteristice oscilațiile v(CH) care se manifestă printr-o bandă de absorbție de intensitate medie, intensitatea mai înaltă decât de obicei este cauzată de numărul relativ mare al inelelor aromatice în complex [214], oscilațiile v(C=C) se observă la 1600, 1519, 1459 cm⁻¹, dar și oscilațiile δ (CH)_{nepl.} la 854 cm⁻¹, care reprezintă inelul aromatic 1,4-substituit (prezența a 2 atomi de hidrogen alăturați) [214, 215]. Spectrul compusului mai conține benzi de absorbție specifice pentru acizii carboxilici dimerici în care grupările –OH formează legături de hidrogen de tipul O-H…O foarte puternice la 2672 și 2531 cm⁻¹ [214]. Banda v(C=O) se observă la 1677 cm⁻¹, iar v(C-O)+ δ (OH)_{plan.} – la 1421 cm⁻¹ și δ (OH)_{nepl.} în dimer – la 898 cm⁻¹. Banda oscilațiilor v(C=N)_{oximă} se observă la 1652 cm⁻¹ [211].

Spectrul compusului **3** are multe în comun cu cele ale compușilor **1** și **2**, dar și deosebiri, legate de absența grupărilor carboxilice și prezența grupărilor $-CH_3$ în oximă și $-NH_2 -$ în molecula de *p*-toluidină, care cocristalizează cu molecula de oximă. Oscilațiile caracteristice pentru gruparea aminică v_{as}(NH₂) și v_s(NH₂) se manifestă la 3371 și respectiv la 3308 cm⁻¹, iar $\delta(NH_2) - la 1614$ cm⁻¹. Grupările $-CH_3$ se manifestă în intervalul 3000-2700 cm⁻¹, iar $\delta_{as}(CH_3)$ la 1466 și $\delta_s(CH_3) - la 1380$ cm⁻¹. Oscilațiile ce confirmă tipul de substituire 1,4- (doi atomi de hidrogen alăturați) în inelul benzenic se manifestă la 812 cm⁻¹ [214].

Compusul **4** la fel este un ligand din clasa oximelor, însă comparativ cu primii trei proliganzi acesta nu are în structura sa alte grupe funcționale decât cele două grupări iminice care sunt condensate cu diclorglioxima, formând astfel proligandul tetraoximic. Cu toate acestea compusul **4** conține în structura sa două molecule de DMF de cristalizare, ceea ce a condus la suplinirea spectrului IR cu unele benzi specifice. În spectrul IR al tetraoximei sunt prezente benzile de absorbție v(OH) la 3200 cm⁻¹ care participă la formarea unor legături de hidrogen intramoleculare slabe și v(CH₃) la 2972 cm⁻¹ și v(CH)+v(CHO) la 2902 cm⁻¹, precum și v(C=O) participante la formarea legăturilor de hidrogen la 1648 cm⁻¹ sunt caracteristice moleculelor de solvatare de dimetilformamidă [215]. Pentru vibrațiile grupărilor oximice v(C=N) și v(N-O) sunt atribuite benzile de absorbție de la 1603 și respectiv 938 cm⁻¹. Pentru inelul aromatic 1,3-substituit aparțin și benzile de absorbție v(NH) și totodată lipsește banda intensivă v(C-Cl) în intervalul 800-850 cm⁻¹. Lipsa acestei benzi demonstrează faptul că în toate patru cazuri condensarea a avut loc și produsul nu este un amestec de substanțe.

Caracteristica spectrelor RMN. Analiza RMN a confirmat pe deplin structura compuşilor **1-4** (Figura A1.1-A1.4). Spectrul protonic al compusului **1** conține patru semnale multiplete în intervalul 6,88-7,42 ppm, care sunt atribuite inelului aromatic. Semnalul la 8,38 ppm aparține atomului de hidrogen al grupei NH, iar la 10,61 ppm este prezent semnalul pentru protonul grupării oximice. În spectrul carbonic al compusului **1** sunt prezente semnalele în intervalul 120,69-128,99 ppm care pot fi atribuite atomilor de carbon terțiari ai inelului benzenic. Ambii atomi de carbon tetrasubstituiți ai grupărilor carboxil și oximică sunt vizibili prin semnalele de la 142,91 și 167,71 ppm, iar semnalul de la 140,39 ppm poate fi atribuit atomului de carbon cuaternar al inelului aromatic.

Comparativ cu 1, în spectrul protonic al compusului 2 semnalele au suferit mici deplasări cu aproximativ 0,3 ppm, astfel protonii nesubstituiți din inelul aromatic sunt reprezentați prin

dubletele de la 6,82 și 7,66 ppm. Protonii din grupele NH și cele oximice au apărut în formă de singlete la 8,75 și respectiv 10,92 ppm. Și spectrul carbonic al acestui compus a suferit deplasări nesemnificative pentru unele grupe de atomi. Astfel, atomii de carbon terțiari din ciclurile aromatice au fost înregistrate la 117,93 și 130,45 ppm, cei cuaternari – la 123,19 și 144,55 ppm. Semnalul atomilor de carbon din grupările carboxil și oximică este localizat la 142,32 și respectiv 167,60 ppm.

Chiar dacă compusul **3** are multe asemănări cu **2**, totuși în spectrul RMN ale acestuia sunt deplasări majore ale semnalelor pentru inelul aromatic. Așadar, datele arată că protonii aromatici nesubstituiți din molecula compusului **3** sunt vizibili la 6,67 și 6,88 ppm în **3**. Protonii grupelor metil apar la 2,15 ppm și cei din grupările NH în formă de singlete la 8,43 ppm. Pentru protonii grupelor oximice a fost înregistrat un singlet de intensitate înaltă la 10,36 ppm. Așa cum grupa carboxilică a fost înlocuită cu cea metilică, în spectrul carbonic apare semnalul la 20,64 ppm pentru carbonul primar al acestei grupe. Atomii de carbon terțiari din inelul aromatic au fost înregistrați la 119,77 și 129,26 ppm, în timp ce cei cuaternarii – la 131,05 și 143,56 ppm. Semnalul de la 137,43 ppm aparține atomilor de carbon oximici. Spectrele ¹H și ¹³C RMN ale compusului **4** se deosebesc valoric de cele ale compusului **1**, fiind deplasate în câmp mai slab cu 0,2-0,3 ppm.

3.1.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 2-4

Revizuirea recentă a literaturii în CSD [11] a arătat că sunt cunoscute doar două structuri polimorfe ale sărurilor de dianilinglioximă ca dioximă necoordinată cu "aripi aromatice" [216]. Astfel, pentru îmbogățirea acestei clase au fost sintetizați noi compuși di-aminobezoilglioximă 2 și 3 cu substituenți –COOH și –CH₃ în pozițiile *para* (2 și 3). Ambii compuși cristalizează în grupurile spațiale monoclinice centrosimetric C2/c (2) și necentrosimetric *Pn* (3) (Tabelul 3.1) [217].

Parametrii	2	3	4	
Formula	$C_{16}H_{16}N_4O_7$	$C_{39}H_{51}N_9O_7$	$C_{11}H_{15}N_5O_3$	
Mr	376.33	757.89	265.28	
Singonia	Monoclinică	Monoclinică	Triclinică	
Grupul spațial	C2/c	Pn	<i>P</i> -1	
a/Å	35.338(2)	13.863(2)	6.9940(5)	
<i>b</i> /Å	6.8836(4)	6.4122(14)	8.7940(8)	
c/Å	14.3090(9)	23.213(5)	11.9818(8)	
$\alpha/^{\circ}$	90	90	101.291(7)	
$\beta/^{\circ}$	106.419(7)	99.512(18)	99.668(6)	
$\gamma/^{\circ}$	90	90	111.270(8)	

Tabelul 3.1. Date cristalografice și caracteristicile experimentului cu raze X pentru compușii 2-4

$V, Å^3$	3338.7(4)	2035.1(7)	650.02(9)
Ζ	8	2	2
$ ho_{ m calc.}$ / g/cm ³	1.497	1.237	1.355
μ/mm^{-1}	0.120	0.087	0.102
<i>F</i> (000)	1568	808	280
Reflecții colectate/ Reflecții independente	5258/2938	7811/5837	4083/2407
	$(R_{\rm int} = 0.0312)$	$(R_{\rm int} = 0.0682)$	$(R_{\rm int} = 0.0183)$
Completitudinea la teta /% ($\theta = 25,05$)	99.3	99.8	99.7
Parametrii	244	510	176
GOOF	1.004	1.007	1.005
R_1, wR_2 final	$R_1 = 0.0522,$	$R_1 = 0.0737,$	$R_1 = 0.0446,$
	$wR_2 = 0.1174$	$wR_2 = 0.1349$	$wR_2 = 0.1276$
Indice <i>R</i> (toate date)	$R_1 = 0.0890,$	$R_1 = 0.2073,$	$R_1 = 0.0565,$
	$wR_2 = 0.1315$	$wR_2 = 0.1988$	$wR_2 = 0.1365$

În partea asimetrică a celulei elementare a cristalului **2** a fost detectată o moleculă de Dpaba H_4 și una de apă, iar în cea a cristalului **3** – două molecule de Dpat H_2 , o moleculă de cristalizare de 4-metilanilină (pat) și trei molecule de apă, ca urmare formulele lor pot fi descrise ca Dpaba H_4 · H_2O și respectiv (Dpat H_2)₂·pat· $3H_2O$ (Figura 3.2a și 3.2b).



Fig. 3.2. Structurile moleculare ale compuşilor 2 (a) și 3 (b).

Studiul BDSC a evidențiat un complex de Fe(II) cu ligand care conține două fragmente de dianilinglioximă metilată fiind unite de trei fragmente BF^{2+} [218, 219]. În BDSC există nouă structuri în care *p*-aminotoluenul cristalizează cu diverse molecule, inclusiv derivați ai acidului 4-nitroftalic sau acidului 3,3'-(penta-1,5-diilbis(oxi))-bis-(5-metoxibenzoic) cu pat [220, 221].

Datorită faptului că aceste molecule neutre DpabaH₄ și DpatH₂ din **2** și **3** posedă atât grupări donore de protoni, cât și atomi acceptori, în cristalele respective, componentele sunt conectate printr-un sistem complicat de legături de hidrogen. În cristalul compusului **2** există lanțuri paralele cu direcția axei *b*, în care pot fi evidențiate sintonii supramoleculare $R(8)^2_2$ prin intermediul grupărilor –COOH ale DpabaH₄ vecin (Figura 3.3a), care se dezvoltă în continuare într-o rețea 3D prin grupări oximice și molecule de apă (Figura 3.4a).


Fig. 3.3. Formarea lanțurilor prin sintonii supramoleculari R(8)²₂ în 2 (a) și asocierea componentelor prin intermediul moleculelor de apa în 3 (b).

În cristalul compusului **3**, trei molecule de apă unesc patru molecule de DpatH₂ și una deprotonată de pat (Figura 3.3b), care se dezvoltă în continuare în lanțuri paralele cu axa *a*, unite prin legături fine C–H···X, unde X este centrul inelului aromatic din anionul organic pat (C···X – 3.625, H···X – 3.087 Å) (Figura 3.4b).



Fig. 3.4. Fragmente din structurile cristaline ale componentelor în 2 (a) și 3 (b).

Spre deosebire de primii trei compuşi (pentru unul dintre care nu a fost stabilită structura cristalină), **4** face parte din clasa tetraoximelor. S-a stabilit că structura agentului de coordinare *bis(m*-fenilendiamin)tetraoxima (DmFDH₄) din **4** (Figura 3.5a) sunt în perfectă concordanță cu rezultatele evidențiate în spectrele IR și RMN. Sinteza acestui compus a fost realizată deja de către un grup de chimiști iranieni [222], însă spre deosebire de sinteza realizată pentru **4**, au

folosit acetonitril în calitate de solvent, ceea ce nu a condus la obținerea monocristalelor, deci și nici la stabilirea structurii cristaline cu ajutorul razelor X. Astfel, utilizând amestecul de solvenți etanol:DMF în raport de 2:1, s-a reușit obținerea monocristalelor potrivite pentru studiul cu raze X, ceea ce a permis pentru prima dată stabilirea structurii cristaline a compusului.

Compusul **4** cristalizează în grupul spațial triclinic *P*-1 (Tabelul 3.1). Studiul cu raze X a stabilit că în cristal pe lângă tetraoximă există și molecule de DMF. Structura moleculară a compusului a stabilit că în rezultatul reacției a avut loc condensarea a două molecule de *m*-fenilendiamină (mFDA) cu două molecule de diclorglioximă (DClH₂), formând astfel un compus macrociclic centrosimetric din 14 atomi, în care componentele sunt aranjate alternativ. În grupările oximice sunt următoarele lungimi de legătură: N(1)–C(1) 1,286(2) Å; N(1)–O(1) 1,420(2) Å; N(2)–C(2) 1,289(2) Å; N(2)–O(2) 1,422(2) Å. Unghiurile de valență O(1)–N(1)–C(1) și C(2)–N(2)–O(2) sunt 110,5(1)° și 110,7(14)°. Distanța dintre centrele inelelor aromatice din macrociclu constituie 3,51 Å, ca urmare acesta este stabilizat suplimentar de interacțiune de tip $\pi \cdots \pi$. În cristal se pot evidenția lanțuri formate de moleculele macrociclice prin intermediul legăturilor puternice de hidrogen O(2)–H…N(2) cu parametrii O(2)…N(2) 2,722(2) Å, H…N(2) 2,05 Å, unghiul OHN 139° (Figura 3.5b). Moleculele de cristalizare de DMF sunt legate de compusul macrociclic prin legături puternice de hidrogen N(4)–H…O(3) și O(1)–H…O(3) (Figura 3.5b), parametrii fiind: N(4)…O(3) 3,012(2) Å, H…O(3) 2,27 Å, unghiul NHO 145° și O(1)…O(3) 2,746(2) Å, H…O(3) 1,98 Å, unghiul OHO 155°.



Fig. 3.5. Structura compusului 4 (a), și modul de împachetare a componentelor în cristal (b).

3.2. Sinteza compușilor coordinativi mononucleari ai cobaltului(III) în baza αdioximelor și derivaților piridinici

Dioximații de cobalt trivalent au atras atenția cercetătorilor ca compuși care posedă un spectru larg de potențiale proprietăți analitice [223-226] și structurale [227, 228]. Anterior, investigații referitor la unii *trans*-dioximați ce conțin anilină au fost raportate în puține publicații

[229-231]. Studiul acesta a demonstrat că la formarea compușilor pot fi antrenați atomii de azot aminici, dar aceștia pot să participe doar la asocierea compușilor în cristal. Studiul structural și al reactivității acestei clase de complecși au păstrat din semnificație, fapt cauzat de importanța multiplelor reacții chimice pentru vitamina B_{12} simulate de astfel de complecși [1].

Analiza literaturii de specialitate a scos în evidență faptul că sunt cunoscuți complecși mononucleari ai Co(III) în baza a doi derivați ai glioximei, și anume: dianilinglioxima și disulfanilamidglioxima, în care pozițiile axiale din poliedrele de coordinare ale atomilor de metal sunt ocupate de molecule de tiouree, iar sfera externă conține anioni $[TiF_6]^{2^-}$.

Acești complecși s-au dovedit a fi eficienți stimulatori în procesele biosintetice ale enzimelor la unele tulpini de fungi [207, 232]. Înlocuind tioureea cu piridină sau cu unii derivați ai acesteia au fost sintetizați 6 complecși mononucleari ai Co(III) prin oxidarea cobaltului(II) cu oxigenul din aer (Figura 3.6).



Fig. 3.6. Schema reacțiilor de sinteză a complecșilor 5-10.

3.2.1. Caracterizarea spectroscopică IR pentru compușii 5-10

În spectrul IR al complexului **5**, sunt observate multiple benzi de absorbție în regiunea 3300-2150 cm⁻¹. Oscilațiile maxime v(OH) și v(NH) se găsesc în regiunile 3266 cm⁻¹ și respectiv 3062 cm⁻¹, a căror valoare, dar și lățimea benzilor confirmă asocierea acestor grupe prin formarea legăturilor de hidrogen [211, 214]. Grupările $-CH_{3(DMF)}$ se manifestă la 2928 cm⁻¹, iar $\delta_{as}(CH_3)_{DMF}$ – la 1487 cm⁻¹ și $\delta_s(CH_3)_{DMF}$ – la 1386 cm⁻¹. Pentru inelele aromatice sunt

caracteristice oscilațiile v(CH), care se manifestă printr-o serie de benzi de intensitate scăzută în regiunea 3135 cm⁻¹ [233], oscilațiile v(C=C) la 1594, 1544, 1444 cm⁻¹, dar și oscilațiile δ (CH)_{arom.nepl.} la 750 și 693 cm⁻¹, care reprezintă ciclul aromatic monosubstituit (prezența a 5 atomi de hidrogen adiacenți) [214, 215].

În spectrele IR ale complecșilor **6-10** se observă multe benzi de absorbție comune, deoarece toate substanțele descrise conțin cationul $[Co(DAnH)_2L_2]^+$ apropiat ca compoziție și structură (L – derivați piridinici). Poliedrele de coordinare ale Co(III) sunt octaedrice în toți complecșii, iar diferențele de contur al spectrelor sunt legate în principal de natura liganzilor axiali și de prezența moleculelor de cristalizare a apei (9) sau a DMF (10). Un grup comun de benzi de absorbție este observat într-un interval de 3400-2700 cm⁻¹: ~3242, ~3200, ~3146, ~3090, ~3008 și ~2960 cm⁻¹. Acestea sunt atribuite diferitelor tipuri de vibrații de întindere C-H (inele aromatice, grupări metil și etil), vibrații de întindere v(NH) ale dioximei și posibile obertoane ale unor vibrații. Spectrele compușilor obținuți prezintă una dintre cele mai intense benzi de absorbție ale spectrului: o bandă largă și complicată într-un interval de 1615-1550 cm⁻¹, observată în spectrul dianilinglioximei la 1595 cm⁻¹, care conține și vibrații δ (NH). Componentele acestei benzi complicate sunt bine evidențiate în spectrul complexului **6** la 1609, 1591 și 1571 cm⁻¹. Banda de la 1634 cm⁻¹ se referă la v(C=N) a liganzilor oximici [213]. Benzile de la 1609 și 1591 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor inelului aromatic [213, 214], iar banda de la 1571 cm⁻¹ este atribuită vibrațiilor δ (NH) [214].

Vibrațiile $\delta_{pl.}$ (CH) ale inelelor benzenice 1-substituite (cinci atomi de hidrogen adiacenți nesubstituiți) apar ca trei benzi în intervalele 1181-1174, 1103-1089 și 1084-1001 cm⁻¹ și vibrațiile $\delta_{nepl.}$ (CH) sunt observate ca două benzi de absorbție foarte intensive în intervalele de 753-742 și 693-686 cm⁻¹ [215]. Benzile din intervalele 538-511 și 487-419 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor v(Co-N) [5].

Complexul **6** conține N,N-dietilnicotinamidă, care apare în spectrul IR cu următoarele benzi de absorbție (cm⁻¹): 1634 v(C=O), 1471 δ_{as} (CH₃), 1383 δ_{s} (CH₃) și 1314 v(C-N) [214]. Se observă de asemenea benzile de absorbție la 877 și 823 cm⁻¹, care sunt atribuite vibrațiilor δ (CH)_{arom.nepl.}, pentru trei atomi de hidrogen nesubstituiți adiacenți și respectiv, pentru atomul de hidrogen izolat nesubstituit în inelul aromatic [215].

Compușii **7** și **8** au aceleași structuri moleculare și prin urmare, spectrele IR sunt aproape identice. Vibrațiile v(C=O) ale nicotinatului de etil apar ca o bandă intensă la 1716 cm⁻¹, în timp ce vibrațiile v(C-O-C) apar ca o bandă mai puternică la 1287 cm⁻¹ și o bandă la 1119 cm⁻¹ [213, 215]. Vibrațiile δ_{nepl} (CH) ale inelului aromatic apar la 891 cm⁻¹ pentru un singur atom de hidrogen izolat și la 804 cm⁻¹ pentru trei atomi de hidrogen adiacenți nesubstituiți. Complexul **9** conține molecule de apă de cristalizare împreună cu dianilinglioxim-3metilpiridină (β -picolină) și prin urmare, spectrul IR reprezintă benzi de absorbție la 3360 și 1617 cm⁻¹ cauzate de vibrațiile v(OH) și respectiv δ (OH) și benzi la 2952, 1465 și 1380 cm⁻¹ atribuite vibrațiilor v_{as}(CH₃), δ _{as}(CH₃) și respectiv δ _s(CH₃) în 3-metilpiridină. În spectru apar și benzi de absorbție puternice la 812 și 749 cm⁻¹ atribuite vibrațiilor δ _{nepl.}(CH) pentru inelul aromatic din derivații de piridină 3-substituiți: pentru atomul de hidrogen izolat și respectiv pentru trei atomi de hidrogen nesubstituiți adiacenți [211].

Spectrul compusului **10** diferă de spectrele altor compuși, deoarece acesta conține atât 4metilpiridină (γ -picolină) ca ligand coordinat pe coordinata axială în poliedrul de coordinare al metalului, cât și molecule de DMF de cristalizare. Ca rezultat, spectrul compusului **10** prezintă o bandă puternică la 1654 cm⁻¹ cauzată de vibrațiile v(C=O) și benzile de absorbție la 2960, 1455 și 1390 cm⁻¹ corespunzătoare v_{as}(CH₃), δ_{as} (CH₃) și respectiv δ_{s} (CH₃) [215]. Spectrul compusului 10 conține o bandă de absorbție la 1418 cm⁻¹ care corespunde vibrațiilor δ_{s} (N-CH₃) și diferă de vibrațiile grupării CH₃ legată de alți atomi (C, O, P, S) [213]. Se observă și banda de absorbție la 803 cm⁻¹, care este atribuită vibrațiilor $\delta_{nepl.}$ (C-H) pentru derivații de piridină 4-substituiți (doi atomi de hidrogen nesubstituiți adiacenți) [215]. Banda de absorbție la 1316 cm⁻¹ este atribuită vibrațiilor v(C-N) în amidă [211]. Trebuie menționat faptul că nu au fost observate benzi specifice pentru DMF, în cazul în care complexul **10** a fost spălat bine cu metanol și uscat la 60°C.

3.2.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 5-10

Complecşii de cobalt(III) cu dianilinglioxima şi diferiţi derivaţi ai piridinei obţinuţi prezintă un set din cinci compuşi noi (dintre care unul exista ca doi polimorfi). Structurile cristaline au fost determinate pentru şase compuşi: $[Co(DAnH_2)(DAn)(Py)_2]Cl\cdot2DMF\cdot0,5H_2O$ (5), $[Co(DAnH)_2(dena)_2]Cl$ (6), $[Co(DAnH)_2(EN)_2]Cl$ (7 şi 8), $[Co(DAnH)_2(3-MePy)_2]Cl\cdotH_2O$ (9), $[Co(DAnH)_2(4-MePy)_2]Cl\cdot2DMF$ (10). Toţi compuşii sintetizaţi sunt de natură ionică, având la bază cationi complecşi $[Co(DAnH)_2L_2]^+$ (L – derivaţi priridinici) şi anionul Cl⁻. Molecule de cristalizare au fost găsite numai în complecşii 5, 9 şi 10.

Compusul 5 cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ (Tabelul A1.1). Partea asimetrică a celulei elementare conține un cation complex $[Co(DAnH_2)(DAn)(Py)_2]^+$, anionul Cl⁻, două molecule de cristalizare de DMF și 0,5H₂O. Atomul de metal din cationul complex este hexacoordinat și reprezintă un poliedru octaedric distorsionat cu setul de atomi donori N₆. Patru atomi de azot din cei șase sunt situați în planul ecuatorial al octaedrului și aparțin la doi liganzi de dianilinglioximă, ce coordinează la ionul de metal bidentat-chelat prin cei doi atomi de azot ai

grupelor oximice, unul dintre ei fiind neutru, iar celălalt – bideprotonat, ambii uniți prin două legături de hidrogen intramoleculare (Figura 3.7).



Fig. 3.7. Structura cationului complex [Co(DAnH₂)(DAn)(Py)₂]⁺ în 5.

Pozițiile axiale ale poliedrului de coordinare al atomului central de metal sunt ocupate de doi atomi de azot ai celor două molecule de piridină. Distanțele interatomice Co– N_{oxima} în planul ecuatorial sunt în intervalul 1,879 – 1,893 Å, iar cele formate cu atomii din pozițiile axiale sunt puțin mai lungi și egale cu 1,961 și 1,971 Å. Acest lucru poate fi explicat prin formarea în planul ecuatorial al octaedrului a unui pseudomacrociclu. În cristalul compusului **5** componentele sunt legate prin legături de hidrogen intermoleculare. Cationii complecși cu anionii de clorură formează lanțuri cauzate de legăturile N–H···Cl, în care sunt antrenate grupările =NH din fragmentele de anilină ale ligandului oximic (Figura 3.8). Cationii între ei sunt uniți numai prin legături fine de hidrogen C–H···O cu participarea grupărilor oximice.



Fig. 3.8. Evidențierea lanțurilor formate prin legături de hidrogen N–H…Cl și C–H…O în 5.

Poziționarea cationilor și anionilor în rețeaua cristalină creează în structură cavități cu un volum de aproximativ 28% din volumul total al celulei elementare, care sunt ocupate de molecule de solvent (DMF) și apă.

Compușii 6, 7 și 9 cristalizează în grupele spațiale ale sistemului cristalin monoclinic pe când compusul 8 – în grupul spațial R-3 al sistemului cristalin trigonal, și complexul 10 – în grupul spațial P-1 al sistemului cristalin triclinic (Tabelul A1.1).

În cationii complecși centrosimetrici ai compușilor **6-10**, poliedrul de coordinare al atomului de cobalt este un octaedru format din atomii donori N₆: patru atomi de azot aparțin a doi monoanioni dioximat coordinați bidentat-chelat, formând planul ecuatorial al octaedrului, iar doi atomi de azot ce aparțin derivaților de piridină formează coordinata axială a octaedrului (Figura 3.9a - 3.9c și Figura 3.10a și 3.10b).





Fig. 3.9. Structuri ale cationilor complecși din compușii 6 (*a*), 7 (*b*) și 8 (*c*) cu notarea atomilor independenți cristalografic.



Fig. 3.10. Structuri ale cationilor complecși din compușii 9 (*a*) și 10 (*b*) cu notarea atomilor independenți cristalografic.

Aranjamentul coplanar al fragmentelor centrale ale liganzilor chelați și al centrului metalic este menținut de perechea de legături de hidrogen intramoleculare puternice O(1)– $H\cdots O(2)$. Ca rezultat, în jurul metalului se formează pseudomacrocicluri din 14 atomi cu patru chelați, evidențiind în ei o alternare a ciclurilor metalice din cinci și șase atomi.

Distanțele interatomice din poliedrele de coordinare ale metalului Co– $N_{\text{oximă}}$ 1.892(4) – 1.909(9), Co– N_{Py} 1.958(3) – 1.973(3) Å corespund cu datele pentru structurile compușilor similari [234-238].

Structura cationului complex este mai frecvent stabilizată suplimentar prin legături de hidrogen intramoleculare slabe C–H···O în care atomii de carbon ai fragmentelor de piridină acționează ca donori iar atomii O(1) sau O(2) dintre fragmentele de oximă sunt implicați ca acceptori [239].

Fragmentele aromatice ale liganzilor voluminoși de dioximat sunt aranjate unul față de celălalt într-un mod diferit: în compușii **6**, **8** și **9** unghiul dintre planurile respective este de 63.1° , 70.9° și respectiv 62.3° , în timp ce în compușii **7** și **10** acest unghi este de 128.1° și respectiv 101.8° .

În compuşii **6-10**, cationii complecși și anionii sunt uniți prin legături de hidrogen N– $H\cdots$ Cl formate din grupările NH donore ale liganzilor organici cu anioni clorură externi. Lanțurile componente alternative pot fi distinse în structurile compuşilor **6**, **7**, **9** și **10**, în timp ce compusul **8** este format din straturi (Figura 3.11 – 3.15).



Fig. 3.11. Un fragment din structura cristalină cu evidențierea lanțurilor în care cationii complecși ai Co(III) alternează cu anionii de clorură în compusul 6.

Deoarece liganzii coordinați din compușii **6-10** nu sunt prea bogați în grupări funcționale capabile să formeze legături de hidrogen intermoleculare puternice, în aceste cristale au fost observate doar diferite interacțiuni slabe, cu excepția N–H…Cl.

În compusul 7, lanțurile sunt stabilizate prin interacțiuni $\pi \cdots \pi$ slabe (distanțele centroid \cdots centroid sunt de 4.325 Å, iar unghiurile dintre planurile inelelor aromatice corespunzătoare sunt de 6.1°) (Figura 3.12).



Fig. 3.12. Formarea lanțurilor dintre cationi complecși alternanți și anioni de clorură stabilizate prin interacțiuni slabe $\pi \cdots \pi$ în compusul 7.

În compusul **8**, cationii complecși și anionii sunt stabilizați suplimentar prin legături slabe de hidrogen de tipul C–H····Cl, care, la fel ca și în compusul **6** unesc lanțurile cationilor complecși și anionilor într-un strat (Figura 3.13).



Fig. 3.13. Formarea unui strat de cationi complecși Co(III) și anioni de clorură în compusul 8.

În compusul 9, lanțurile la fel sunt unite în straturi prin interacțiuni $\pi \cdots \pi$ între inelele aromatice paralele ale cationilor complecși adiacenți (distanțele centroid \cdots centroid sunt de 3.910 Å) (Figura 3.14).



Fig. 3.14. Asocierea lanțurilor formate din cationii și anionii complecși alternanți ai Co(III) în straturi și evidențierea moleculelor de apă de cristalizare localizate în cavități în cristalul compusului 9.

În compusul **9** moleculele de apă din sfera externă sunt unite cu componentele principale prin legături de hidrogen O(w)–H···O. În compusul **10** au fost depistate legături slabe de hidrogen C–H···O și C–H···Cl. Structura compusului **10** mai prezintă o legătură de hidrogen intramoleculară slabă de tipul C–H···O între inelele fenil și atomii de oxigen oximici (Figura 3.15).



Fig. 3.15. Fragment al structurii cristaline a compusului 10 cu evidențierea lanțurilor ale cationilor complecși ai Co(III), anionilor clorură și moleculelor de cristalizare de DMF.

Componentele sunt bine împachetate în cristal și numai în compusul **10** volumul cavităților ocupă 23,5% din volumul total al celulei elementare la îndepărtarea moleculelor de DMF. Comparativ cu **10**, volumul cavităților în compusul **9** este numai de 7,2% după îndepărtarea moleculelor de apă, iar pentru compușii **6-8**, care nu au molecule de cristalizare acest volum este mai mic de 6%.

3.3. Obținerea combinațiilor complexe ale Zn(II), Mn(II), Cu(II) și Ni(II) în baza liganzilor dioximici și/sau acizi carboxilici

O analiză a literaturii de specialitate a scos în evidență existența atât a dioximaților mononucleari [91, 92] și binucleari ai Zn(II) [106], ultimii având ca liganzi punte diverse piridine exo-bidentate, cât și a polimerilor coordinativi [20-22, 26, 106]. Se cunosc și complecși ai altor metalelor de tranziție, precum Cd(II), Mn(II) și Cu(II) de diferită dimensionalitate, cu

liganzi micști, inclusiv dioxime [19-22, 26, 91, 92, 106]. Cu dianilinglioxima sunt cunoscuți doar complecși mononucleari ai Ni(II) [240]. Având ca scop crearea a noi compuși de tipul dioximaților cu diferite dioxime, în special cu dianilinglioxima, s-a reușit sinteza a 7 compuși complecși noi utilizând acetații de zinc(II), mangan(II), cupru(II) și sulfatul de nichel(II) și suplimentar acizii 1,3-, 1,4-benzendicarboxilic, iminodiacetic. Sinteza complecșilor a decurs conform schemei de mai jos (Figura 3.16).



Fig. 3.16. Schema reacțiilor de sinteză a complecșilor 11-17.

La obținerea acestor complecși, în special în fază monocristalină, natura solvenților utilizați în sinteze a jucat un rol major. Ca rezultat au fost obținuți compuși atât mononucleari, cât și binucleari.

3.3.1. Caracteristica spectrelor FT IR și RMN ale complecșilor 11-17

Caracteristica spectroscopică IR. Spectrele IR ale compuşilor **11-17** sunt complicate, dar conțin informații prețioase despre compoziția complecșilor, modul de coordinare a liganzilor cu ionul metalic, interacțiunea liganzilor, formarea legăturilor de hidrogen etc.

Spectrul DAnH₂ prezintă o bandă de absorbție de intensitate medie destul de îngustă la 3370 cm^{-1} , care poate fi atribuită vibrațiilor v(NH) [214]. Benzile intense de absorbție la 3057 și

2780 cm⁻¹ pot fi atribuite oscilațiilor v(OH) ale grupărilor oximice implicate în formarea diferitelor legături de hidrogen în $DAnH_2$ în stare solidă.

Patru benzi de absorbție de intensitate slabă sunt observate în intervalul 2000-1667 cm⁻¹ la 1941, 1865, 1791 și 1737 cm⁻¹ (un oberton și benzile componente rezultate ale frecvențelor majore ale vibrațiilor CH în afara planului din inelul aromatic situate în intervalul 1000-700 cm⁻¹). Benzile intense de absorbție la 752 și 689 cm⁻¹ cauzate de vibrațiile δ (CH)_{nepl.} sunt caracteristice inelului benzenic monosubstituit [211, 214]. Este dificil de identificat vibrațiile de deformare planare δ (CH) ale inelului aromatic din cauza altor benzi de absorbție din în acest interval.

Benzile intense de absorbție la 1637 și 971 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor v(C=N) și respectiv v(N-O) ale grupelor oximice [211]. Vibrațiile planare ale scheletului C=C apar ca benzi de absorbție la 1595, 1493 și 1432 cm⁻¹ [215].

Contururile spectrelor complecșilor **11-14** au multe caracteristice comune. Toate spectrele conțin benzile de absorbție v(NH) în intervalul 3317-3296 cm⁻¹ și nu au benzi de absorbție v(OH) ale grupărilor oximice în intervalul spectral obișnuit pentru oxime. Probabil, două benzi de absorbție largi și destul de intense în intervalele 2700-2200 și 2000-1700 cm⁻¹ pot fi atribuite v(OH) ale grupărilor oximice implicate în formarea legăturilor de hidrogen destul de puternice și diferite ca lungime [241, 242]. În spectrul IR al compusului **14** mai este prezentă o bandă intensă la 1009 cm⁻¹ care aparține vibrațiilor v(S=O) ale moleculelor de DMSO [213, 215].

Caracteristica spectrelor RMN. Pentru compușii **13**, **14** și **17** au fost înregistrate spectrele RMN, ceea ce nu a fost posibil pentru complecșii de Mn(II), Cu(II) și Ni(II) datorită caracterului paramagnetic al ionilor acestora.

În spectrul ¹H RMN al compusului **13** sunt prezente semnalele în formă de dublete ale protonilor aromatici (=CH–) ai inelului benzenic monosubstituit în intervalul 6,78-6,84 ppm și cele ale protonilor aromatici din inelul benzenic 1,3-substituit în intervalul 7,06-7,46 ppm. Semnalele ce aparțin protonilor grupelor (–OH) și (–NH–) din ligandul oximic sunt prezente la 10,33 ppm și 9,42 ppm. Așa cum compusul **13** conține și molecule de DMF, în spectrul protonic sunt prezente și semnalele grupelor metilice la 3,49 ppm.

Spectrul ¹³C RMN confirmă structura compusului **13** prin semnalele atomilor de carbon aromatici (=CH–) ai inelului benzenic monosubstituit la 128,6-135,07 ppm și cele ale inelului benzenic 1,3-substituit la 119,6-121,9 ppm (Figura A1.5.). Semnalul atomilor de carbon tetrasubstituiți din gruparea oximică este observat la 143,4 ppm. Pentru grupele carboxil coordinate ale 1,3-bdc²⁻ deprotonate se atribuie semnalul de la 162,8 ppm.

Pentru atomul de carbon tetrasubstituit din inelul benzenic ale oximei este prezent semnalul de la 140,0 ppm. După cum a fost menționat mai sus, complexul **13** conține DMF atât coordinat în pozițiile axiale cât și ca molecule de cristalizare, respectiv semnalele atomilor de carbon se regăsesc la 171,8 ppm pentru grupa carbonilică (–CH=O) și în intervalul 31,3-36,3 ppm pentru grupele metilice (Figura A1.5.).

În spectrul protonic al compusului **14** sunt prezente semnale într-un câmp slab la 6,76-7,09 ppm ceea ce dezvăluie prezența protonilor aromatici din molecula de dianilinglioximă, date care își confirmă structura compusului. Prezența dianionilor carboxilați este dovedită de semnalele din intervalul 7,45-8,24 ppm, iar protonii din grupările iminice și oximice se manifestă prin semnalele de la 8,62 ppm și respectiv 10,32 ppm.

În spectrul ¹³C RMN, există semnale ale ambelor inele aromatice. Cele ale atomilor de carbon nesubstituiți din oximă sunt bine observați în intervalul 118,18-121,99 ppm, pentru cel tetrasubstituit la 139,99 ppm și semnalele inelelor carboxilice de la 128,11 ppm la 135,07 ppm. Semnalul de la 171,78 ppm este atribuit atomilor de carbon din grupările carboxilice și cel de la 143,43 ppm – carbonilor tetrasubstituiți din grupa oximică.

3.3.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale complecșilor 11-17

Compusul de Mn(II) **11** cristalizează în grupul spațial triclinic *P*-1 (Tabelul A1.2). În partea asimetrică a celulei elementare se conțin doi cationi Mn^{2+} independenți cristalografic, doi liganzi neutri DAnH₂, doi liganzi bideprotonați de carboxilat $(1,3-bdc)^{2-}$, trei molecule DMF și două molecule de metanol coordinate la atomii de metal, precum și molecule de metanol de cristalizare. Ca urmare, în cristalul compusului **11** au fost depistați doi compuși complecși moleculari binucleari centrosimetrici (**A** și **B**), care diferă doar după liganzii axiali. Așa cum la atomul Mn(1) coordinează monodentat în trans-poziții axiale molecule de DMF și metanol, iar la atomul Mn(2) – două molecule de DMF, formula acestui compus complex este $[Mn_2(DAnH_2)_2(1,3-bdc)_2(DMF)_2(CH_3OH)_2][Mn_2(DAnH_2)_2(1,3-bdc)_2(DMF)_4]$ (Figura 3.17).

Poliedrele de coordinare octaedrice ale atomilor Mn(1) și Mn(2) sunt formate din setul de atomi donori N_2O_4 . Patru dintre ei, atomii N_2O_2 , sunt aranjați în planele ecuatoriale ale poliedrelor de coordinare ale atomilor metalici: atomii de azot aparțin unui ligand neutru DAnH₂, iar doi atomi de oxigen – celor doi liganzi $(1,3-bdc)^{2-}$. Ca urmare, fiecare ligand neutru DAnH₂ coordinează la un atom de metal al dimerului bidentat-chelat, formând cicluri metalice din cinci atomi, pe când doi atomi de oxigen ai grupelor carboxilice ai fiecărui ligand bideprotonat $(1,3-bdc)^{2-}$ unesc doi atomi de metal, deci acționează ca ligand punte.





Fig. 3.17. Structura complecșilor binucleari centrosimetrici [Mn₂(DAnH₂)₂(1,3-bdc)₂ (DMF)₂(CH₃OH)₂] (a) și [Mn₂(DAnH₂)₂(1,3-bdc)₂(DMF)₄] (b) în compusul 11.

(b)

Distanțele interatomice Mn–N_{oximă} sunt cuprinse în intervalul 2.306(3)–2.347(4) Å, Mn–O_{bdc} – în intervalul 2.106(3)–2.152(4) Å și Mn–O_{DMF} – în intervalul 2.131(4)–2.184(4) Å, iar distanța Mn–O_{metanol} este egală cu 2.251(4) Å.

Ambii complecși binucleari din compusul **11** sunt stabilizați prin patru legături de hidrogen intramoleculare O–H····O (O···O 2.481(5) – 2.625(5) Å, Figura 3.17). Moleculele de metanol din sfera exterioară în cristal se unesc cu complecșii **A** prin legături de hidrogen intermoleculare O–H···O, în care sunt implicate atât ca donor, cât și ca acceptor de protoni (O(1M)–H···O(5A), O(4A)–H···O(1M)). În acest cristal (Figura 3.18) complecșii binucleari alternanți A și B sunt legați între ei în lanțuri prin legături de hidrogen intermoleculare N–H···O și C–H···O (Figura 3.18, a), care se unesc prin legături de hidrogen în straturi (Figura 3.18, b) [243].



(b)

Fig. 3.18. Fragment de lanț format prin alternarea complecșilor A (Mn(1)) și B (Mn(2)) din cristalul compusului 11 (a) și modul de formare a stratului (b).

În compusul de Mn(II) **12** cu aceeași liganzi, partea nesimetrică a celulei elementare conține un cation Mn^{2+} independent din punct de vedere cristalografic ce coordinează un ligand neutru DAnH₂, un carboxilat bideprotonat (1,3-bdc)²⁻ și două molecule de DMF, la fel mai conține o moleculă de DMF în sfera exterioară. Compusul **12** cristalizează într-un grup spațial monoclinic $P2_1/n$ (Tabelul A1.2).

Ca rezultat, în cristalul compusului **12** se formează un singur tip de complecși moleculari binucleari centrosimetrici de Mn(II) (Figura 3.19).



Fig. 3.19. Structura complexului centrosimetric binuclear de Mn(II) in compusul 12.

Poliedrele de coordinare ale atomilor metalici sunt în formă de octaedru, ca și în compusul **11**, înconjurarea fiind N₂O₄, iar acești atomi aparțin unui ligand DAnH₂ coordinat bidentat-chelat, la doi liganzi bideprotonați $(1,3-bdc)^{2-}$ și celor două molecule de DMF. Trei complecși trinucleari ai Mn(II) cu dioxime prezentate în BDSC [11] evidențiază un mod cu totul diferit de coordinare – bidentat-chelat prin setul de atomi donori N,O la un atom de metal și prin alt atom de oxigen la un atom de metal vecin [94, 95].

Distanțele interatomice Mn–N_{oximă} în acest complex sunt egale cu 2.310(3) și 2.371(4) Å, și sunt în concordanță cu datele pentru complecșii de Mn(II) cu dioxime [244-246], iar distanțele Mn–O_{bdc} sunt egale cu 2.086(3) și 2.102(3) Å și corespund datelor pentru complexul de Mn(II) cu (1,3-bdc)²⁻ caracterizat printr-un mod de coordinare similar cu cel în polimerii de Mn(II) [247, 248]. Lungimile legăturilor Mn–O_{DMF} sunt egale cu 2.172(4) și 2.189(4) Å.

Fiecare ligand neutru DAnH₂ din complexul **12** formează două legături de hidrogen intramoleculare O–H···O cu doi liganzi $(1,3-bdc)^{2-}$ (O···O sunt egale cu 2.539(4) și 2.522(4) Å, Figura 3.19).

În cristalul compusului **12** (Figura 3.20), complecșii binucleari sunt legați între ei prin legături de hidrogen intermoleculare N–H···O și C–H···O în straturi paralele planului *bc*. Moleculele DMF din sfera exterioară sunt legate de complecși prin legături de hidrogen slabe (C–H···O: H···O egală cu 2.63 Å și C···O egală cu 3.412 Å, unghiul CHO este de 142°.



Fig. 3.20. Fragment al structurii cristaline a compusului 12 și evidențierea modului de împachetare a complecșilor binucleari de Mn(II) în straturi.

Cu același set de liganzi (DAnH₂ și 1,3-H₂bdc) a fost sintetizat și un complex al Zn(II) **13**, care cristalizează în grupul spațial monoclinic P2/n (Tabelul A1.2). Partea asimetrică a celulei elementare a compusului **13** conține un cation Zn²⁺ independent cristalografic la care coordinează un ligand neutru DAnH₂, un carboxilat bideprotonat (1,3-bdc)²⁻, două molecule de DMF, concomitent în ea au fost stabilite molecule de cristalizare de DMF, CH₃OH și H₂O în raport molar de 2:1:1,5 respectiv.

Ca rezultat, cristalul conține complecși moleculari binucleari centrosimetrici, în care doi atomi de metal sunt legați de cei doi liganzi carboxilați exo-bidentați, deci care acționează ca liganzi cu funcție punte (Figura 3.21).



Fig. 3.21. Structura complexului binuclear centrosimetric de Zn(II) din compusul 13.

În acest compus complex binuclear liganzii $DAnH_2$ coordinează la atomii de metal bidentat-chelat prin cei doi atomi de azot, iar cei doi liganzi $(1,3-bdc)^{2-}$ monodentat la fiecare

atom de metal prin atomii de oxigen. Structura poliedreleor de coordinare ale atomilor Zn(1) și Zn(1)* (* - atomul simetric cu atomul de baza) este suplinită de doi atomi de oxigen ce aparțin la doi liganzi DMF coordinat monodentat. Ca urmare, poliedrele de coordinare ale atomilor de metal sunt de formă octaedrică, format de setul de atomi donori N₂O₄.

Distanțele interatomice Zn– $N_{\text{oximă}}$ în planul ecuatorial al poliedrului de coordinare al metalului este de 2.037(3) și 2.300(4) Å, distanțele Zn– O_{bdc} sunt 2.013(3) și 2.037(3) Å, iar distanțele axiale Zn– O_{DMF} sunt egale cu 2.123(4) și 2.205(5) Å, și acestea sunt în concordanță cu datele privind complexul de Zn(II) cu dioximă din [204].

În complexul compusului **13**, fiecare ligand neutru $DAnH_2$ formează două legături de hidrogen intramoleculare O–H···O cu doi $(1,3-bdc)^{2-}$ (O···O egale cu 2.508(4) și 2.521(4) Å, (Figura 3.21). O analiză a datelor BDSC [11] a relevat un complex binuclear Zn(II) cu dioximă, însă care conține ca ligand de legătură bipiridina [106].

Complecșii binucleari din cristalul compusului **13** sunt legați în straturi paralele cu planul *ac* prin legături de hidrogen intermoleculare N–H····O, în care grupările funcționale NH acționează ca donori de protoni, iar atomii de oxigen ai liganzilor oximici sunt acceptori (Figura 3.22.). Straturile sunt stabilizate suplimentar prin legături de hidrogen mai slabe C–H···O: C···O 3.380 și 3.489 Å.



Fig. 3.22. Formarea stratului de complecși binucleari de Zn(II) în compusul 13.

Moleculele de cristalizare sunt legate de complecși prin legături de hidrogen slabe O– $H\cdots O$ și C– $H\cdots O$ (C…O 3.415 Å). E de menționat faptul că atât compuși binucleari ai Zn(II) [243], cât și polimerici [249, 250] au fost obținuți având la bază liganzi micști, adică dioximă și carboxilați.

Aşa cum s-a menționat anterior, pentru compusul **13** au fost înregistrate spectrele RMN în DMSO-d₆. Însă după înregistrarea spectrelor RMN, în tub s-au format cristale noi incolore de formă cubică. Aceste cristale au fost supuse studiului difracției razelor X, ca rezultat structura moleculară stabilită a evidențiat formarea unui compus nou, a unui polimer tridimensional, obținut anterior printr-o altă metodă [249, 250]. Ca urmare, a avut loc o transformare, în care dimetilsulfoxidul (DMSO) a substituit ambii liganzi DAnH₂ și cele patru molecule de DMF din pozițiile axiale, coordinând la metal (Figura 3.23).



Fig. 3.23. Structura complexului binuclear al Zn(II) în 13 (a) și a fragmentului din polimerul 3D format din 13 după recristalizare (b).

Pentru a stabili care a fost cauza acestei transformări radicale, s-a repetat sinteza inițială doar înlocuind solvenții inițiali prin etanol și DMSO. Peste câteva zile s-au obținut cristale incolore, doar că forma acestora fiind identică cu cele a complexului format in DMF. În baza experimentului cu raze X, s-a stabilit structura acestui compus, evidențiind formarea unui complex binuclear, identic cu **13**, în care doar pozițiile axiale fiind înlocuite cu DMSO, astfel obținând un compus nou cu compoziția $[Zn_2(DAnH_2)_2(1,3-bdc)_2(DMSO)_4]$ **14**.

Complexul 14 cristalizează în grupul spațial triclinic *P*-1 (Tabelul A1.2). Partea asimetrică a celulei elementare a cristalului compusului coordinativ 14 conține patru cationi Zn^{2+} independenți cristalografic, patru liganzi neutri DAnH₂, patru anioni carboxilat bideprotonați $(1,3-bdc)^{2-}$ și opt molecule de DMSO. Ca urmare cristalul conține doi complecși moleculari binucleari, în care cei patru atomi de metal sunt legați între ei prin liganzi cu funcție punte de carboxilat exo-bidentați (Figura 3.24).

În fiecare complex la atomul de metal coordinează prin intermediul a doi atomi de azot bidentat-chelat ligandul DAnH₂, monodentat - doi liganzi (1,3-bdc)²⁻ fiecare printr-un atom de oxigen, iar completează poliedrul de coordinare al atomului de metal doi liganzi monodentați de DMSO, ce coordinează prin atomii de oxigen.



Fig. 3.24. Structura moleculară a complexului binuclear de Zn(II) din compusul 14.

Astfel, poliedrele de coordinare ale atomilor de Zn(II) sunt octaedrice, formate de setul de atomi donori N₂O₄. Distanțele interatomice Zn-N_{oximă} din planul ecuatorial al poliedrului de coordinare ale metalelor sunt în intervalul 2.130(4)–2.366(4) Å, Zn-O_{bdc} – 2.025(3)–2.093(4) Å, iar distanțele axiale Zn-O_{DMSO} sunt în intervalul 2.065(4)–2.187(4) Å. Acestea sunt în concordanță cu valorile stabilite pentru complexul de Zn(II) cu dioxima [243].

În compusul **14**, fiecare ligand $DAnH_2$ din complecși formează câte două legături de hidrogen intramoleculare cu doi liganzi $(1,3-bdc)^{2-}$ (O···O cu distanțele ce variază în intervalul 2.475(5)–2.568(5) Å și unghiurile OHO cuprinse în intervalul 156.5–170.6°), fapt ce stabilizează acești complecși.

În cristalul compusului **14**, complecșii binucleari se unesc în straturi paralele cu planul *ac* prin legături de hidrogen intermoleculare N–H···O, în care grupele funcționale =NH acționează ca donatori de protoni, iar atomii de oxigen ai liganzilor oximici – ca acceptori. Straturile sunt stabilizate suplimentar de legăturile de hidrogen mai slabe de tipul C–H···O, cu lungimile legăturilor cuprinse între 3.14(2)–3.60(5) Å și ungiurile CHO între 124.3– 174.5° (Figura 3.25).

Utilizând aceeași metodă de sinteză ca și pentru cea a complecșilor binucleari de Mn(II) și Zn(II), având la bază o sare de Cu(II) și înlocuind acidul 1,3-benzendicarboxilic cu acidul iminodiacetic (IDAH₂) ca ligand cu funcție punte a fost obținut un complex nou mononuclear.

După sinteză s-a observat că în soluție s-au format trei tipuri de cristale, toate trei fiind diferite după culoare și formă (unul în formă de placă de culoare albastru-negriu, celelalte în formă de cub și prismă de culoare albastru-deschis). Cristalele au fost supuse analizei cu raze X, din care s-au stabilit formulele moleculare ale doi compuși, cristalele în formă de placă nefiind potrivită pentru studiul cu raze X.



Fig. 3.25. Formarea straturilor din complecși binucleari ai Zn(II) în compusul 14.

În cristalul cu forma de cub a fost stabilit că s-a format un compus ionic, format din doi complecși mononucleari: unul fiind complex molecular neutru, iar celălalt anion complex, astfel compusul format are formula (HDME)₂[Cu(IDA)₂][Cu(HIDA)₂] (**15**), în care HDME este eterul dimetilic protonat în calitate de cation organic ce compensează sarcina anionului complex de Cu(II).

Compusul **15** cu două componente mononucleare ale Cu(II) cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ (Tabelul A1.2). Poliedrul de coordinare al fiecărui ion Cu²⁺ din acest compus este format de același set de atomi donori - patru atomi de oxigen și doi atomi de azot ai celor doi liganzi monodeprotonați de IDAH⁻ și respectiv doi liganzi bideprotonați de IDA²⁻, formând astfel nodul coordinativ cu N₂O₄, ambii ionii Cu²⁺ fiind hexacoordinați (Figura 3.26).



Fig. 3.26. Structura complecșilor mononucleari de Cu(II) în compusul 15.

Valorile distanțelor interatomice Cu–N în complecșii din **15** sunt egale cu 1.995 și 2.017 Å, iar distanțele Cu–O sunt în intervalul 1.947–2.614 Å, ambii complecși fiind cetrosimetrici. În cristalul compusului **15** a fost stabilit că între liganzii organici monodeprotonați și bideprotonați ai unităților complexe se formează legături de hidrogen intermoleculare de tipul O–H···O și N– H···O, iar cationul organic HDME din sfera externă este de asemenea legat cu anionul complex prin legăturii de hidrogen intermoleculare de tipul O–H···O, ca acceptor fiind antrenat atomul de oxigen al ligandului bideprotonat IDA²⁻. Ca rezultat în cristal componentele prin sistemul de legături de hidrogen se asociază intr-o rețea supramoleculară tridimensională (Figura 3.27).



Fig. 3.27. Formarea rețelei supramoleculare tridimensionale din complecșii mononucleari de Cu(II) cu antrenarea cationului organic de HDME în cristalul compusului 15.

Lungimea distanțelor donor-acceptor din legăturile de hidrogen intermoleculare sunt O4A-H1O…O4B și O1M-H1OM…O3B sunt egale cu 2.486 și 2.922 Å.

Pentru sinteza compusului **16** a fost utilizată aceeași metodă ca și pentru compușii **11-15**, înlocuind DAnH₂ cu di-*p*-aminotoluenul (DpatH₂), iar acidul 1,3-H₂bdc cu 1,4-H₂bdc. În urma studiului cu raze X pe monocristal s-a stabilit structura unui compus mononuclear ionic de tri-dioximat cu compoziția [Ni(DpatH₂)₃]SO₄·1,4-H₂bdc·3DMF·H₂O (**16**) (Figura 3.28).

Compusul **16** cristalizează în singonia ortorombică, grupul spațial $P2_12_12_1$ (Tabelul A1.2). Acesta este unul de tip ionic și constă din cationul complex $[Ni(DpatH_2)_3]^{2+}$, având în sfera externă anionul SO₄²⁻, o moleculă de cristalizare de acid 1,4-H₂bdc, trei molecule de DMF și o moleculă de apă de cristalizare.

Cationul complex din compusul **16** este caracterizat prin simetrie D_3 . Ca rezultat, în cationul complex trei liganzi de oximă în formă neutră coordinează la atomul central prin atomii de azot ai grupărilor oximice chelat-bidentat, formând trei metalocicluri similare din cinci atomi.



Fig. 3.28. Structura cationului complex [Ni(DpatH₂)₃]²⁺ în compusul 16.

În poliedrul de coordinare octaedric al metalului distanțele interatomice Ni–N sunt în intervalul 2.034–2.134 Å și corespund în mare parte cu cele din compușii de *tris*-dioximații de Ni(II) [240, 252] în care lungimea legăturii Ni–N variază de la 2.039(2) până la 2.110(3) Å. Cationii complecși și anionii de sulfat din cristalul complexului **16** sunt legați printr-un sistem de legături de hidrogen intermoleculare în care grupările OH ale fragmentelor oximice din cei doi liganzi sunt implicate ca donori de protoni (Figura 3.29).



Fig. 3.29. Fragment al structurii cristaline în compusul 16.

Distanțele donor-acceptor în aceste legături de hidrogen sunt 2.637 și 2.795 Å. Prin intermediul celui de-al treilea ligand oximic, cationul complex din **16** mai formează legături de hidrogen intermoleculare de tipul O–H···O cu molecula de apă din sfera externă având lungimea O···O de 2.807 Å.

O analiză a sistemului de legături de hidrogen evidențiază că anionul de sulfat este implicat nu doar în formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare cu cationul complex, dar și a celor cu molecula de 1,4-H₂bdc, formând de asemenea legături de tipul O–H…O. Molecula de acid la rândul ei formează și ea legături de hidrogen intermoleculare cu cationul complex, în care grupele NH ale ligandului DpatH₂ acționează ca donori de protoni. Distanța donor-acceptor în N–H…O este de 2.928 Å. Pe lângă molecula de acid, cationul complex mai formează legături de hidrogen intermoleculare cu moleculele de DMF din sfera externă în care grupele NH la fel sunt în calitate de donori. Distanțele N–H…O sunt de 3.008 și 3.045 Å. În structura cristalină a compusului **16** cationii complecși sunt legați numai prin legături de hidrogen, în care sunt implicați atât anionii anorganici, cât și moleculele de DMF și acid din sfera externă. De asemenea, trebuie de menționat rolul grupelor NH ale fragmentului oximic în formarea structurilor supramoleculare ale compușilor, deoarece acestea participă la formarea legăturilor de hidrogen în cristale, favorizând astfel stabilitatea acestora.

Pentru sinteza compusului **17** a fost utilizată diclorglioxima și *o*-fenilendiamina ca substanțe necondensate (Figura 3.16). După difracția razelor X pe monocristal, s-a stabilit structura moleculară a compusului de Zn(II) care are compoziția $[Zn(o-FDH_2)(o-FDH)Cl]\cdot 6,5H_2O$ (**17**).

Compusul **17** cristalizează în grupul spațial monoclinic *Cc* (Tabelul A1.2). Poliedrul de coordinare al ionului Zn^{2+} din acest complex este o piramidă tetragonală formată de patru atomi de azot ai celor doi liganzi oximici, situați la baza piramidei, iar vârful piramidei este ocupat de ionul de clorură, astfel nodul coordinativ fiind ZnN_4Cl , în care atomul central de metal este pentacoordinat (Figura 3.30). Distanțele interatomice Zn–N în complex variază în intervalul 2,049-2,184 Å, iar distanța Zn–Cl este egală cu 2,274 Å. E de menționat că în acest compus unul dintre liganzii organici este în formă neutră, iar celălalt – monodeprotonat, iar în complex aceștea sunt poziționați sub un unghi de 140,01° (Figura 3.30).



Fig. 3.30. Structura complexului mononuclear din compusul 17 cu evidențierea poziționării liganzilor oximici coordinați la ionul metalic și unele legături de hidrogen intermoleculare cu antrenarea moleculelor de apă de cristalizare.

Ca rezultat, în compusul **17** nu se formează legături de hidrogen intramoleculare între cei doi liganzi oximici, însă prin intermediul moleculelor de apă din sfera externă se formează un sistem complicat de legături de hidrogen intermoleculare de tipul $O_{\text{oxim}\tilde{a}}$ -H····O_{apă} a căror lungime donor-acceptor variază în intervalul 2.670–2.934 Å. Complecșii mononucleari din compusul **17** sunt uniți în lanțuri unidimensionale prin intermediul mai multor legături de hidrogen intermoleculare O–H····O (Figura 3.31), care sunt stabilizate suplimentar prin legături de hidrogen intermoleculare slabe de tipul C–H···O.

Straturile sunt stabilizate suplimentar prin legături de hidrogen intermoleculare slabe de tipul C-H…O.



Fig. 3.31. Formarea lanțurilor unidimensionale cu antrenarea complecșilor mononucleari în cristalul compusului 17.

3.4. Obținerea complecșilor bimetalici în baza metalelor "s" și "d" cu liganzi polidentați

Compuşii complecşi de carboxilat heterometalici sunt de interes major în chimia coordinativă fundamentală și aplicată. Aceștia atrag atenția cercetătorilor datorită gamei largi de proprietăți chimice și fizice practic importante [253]. Unul dintre carboxilați, care are o importanță deosebită în sinteza complecșilor cu diferită nuclearitate este 2,6-piridindialchildicarboxilat, fragmente ale căruia sunt prezente în structura diferiților compuși organici, cum ar fi poliesteri ciclici, criptani și ionofori macrociclici, precum și în complecșii acestora [254-257]. 2,6-Piridindialchildicarboxilatul potențial este un ligand pentadentat, deoarece are un atom de azot donor al fragmentului piridinic și patru atomi de oxigen din două grupe carboxilat.

În acest subcapitol se prezintă rezultatele sintezei a şapte compuşi complecşi heterometalici (Figura 3.32), obținuți ca urmare a interacțiunii diferitelor săruri de Ca(II), Sr(II) și Ba(II) cu tiocianatul de cobalt(II) și 2,6-piridindicarbonil diclorură în diferiți alcooli monohidroxilici saturați.



n = 4 (18-21); 2 (23, 24)

Fig. 3.32. Schema ecuațiilor reacțiilor de sinteză a compușilor 18-24.

Studiul acestor compuși a scos în evidență faptul că în urma acestor sinteze diclorura de 2,6-piridindicarbonil formează diferiți esteri, în dependență de natura alcoolului folosit în sinteză. Datorită acestui fapt s-a reușit combinarea a două sinteze în una singură: cea de obținere a ligandului și cea de sinteză a complecșilor heterometalici, astfel reducând din cantitățile de alcooli utilizate în sinteze și din timpul acordat fiecărei sinteze. Compușii sintetizați au fost studiați cu ajutorul diferitor metode fizice de analiză, cum ar fi spectroscopia IR și difracția razelor X pe monocristal.

3.4.1. Caracteristica spectroscopică IR a compușilor 18-24

Principalele și cele mai intense benzi de absorbție din spectrele liganzilor și compușilor **18-24** sunt benzile de absorbție $v(C\equiv N)$, v(C=O), $v_{as}(C-O-C)$ și $\delta_{nepl.}(CH)_{arom}$. Banda de absorbție $v(C\equiv N)$ apare în intervalul 2032-2062 cm⁻¹. Astfel de valori ale frecvenței sunt tipice pentru grupările NCS coordinate cu metalul prin intermediul atomilor de azot [241]. În spectrul compusului **23**, spre deosebire de spectrele celorlalți compuși se observă două benzi de absorbție $v(C\equiv N)$ la 2069 și 2032 cm⁻¹ cu aproximativ aceeași intensitate. În acest caz, banda de absorbție cu frecvență mai înaltă poate fi atribuită grupărilor NCS⁻ cu funcție de punte [241]. Aceste date sunt în total acord cu rezultatele analizei difracției cu raze X, care arată că toate cele patru grupe NCS⁻ sunt coordinate cu atomul de cobalt(II) iar două dintre acestea sunt coordinate suplimentar în formă de punți către atomul de bariu.

În spectrele IR au fost observate benzi intense de absorbție v(C=O), pentru liganzi acestea se regăsesc în intervalul 1731-1739 cm⁻¹, pe când în spectrele compuşilor **18-24** acestea se manifestă în intervalul 1698-1722 cm⁻¹. Frecvențele reduse ale benzilor de absorbție v(C=O) din spectrele complecșilor în comparație cu cele ale liganzilor pot fi explicate prin coordinarea grupărilor carbonil cu atomii de metal alcalino-pământos. Pentru compușii din clasa eterilor sau compuși coordinativi cu esteri (metilici, etilici și/sau propilici), este caracteristică banda de absorbție v_{as}(C–O–C) grupei esterice, cunoscută și sub denumirea de "banda 1250", care apare la aproximativ 1250 cm⁻¹ și banda v_s(C–O–C), observată în intervalul 1060-1000 cm⁻¹ [213-214].

Din spectrele IR se arată că banda $v_{as}(C-O-C)$ a liganzilor este observată în intervalul 1253-1242 cm⁻¹, iar pentru compușii **18-24** această bandă se regăsește în intervalul 1276-1254 cm⁻¹, însă $v_s(C-O-C)$ în intervalul 1055-1022 cm⁻¹ pentru liganzi și în intervalul 1020-1001 cm⁻¹ pentru complecșii **18-24**. S-au obținut informații despre benzile de absorbție $\delta_{pl.}(CH)_{arom.}$ și în special $\delta_{nepl.}(CH)_{arom.}$ important pentru determinarea tipului de substituție în ciclurile aromatice, în acest caz pentru substituția-1,2,3 (trei atomi de hidrogen nesubstituți adiacenți).

Benzile de absorbție $\delta_{pl.}(CH)_{arom.}$ apar în intervalul 1164-995 cm⁻¹ pentru proliganzi și 1198-957 cm⁻¹ pentru complecși [215]. Benzile de absorbție $\delta_{nepl.}(CH)_{arom.}$ sunt foarte intense și se observă în intervalul: 756-693 cm⁻¹ pentru proliganzi și 756-692 cm⁻¹ pentru complecșii **18-24** [215]. Modul de coordinare al grupării NCS⁻ (prin intermediul atomului de azot sau sulf) afectează poziția benzilor de absorbție v(CS) și δ (NCS). În spectrele compușilor coordinativi **18-24**, v(CS)/ δ (NCS) se observă la: 826/485 (**18**), 818/480 (**19**), 793/480 (**20**), 829/480 (**21**), 826/485 (**22**), 824/499 (**23**) și 794/480 (**24**) cm⁻¹, ceea ce este în total acord cu coordinarea anionilor NCS⁻ la atomul metal prin intermediul atomului de azot.

Vibrațiile Me–N și Me–O apar de obicei în regiunea frecvențelor mai joase, sub 400 cm⁻¹, dar se descriu și unele benzi în intervalul 600-400 cm⁻¹. Se poate presupune că benzile de absorbție la 540 (**18**), 506 (**19**), 521 (**20**), 564 (**21**), 537 (**22**), 533 (**23**) și 424 (**24**) cm⁻¹ pot fi atribuite v(Me–N) [258].

3.4.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 18-24

Compusul **18** cristalizează în grupul spațial monoclinic C2/c (Tabelul A1.3). S-a stabilit că compusul care conține Ca(II) este unul de tip ionic și este format din cationul complex $[Ca(DiMedicarbPy)_3]^{2+}$ și anionul complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ (Figura 3.33). Poliedrul de coordinare al atomului de Co(II) în **18** este un tetraedru format dintr-un set de atomi donori N₄ care aparțin a patru anioni NCS⁻, iar la metalul alcalino-pământos coordinează trei molecule de ligand tridentat cu setul de atomi donori ONO fiecare. Ca urmare numărul de coordinare al atomului de calciu(II) este 9. De asemenea în acest compus ambele componente complexe sunt situate într-o poziție particulară pe axă dublă de simetrie, deci au simetrie C_2 .



Fig. 3.33. Structura complexului ionic de Ca(II) în 18.

Distanțele interatomice Co–N în poliedrul Co(II) sunt în intervalul 1.934(5)-1.976(3) Å și sunt în concordanță cu datele pentru compușii cu liganzi derivați din diacetilpiridină cu un anion similar [259].

În cationul complex din **18** cei trei liganzi organici, coordinând la ionul Ca(II), fiecare formează câte două metalocicluri conjugate din cinci atomi. Distanțele interatomice din poliedrul de coordinare al ionului de metal alcalino-pământos din **18** sunt: Ca–N 2.542(2), 2.544(6) Å, Ca–O sunt în intervalul 2.513(3)-2.549(3) Å. Aceste date sunt în concordanță cu distanțele stabilite anterior în compușii acestui metal cu diverși liganzi organici similari [177, 260]. O analiză a unghiurilor de torsiune în ligandul din cationul complex din **18**, arată că conformația liganzilor coordinați nu diferă practic de cea găsită în structura moleculei organice dimetil-2,6-piridindicarboxilat.

În cristal, cationul și anionul complex din **18** sunt uniți între ei în special prin legături slabe de hidrogen C–H···S, distanța donor-acceptor fiind de 3.539(5) Å, la formarea cărora au fost antrenate grupele donore CH ale liganzilor organici și atomii de sulf din $[Co(NCS)_4]^{2^-}$. Ca urmare, în **18** se pot distinge lanțuri formate prin aceste legături de hirogen C–H···S (Figura 3.34).



Fig. 3.34. Evidențierea lanțurilor din structura cristalină a compusului 18. O analiză a sistemului de legături de hidrogen a evidențiat în compusul **18** și formarea lanțurilor doar din cationii complecși, dar deja formate prin legături de hidrogen C–H…O.

Pentru compusul **19**, nu s-a reuşit obținerea unor monocristale potrivite pentru studiul cu metoda difracției razelor X, chiar dacă s-a utilizat același procedeu de sinteză și aceleași condiții de reacție ca și pentru compusul **18**. Însă datorită datelor obținute în urma analizei elementale (*vezi sinteza 15, pagina 46*) și a datelor din spectrul IR, s-a reușit determinarea unei formule de structură foarte posibilă pentru acest compus (Figura 3.35).

În baza acestor date s-a dovedit că la fel ca și în omologul său, la atomul de Ca(II) coordinează trei liganzi organici neutri tridentați ce conțin radicali etil, astfel compusul **19** fiind și el unul de tip ionic, care conține cationul complex $[Ca(DiEtdicarbPy)_3]^{2+}$ și anionul complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$. La fel ca și în compusul **18**, atomul de Ca(II) din **19** are numărul de coordinare 9.



Fig. 3.35. Formula de structură grafică posibilă a compusului 19.

Compuşii **20** și **21** în mare parte sunt asemănători, aceștia diferă doar prin modul în care este legat restul de alcool ca rezultat al formării esterului (propil-1 în **20** și propil-2 în **21**). Ambii compuși cristalizează în grupul spațial triclinic *P*-1 (Tabelul A1.3). Ca și compușii precedenți, aceștia sunt compuși de tip ionic și sunt formați din cationi complecși $[Ca(DiPrdicarbPy)_3]^{2+}$ și anionul complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ (Figura 3.36, a, b).



Fig. 3.36. Structura compușilor ionici de Ca(II) ce conțin în liganzi radicali *propil-1* în 20 (*a*) și *propil-2* în 21 (*b*).

Poliedrul de coordinare al atomului de Co(II) din anionii complecși în ambii compuși este la fel un tetraedru format din setul de atomi donori N_4 , care aparțin la patru anioni NCS⁻, iar poliedrele metalului alcalino-pământos din cationii complecși sunt aceleași, în ambii numărul de coordinare al Ca(II) este 9.

În cristal componentele complexe ale ambilor compuşi au simetria C_2 . Distanțele interatomice Co–N în poliedrul Co(II) sunt în intervalul 1.936(8)-1.958(8) Å (**20**) și 1.935(14)-1.966(12) Å (**21**) și sunt în concordanță cu datele pentru compușii cu liganzi derivați din diacetilpiridină cu un anion similar [259]. În același timp, în cationii complecși **20** și **21**, câte trei liganzi DiPrdicarbPy sunt coordinați la ionul Ca(II), fiecare formând câte două metalocicluri conjugate din cinci atomi. Distanțele interatomice în poliedrele de coordinare ale ionilor de metal alcalino-pământos din **20** și **21** sunt cuprinse în intervalele: Ca–N 2.508(5)-2.533(5) Å (**20**) și 2.503(8)-2.539(6) Å (**21**), Ca–O 2.457(4)-2.556(4) Å (**20**) și 2.462(7)-2.229(13) (**21**). Aceste date sunt în concordanță cu distanțele obținute anterior în compușii acestor metale cu diverși liganzi organici similari [177, 260]. În cristalele acestor doi compuși, cationii și anionii complecși sunt uniți doar prin intermediul unor legături de hidrogen slabe de tipul C–H…S și C– H…N formate de grupele donore CH ale liganzilor organici cu atomii N și S ai anionilor complecși [Co(NCS)₄]²⁻(Figura 3.37, a, b).





Fig. 3.37. Formarea rețelelor supramoleculare bidimensionale prin intermediul interacțiunilor fine dintre cationi și anioni în 20 (a) și 21 (b).

Datorită acestor legături de hidrogen slabe, cationii și anionii sunt uniți între ei formând astfel o rețea supramoleculară bidimensională.

Compusul 22 având în calitate de metal alcalino-pământos ionul Sr(II) este unul izostructural cu 18. Acesta cristalizează în grupul spațial monoclinic C2/c (Tabelul A1.3).

Compusul de stronțiu(II) la fel ca și omologul său este unul de tip ionic, format din cationul complex $[Sr(DiMedicarbPy)_3]^{2+}$ și anionul complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ (Figura 3.38).

Atomul de Co(II) din anionul complex este coordinat sub forma unui tetraedru constituit dintr-un set de atomi donori N₄ care aparțin a patru anioni (NCS)⁻, iar poliedrul metalului 2*s* este diferit de cel al anionului și are o geometrie prismatică trigonală tricapată formată de setul de atomi donori N₃O₆, astfel numărul de coordinare al atomului de Sr(II) este 9. Distanțele interatomice Co–N în poliedrul Co(II) al anionului complex sunt în intervalul 1.91(2)-1.98(2) Å și sunt în concordanță cu datele pentru compușii cu liganzi derivați din diacetilpiridină cu un anion similar [259]. În același timp, în cationul complex din **22**, cei trei liganzi organici neutri tridentați sunt coordinați cu ionul de Sr²⁺, fiecare formând câte două metalocicluri din cinci membri.



Fig. 3.38. Structura compusului ionic de Sr(II) în 22.

Distanțele interatomice în poliedrul de coordinare al cationului complex din **22** sunt: Sr– N 2.710(3), 2.717(7) Å, Sr–O – în intervalul 2.23(3)-2.659(3) Å. Aceste date sunt în concordanță cu distanțele obținute anterior în compușii acestui metal cu diverși liganzi organici similari [176, 261]. O analiză a unghiurilor de torsiune în ligand, arată că la fel ca și în **18**, conformația liganzilor coordinați nu diferă practic de cea găsită în structura moleculei organice a agentului de coordinație.

În cristal, cationii și anionii complecși din **22** sunt combinați în principal prin legături slabe de hidrogen C–H…S formate de grupele CH donore ale liganzilor organici cu atomii de S

ai $[Co(NCS)_4]^2$. În același timp, în **22** se pot distinge lanțuri de cationi și anioni complecși alternanți, formați din legături de hidrogen C–H…S (Figura 3.39).



Fig. 3.39. Evidențierea lanțurilor în structura cristalină a compusului 22.

Compusul **23** care are la bază ionul Ba²⁺ cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ (Tabelul A1.3). Studiul cu raze X a stabilit, că spre deosebire de compușii **18-22**, care sunt de tip ionic, compusul **23** este deja un compus complex molecular, în care ionii [Ba(DiMedicarbPy)₃]²⁺ și [Co(NCS)₄]²⁻ sunt legați între ei prin doi atomi de azot ce aparțin la doi liganzi (NCS)⁻, ca rezultat ultimii acționează ca liganzi cu funcție punte (Figura 3.40).



Fig. 3.40. Structura compusului complex molecular al Ba(II) din 23.

Poliedrul de coordinare al atomului Co(1) din compusul **23** nu diferă de cea a compușilor discutați mai sus, la fel este un tetraedru format dintr-un set de atomi donori N₄ ai patru anioni $(NCS)^{-}$, pe când modul de coordinare la atomul Ba(1) diferă de cel stabilit pentru Ca(II) și Sr(II). La ionul de Ba²⁺ din acest compus, pe lângă cei trei liganzi organici neutri tridentați, mai coordinează fragmentul [Co(NCS)₄] prin intermediul a doi atomi de azot ce aparțin la doi din cei

patru ioni (NCS)⁻, ca urmare cele două au rolul de liganzi punte. Ca rezultat numărul de coordinare al ionului bariu(II) este 11 și este format din setul de atomi donori N_5O_6 .

Dacă în compușii **18-22** ambele componente complexe sunt situate într-o poziție particulară în celula elementară, atunci în compusul **23**, complexul molecular ocupă o poziție generală.

Distanțele interatomice Co–N din poliedrul de coordinare al Co(II) sunt în intervalul 1.956(3) - 1.976(3) Å și sunt în concordanță cu datele pentru compușii cu liganzi derivați din diacetilpiridină cu un anion similar [259]. În același timp, în compusul molecular **23**, trei liganzi organici sunt coordinați similar la ionul Ba(II), fiecare formând câte două metalocicluri din cinci atomi. Distanțele interatomice din poliedrul de coordinare al ionului Ba²⁺ din **23** sunt: Ba–N în intervalul 2.946(2)-2.984(3) Å, Ba–O – în intervalul 2.786(2)-2.877(3) Å și Ba–N_{NCS} sunt egale cu 3.220(3) și 3.325(3) Å. Aceste date de asemenea sunt în concordanță cu distanțele obținute anterior în compușii acestui metal cu diverși liganzi organici similari [262].

În cristalul **23** complecșii moleculari sunt asociați în special prin legături de hidrogen slabe C–H···S formate de grupele donore CH ale liganzilor organici tridentați cu atomi de sulf ai fragmentului $[Co(NCS)_4]$. În compusul **23**, precum și în ceilalți compuși din această clasă, pot fi distinse lanțuri formate de complecșii moleculari, dar deja formate prin legături de hidrogen C–H···S (Figura 3.41).



Fig. 3. 41. Formarea straturilor din complecși moleculari în cristalul compusului 23, în care se disting lanțuri formate prin legături de hidrogen C-H…O.

Analizând compușii de Ca(II) **18-21**, putem observa că natura radicalului de alcool participant la formarea esterului nu a avut careva influență asupra numărului de coordinare al ionului de metal alcalino-pământos. Pentru compușii de Ba(II) am obținut rezultate diferite în

funcție de acest radical. Acest lucru a fost relevat pentru compusul **23**, care conține radicalul metil. Un rol mai semnificativ al radicalului pentru compușii cu Ba(II) a demonstrat compusul **24**, în care esterul conține radicalul etanolic. În acest compus, schimbarea radicalului a condus nu doar la modificarea numărului de coordinație al atomului de Ba(II), dar și la mărirea numărului de liganzi organici neutri tridentați ce coordinează la metalul alcalino-pământos.

Compusul 24 cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ (Tabelul A1.3). Studiul cu raze X a stabilit că compusul 24 cu Ba(II) este unul de tip ionic și deci similar cu ceilalți compuși discutați mai sus, deoarece este format din cationul complex [Ba(DiEtdicarbPy)₄]²⁺ și anionul complex [Co(NCS)₄]²⁻, deosebirea însă fiind legată de numărul liganzilor organici coordinați la Ba(II) (Figura 3.42). Modul în care atomul de cobalt(II) își formează poliedrul coordinativ nu diferă de cel stabilit pentru compușii precedenți, setul de atomi donori N₄ ai celor patru anioni (NCS)⁻ formează un tetraedru, pe când poliedrul metalului alcalino-pământos este total diferit nu numai în comparație cu cel al Ba(II) din 23, dar și al Sr(II) și Ca(II) (18 - 22).



Fig. 3.42. Structura compusului complex ionic cu Ba(II) din 24.

Ca urmare numărul de coordinare al Ba(II) în compusul **24** este 12 și este format de seturile de atomi donori ONO ale celor 4 liganzi organici coordinați tridentat la Ba(1) formând fiecare câte două cicluri metalice formate din câte cinci atomi. Distanțele interatomice Co–N în poliedrul Co(II) sunt cuprinse în intervalul 1.914(7)-1.946(6) Å și sunt în concordanță cu datele pentru compușii cu liganzi derivați din diacetilpiridină cu un anion similar [259]. Distanțele interatomice în poliedrul de coordinare al ionului de metal alcalino-pământos din compusul **24** sunt cuprinse în intervalele: Ba–N 2.974(4)-3.017(4) Å și Ba–O 2.859(3)-3.001(4) Å.

Aceste date sunt în concordanță cu distanțele obținute anterior în compusul acestui metal cu ligand similar [262]. În cristalele compusului **24**, cationii complecși prin grupele donore CH ale liganzilor organici sunt asociați prin legături de hidrogen slabe C–H…S cu anionii complecși,
acceptori fiind atomii de sulf ai anionilor $[Co(NCS)_4]^{2-}$. Aceste lanțuri se unesc între ele prin legături de hidrogen de tipul C–H···O (Figura 3.43).



Fig. 3.43. Formarea lanțurilor dintre anionii și cationii complecși prin legături de hidrogen C–H…S și construcția rețelei bidimensionale prin legăturile de hidrogen C–H…O în compusul 24.

3.5. Compuși coordinativi ai Zn(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Co(III) și Cu(II) cu structură polimerică

Vic-dioximele, la fel ca și alte dioxime, au capacitatea de a forma și de unele singure complecși binucleari, polinucleari, și polimerici, inclusiv atunci când conțin substituenți cu grupări funcționale. S-a demonstrat că activitatea catalitică a mai multor modele de enzime depinde de nuclearitatea compușilor: complecșii mononucleari adesea prezintă o diminuare sau chiar absența a activității catalitice, și o reacție inversă se observă pentru omologii lor polinucleari [263-266]. E de menționat, că foarte des compușii polimerici din această clasă se obțin la antrenarea liganzilor cu rolul de punte (liganzi punte) [267, 268]. La crearea atât a compușilor complecși cu nuclearitate sporită, cât și a polimerilor coordinativi au fost folosite ambele strategii: a) antrenarea liganzilor cu rolul de punte, b) utilizarea dioximelor cu substituenți ce conțin grupări funcționale (Figura 3.44).

În urma reacțiilor dintre dioximele ce conțin un număr diferit de atomi donori, inclusiv diverși și după natura lor, cu diferite săruri ale metalelor Mn(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) și Co(II) s-au obținut șase polimeri coordinativi (doi polimeri 1D și patru 2D). Toți șase polimeri au fost studiați cu diferite metode fizico-chimice de analiză, doar pentru cinci dintre ei s-a reușit stabilirea formulei de structură.



în care: M = Mn(II), Zn(II) și Cd(II); n = 2 (26, 27), 4 (25). Fig. 3.44. Schema de sinteză a compușilor polimerici 25-30.

3.5.1. Caracterizarea spectroscopică IR și RMN a compușilor 25-30

Caracterizarea spectroscopică IR. Spectrele IR ale compușilor **25-27** conțin benzi de vibrație v(OH) ale grupărilor oximice la 3374 (**25**), 3449 (**26**) și 3496 cm⁻¹ (**27**), precum și v(N–H) la 3175 (**25**), 3220 (**26**) și 3203 cm⁻¹ (**27**).

Benzile intensive de absorbție cu contururi complexe observate în intervalul 1700-1580 cm⁻¹ pot fi considerate ca urmare a suprapunerii benzilor de vibrație v(C=N)_{oximă} sub formă de umăr pe partea de frecvență înaltă a benzei intensive v(C=O)_{DMF} și v(COO⁻). Se observă benzi intensive de absorbție v_s(COO⁻) în intervalul 1377-1388 cm⁻¹. În spectrele IR ale compușilor **25-27**, spre deosebire de spectrul dioximei necoordinate (1), apar benzi de absorbție foarte intense și largi în regiunea 1150-1000 cm⁻¹ care sunt legate de v(C–O) + δ (O–H) [214]. Vibrațiile de deformare neplanare δ (CH) ale inelului benzenic, care sunt caracteristice tipului de substituție (1,3-) se manifestă pentru un atom de hidrogen izolat și trei atomi de hidrogen adiacenți la: 817 și 762 (**25**), 818 și 763 (**26**), respectiv 821 și 769 cm⁻¹ (**27**) [214, 215].

Spectrul compusului **28** puțin ce are în comun cu spectrele compușilor **25-27**. Benzile de absorbție ale grupărilor v(OH) și v(NH) sunt localizare la 3316 și respectiv 3045 cm⁻¹ [214]. De

asemenea există un semnal de intensitate scăzută la 1831 cm⁻¹, care probabil aparține vibrațiilor v(OH) a grupelor oximice participante la formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare cu anioni carboxilici. Maximul de absorbție de intensitate mare la 1646 cm⁻¹ aparține vibrațiilor v(C=N) și v(C=O) ale moleculelor DMF coordinate [211, 213, 214].

Pentru inelele benzenice, au fost identificate vibrațiile v(C=C) la 1546 și respectiv 1499 cm⁻¹, precum și cele de deformare neplanare δ (CH) într-un interval de 753-691 cm⁻¹.

Pentru compusul **29**, nu s-a reușit înregistrarea spectrului IR, deoarece din sinteză s-au obținut un amestec de cristale (doi compuși diferiți), iar separarea acestora nu a fost posibilă datorită randamentului mic al acestora.

În spectrul IR al compusului **30**, la fel ca și în spectrele altor dioximați sunt prezente benzile de absorbție v(OH) și v(NH) în regiunile 3353 și respectiv 3289 cm⁻¹. Banda dublă și intensivă din regiunea 1651-1605 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrațiilor v(C=N)_{oximă} și v(C=O)_{ester} așa cum în compus se conțin două molecule de ester etilic al acidului nicotinic. Prezența acestui ester mai este demonstrată prin benzile intensive din regiunea 1287 și 1103 cm⁻¹ care aparțin vibrațiilor v_{as/s}(C–O–C) [213, 215]. Vibrațiile $\delta_{nepl.}$ (CH) ale inelului benzenic și heterociclic apar la 896 cm⁻¹ pentru un atom izolat de hidrogen și la 786 cm⁻¹ pentru trei atomi de hidrogen adiacenți nesubstituiți, ceea ce este specific substituției (1,3-).

Caracteristica spectrelor RMN. În spectrul ¹H RMN al compusului **26**, pe lângă semnalele atomilor de hidrogen ai ligandului dioximic, se observă semnale ale atomilor de hidrogen ai DMF (2,71, 2,87 și 7,92 ppm) în raport de 1:1 față de ligandul DmabaH₂. Semnalul atomului de hidrogen al grupării oximice suferă o deplasare de 0,79 ppm în regiunea câmpului puternic în comparație cu spectrul proligandului (Figura A1.6.).

În spectrul carbonic al acestui compus, deplasările chimice ale semnalului atomilor de carbon nu depășesc 3 ppm în comparație cu spectrul proligandului.

În spectrul protonic al compusului **27**, se observă o schimbare nesemnificativă (~0,03 ppm) a semnalului inelului aromatic în comparație cu spectrul proligandului, în timp ce semnalul grupării oximice se schimbă semnificativ (cu 0,2 ppm) (Figura A1.7.).

În spectrul carbonic al compusului **27**, în comparație cu spectrul proligandului, nu se observă deplasări semnificative ale semnalelor. Spectrele compușilor **26** și **27** conțin semnale individuale în intervalul 31,27-36,47 ppm cu o diferență de 0,1 ppm, corespunzătoare grupărilor metil ale DMF.

3.5.2. Analiza și descrierea structurilor cristaline ale polimerilor 25-29

Studiul cu raze X a stabilit că utilizarea liganului DmabaH₄, care conține atomi donori la toate fragmentele terminale, în reacțiile cu sărurile de Mn(II), Zn(II) și Cd(II) a condus la

111

formarea polimerilor coordinativi. Compușii de Mn(II) **25** și Zn(II) **26** cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$, iar compusul de Cd(II) **27** - în grupul spațial ortorombic *Pbcn* (Tabelul A1.4).

Partea asimetrică a celulelor elementare din cristalele compușilor **25-27** conține un atom de metal și un ligand bideprotonat Dmaba H_2^{2-} în poziții generale, precum apă și molecule de DMF în diferite raporturi. Acestea din urmă sunt coordinate la atomii de metal (Figura 3.45, a-c) sau prezente în cristal sub formă de molecule de cristalizare.

Ligandul DmabaH₄ este implicat în formarea compusului în calitate de dianion DmabaH₂²⁻, la care numai grupările carboxilice sunt deprotonate. În compușii **25-27** acest dianiondioximic este antrenat ca ligand coordinat tetradentat la trei atomi de metal folosind setul de atomi donori N₂O₂ : coordinat la un atom de metal prin doi atomi de azot ai fragmentului de dioximă bidentat-chelat formând un ciclu metal-chelat din cinci atomi, iar monodentat de alți doi atomi de metal prin doi atomi de oxigen ce aparțin grupărilor carboxilice a două fragmente benzoice diferite. Astfel, DmabaH₂²⁻ în compușii **25-27** este implicat în formarea de complecși ca ligand punte, formând polimeri coordinativi 2D în cristale.



Fig. 3.45. Structura fragmentelor cristalografic independente ale polimerilor coordinativi ai Mn(II) (a), Zn(II) (b) și Cd(II) (c) cu numerotarea parțială a atomilor (compușii 25-27).

Înconjurarea fiecărui atom de metal dintre aceștia este formată ca rezultat din setul donor N_2O_2 ce aparțin la trei liganzi Dmaba $H_2^{2^2}$ diferiți, iar acești atomi sunt localizați în planul ecuatorial al poliedrului de coordinare octaedric. Formarea poliedrelor ionilor Mn(II), Zn(II) și

Cd(II) este completată de fiecare dată de doi atomi de oxigen ce aparțin unei molecule de apă și a unei molecule de DMF în compușii **25** și **26**, în timp ce în compusul **27** aparțin doar la două molecule de apă. Ca rezultat, poliedrele de coordinare octaedrice ale atomilor metalici din compușii **25-27** sunt formate din același set de atomi donori N_2O_4 .

Valorile distanțelor interatomice M–O din compușii **25-27** sunt în intervalele 2.054(3)-2.202(3), 1.986(2)-2.192(2) și respectiv 2.217(5)-2.307(5) Å; distanțele M–N sunt egale cu 2.245(3), 2.308(3) / 2.135(3), 2.227(3) și respectiv 2.319(6), 2.390(6) Å.

În cristalele compuşilor **25-27** au fost stabilite sisteme de legături de hidrogen intra- şi intermoleculare. În toți cei trei compuşi, există legături de hidrogen intramoleculare $O_{\text{oxim}a}$ -H \cdots O_{carb.}, ce au condus la formarea a două pseudo-inele chelate din şapte atomi, stabilizând totodată straturile de polimeri coordinativi (Figura 3.46, a-c). Aceste straturi sunt stabilizate şi de legăturile de hidrogen intramoleculare O_{apa} -H \cdots O_{carb} cu participarea moleculelor de apă coordinate.

În cristalele izomorfe **25** și **26**, moleculele de cristalizare de DMF sunt legate de rețeaua polimerică prin legături intermoleculare N–H···O, în care gruparea NH a ligandului Dmaba $H_2^{2^-}$ acționează ca donor de protoni. În compusul **27**, care diferă de compușii **25** și **26** doar prin numărul de molecule coordinate în pozițiile axiale și de moleculele de cristalizare (raport M:H₂O_{crist.} este de 1:4), acestea din urmă joacă un rol important în formarea structurii cristaline.

În cristalul compusului 27, moleculele de apă de cristalizare sunt legate de polimerul coordinativ Cd(II) prin legături de hidrogen intermoleculare $O_{apă}$ -H···O_{apă} şi N-H···O_{apă}, în care ambele molecule de apă coordinate și grupele amino –NH ale ligandului DmabaH₂²⁻ acționează ca donori de protoni; adițional, acestea sunt legate între ele formând legături de hidrogen O_{apă}-H···O_{apă}, în timp ce moleculele DMF sunt legate cu rețeaua polimerică și cu moleculele de apă de cristalizare prin legături de hidrogen intermoleculare O_{apă}-H···O.

Astfel, prezența fragmentelor terminale care conțin grupări funcționale donore în dioximă a mărit denticitatea ligandului, adică pozițiile de coordinare ale lui, iar aranjamentul acestora față de grupa oximică a condus la o schimbare a funcției ligandului însuși.

Ca rezultat, în timp ce dioximele neutre clasice și anionii de dioximat sunt coordinați la atomii de metal în special prin modul N,N-bidentat-chelat, noua di-*m*-aminobenzoilglioxima este implicată în formarea compușilor polimerici coordinativi ai metalelor de tranziție Mn(II), Zn(II) și Cd(II) ca ligand punte.









Fig. 3.46. Structura polimerilor coordinativi 2D ai Mn(II) (a), Zn(II) (b) și Cd(II) (c) în cristalele compușilor 25-27.

Pentru sinteza compusului **28** s-au utilizat aceleași condiții de reacție ca și în cazul compușilor **11-13**, schimbând doar acidul carboxilic.

Ca rezultat s-au obținut cristale potrivite studiului cu metoda difracției razelor X pe monocristal, din care s-a constatat că compusul nou obținut este unul polimeric.

Compusul coordinativ **28** cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ și este un polimer coordinativ unidimensional (1D) (Tabelul A1.4). Partea asimetrică a celulei elementare conține ionul metalic Ni(II), un ligand neutru DAnH₂, un ligand bideprotonat (1,4-bdc)²⁻ și doi liganzi neutri DMF (Figura 3.47, a).



Fig. 3.47. Partea asimetrică a polimerului coordinativ 28 cu numerotarea parțială a atomilor (a) și fragment al polimerului coordinativ 1D (b).

Fiecare ion Ni^{2+} din acest compus polimeric (Figura 3.47, b) este hexacoordinat și înconjurarea lui are o geometrie octaedrică distorsionată cu setul de atomi donori N₂O₄, doi atomi de azot aparțin ligandului neutru DAnH₂ coordinat bidentat-chelat, doi atomi de oxigen a celor doi liganzi bideprotonați 1,4-bdc²⁻ și doi atomi de oxigen ai doi liganzi DMF care ocupă coordinatele axiale.

În acest compus anume ligandul de carboxilat joacă rolul unui ligand punte, coordinând exo-bidentat prin doi atomi de oxigen de la grupele carboxilice terminale la doi atomi de metal. Din această cauză, una dintre pozițiile din poliedrul de coordinare al metalului este ocupată de atomul de oxigen din grupa carboxilică a fragmentului vecin [Ni(DAnH₂)(1,4-bdc)(DMF)₂].

Distanțele interatomice Ni–N_{oximă} sunt egale cu 2.102(2) și 2.082(2) Å, Ni–O_{bdc} – 2.013(2) și 2.040(2) Å, iar Ni–O_{DMF} sunt egale cu 2.081(2) și 2.083(2) Å. Polimerul coordinativ 1D din cristalul compusului **28** este stabilizat într-o formă de zig-zag cu separarea Ni–Ni prin ligandul punte 1,4-bdc²⁻ egală cu 11.086 Å.

În cristalul **28** a fost înregistrat un sistem de legături de hidrogen intra- și intermoleculare. Legăturile de hidrogen intramoleculare O_{oxima} -H···O_{carb.} cu distanța donor-acceptor de 2.538(3) și 2.536(3) Å formează două pseudo-inele chelate din șapte atomi care stabilizează o platformă ecuatorială extinsă de ioni Ni(II) în compusul polimeric. Aceste lanțuri coordinative sunt unite între ele prin legături de hidrogen intermoleculare de tipul N–H···O, distanțele donor-acceptor fiind egale cu 3.048(4) și 3.011(4) Å (Figura 3.48), în care grupările amino =NH sunt donori de protoni, iar atomii de oxigen din grupările oximice sunt acceptori.



Fig. 3.48. O vedere în perspectivă a împachetării componentelor în cristalul compusului polimeric 28.

O analiză detaliată a sistemului de legături fine de hidrogen de tipul C–H···O arată că liganzii DMF nu participă la formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare. Acestea generează doar legături intramoleculare, stabilizând lanțul polimeric; în schimb, astfel de tipuri de legături au fost detectate între lanțurile în care grupele =CH din inelele aromatice ale ligandului DAnH₂ joacă rolul de donori de protoni.

Compusul **29** este unul puțin mai deosebit față de cei precedenți prin faptul că dintre cei doi liganzi utilizați în sinteză (DAnH₂ și acidul iminodiacetic) la formarea lui a fost antrenat doar acidul dicarboxilic. Acidul iminodiacetic sub formă de sare organică NH(CH₃COO)₂ (H₃IDA) poate servi ca ligand polidentat și poate coordina la metal prin atomii de oxigen ai celor două grupe carboxilice și atomul de azot central. În complecșii mononucleari și polinucleari cunoscuți cu H₃IDA raportul molar dintre metal:ligand este 1:1 sau 1:2 [11, 269].

Interacțiunea acetatului de Cu(II) monohidrat cu DAnH₂ și H₃IDA a condus la un compus coordinativ cu formula { $[NH_2(CH_3)_2]_2[Cu_3(HIDA)_4] \cdot H_2O$ }_n care nu conține dioximă. Compusul **29** cristalizează în grupul spațial monoclinic *C*2/*c* (Tabelul A1.4). Structura cristalului compusului constă din straturi paralele 2D anionice $[Cu_3(HIDA)_4]_n^{2n-}$ cu topologie 4,4-grilă, separate prin cationi $[NH_2(CH_3)_2]^+$ și molecule de apă de solvatare (Figura 3.49). Anume aceste componente sunt implicate la formarea legăturilor de hidrogen N–H…O și O_{apă}–H…O care unesc straturile. Partea asimetrică a celulei elementare cuprinde trei atomi de Cu(II), patru liganzi organici bideprotonați HIDA²⁻, doi cationi de dimetilamoniu și o moleculă de apă.



Fig. 3.49. Structura fragmentului de bază trinuclear din polimerul anionic al compusului 29.

Poliedrul de coordinare pentru atomul de metal central Cu(2) este format de setul de atomi N₂O₄, iar ceilalți doi atomi de metal terminali (Cu(1) și Cu(3) – prin NO₅. Înconjurarea atomului Cu(2) este asigurată de doi liganzi organici, fiecare coordinat prin atomii donori NO₂ în manieră-*fac* și a rezultat într-un poliedru coordinativ bipiramidal-pătrat. Sfera de coordinare a altor doi atomi de metal (Cu(1) și Cu(3)) este asigurată de atomi donori NO₂ ai unui ligand coordinat în mod-*mer* și atomii de oxigen ai liganzilor cu funcția de punte sau chelat-punte a altor liganzi organici a altor doi liganzi cu implicarea grupărilor carboxilice în coordinare și la atomul Cu(2) vecin, fapt ce a condus la o încojurare bipiramidal-pătrată distorsionată, cu formarea rețelei polimerice 2D (Figura 3.50). Astfel, doi liganzi simetrici independenți sunt hexadentați și coordinează simultan la trei atomi de metal, în timp ce alți doi sunt tridentați și coordinează doar la un singur atom de metal.



Fig. 3.50. Structura rețelei polimerice anionice 2D din compusul 29.

Pentru compusul **30** nu a fost posibil de stabilit formula structurală deoarece nu s-au obținut monocristale potrivite pentru studiul cu raze X pe monocristal. Pentru sinteza acestui compus a fost utilizat proligandul tetraoximic **4**, esterul etilic al acidului nicotinic și sarea de cobalt(II), utilizând în calitate de oxidant oxigenul din aer până la trecerea Co(II) în Co(III). Produsul obținut în urma acestei sinteze a fost studiat cu ajutorul metodelor analizei elementale și spectroscopiei IR. Spectrul IR al complexului **30** se deosebește de cel al tetraoximei prin apariția benzilor noi. O bandă lată la 2722 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilațiilor legăturii de hidrogen slabă de tipul O–H···O, iar benzile noi de la 649, 471 și 412 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor ventilatorului, pendulului și respectiv legăturii M–O_{apă·coord.} [241]. Conform acestor date s-a presupus că compusului **30** poate fi unul de tip polimeric unidimensional (1D) cu compoziția $\{[Co(DmFDH_2)(EN)_2(H_2O)_2]Cl·CH_3OH·4H_2O\}_n$ (Figura 3.51).



Fig. 3.51. Formula de structură grafică posibilă a fragmentului polimeric 1D din compusul 30.

Din această formulă de structură posibilă se poate afirma că fiecare atom de Co(III) este hexacoordinat cu setul de atomi donori N_4O_2 , patru atomi de azot ai doi liganzi tetraoximici bideprotonați și doi atomi de azot ai doi liganzi neutri de EN ce ocupă pozițiile axiale, iar sarcina cationului Co³⁺ fiind compensată de anionul Cl⁻ din sfera externă.

3.6. Concluzii la capitolul 3

 Prin condensarea diclorglioximei cu amine, diamine şi diferiţi derivaţi ai acestora s-au sintetizat patru agenţi de coordinaţie oximici noi mono- şi heterofuncţionali: dioxime heterofuncţionale (1 şi 2), dioxime monofuncţionale (3) şi o tetraoximă (4).

- 2. Studiul cu raze X pentru compuşii obținuți în fază monocristalină au confirmat inivoc structură a 28 dintre 30 de compuşi. Spectrele FT-IR şi RMN înregistrate pentru compuşii obținuți, împreună cu datele analizei elementale oferă informație importantă, care confirmă compoziția acestora, iar în cazul lipsei de monocristale, oferă posibilitatea presupunerii unei formule de structură cea mai posibilă.
- 3. Proliganzii dioximici clasici coordinează la atomul de metal în mare parte ca liganzi monofuncționali prin doi atomi de azot în formă neutră, monodeprotonată şi bideprotonată. În cazul în care în compuşi la atomii de metal coordinează doi liganzi, aceştea pot fi stabilizați în două forme diferite. Dioximele ce conțin grupări funcționale suplimentare, în special grupări carboxilice, coordinează ca liganzi heterofuncționali, fiind deprotonate anume grupările carboxilice şi păstrând gruparea oximică neutră.
- 4. La împachetarea în cristal a componentelor compuşilor mononucleari ai Co(III), care conțin molecule de cristalizare, formează cavități în celula elementară, volumul cărora variază în intervalul 7,2-23,5% din volumul total al celulei elemetare în timp ce în cristalele complecşilor care nu conțin molecule de cristalizare acest volum este mai mic de 6,0% (compuşii 5-10).
- 5. S-a stabilit faptul că la sinteza compuşilor binucleari de Mn(II) şi Zn(II), un rol important îl joacă natura solventului, acest lucru fiind mai evidențiat la complecşii de Zn(II) (13 şi 14), în care solventul DMSO este de 99,9% complexul binuclear se transformă în unul polimeric (compusul 13), iar în cazul utilizării DMSO de 98,9%, se obține acelaşi dimer cu DMSO în poziții axiale (compusul 14).
- 6. A fost stabilit că metalele alcalino-pământoase, în funcție de raza atomică, pot avea numărul de coordinație (NC) atât 9 și 11, cât și 12. Unele dintre ele, cum ar fi Ca(II) și Sr(II) își păstrează NC (9) indiferent de natura substiturnților terminali ai ligandului, în timp ce Ba(II) o dată cu schimbarea acestora își schimbă și NC (compuşii 23 și 24).
- 7. La crearea compuşilor complecşi cu nuclearitate sporită, inclusiv a polimerilor coordinativi care au la bază dioxime se pot utiliza două strategii: a) antrenarea liganzilor suplimentari cu rolul de punte, b) utilizarea dioximelor care conțin substituenți cu alte grupări funcționale.

4. AGENȚI DE COORDINAȚIE ȘI COMPUȘI COORDINATIVI CE MANIFESTĂ ACTIVITATE BIOLOGICĂ

Vic-dioximele sunt cunoscute ca compuși cu diverse utilizări industriale și aplicații științifice. În mare parte interesul față de această clasă se datorează proprietăților antibacteriene și antifungice ale acestora [202, 217, 270, 271]. Mulți compuși coordinativi au fost sintetizați în baza liganzilor dioximici, iar unii dintre ei au reușit să trezească un interes sporit în domeniul biochimiei.

Interesul sporit pentru complecșii metalelor tranziționale în baza acestor sau altor liganzi se datorează și faptului că mulți dintre ei posedă diferite tipuri de activități biologice, în special stimulează procesele de biosinteză în microorganisme [272]. Acest lucru creează posibilități de utilizare a acestor compuși pentru a îmbunătăți și controla sinteza metaboliților secundari în microorganisme care produc produse valoroase, biologic active, cum ar fi enzime, vitamine, antibiotice, lipide și altele. Mai este cunoscut faptul că în unele cazuri prezența sau absența metalelor în mediul poate influența multe caracteristici ale celulei microbiene, asfel diminuând sau sporind activitatea liganzilor liberi [273].

În capitolul 3 au fost descriși și caracterizați patru agenți de coordinație noi, pentru unii dintre ei au fost obținute structurile cristaline, de asemenea în același capitol au fost descrise structurile și unele analize spectrale pentru șapte complecși heterometalici ai Co(II) și metalelor alcalino-pământoase: Ca(II), Sr(II) și Ba(II) cu diferiți esteri piridindicarboxilici. În acest capitol sunt descrise activitățile antibacteriene și antifungice ale compușilor **1-4**, dar și activitățile biologice de stimulatori în cultivarea unor tulpini de micromicete pentru compușii **18-20**, **22**, **23**.

4.1. Activitatea antimicrobiană a agenților de coordinație dioximici noi obținuți

Evaluarea activității antimicrobiene a compușilor noi obținuți a fost efectuată pe următoarele microorganisme: tulpini nepatogene gram-pozitive și gram-negative de *Bacillus subtilis* NCNM BB-01 (ATCC 33608), *Pseudomonas fluorescens* NCNM PFB-01 (ATCC 25323) și tulpini fitopatogene de *Xanthomonas campestris* NCNM BX-01 (ATCC 53196), *Erwinia amylovora* NCNM BE-01 (ATCC 29780), *Erwinia carotovora* NCNM BE-03 (ATCC 15713), precum și pe tulpini de fungi *Candida utilis* NCNM Y-22 (ATCC 44638) și *Saccharomyces cerevisiae* NCNM Y-20 (ATCC 4117).

Înainte de evaluarea activității antimicrobiene a compușilor **1-3** s-a făcut evaluarea viabilității celulelor microbiene pe microorganismele utilizate. Mai mult, această evaluare se efectuează periodic și obligatoriu în procesul de menținere a microorganismelor din colecție.

Pentru testare a fost utilizată metoda de diluare dublă succesivă așa cum s-a raportat anterior [274].

Pentru aceasta, în stadiul inițial, într-o serie din 10 eprubete s-a introdus 1 mL de bulion de peptonă pentru bacteriile supuse testării și bulion Sabouraud pentru ciupercile în proces de testare. Ulterior, 1 mL din preparatul analizat a fost picurat în prima eprubetă. Apoi, amestecul obținut a fost pipetat, iar 1 mL din acesta a fost transferat în eprubeta următoare, astfel încât procedura a fost repetată până la eprubeta nr. 10 din serie. În așa mod, concentrația preparatului inițial se micșorează de 2 ori în fiecare eprubetă următoare. În același timp, se prepară culturi de 24 ore de microorganisme-test. Se prepară inițial suspenzii de culturi bacteriene și fungice cu densitățile optice (D.O.) de 2,0 și respectiv 7,0, în conformitate cu indicele McFarland. Ulterior, se transferă 1 ml de suspenzie bacteriană sau fungică obținută într-o eprubetă ce conține 9 mL de apă distilată sterilă. Se amestecă continutul obtinut, după care se transferă 1 mL în eprubeta cu nr. 2 din șirul de 5 eprubete ce conțin câte 9 mL de apă distilată sterilă. Din eprubeta cu nr. 5 a șirului se ia câte 0,1 mL de suspensie bacteriană sau fungică, ceea ce reprezintă doza de însământare, și se adaugă în fiecare eprubetă care contine preparatele titrate. Ulterior, eprubetele cu preparatele titrate în care s-au introdus dozele de însămânțare ale bacteriilor sau fungilor se plasează în termostat la temperatura de 35°C timp de 24 ore. A 2-a zi se analizează preliminar rezultatele obținute. Ultima eprubetă din șir, în care nu se atestă o creștere vizibilă a bacteriilor sau fungilor se consideră a fi concentrația minimă inhibitorie (CMI) a preparatului. Pentru aprecierea concentrației minime bactericide (CMB) sau fungicide(CMF), conținutul eprubetelor cu CMI și a eprubetelor cu concentrații mai înalte ale preparatelor se însămânțează pe agarul peptonat sau Sabouraud solid din cutiile Petri cu ajutorul buclei bacteriologice. Cutiile însămânțate se plasează în termostat la temperatura de 35°C pentru 24 ore. Concentrația preparatelor care nu permit creșterea nici a unei colonii bacteriene sau fungice se consideră a fi concentratia minimă bactericidă sau fungicidă a preparatului. Rezultatele activității antibacteriene ale compusului testat sunt prezentate în tabelul 4.1.

O analiză detaliată a literaturii în domeniul activității biologice a *vic*-dioximelor a oferit câteva referințe bibliografice conexe. Într-una dintre acestea, autorii au raportat că, spre deosebire de complecșii lor metalici Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), liganzii *vic*-dioximă care conțin o unitate de naftil disulfonat de sodiu nu au efecte inhibitoare asupra creșterii *Rhodotorula rubra, Kluyveromyces marxianus, Aspergillus fumigatus* și tulpini de ciuperci *Mucor pusillus* [270]. Un alt grup de cercetători au efectuat o evaluare *in vitro* a unor *vic*-dioxime cu benzaldehidhidrazone 3- și 4-substituite și complecșii lor de Cu(II), Ni(II), Co(II) pe 18 tulpini de bacterii și drojdii [275].

			С	MB și CMF,	%		
Compuși	Bacillus	Pseudomon.	Erwinia	Erwinia	Xanthom.	Candida	Saccharo.
(conc. 0,5%)	subtilis	Fluorescens	amylovora	carotovora	Campestris	utilis	Cerevisiae
maba	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
paba	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
pat	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
DAnH ₂	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
1	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	0,007	0,015	0,007	0,015	0,015	0,007	0,015
Martor (0,5%)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06

Tabelul 4.1. Activitățile antibacteriene și antifungice *in vitro* ale compușilor 1-3.

CMB – concentrație minimă bactericidă

CMF – concentratie minimă fungicidă

N/A – nu prezintă activitate

Autorii au menționat că toți compușii testați prezintă activitate antibacteriană moderată, proliganzii fiind în general mai activi. Aici trebuie menționață dioxima mono-3-metilbenzaldehidhidrazona, urmată de dioxima mono-4-metoxibenzaldehidhidrazona.

Aceste substanțe organice au prezentat activități puțin mai sporite împotriva *Bacillus thrungiensis* și activitate puternică împotriva *Candida utilis*, *C. albicans*, *C. glabato*, *C. trophicalis*, *Saccharomyces cerevisial* în comparație cu compușii de referință.

Un alt grup de autori au realizat un studiu comparativ al activității antibacteriene a două *vic*-dioxime care conțin un radical *p*-tolil, benzilpiperazinil și *bis*-benzilpiperazinil și a complecșilor lor metalici de Ni(II), Cu(II), Co(II) și Zn(II) [276]. Potrivit acestora, numai proliganzii ce conțin unități *bis*-benzilpiperazinil au prezentat o activitate antibacteriană slabă.

Activitatea de inhibare a culturii în vitro a proliganzilor vic-dioximă **1-3** a fost evaluată atât împotriva bacteriilor nepatogene gram-pozitive și gram-negative cât și a celor fitopatogenice, dar și împotriva fungilor enumerate în tabelul 4.1. În urma testărilor efectuate s-a stabilit că doar compusul **3** prezintă proprietăți antibacteriene și antifungice medii în intervalul concentrației 0,007-0,015% pentru bacterii și fungi. Spre deosebire de alți liganzi vic-dioximă care nu prezintă activitate antibacteriană și antifungică în comparație cu complecșii lor metalici [270, 277], am reușit să obținem proliganzi raportați sub formă cristalină și cu randamente mai mari, folosind metode simple, dar eficiente de sinteză.

Analizând datele prezentate în tabelul 4.1, se vede că compusul 3 prezintă activitate biologică variabilă în funcție de tulpina bacteriilor sau fungiilor.

O posibilă cauză a acestei variații ar putea fi permiabilitatea diferită a celulelor microorganismului sau diferența dintre ribozomii celulelor microbiene [271, 278-280]. Pentru a evita speculațiile cu privire la influența moleculelor acizilor *m*-aminobenzoic, *p*-aminobenzoic, dar mai ales a *p*-aminotoluenului condensate și/sau co-cristalizate (pentru **3**) asupra diminuării

sau sporirii activității celor trei compuși, în special **3**, a fost efectuată o evaluare separată a fiecărei dintre acestea asupra tulpinilor bacteriene și fungice menționate (rezultatele prezentate de asemenea în tabelul 4.1).

Conform acestor rezultate, cei doi acizi și *p*-aminotoluenul nu au prezentat activitate antimicrobiană. O explicație posibilă a activității diferite pentru compușii **1**, **2** și **3** poate fi prezența diferiților substituenți în ciclul benzenic, altfel structura lor fiind identică. Pentru confirmare s-a efectuat aceleași testări pentru un proligand dioximic asemănător cunoscut, însă care nu conține substituent în ciclul benzenic "DAnH₂" (Tabelul 4.1). La fel ca și componentele necondensate, acesta nu a prezentat activitate.

Inactivitatea compușilor **1** și **2** se mai poate datora prezenței grupărilor carboxil în pozițiile *meta* și *para* a inelului benzenic, care fac acești compuși foarte hidrofili și, în consecință, scade penetrarea membranelor celulare. În cazul compusului **3**, situația este diferită; prezența grupării metil în poziția *para* a inelului benzenic crește natura lipofilă a acestui compus și, în consecință, crește capacitatea sa de penetrare a membranei celulare [217, 281].

Conform datelor din tabelul 4.1, sporul activității antibacteriene a compusului **3** în comparație cu compusul martor este de 4-8 ori mai mare, în funcție de specia bacteriană și celei antifungice testate.

4.2. *Bis-m*-fenilendiamintetraoximă *bis*-dimetilformamidă cu activitate antibacteriană și antifungică

Structura compusului 4 puțin diferă de cea a compușilor 1-3, deoarece 4 face parte din clasa tetraoximelor. Cercetările referitoare la tetraoxime sunt rar întâlnite în literatura de specialitate [206]. Tetraoximele sunt utilizate pentru a prepara complecși polinucleari [282, 283]. Chimia macrociclurilor multidentate ce conțin grupări amino și tio și a dioximelor mutante, precum și interacțiunile lor între ele ar putea fi interesante pentru cercetători.

Sinteza compusului 4, dar și a altor tetraoxime asemănătoare, a fost efectuată cu mai bine de un deceniu în urmă, cu aplicarea altor metode de sinteză [222, 284]. Din cele publicate s-a constatat că nu a fost posibil de obținut structura cristalină a acestei tetraoxime și nici nu a fost supusă unor testări biologice.

Autorii unei lucrări științifice recente au descris studiul comparativ al activității antimicrobiene a unui ligand tetraoximic asimetric de tip *bis*(salamo) și a celor doi complecși hetero-bimetalici de Zn(II), Ca(II) și Sr(II) [285]. Activitățile antimicrobiene ale tetraoximei și ale complecșilor acesteia au fost testate împotriva unei bacterii gram-negative *Escherichia coli* și una gram-pozitive *Staphylococcus aureus* printr-un test de difuzie pe disc. După 8 ore de

incubare la 37°C, au fost măsurate influența inhibitoare a creșterii și diametrul zonelor de inhibiție. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele pentru ampicilină ca standard de referință cu diferite concentrații.

Datorită coordinării ce sporește caracterul lipofil al atomului central, cei doi complecși prezintă activitate antimicrobiană mai înaltă decât ligandul tetraoximic.

Noul agent de coordinație tetraoximic **4**, a fost testat pe aceleași tulpini de bacterii și fungi ca și în cazul compușilor **1-3**, rezultatele testării sunt prezentate în tabelul 4.2.

			C	MB și CMF, '	%		
Compus	Bacillus	Pseudomon.	Erwinia	Erwinia	Xanthom.	Candida	Saccharo.
(conc. 0,5%)	subtilis	Fluorescens	amylovora	carotovora	Campestris	utilis	Cerevisiae
mFD	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4	0,015	0,03	0,015	0,03	0,015	0,015	0,015
Martor (0,5%)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06

Tabelul 4.2. Activitatea antibacteriană și antifungică *in vitro* a compusului 4.

CMB – concentrație minimă bactericidă CMF – concentrație minimă fungicidă

N/A - nu prezintă activitate

N/A – nu prezinta activitate

Din datele tabelului 4.2. se poate confirma că sporul activității antibacteriene a compusului 4 în comparație cu compusul martor este de 2-4 ori mai înaltă, în dependență de specia bacteriană și antifungică de până la 4 ori. Dar totodată, acest compus prezintă o activitate de două ori mai mică decât cea a compusului 3. Pentru excluderea unor suspiciuni asupra influenței moleculei de *m*-fenilendiamină (mFD) asupra rezultatelor activității, s-a efectuat o evaluare separată a activității antimicrobiene pentru diamină, care după cum și s-a intuit, aceasta nu a prezentat activitate.

O posibilă explicație a acestei activități ar putea servi prezența celor două molecule de DMF de cristalizare, așa cum acest compus nu conține alți substituenți în inelul benzenic, afară de grupele amino, ce ar putea ridica capacitatea de penetrare a membranei celulare. De asemenea, prezența acestor două molecule de cristalizare de DMF ar putea fi cauza formării monocristalelor de tetraoximă.

4.3. Compuși coordinativi bimetalici – stimulatori în cultivarea unor tulpini de micro- și macromicete

Pe lângă evaluarea activității antimicrobiene realizată în cazul compușilor 1-4, au mai fost efectuate testări microbiologice ale compușilor 18-20, 22 și 23, dar și elaborarea strategiei de aplicare a acestor compuși în cultivarea submersă a tulpinilor de fungi miceliali *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03, *Aspergillus niger* CNMN FD 06, *Lentinus edodes* CNMN FB 01 și *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12.

Toate testările microbiologice au fost realizate în Laboratorul de Enzimologie al Institutului de Microbiologie și Biotehnologie al Universității Tehnice din Moldova utilizând metoda descrisă în literatură [286].

4.3.1. Influența compușilor coordinativi 18-20, 22 și 23 asupra activității lipolitice a micromicetei Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 în cultură submersă

Lipazele (3-acil-glicerol-hidrolaze) reprezintă catalizatori biologici multifuncționali caracterizați prin capacitatea de a realiza atât hidroliza acilgliceridelor până la glicerină și acizi grași liberi, cât și reacții liză a alcoolilor, acizilor, reacții de esterificare, prezentând importanță majoră pentru procesele biotehnologice. Lipazele microbiene atrag atenția prin specificitatea înaltă față de substrat și stabilitate în condiții chimice și fizice variate [287], fiind pe larg utilizate în industria alimentară, chimică, farmaceutică, medicină, producerea detergenților biodegradabili, fabricarea articolelor din piele etc. Printre microorganismele producătoare de lipaze preferință se acordă fungilor miceliali, capabili să producă un spectru extins de enzime extracelulare care pot fi recuperate ușor din mediul de cultivare, fără costuri excesive [288].

În ultimele decenii în scopul sporirii biosintezei enzimelor la micromicete sunt intens studiați compușii coordinativi ai elementelor 3d, unii manifestându-se promițător în calitate de biostimulatori ai biosintezei lipazelor. Astfel, includerea în mediul nutritiv a compușilor coordinativi ai cobaltului(III) – $[Co(DH)_2(An)_2]_2[ZnF_6]\cdot 2H_2O$ și $[Co(DH)_2(An)_2]_2[TiF_6]$ (DH – monoanion de dimetilglioximă, An – anilină), în calitate de biostimulatori, asigură creșterea capacității biosintetice a micromicetei *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03 producătoare de lipaze și reducerea duratei de cultivare [289, 290].

Studiul prezent a avut drept scop investigarea proprietăților biologice ale compușilor **18-20, 22** și **23** asupra activității lipolitice a tulpinii fungice *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03. Compușii au fost incluși în mediul de cultivare a micromicetei selectate anterior (în componența (g/L): făină de soia – 35,0; KH₂PO₄ – 5,0; (NH₄)₂SO₄ – 1,0; apă potabilă – 1,1; pH-ul inițial al mediului – 8,0) în concentrații de 5, 10 și 15 mg/L. Drept martor a servit proba cultivată în absența compușilor. Activitatea enzimatică a fost determinată în dinamică în zilele 1-3 de cultivare, perioadă în care micromiceta manifestă cote superioare de acumulare a enzimelor.

Conform datelor prezentate în tabelele 4.3 și 4.4, se observă că nivelul maxim al activității lipolitice în proba de referință a fost înregistrat în a doua zi de cultivare, activitatea constituind 18750 u/mL, comparativ cu valorile 17930 și 5625 u/mL, marcate în prima și, respectiv, a 3-a zi de cultivare în cazul compușilor **18**, **22** și **23**. În cazul compușilor **19** și **20**, acest nivel a fost înregistrat la fel în a 2-a zi de cultivare, însă activitatea constituind 30000

u/mL, comparativ cu 20708,8 și 22083,3 u/mL, stabilite în prima și, respectiv, a 3-a zi de cultivare.

a meronneeter Knizopus urmizus eriinii FD 05								
Compusi	Cono	1-a zi		a 2-	a zi	a 3-	a zi	
coord	mg/I	Activitatea,	%, de	Activitatea,	%, față de	Activitatea,	%, față de	
C001 U.	mg/L	mg/L	referință*	mg/L	martor	mg/L	martor	
	5	20125	112,2/107,3	22500	120,3	1875	33,3	
18	10	35583	198,4/189,8	27500	146,7	3750	66,7	
	15	26250	146,3/140,0	35000	186,7	3750	66,7	
	5	27562	153,7/147,0	20000	106,7	1875	33,3	
22	10	21000	117,1/112,0	20000	106,7	1875	33,3	
	15	15312	85,4	15000	80,0	1875	33,3	
	5	25667	143,1/137,0	22500	125,4	8125	144,4	
23	10	20125	112,2/107,3	12500	66,7	4375	77,8	
	15	20125	112,2/107,3	12500	66,7	4375	77,8	
Martor	-	17930	100,0	18750	100,0	5625	100,0	

Tabelul 4.3. Influenta compusilor coordinativi 18, 22 si 23 asupra activitătii lipolitice a micromicetei Rhizonus arrhizus CNMN FD 03

*198,4/189,8 – față de martorul zilei/ față de valoarea maximă a martorului din ziua a 2-a.

Tabelul 4.4. Influența compușilor coc micromicetei <i>Rhizopu</i>	ordinativi 19 și 20 asupra <i>s arrhizus</i> CNMN FD 03	activității lipolitice a
1_9 <i>7</i> 1	9. 7 -9. 7i	0 3-0 zi

Compusi	Cone	1-a zi		a 2-a zi		a 3-a zi	
coord.	mg/L	Activitatea,	%, de	Activitatea,	%, față de	Activitatea,	%, față de
	111 <u>6</u> /12	mg/L	referință*	mg/L	martor	mg/L	martor
	5	41125,0	198,6/137,1	19375,0	64,6	2083,3	9,4
19	10	28291,7	136,6/94,3	25000,0	83,3	2083,3	9,4
	15	20125,0	97,2	23750,0	79,2	1250,0	5,7
	5	23916,7	115,5	31250,0	104,2	2500,0	11,3
20	10	23333,3	112,7	20625,0	68,8	1250,0	5,7
	15	28583,3	138,0/95,3	33125,0	110,4	21666,7	98,1
Martor	-	20708,3	100.0	30000,0	100,0	22083,3	100.0

*198,6/137,1 – față de martorul zilei/ față de valoarea maximă a martorului din ziua a 2-a.

De remarcat că deja în prima zi de cultivare, tulpina prezintă un nivel ridicat al activității, aceasta fiind doar cu 4,3% mai joasă față de valoarea maximă. La a treia zi de cultivare, activitatea micromicetei scade brusc, fiind cu cca 70% mai joasă față de cea relevată la ziua a doua. Analiza influenței compușilor 18, 22 și 23 asupra activității lipolitice a tulpinii producătoare de lipaze pune în evidență o intensificare semnificativă a procesului de acumulare a enzimelor, efectul pozitiv fiind constatat deja la prima zi de cultivare. Astfel, la această etapă, compusul 23 asigură majorarea activității lipazelor exocelulare cu 12-43%, în funcție de concentrația compusului, nivelul maxim fiind constatat la concentrația minimă testată. Activitatea lipolitică a constituit 25667 u/mL la concentrația de 5 mg/L și 17937 u/mL la concentrația de 10 și 15 mg/L, depășind atât nivelul probei de referință din aceiași zi de cultivare, cât și cota maximă prezentată de acesta în ziua a doua. Sporul activității față de

valoarea maximă a martorului a constituit 36,9% (la concentrația de 5 mg/L) și, respectiv, 7,3% (la concentrația de 10 și 15 mg/L), ceea ce denotă intensificarea procesului de biosinteză a lipazelorși, corespunzător și posibilitatea reducerii duratei de cultivare cu 24 ore. În probele cultivate în prezența a 5 mg/L compus, efectul stimulator se menține și în următoarele zile de cultivare, constituind 25,4% în ziua a doua și, respectiv, 44,4% în ziua a treia. Concentrațiile mai mari ale compusului exercită o influență mai puțin benefică, determinând scăderea activității lipolitice cu 33,3% și, respectiv cu 22,2% în ziua a doua și a treia de cultivare.

Un efect similar a fost relevat și în cazul compusului **22**, în special la concentrațiile minime analizate (5 și 10 mg/L). Astfel, activitatea lipolitică a constituit în prima zi de cultivare 27562 u/mL (5 mg/L) și 21000 u/mL (10 mg/L), depășind nivelul probei martor din aceiași zi cu 53,7 și respectiv 17,0% și la al martorului din ziua a doua – cu 46,9 și 12,0% corespunzător [291, 292]. În cazul dat la fel se constată o intensificare a biosintezei lipazelor cu 24 ore în raport cu martorul. În a doua zi de cultivare efectul stimulator diminuează, constituind în cazul concentrației 5 și 10 mg/L – 6,7%. În următoarea zi activitatea scade brusc, reprezentând doar 33,3% din valoarea probei de referință.

Contrar celor doi compuşi, în cazul cărora efectul stimulator scade concomitent cu majorarea concentrației de compus adăugat la mediul nutritiv, în cazul compusului **18** ce conține în calitate de atom central calciu, efectul pozitiv este mai pronunțat la concentrații mai mari. Astfel, în prima zi de cultivare activitatea lipolitică a constituit 20125 u/mL (5 mg/L), 35583 u/mL (10 mg/L) și 26250 u/mL (15 mg/L), sporul fiind de 12,2, 98,4 și, respectiv, 46,3%. De menționat că valorile date au depășit nivelul maximal prezentat de martor în ziua a doua cu 7,3, 89,8 și 40,3%, corespunzător, asigurând reducerea duratei de cultivare a producătorului. Efectul stimulator se menține la cote înalte inclusiv în a doua zi de cultivare, constituind 20,3% (5 mg/L), 46,7% (10 mg/L) și 86,7% (15 mg/L).

Cu referire la influența ligandului asupra procesului de biosinteză a lipazelor la micromiceta *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03, menționăm că acesta a asigurat creșterea activității enzimatice doar în prima zi de cultivare, la concentrația de 5 mg/L, sporul constituind 35,6% față de martorul din aceiași zi și 29,8% față de valoarea maximă prezentată de martor. Odată cu majorarea concentrației compusului, activitatea a scăzut moderat sub nivelul martorului (87,8 - 92,7%). În zilele următoare de cultivare s-a constatat un efect inhibitor mai pronunțat (33,3 - 73,3%), față de martor), manifestat la toate concentrațiile testate. În baza rezultatelor obținute putem presupune că efectul pozitiv al compușilor studiați poate fi atribuit în special îmbinării ligandului cu metalele Ca, Sr, Ba și, într-o măsură mai mică, ligandului individual.

De asemenea au mai fost sintetirați și testați și alți doi complecși ai Ca(II) - 19 și 20, în care liganzii sunt omologi superiori ai celui din 18. Datele cu rezultatele testărilor sunt indicate în tabelul 4.4. Se poate de remarcat faptul că metalocomplexul **19** intensifică esențial procesul de acumulare a enzimelor lipolitice la tulpina în studiu, sporul maxim al activității enzimatice (98,6% față de proba de referință din aceiași zi) fiind relevat la concentrația de 5 mg/L. Valoarea activității marcată în varianta dată (41125,0 u/mL) depășește inclusiv nivelul superior al probei martor din ziua a doua de cultivare, sporul constituind 37,1%. Aplicat în concentrație de 10 mg/L compusul asigură majorarea activității enzimatice cu 36,6% față de martorul zilei, activitatea fiind practic la nivelul valorii maxime a probei de referință (94,3%). Un efect similar a fost observat inclusiv în cazut compusului 20, la concentrația de 15 mg/L, activitatea constituind 28583,3 u/mL, cu un spor de 38% față de proba de referință din prima zi și o diminuare de doar cca 5% fată de valoarea maximă a martorului marcată în ziua a doua. La cultivarea micromicetei în prezența concentrațiilor mai mici a compusului 20, sporul activității a fost neesențial, constituind 15,5 și 12,7% la 10 și respectiv 15 mg/L. În următoarea zi de cultivare, activitatea enzimatică a probelor experimentale, în majoritatea cazurilor, a fost inferioară variantei martor, un efect pozitiv neesențial fiind remarcat doar în proba cultivată în prezența a 15 mg/L de compus 20. Cu excepția variantei date, ce-și menține activitatea practic la nivelul martorului inclusiv în a 3-a zi de cultivare, în ultima zi de monitorizare probele experimentale prezintă o scădere bruscă a activității enzimatice (cu cca 90% față de martor). În baza rezultatelor obținute asupra testărilor acestor doi complecși conchidem că metalocomplexul 19 în concentrație de 5 mg/L, ce asigură reducerea ciclului de cultivare cu 24 ore și sporirea activității enzimatice cu 37% față de nivelul superior al martorului, poate fi recomandat spre utilizare în calitate de stimulator și reglator în tehnologia de cultivare a micromicetei Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 și obținerea preparatelor enzimatice lipolitice cu activitate sporită în termeni restrânși. Totodată, în vederea obtinerii preparatelor enzimatice lipolitice cu activitate echivalentă martorului, dar cu 24 ore mai devreme și, respectiv, cu cheltuieli reduse, prezintă interes compusul 19 și 20 în concentrație de 10 și, respectiv, 15 mg/L.

4.3.2. Influența compușilor 22 și 23 asupra activității amilolitice a micromicetei Aspergillus niger CNMN FD 06

Amilazele exocelulare (EC 3.2.11, 3.2.12, 3.2.13) reprezintă o clasă de enzime care scindează amidonul, catalizând hidroliza legăturilor glicozidice în poziția α -1,4 prezente în molecula de amidon [293], cu producerea diferitor polizaharide, precum dextrina, maltoza și glucoza [294].

Studiul dat a avut drept scop stabilirea conditiilor optime de aplicare a compusilor coordinativi heterometalici 22 și 23 ce conțin atomi de Ba(II) și Sr(II) în tehnologia cultivării micromicetei Aspergillus niger CNMN FD 06 ca strategie de sporire a biosintezei amilazelor exocelulare. În scopul stabilirii conditiilor optime de cultivare a micromicetei Aspergillus niger CNMN FD 06 - producătoare de amilaze exocelulare a fost extins diapazonul de concentrații ale bariului și stronțiului cu ligandul dimetilpiridin-2,6-dicarboxilat. Ținând cont de faptul că ambii compuși au exercitat influență benefică asupra productivității tulpinii de Aspergillus niger în concentrația minimă testată (5 mg/L), concentrațiile mai mari având efect neutru sau chiar inhibitor, în cadrul studiilor curente, accentul a fost plasat pe analiza influenței concentrațiilor mici: 1, 5 și 10 mg/L. Experiențele au fost realizate în dinamică pe parcursul a 5 și 6 zile de cultivare – perioada de sinteză maximală a enzimelor amilolitice la tulpina în studiu. Compușii au fost adăugați la mediul de cultivare optimizat anterior. În calitate de probă de referință a servit activitatea variantei cultivate în absența complecșilor metalici. În baza rezultatelor obținute se constată că compusul 23, în concentrație de 1 și 5 mg/L, influențează pozitiv acumularea amilazelor la micromiceta Aspergillus niger pe parcursul ambelor zile de cultivare, activitatea variind între 96,68-110,08 u/mL în ziua a 5-a și 132,15-143,94 u/mL în ziua a 6-a, comparativ cu nivelul de 72,86 și 79,09 u/mL marcat la proba martor în zilele respective. Sporul activității enzimatice asigurat de suplimentarea mediului cu compusul bariului a variat între 32,7-82,0% (Tabelul 4.5) [295].

Compusii	Concentratio	a 5-	a zi	a 6-	a zi
coordinativi	mg/L	Activitatea, mg/L	%, de referință*	Activitatea, mg/L	%, față de martor
	1	69,88	95,9	100,71	127,3
22	5	113,06	155,2/142,9	108,57	137,3
	10	74,34	102,0	79,09	100,0
	1	110,08	151,1/139,2	143,94	182,0
23	5	96,68	132,7/122,2	132,15	167,1
	10	72,86	100,0	61,40	77,6
Martor	-	72,86	100,0	79,09	100,0

Tabelul 4.5. Influența diferitor concentrații ale compușilor 22 și 23 asupra activității amilolitice a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06

*% față de martorul zilei/ față de maxima martorului în ziua a 6-a

În ambele zile de cultivare valorile maximale ale activității enzimatice se remarcă la concentrația minimă testată (1 mg/L), sporul activității constituind 51,1% în ziua a 5-a și 82,0% în ziua a 6-a. La cultivarea micromicetei în prezența metalocomplexului în concentrație de 5 mg/L activitatea a depășit nivelul martorului cu 32,7 și respectiv 67,1%.

De menționat că la ambele concentrații activitatea amilolitică relevată în ziua a 5-a de cultivare depăşește inclusiv nivelul maximal al activității probei martor marcat în ziua a 6-a, sporul activității în raport cu acesta constituind 39,2% la concentrația de 1 mg/L și 22,2% la 5 mg/L. În aceleași condiții, în cazul compusului **22**, activitatea a variat în limitele de 69,88-113,06 u/mL și 79,09-108,57 u/mL, în ziua a 5-a și a 6-a, corespunzător. Similar compusului **23**, efectul pozitiv a fost înregistrat doar în cazul concentrației de 1 (în ziua a 6-a de cultivare) și 5 mg/L. Adiționarea la mediul de cultivare a compusului **22** în concentrație de 5 mg/L asigură intensificarea procesului de biosinteză, maxima activității enzimatice fiind marcată în a 5-a zi de cultivare, valoarea dată depășind nivelul maximal al probei martor cu 42,9% și, mai puțin semnificativ (în medie cu 8%) nivelul probei cultivate în prezența compusului coordinativ timp de 6 zile.

În a 6-a zi de cultivare activitatea se menține la cote superioare, fiind mai înaltă față de cea prezentată de varianta martor cu 27,3 și 37,3% la concentrația de 1 și respectiv 5 mg/L. În urma celor expuse mai sus s-ar putea constata că concentrațiile optime ale compusului **22** și **23** cu ligandul polidentat în bază de piridin-2,6-dicarboxilat, care exercită efect stimulator maximal (39,2 și respectiv 42,9%) asupra activității amilazelor exocelulare a tulpinii de interes biotehnologic *Aspergillus niger* CNMN FD 06 și intensificarea procesului de biosinteză este 1 mg/L – pentru **23** și 5 mg/L – în cazul metalocomplexului **22** [296].

Adițional testărilor anterioare, au fost efectuate investigații pentru selectarea pH-ului inițial al mediului de cultivare ce asigură sinteza maximală a amilazelor exocelulare la micromiceta *Aspergillus niger* CNMN FD 06 în prezența compușilor **22** și **23**.

La faza ulterioară a investigațiilor compușii **22** și **23** cu liganzi polidentați au fost adăugați în concentrațiile optime selectate în mediul nutritiv cu diferite valori ale pH-ului – 4,0; 5,0; 6,0 și 7,0. În calitate de probă de referință a servit activitatea enzimatică a variantei cultivate în absența compușilor coordinativi, pe mediu cu pH-ul inițial 5,0, selectat anterior drept optim pentru asigurarea creșterii și dezvoltării tulpinii fungice *Aspergillus niger* CNMN FD 06, precum și sintezei enzimelor amilolitice.

Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 4.6, se constată că pH-ul inițial al mediului nutritiv optim pentru biosinteza amilazelor exocelulare este plasat în mediul acid, la valoarea 5,0. În baza datelor experimentale s-a stabilit că în cazul cultivării micromicetei producătoare în prezența compușilor coordinativi cu proprietăți biostimulatoare pH-ul optim ce asigură sinteza maximală a enzimelor amilolitice este similar celui determinat anterior pentru cultivarea în condiții clasice. Astfel, activitatea enzimatică în variantele cultivate în medii cu pH-ul 5,0, în prezența metalocomplecșilor testați constituie 114,46 u/mL (a 5-a zi) și respectiv 148,06 u/mL (a 6-a zi) – în cazul compusului **23**, 116,43 (a 5-a zi) și 120,02 u/mL (a 6-a zi) – în cazul compusului **22**, față de valoarea de 76,23 u/mL și 92,02 u/mL, corespunzător, marcată în proba martor.

r b vo, in funcție de unerite valori ale pri-diul mediului de cultivare.									
Compuși coordinativi		a 5-	•a zi	a 6-	a zi				
	pH-ul	Activitatea,	%, de	Activitatea,	%, față de				
coorumativi		mg/L	referință*	mg/L	martor				
22	4,0	40,89	53,6	59,49	64,6				
	5,0	116,43	152,7/126,5	120,02	130,4				
	6,0	51,37	67,4	44,18	48,0				
	7,0	38,28	50,2	42,27	45,9				
	4,0	59,22	77,7	70,97	77,1				
22	5,0	114,46	150,124,4	148,06	160,9				
25	6,0	60,53	79,4	65,23	70,9				
	7,0	36,97	48,5	38,44	41,8				
Martor	-	76,23	100,0	92,02	100,0				

Tabelul 4.6. Influența compușilor 22 și 23 în concentrațiile optime selectate (22 – 5 mg/L; 24 – 1 mg/L) asupra activității amilolitice a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06. în funcție de diferite valori ale pH-ului mediului de cultivare.

*150,2/124,4 – față de martorul zilei/ față de maxima martorului din ziua a 6-a

Efectul stimulator înregistrat în experiențele anterioare se menține, sporul activității constituind 50,2 și 60,9%, față de martorul din aceiași zi – pentru compusul **23** și 52,7, respectiv, 30,4% – pentru metalocomplexul **22**.

În baza rezultatelor obținute se constată că picul activității enzimatice în probele cultivate în prezența compușilor coordinativi **22** și **23** cu liganzi polidentați este înregistrat la pH-ul inițial al mediului de cultivare 5,0 – valoare stabilită anterior drept optimă pentru sinteza amilazelor exocelulare la micromiceta producătoare *Aspergillus niger* CNMN FD 06.

4.3.3. Studiul influenței compusului hetero-bimetalic 23 asupra dezvoltării și productivității bazidiomicetei Lentinus edodes CNMN FB 01 în cultură submersă

Studiul de testare a compuşilor ce conțin atomi de Sr(II) și Ba(II) asupra tulpinii de *Aspergillus niger* realizate în faza anterioară, a pus în evidență efectul stimulator al unuia dintre compuși, sporul maximal al cantității de biomasă fiind relevat în cazul compusului **23**, ce conține bariu(II). Astfel, la cultivarea bazidiomicetei pe mediul ce conținea compusul **23**, cantitatea de biomasă a depășit, în a 6-a zi de cultivare, nivelul maximal al probei martor cu 33,6-37,6%, în funcție de concentrația aplicată, maxima fiind marcată la concentrațiile de 5,0 și 10,0 mg/L.

În contextul celor expuse, la faza actuală a investigaților a fost extins diapazonul concentrațiilor evaluate, compusul cu proprietăți biostimulatoare fiind inclus în componența

mediului de cultivare în concentrație de 1; 2,5; 5; 10 și 15 mg/L. Monitorizarea procesului de acumulare a biomasei macromicetei *Lentinus edodes* s-a realizat în dinamică, timp de 6-8 zile de cultivare [296]. Conform rezultatelor cercetărilor, prezentate în Tabelul 4.7, se constată că cantitatea de biomasă acumulată în proba martor variază în limitele de 17,32-20,46 g/L, cu maximul marcat în a 8-a zi de cultivare.

		a 6-a zi		a	7-a zi	a 8-a zi	
Compuși coordinativi	Concen., mg/L	Biomasă, g/L	%, față de martor	Biomasă, g/L	%, față de martor	Biomasă, g /L	%, față de martor
	1,0	24,77	143,0/121,1*	24,64	133,5/120,4*	23,35	114,0
	2,5	24,27	140,1/118,6*	24,73	133,9/120,9*	23,67	115,7
23	5	28,15	162,5/137,6*	26,85	145,4/131,2*	25,23	123,3
	10	27,76	160,3/135,7*	26,13	141,5/127,7*	24,98	122,1
	15	27,13	156,6/132,6*	26,73	144,8/130,6*	24,70	120,7
Martor	-	17,32	100,0	18,46	100,0	20,46	100,0

Tabelul 4.7. Influența diferitor concentrații ale compusului 23 asupra acumulării de biomasă la macromiceta *Lentinus edodes*

*%, față de valoarea maximă a martorului, marcată în ziua a 8-a

Compusul **23** în mediul de cultivare a bazidiomicetei a asigurat intensificarea procesului biosintetic, cantitatea de biomasă în variantele experimentale, fiind superioară nivelului probei de referință. Valorile maximale ale cantității de biomasă au fost marcate în a 6-a zi de cultivare, variind între 24,27-28,15 g/L, cu maxima în varianta cu concentrația de 5,0 și 10,0 mg/L compus biostimulator, sporul comparativ cu proba martor constituind 40,1-62,5%. De remarcat că valorile relevate în probele experimentale depășesc inclusiv nivelul maximal al probei martor înregistrat în ziua a 8-a, sporul fiind de 18,6-37,6%. În următoarele zile de cultivare cantitatea de biomasă scade nesemnificativ variind între 24,64-26,85 g/L în a 7-a zi și 23,35- 25,23g/L – în a 8-a zi.

În baza rezultatelor obținute s-a confirmat efectul stimulator al compusului **23** asupra procesului de acumulare a biomasei la macromiceta *Lentinus edodes*, concentrația optimă ce asigură cu mici diferențe sporul maximal al cantității de biomasă (22,1-62,5%) fiind de 5,0 și 10,0 mg/L.

4.3.4. Stabilirea parametrilor optimi de aplicare a compusului 22 în cultivarea submersă a tulpinii de fungi miceliali Fusarium gibbosum CNMN FD 12

Cu scopul de a spori aplicabilitatea compușilor hetero-bimetalici, au fost efectuate testări pentru unii dintre acești compuși în cultivarea submersă a tulpinii de fungi miceliali *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12.

La această etapă a fost evaluat efectul diferitor concentrații ale compusului **22** asupra activității complexului de enzime proteolitice acid (pH-3,6), neutre (pH-7,4) și alcaline (pH-9,0) la micromiceta producătoare susmenționată. Drept referință a fost utilizată activitatea prezentată de proba cultivată în absența compusului **22**. Cultivarea s-a realizat pe parcursul a 4, 5 și 6 zile de cultivare – durata optimă de cultivare submersă a micromicetei producătoare ce asigură biosinteza enzimelor proteolitice la cote înalte.

Toate datele ce reflectă influența complexului **22** asupra activității proteazelor acide sunt prezentate în Tabelul 4.8. În urma analizei acestor date s-a constatat că cea mai benefică concentrație cu care compusul contribuie la intensificarea procesului de sinteză a enzimelor este de 10 mg/L, astfel că deja la a patra zi de cultivare activitatea este prezentată prin valori înalte – 1,18 u/mL, depășind cu 40% nivelul martorului din aceiași zi. În zilele 5 și 6 activitatea compusului nu depășește chiar nici maxima martorului din aceiași zi [297].

Compus coordinativ	Cono	a 4-a zi		a 5-	a 5-a zi		a 6-a zi	
	mg/L	Activitatea, u/mL	%, față de martor	Activitatea, u/mL	%, față de martor	Activitatea, u/mL	%, față de martor	
	1	0,74	88,3	1,33	79,6	1,26	94,0	
22	5	0,76	90,0	1,05	62,9	1,20	89,9	
22	10	1,18	140,0	1,44	86,3	1,29	96,1	
	15	0,59	70,0	0,92	55,3	0,98	73,1	
Martor	-	0,84	100,0	1,67	100,0	1,34	100,0	

Tabelul 4.8. Influența compusului 22 asupra activității proteazelor acide (pH-3,6) la micromiceta *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

Testările asupra activității proteazelor neutre au dat rezultate mai semnificative față de cele acide. Aceste rezultate, în care compusul **22** și-a demonstrat influența asupra activității proteazelor neutre pot fi observate în Tabelul 4.9.

În baza acestor date putem observa că compusul ce conține atomi de Sr(II) adiționat la mediul de cultivare a tulpinii de *Fusarium gibbosum* în concentrația de 10 mg/L, chiar din a patra zi de cultivare asigură un spor de 89,3% al activității enzimatice față de maxima martorului din aceiași zi. Valoarea de 1,99 u/mL manifestată de compusul testat în ziua a patra este cu doar 12% mai joasă decât valoarea martorului din ziua a cincea, care constituie 2,24 u/mL [297].

Concentrația menționată asigură un nivel al activității enzimatice superior sau echivalent martorului inclusiv în ziua a 5-a și a 6-a de cultivare.

Valorile maximale ale activității neutre în variantele experimentale s-au înregistrat în a 6-a zi de cultivare la concentrația de 5 mg/L (2,58 u/mL) și 10 mg/L (2,46 u/mL), fiind cu 26,3 și 20,8% mai înalte față de martorul din aceiași zi (2,0 u/mL), chiar comparând aceste date cu

activitatea martorului din ziua a cincea, se observă o cotă de 9,8 și 15,2% mai înaltă față de acesta.

		la micron	nceta <i>Fusar</i>	ium gibbosun	n CNMN FI	D 12	
Compus	Cono	a 4-a zi		a 5-a	a zi	a 6-a zi	
	mg/I	Activitatea,	%, față de	Activitatea,	%, față de	Activitatea,	%, față de
coorumauv	mg/L	u/mL	martor	u/mL	martor	u/mL	martor
	1	0,97	92,0	2,23	99,4	1,85	90,6
22	5	1,11	105,3	1,64	73,1	2,58	126,3/115,2*
	10	1,99	189,3	2,14	95,6	2,46	120,8/106,8*
	15	0,85	81,3	1,26	56,3	2,21	108,4
Martor	-	1,05	100,0	2,24	100,0	2,04	100,0

Tabelul 4.9. Influența compusului 22 asupra activității proteazelor neutre (pH-7,4) la micromiceta *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

*%, față de valoarea maximală a martorului, marcată în ziua a 5-a

Privitor la proteazele alcaline s-a constatat că compusul **22** manifestă o activitate enzimatică nesemnificativă, de 1,27 u/mL (13,8%) chiar în a patra zi față de martorul din aceiași zi (1,12 u/mL). Efecte semnificativ de înalte s-au înregistrat în zilele a 5-a și a 6-a la diferite concentrații (Tabelul 4.10).

9,0) la inferonneela <i>Fusarium gibbosum</i> CNMIN FD 12								
Compus	Cone	a 4-a zi		a 5-a	a zi	a 6-a zi		
	mg/L	Activitatea,	%, față de	Activitatea,	%, față de	Activitatea,	%, față de	
•••••	8/	u/mL	martor	u/mL	martor	u/mL	martor	
	1	0,92	82,5	1,26	96,9	0,98	99,6	
22	5	1,02	91,3	2,37	182,0	1,54	155,6	
	10	1,06	95,0	2,32	178,8	1,67	168,3	
	15	1,27	113,8	1,83	141,1	0,92	93,3	
Martor	-	1,12	100,0	1,30	100,0	0,99	100,0	

Tabelul 4.10. Influența compusului 22 asupra activității proteazelor alcaline (pH-9,0) la micromiceta *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

Din datele tabelului 4.10. rezultă că compusul de Sr(II) prezintă o gamă mai largă de concentrații ce exercită influență pozitivă asupra biosintezei proteazelor alcaline. Astfel, în ziua a cincea durata optimă de cultivare a micromicetei ce asigură manifestarea la maxim a potențialului biosintetic a enzimelor de interes, activitatea proteolitică a probelor cultivate în prezența compusului **22** variază între 1,26 - 2,37 u/mL, fiind cu 41,1 - 82,0% mai înaltă comparativ cu martorul. Astfel, un efect pozitiv exercitând toate concentrațiile testate, cu excepția concentrației de 1 mg/L ce nu influențează activitatea biosintetică. La concentrația de 5 și 10 mg/L activitatea este practic identică (sporul fiind de 82% și, respectiv, 78,8%), menținându-se la cote superioare inclusiv în ziua a șasea de cultivare.

Realizând o generalizare a datelor obținute s-ar putea constata că compusul **22** ce conține stronțiu exercită influență benefică preferențial asupra proteazelor alcaline sintetizate de micromiceta *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12, sporul maximal al activității constituind cca 80%. Concentrația optimă care asigură un nivel înalt al activității proteazelor alcaline, totodată, menținând practic la nivelul martorului activitatea celorlalte tipuri de proteaze este cea de 10 mg/L.

4.4. Concluzii la caspitolul 4

- Studiul proprietăților antimicrobiene ale compuşilor 3 şi 4 au arătat o activitate esențială împotriva a cinci specii de bacterii gram-pozitive, gram-negative, fitopatogene şi două tulpini de fungi.
- 2. Concentrațiile optime ale compușilor **18** și **22** care asigură sporul maximal al activității enzimelor lipolitice la micromiceta *Rhizopus arhizus* ANMN FD 03 sunt de 5 și 10 mg/L.
- Pentru tulpina Aspergillus niger CNMN FD 06 concentrațiile optime stabilite ale compuşilor
 22 și 23 care exercită efect stimulator maximal (42,9 și 39,2%) asupra activității amilazelor
 exocelulare sintetizate de tulpină prezintă 5 mg/L pentru 22 și 1 mg/L pentru 23.
- Concentrația optimă a compusului 23 ce asigură intensificarea procesului de acumulare a biomasei a macromicetei *Lentinus edodes* CNMN BD 01 constituie 5 mg/L, cu un spor ce variază între 23,3 – 62,5%.
- Pentru tulpina *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 s-a constatat că compusul 22 exercită influență benefică preferențială asupra proteazelor alcaline sintetizate de micromicetă, sporul maxim al activității constituind cca 80%.
- Rezultatele obținute permit recomandarea aplicării tuturor compuşilor activi în calitate de remediu antimicrobian în agricultură, dar şi în biotehnologia cultivării fungilor miceliali din genurile *Rhizopus, Aspergillus, Lentinus* şi *Fusarium* – producătoare de principii bioactive valoroase, ca strategii de sporire a performanțelor biotehnologice.

CONCLUZII GENERALE

- Studiul literaturii de specialitate, realizat în teză, a demonstrat că subiectele înaintate spre cercetare la nivel internațional sunt insuficient studiate sau realizate tangențial. Această situație demonstrează necesitatea realizării cercetărilor propuse în teză pentru obținerea agenților de coordinație noi şi compuşilor coordinativi în baza lor cu proprietăți fizicochimice, spectrale, structurale şi utile noi.
- Au fost elaborate procedee de sinteză, care au condus la obținerea a patru agenți de coordinație noi (*bis-m*-aminobenzoilglioxima (1), *bis-p*-aminobenzoilglioxima (2), *bis-p*-aminotoluenglioxima (3) și *bis-m*-fenilendiamintetraoxima (4)), dintre care: dioxime monofuncționale (3), dioxime heterofuncționale (1 și 2) și o tetraoximă (4), iar în baza acestora a compușilor coordinativi noi ai Mn(II), Co(II, III), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Ca(II), Sr(II) și Ba(II).
- 3. Proliganzii dioximici clasici coordinează la atomul de metal în calitate de liganzi monofuncționali în formă neutră, mono- şi bideprotonată prin intermediul a doi atomi de azot. În cazul în care la atomul de metal coordinează două molecule de ligand, preponderent acestea pot fi stabilizate în două forme neutră şi monodeprotonată.
- 4. În rețeaua cristalină a complecșilor cobaltului(III) sunt incluse molecule, care formează cavități cu dimensiunile cuprinse în intervalul 7,2–23,5% din volumul celulei elementare (compuşii 9 şi 10), în timp ce în rețelele cristaline ale compuşilor, care nu conțin molecule de cristalizare acest volum este mai mic de 6,0% (6-8).
- 5. La sinteza compuşilor binucleari de Mn(II) şi Zn(II) un rol important îi revine naturii solventului şi gradul de puritate al acestuia. La utilizarea DMSO de 99,9% complexul binuclear (compusul 13) se transformă în polimer coordinativ cunoscut, iar utilizarea DMSO de 98,9% conduce la formarea compusului dimeric cu coordinarea DMSO în pozițiile axiale ale octaedrului (compusul 14).
- 6. Metalele alcalino-pământoase (Ca, Sr, Ba) formează cu cobaltul(II) compuşi bimetalici, în care componența şi structura compuşilor bimetalici sunt funcție de natura metalului alcalino-pământos. În cazul calciului şi stronțiului formula generală este [Ca/SrL₃][Co(NCS)₄], iar în cazul bariului [BaCoL₃(µ-NCS)₂(NCS-kN)₂] şi [BaL₄][Co(NCS)₄], în care L ligand tridentat, dimetil/dietilpiridin-2,6-dicarboxilatul. Diferă şi numărul de coordinație în compuşii bimetalici, în primii NC al calciului şi stronțiului este 9 (compuşii 19-22), iar în compuşii bariului NC este 11 şi 12 (compuşii 23 şi 24), fapt care probabil este determinat de raza metalului alcalino-pământos.

- 7. La crearea compuşilor complecşi cu nuclearitate sporită, inclusiv a polimerilor coordinativi care au la bază dioxime se pot utiliza două strategii: a) antrenarea liganzilor suplimentari cu rolul de punte; b) utilizarea dioximelor care conțin substituenți cu alte grupe funcționale.
- 8. Studiul proprietăților antimicrobiene ale compușilor **3** și **4** a scos în evidență o activitate esențială a acestora împotriva a cinci specii de bacterii gram-pozitive, gram-negative, fitopatogene și două tulpini de fungi.
- Compuşii coordinativi bimetalici manifestă activitate biologică în calitate de biocatalizatori ai proceselor de enzimogeneză la o serie de micro- şi macromicete: *Rhizopus arhizus* CNMN FD 03 (18–23, 7,3-98,6%); *Aspergilus niger* CNMN FD 06 (22, 23, 8,57-82,0%); *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 (22, 5,5-89,3%) şi *Lentinus edodes* CNMN BD 01 (23, 18,6-62,5%).

RECOMANDĂRI:

- Rezultatele obținute permit recomandarea aplicării tuturor compuşilor activi în calitate de remediu antimicrobian în agricultură, dar şi în biotehnologia cultivării fungilor miceliali din genurile *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Lentinus* şi *Fusarium* – producătoare de principii bioactive valoroase, ca strategii de sporire a performanțelor biotehnologice.
- Compuşii 3 şi 4 în calitate de mijloace de combatere a microbilor şi bacteriilor gram-pozitive şi gram-negative în agricultură.
- 3. Rezultatele obținute în procesul de realizare a tezei pot fi utilizate în procesul de pregătire a specialiștilor de înaltă calificare la facultățile cu profil: chimie, agronomie, microbiologie.

BIBLIOGRAFIE

- CHAKRAVORTY, A. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 1974, 13(1), pp. 1-46. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80250-7</u>
- BAILAR, Jr., J.C. *Preparative Inorganic Reactions*, ed. W. L. Jolly, Interscience, New York, 1964, vol. 1, pp. 1–25.
- GODYCKI, L.E., RUNDLE, R.E. The structure of nickel dimethylglyoxime. *Acta Crystallographica*, 1953, 6(6), pp. 487-495. DOI: https://doi.org/10.1107/S0365110X5300137X
- BOUROSH, P., BULHAC, I., COVACI, O., ZUBAREVA, V., MITINA, T. Iron(II) bis-αbenzyldioximate complexes with 3- and 4-pyridine hemiacetals as axial ligands: synthesis, structure and physicochemical properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2018, 44(8), pp. 507-517. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328418080018</u>
- BOUROSH, P.N., COROPCEANU, E.B., CILOCI, A.A., CLAPCO, S.F. BOLOGA, O.A., BIVOL, C.M., TIURINA, J.P., BULHAC, I. New Co(III) dioximates with hexafluorophosphate ion as stimulator of the proteolitic activity of the micromycete Fusarium gibbosum CNMN FD 12. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2013, 39(11), pp. 777-786. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S107032841311002X</u>
- FRASSON, E., BARDI, R., BEZZI, S. Structure of copper-dimethylglyoxime at low temperature. *Acta Crystallographica*, 1959, 12(3), pp. 201-205. DOI: https://doi.org/10.1107/S0365110X59000573
- BOUROSH, P.N., COROPCEANU, E.B., RIJA, A.P., BOLOGA, O.A., GDANIEC, M., BULHAC, I.I. Structural evidence of [Rh(Thio)₆]³⁺ and [Rh(Thio)₅Cl]²⁺ cations in the novel ionic systems based on Co(III) dioximates. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 998(1-3), pp. 198-205. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.05.033</u>
- KABOUR, L., FABRE. J.-M., VENDIER, L., LEGROS, J.-P. Donor-acceptor complexes of a new bis-TTF donor containing a pyridine diester spacer with TCNQ as the acceptor: a disappointing system. *Acta Crystallographica, Section C. Structural Chemistry*, 2010, 66(8), pp. 0429-0432. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S0108270110028155</u>
- HAKIMI, M., MOEINI, K., MARDANI, Z., SCHUH, E., MOHR, F. Silver(I) coordination polymers and nine-coordinated cadmium(II) complex with dimethyl pyridine-2,6dicarboxylate supported by solid state and electrochemical studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 2013, 66(7), pp. 1129-1141. DOI: <u>https://doi.org/10.1080/00958972.2013.775648</u>

- HAKIMI, M., MARDANI, Z., MOEINI, K., MOHR, F. Coordination ion behavior of dimethyl pyridine-2,6-dicarboxylate towards mercury(II), cadmium(II) and chromium(III) in the solid- and gaseous state supported by CSD studies. *Polyhedron*, 2019, 7(4), p. 53. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.10.038
- ALLEN, F.H. The cambridge structural database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B*, 2002, B58(3), pp. 380-388. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S0108768102003890</u>
- MOULTON, B., ZAWOROTKO, M.J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chemical Reviews*, 2001, 101(6), pp. 1629-1658. DOI: <u>https://doi:10.1021/cr9900432</u>
- JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, 2003, 14, pp. 2781-2804. DOI: <u>https://doi:10.1039/B305705B</u>
- YAGHI, O.M., DAVIS, C.E., LI, G., LI, H. Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)–Benzenetricarboxylate Network. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(12), pp. 2861–2868. DOI: <u>https://doi:10.1021/ja9639473</u>
- PERRY IV, J.J., PERMAN, J.A., ZAWOROTKO, M.J. Design and synthesis of metal– organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5), pp. 1400-1417. DOI: <u>https://doi:10.1039/b807086p</u>
- YANG, W., LIN, X., BLAKE, A.J., WILSON, C., HUBBERSTEY, P., CHAMPNESS, N.R., SCHRÖDER, M. Self-Assembly of Metal-Organic Coordination Polymers Constructed from a Bent Dicarboxylate Ligand: Diversity of Coordination Modes, Structures, and Gas Adsorption. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(23), pp. 11067–11078. DOI: https://doi:10.1021/ic901429u
- 17. CHUGAEV, L.A. Selected Works (Izd-vo AN SSSR, Moscow, 1954), Vol. 1 [in Russian].
- COROPCEANU, E., RIJA, A., LOZAN, V., BULHAC, I., DUCA, G., KRAVTSOV, V. C., BOUROSH, P. Discrete Binuclear Cobalt(III) Bis-dioximates with Wheel-and-Axle Topology as Building Blocks To Afford Porous Supramolecular Metal–Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(2), pp. 814–820. DOI: <u>https://doi:10.1021/acs.cgd.5b01402</u>
- COROPCEANU, E., CROITOR, L., GDANIEC, M., WICHER, B., FONARI, M. Preparation, spectroscopic and X-ray study of [Cu₂(Hdmg)₄(γ,γ'-dpy)]₂·4H₂dmg and [Cu₂(Hdmg)₄·(γ,γ'-dpy)]·[Cu(Hdmg)₂·(γ,γ'-dpy)]·(γ,γ'-dpy)·2H₂dmg. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362(7), pp. 2151–2158. DOI: <u>https://doi:10.1016/j.ica.2008.09.047</u>
- CROITOR, L., COROPCEANU, E. B., SIMINEL, A. V., KULIKOVA, O., ZELENTSOV,
 V. I., DATSKO, T., FONARI, M. S. 1,2-Cyclohexanedionedioxime as a useful co-ligand for

fabrication of one-dimensional Zn(II) and Cd(II) coordination polymers with wheel-and-axle topology and luminescent properties. *CrystEngComm*, 2012, 14(10), pp. 3750-3758. DOI: <u>https://doi:10.1039/c2ce00020b</u>

- COROPCEANU, E. B., CROITOR, L., SIMINEL, A. V., CHUMAKOV, Y., FONARI, M. S. The luminescence attenuation in the solid state by fluoride anion entrapped in the onedimensional Zn(II) dioximate and mononuclear Cd(II) dioxime compounds. *Polyhedron*, 2016, 109, pp. 107–114. DOI: <u>https://doi:10.1016/j.poly.2016.01.043</u>
- CROITOR, L., COROPCEANU, E. B., DUCA, G., SIMINEL, A. V., FONARI, M. S. Nine Mn(II), Zn(II) and Cd(II) mixed-ligand coordination networks with rigid dicarboxylate and pyridine-n-aldoxime ligands: Impact of the second ligand in the structures' dimensionality and solvent capacity. *Polyhedron*, 2017, 129, pp. 9–21. DOI: https://doi:10.1016/j.poly.2017.03.026
- ENDRES, H., KNIESZNER, A. The ribbon structure of catena-{μ₄-(dihydrogen mellitato)bis[bis(oxamide oxime-N,N')nickel(II)]} tetrahydrate, [Ni₂(C₁₂H₂O₁₂)(C₂H₆N₄O₂)₂]·4H₂O. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1984, 40(5), pp. 770– 772. DOI: <u>https://doi:10.1107/s0108270184005679</u>
- 24. BÉLOMBÉ, M.M., NENWA, J., WANKAP KOUAMO, J.S.T., PONOU, S., FISCHER, A. Catena-Poly[[[(oxamide dioxime-κ₂N,N')copper(II)]-μ-L-tartrato-κ₄O₁,O₂:O₃,O₄] tetrahydrate]: a chiral nanochannel framework hosting solvent water molecules. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 2012, 68(5), pp. m131–m134. DOI: <u>https://doi:10.1107/s0108270112016435</u>
- KAWATA, S., KITAGAWA, S., MACHIDA, H., NAKAMOTO, T., KONDO, M., KATADA, M., KIKUCHI, K., IKEMOTO, I. Oxamide oxime-based copper(II) coordination polymers. Two- and three-dimensional structures controlled by dicarboxylates. *Inorganica Chimica Acta*, 1995, 229(1-2), pp. 211–219. DOI: <u>https://doi:10.1016/0020-1693(94)04247-s</u>
- CROITOR, L., COROPCEANU, E. B., SIMINEL, A. V., KRAVTSOV, V. C., FONARI, M. S. Polymeric Zn(II) and Cd(II) Sulfates with Bipyridine and Dioxime Ligands: Supramolecular Isomerism, Chirality, and Luminescence. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(8), pp. 3536–3544. DOI: https://doi:10.1021/cg200465f
- SIMONOV, YU.A., MALINOVSKII, S.T., BOLOGA, O.A., ZAVODNIK, V.E., ANDRIANOV, V.I., SHIBANOVA, T.A. Crystal and molecular structure of μ-oxo-di(bisdimethylglyoxymatocobalt(III). *Crystallography Reports*, 1983, 28(4), pp. 682-684. (In Russian)

- BELOV, A.S., VOLOGZHANINA, A.V., FEDOROV, Y.V., KUZNETSOV, E.V., VOLOSHIN, Y.Z. Unexpected transformation of mono- to bis-macrobicyclic dimethylglyoximate framework in a chloroform solution: Photochemical, MALDI-TOF MS and X-ray diffraction studies. *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, 35, pp. 242-246. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2013.06.036
- RICHARDSON, P., GAGNON, K.J., TEAT, S.J., LORUSSO, G., EVANGELISTI, M., TANG, J., STAMATATOS, T.C. New dioximates as bridging ligands in 3d/4f-metals cluster chemistry: 1-D chains of ferromanetically – coupled {Cu₆Ln₂} clusters bearing acenaphthenequinone dioxime and exhibiting magnetocaloric properties. *Crystal Growth Design*, 2017, 17(5), pp. 2486-2497. DOI: https://doi:10.1021/acs.cgd.7b00011
- ZHANG, J., CHEN, Y.B., CHEN, S.M., LI, J.Z., CHENG, K.J., YAO, G.Y. A polar luminiscent Zn polymer containing an unusual noninterpenetrated utp net. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(8), pp. 3161-3163. DOI: <u>https://doi:10.1021/ic060276t</u>
- CHANDLER, D.B., CRAMB, T.D., SHIMIZU, H.K.G. Microporous metal-organic frameworks formed in a stepwise manner from luminescent building blocks. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(32), pp. 10403-10412. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ja060666e</u>
- 32. PATRA, R., TITI, M.H., GOLDBERG, I. Coordination polymers of flexible poly-carboxylic acids with metal ions. IV. Syntheses, structures, and magnetic properties of polymeric networks of 5-(3,5)-(dicaroxybenzyloxy)isophthalic acid with Cd(II), Cu(II), Co(II) and Mn(II) ions. *CrystEngComm*, 2013, 15, pp. 2853-2862. DOI: <u>https://doi:10.1039/C3CE27006H</u>
- BUSCHE, B., WIACEK, R., DAVIDSON, J., KOONSIRIPAIBOON, V., YANTASEE, W., ADDLEMAN, S.R., FRYXELL, E.G. Synthesis of nanoporous iminodiacetic acid sorbents for binding transition metals. *Inorganic Chemistry Communications*, 2009, 12, pp. 312-315. DOI: <u>https://doi:10.1016/j.inoche.2009.02.003</u>
- CHABEREK, S.JR., MARTELL, A.E. Stability of metal chelates. I. Iminodiacetic and iminodipropionic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74(20), pp. 5052-5056. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ja01140a018</u>
- KRASNER, J., MARINSKY, J.A. The dissociation of iminodiacetic acid groups incorporated in a chelating ion-exchange resin. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67(12), pp. 2559-2561. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/j100806a014</u>
- 36. YUCHI, A., SATO, T., MORIMATO, Y., MIZUNO, H., WADA, H. Adsorbtion mechanism of trivalent metal ions on chelating resins containing iminodiacetic acid groups with

reference to selectivity. *Analytical Chemistery*, 1997, 69(15), pp. 2941-2944. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ac9612685</u>

- OLEINIKOVA, M., MURAVIEV, D., VALIENTE, M. Aqua-impregnated resins. 2. Separation of polyvalent metal ions on iminodiacetic and polyacrylic resins using bis(2ethylhexyl)phosphoric and bis(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acids as organic eluents. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(21), pp. 4866-4873. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ac9902345</u>
- HARIS, N.S.H., MANSON, N., YUSOF, M.S.M., SUMBY, C.J., KADIR, M.A. Investigating the potential of flexible and pre-organized tetraamide ligands to encapsulate anions in onedimensional coordination polimers: Synthesis, spectroscopic studies and crystal structures. *Crystals*, 2021, 11(1), p. 77. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/cryst11010077</u>
- LUKASIK, N., CHOJNACKI, J., LUBOCH, E., OKUNIEWSKI, A., WYSIECKA-WAGNER, E. Photoresponsive, amide-based derivative of embonic acid for anion recognition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 390, p. 112307. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112307</u>
- KADIR, M.A., OMAR, S., HARIS, N.S.H.A., RAMLI, R. Synthesis, Structural elucidation and anion binding studies of isophtalamide derivatives as potential receptor for chromate anions. *Sains Malaysiana*, 2019, 48(2), pp. 1473-1481. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2019-4807-16</u>
- BARTZ, S., SCHÜHLE, D.T., PETERS, J.A., SCHATZ, J. Highly selective naked-eye anion sensors based on thioureido or amido calix[4]arenes. *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 2016, 71(2), pp. 113-118. DOI: <u>https://doi.org/10.1515/znb-2015-0146</u>
- APPLEGARTH, L., GOETA, A.E., STEED, J.W. Influence of hydrogen bonding on coordination polymer assemply. *Chemistry Communications*, 2005, 18, pp. 2405-2406. DOI: <u>https://doi:10.1039/b419216h</u>
- 43. ION, L., NIETO, S., PEREZ, J., RIERA, V., DIAZ, J., LOPEZ, R., ANDERSON, K.M., STEED, J.W. Two different hydrogen bond donor ligands together: A selectivity improvement in organometalic {Re(CO)₃} anion hosts. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(17), pp. 8524-8531. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic201120s</u>
- KADIR, M.A., CLEMENTS, P.R., HANTON, L.R., HOLLIS, C.A., SUMBY, C.J. Preorganization or a hydrogen bonding mismatch: silver(I) diamide ligand coordination polymers versus discrete metallo-macrocyclic assemblies. *Supramolecular Chemistry*, 2012, 24(8), pp. 627-640. DOI: <u>https://doi.org/10.1080/10610278.2012.699052</u>

- CHEN, C.L., KANG, B.S., SU, C.Y. Recent advances in supramolecular design and assembly of silver(I) coordination polymers. *Australian Journal of Chemistry*, 2006, 59(1), pp. 3-18. DOI: <u>https://doi.org/10.1071/CH05225</u>
- 46. ROBINSON, F., ZAWOROTKO, M.J. Triple interpenetration in [Ag(4,4'-bipyridine)][NO₃], a cationic polymer with a three-dimensional motif generated by self-assembly of "T-shaped" building blocks. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1995, 23, pp. 2413-2414. DOI: https://doi.org/10.1039/c39950002413
- SAILAJA, S., RAJASEKHARAN, M.V. One-dimensional coordination polymera of silver(I) with aminomethylpyridines example of a triple helical infinite chain. *Inorganic Chemistry*, 2000, 39(20), pp. 4586-4590. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic000139a</u>
- DU, M., BU, X.H., HUANG, Z., CHEN, S.T., GUO, Y.M., DIAZ, C., RIBAS, J. From metallocyclophanes to 1-D coordination polymers: role of anions in self-assembly processes of copper(II) and 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(2), pp. 552-559. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic025851h</u>
- 49. GAO, E.Q., CHENG, L.A., XU, Y.X., YAN, C.H., HE, M.Y. New inorganic-organic hybrid supramolecular arhitectures generated from 2,5-bis(3-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene. *Crystal Growth & Design*, 2005, 5(3), pp. 1005-1011. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg049659x</u>
- LIU, Y.Y., YI, L., DING, B., HUANG, Y.Q., CHENG, P. Various metal-organic frameworks from 1D, 2D to 3D with 1,6-bis(1,2,4-triazol-1-yl)hexane. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, 10(5), pp. 517-519. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.01.013</u>
- ZHANG, G., YANG, G., MA, S.J. Anion control of the self-assembly of one-dimensional molecular ladders vs three-dimensional cross-like arrays based on a bidentate schiff base ligand. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(8), pp. 1897-1902. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg060173J</u>
- 52. KUMAR, K.D., DAS, A., DASTIDAR, P. One-dimensional chains, two-dimensional corrugated sheets having a cross-linked helix in metal-organic frameworks: exploring hydrogen-bond capable backbones and ligating topologies in mixed ligand systems. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(8), pp. 1903-1909. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg0600344</u>
- 53. HUANG, X.C., ZHANG, J.P., CHEN, X.M. One-dimensional supramolecular isomerism of copper(I) and silver(I) imidazolates based on the ligand orietantions. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(5), pp. 1194-1198. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg060048</u>+

- OH, M., STERN, C.L., MIRKIN, C.A. Coordination polymers from silver(I) and bifunctional pyridyl ligands. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(8), pp. 2647-2653. DOI: https://doi.org/10.1021/ic0482990
- CIURTIN, D.M., DONG, Y.B., SMITH, M.D., BARCLAY, T., LOYE, H.C. Two versatile N,N'-bipyridine-type ligands for preparing organic-inorganic coordination polymers: new cobalt-and Nickel-containing framework materials. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(12), pp. 2825-2834. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic0014336</u>
- 56. YANG, W., LIN, X., BLAKE, A.J., WILSON, C., HUBBERSTEY, P., CHAMPNESS, N.R., SCHRÖDER, M. Self-assembly of metal-organic coordination polymers constructed from a bent dicarboxilate ligands: diversity of coordination modes, structures and gas adsorbtion. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(23), pp. 11067-11078. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic901429u</u>
- 57. GRANIFO, J., MORENO, Y., GARLAND, M.T., GAVINO, R., BAGGIA, R. The supramolecular behavior of the polycatenated double-layer coordination polymer [Cd₂(isonicotinate)₄(pab)(H₂O)]_n (pab = 1,4-di-4-pyridyl-2,3-diaza-1,3-butadiene). *Journal of Molecular Structure*, 2010, 983(1-3), pp. 76-81. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.08.035</u>
- CHEN, C.L., GOFORTH, A.M., SMITH, M.D., SU, C.Y., LOYE, H.C. Non-interpenetrated square-grid coordination polymers sunthesized using an extremely long N,N'-type ligand. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(24), pp. 8762-8769. DOI: https://doi.org/10.1021/ic0510680
- GAO, E.-Q., CHEN, A.-L., XU, Y.-X., HE, M.-Y., YAN, C.-H. From low-dimensional manganese(II) azido motifs to higher-dimensional materials: structure and magnetic peoperties. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(24), pp. 8822-8835. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic0512328</u>
- CHEN, C.-T.; SUSLICK, K.S. One-dimensional coordination polymers: applications to material science. *Coordination Chemistry Reviews*, 1993, 128(1-2), pp. 293-322. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)80036-5</u>
- LEONG, W.L., VITTAL, J.J. One-dimensional coordination polymers: complexity and diversity in structures, properties and application. *Chemical Reviews*, 2011, 111(2), pp. 688-764. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cr100160e</u>
- SONG, Y., YU, L., GAO, Y., SHI, CH., CHENG, M., WANG, X., LIU, H.-J., LIU, Q. Onedimensional zinc-based coordination polymer as a higher capacity anode material for lithium ion batteries. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(19), pp. 11603-11609. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01441</u>
- MIYASAKA, H., JULVE, M., YAMASHITA, M., CLERAC, R. Slow dynamics of the magnetization in one-dimensional coordination polymers: single-chain magnets. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(8), pp. 3420-3437. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic802050j</u>
- GERASIMCHUK, N. Chemistry and applications of cyanoximes and their metal complexes. *Dalton Transaction*, 2019, 48(23), pp. 7985-8013. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C9DT01057B</u>
- TAKAMURA, T., HARADA, T., FURUTA, T., IKARIYA, T., KUWATA, SH. Halfsandwich iridium complexes bearing a diprotic glyoxime ligand: structural diversity induced by reversible deprotonation. *Chemistry: An Asian Journal*, 2020, 15(1), pp. 72-78. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/asia.201901276</u>
- SOCKWELL, A.K., WETZLER, M. Beyond biological chelation: coordination of f-block elements by polyhydroxamate ligands. *Chemistru – A European Journal*, 2019, 25(10), pp. 2380-2388. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/chem.201803176</u>
- MOKHIR, A.A., DOMASEVICH, K.V., DALLEY, N.K., KOU, X., GERASIMCHUK, N.N., GERASIMCHUK, O.A. Syntheses, crystal structures and coordination compounds of some 2heterylcyanoximes. *Inorganica Chimica Acta*, 1999, 284(1), pp. 85-98. DOI: https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00290-4
- DOMASEVICH, K.V., GERASIMCHUK, N.N., MOKHIR, A. Organoantimony(V) cyanoximates: synthesis, spectra and crystal structures. *Inorganic Chemistry*, 2000, 39(6), pp. 1227-1237. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic9906048</u>
- 69. LIN, K. Process for making 2-cyano-2-hydroximinoacetamide salts. Patent of the USA, Nr. 3919284, 1976.
- 70. DAVIDSON, S.H. 2-Cyano-2-hydroximinoacetamides as plant disease control agents. Patent of USA, Nr. 3957847, 1978.
- SKOPENKO, V.V., PALII, G.K., GERSIMCHUK, N.N., MAKATS, E.F., DOMASHEVSKAYA, O.A., RAKOVSKAYA, R.V. *Nitrosothiocarbamylcyanmethanid of potassium or sodium which show antimicrobial activity*. Patent of the USSR, Nr. 1405281, 1988.
- 72. PALII, G.K., SKOPENKO, V.V., GERASIMCHUK, N.N., MAKATS, E.F., DOMASHEVKAYA, O.A., RAKOVSKAYA, R.V. Bis-(nitrosothiocarbamyl cyanmethanid) copper(II) or nickel(II) which exhibit antimicrobial activity. Patent of the USSR, Nr. 1405282, 1988.
- GERASIMCHUK, N., MAHER, T., DURHAM, P., DOMASEVITCH, K.V., WILKING, J., MOKHIR, A. Tin(IV) cyanoximates: synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(18), pp. 7268-7284. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic061354f</u>

- 74. CIBO GEIGY, A.G. Srodek ochrony Roslin przed dzialaniem agresywnych chemikalii rolniczych. Patent of Poland, Nr. 127786, 1985.
- 75. CIBO GEIGY, A.G. *Mittel zum schutz von kulturpflanzen von agressiven herbiziden*. Patent of Austrian, Nr. 367268, 1982.
- 76. ILINSKI, M., KNORRE, G.V. Ueber eine neue methode zur trennung von eisen und aluminium. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1885, 18(2), pp. 2728-2734. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/cber.188501802182</u>
- 77. TSCHUGAEFF, L. Ueber ein neues, empfindliches reagens auf nickel. *Chemische Berichte*, 1905, 38(3), pp. 2520-2522. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/cber.19050380317</u>
- KARIPCIN, F., DEDE, B., OZMEN, I., CELIK, M., OZKAN, E. Mono-, trinuclear nickel(II) and copper(II) dioxime complexes: synthesis, characterization, catecholase and catalase-like activities, DNA cleavage studies. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2014, 59(3), pp. 2539-2544. DOI: <u>https://doi.org/10.4067/S0717-97072014000300003</u>
- KARIPCIN, F., ARABALI, F., KASATAS, I. Synthesis and characterization od 4arylaminobiphenylglyoximes and their complexes. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2006, 51(3), pp. 982-985. DOI: <u>https://doi.org/10.4067/S0717-97072006000300012</u>
- KARIPCIN, F.; ILICAN, S.; CAGLAR, Y.; CAGLAR, M.; DEDE, B.; ŞAHIN, Y. Synthesis, structural and optical properties of novel borylated Cu(II) and Co(II) metal complexes of 4benzylaminobiphenylglyoxime. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, 692(12), pp. 2473-2481. DOI: <u>https://doi.org//10.1016/j.jorganchem.2007.02.024</u>
- BURGER, K., RUFF, I., RUFF, F. Some theoretical and practical problems in the use of organic reagents in chemical analysis IV: infra-red and ultra-violet spectrophotometric study of the dimethylglyoxime complexes of transition metals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1965, 27(1), pp. 179-190. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80208-1</u>
- PANJA, P.K., BALA, S., PAL, CH., GHOSH, P.N. Infrared spectroscopic studies of dimethylglyoxime chelates of nickel, cobalt, copper, paladium and platinum. *Journal of Molecular Structure*, 1991, 249(2-4), pp. 277-283. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0022-2860(91)85073-C</u>
- 83. SCHRAUZER, G.N., WINDGASSEN, R.J., KOHNLE, J. Die konstitution von vitamin B_{12s}. *Chemische Berichte*, 1965, 98(10), pp. 3324-3333. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/cber.19650981032</u>
- COROPCEANU, E.B., DESEATNIC, A., RIJA, A., BOLOGA, O., TIURINA, J., LABLIUC,
 S., CLAPCO, S., CONDRUC, V., STRATAN, M., BULHAC, I. Studiul comparativ al

proprietăților biostimulatoare ale unor dimetilglioximați ai Co(III) cu anioni polifluorurați. *Studia Universitatia*, 2008, 2(12), pp. 212-216.

- КОКУНОВ, Ю.В., ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., ШАЛАРЬ, В.М., КОКУНОВ, Ю.В., БОЛОГА, О.А., ГРЭДИНАРУ, Д.И., ДЕНЧИКОВА, Л.А. // А.С. №1616111 (СССР), 1989.
- 86. BOUROSH, P.N., COROPCEANU, E.B., SIMONOV, Yu.A., GDANIEC, M., BOLOGA, O.A., GERBELEU, N.V. Cobalt(III) α-dimethylglyoximates [Co(DH)₂(Py)₂]₂SiF₆ ·10H₂O and [Co(DH)₂(Thio)₂]₂SiF₆ ·2H₂O ·C₂H₅OH: synthesis and structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2002, 28(9), pp. 647-655. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1020095101054
- DESEATNIC, A.A., GERBELEU, N.V., COROPCEANU, E.B., TIURINA, Zh.P., LABLIUC, S.V., BOLOGA, O.A., CLAPCO, S.I. The use of Co(III) dimethylglyoximates in the biosynthesis of Rhizopus arrhizus pectinases. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2002, 28(2), pp. 135-136. DOI: <u>https://doi.org/10.1023/A:1014240303176</u>
- 88. GĂRBĂLĂU, Nicolae, SIMONOV, Iurie, BOUROŞ, Polina, DESEATNIC, Alexandra, BOLOGA, Olga, COROPCEANU, Eduard, CONDRUC, Viorica, CLAPCO, Steliana. *Fluorură de hexafluorofosfat–bis[di(tocarbamid)bis(dimetilglioximato)cobalt(III)], care posedă proprietăți de stimulator al creșterii microorganismelor*. Brevet de invenție MD 2833 G2. Institutul de Chimie al Academiei de Știință a Republicii Moldova. Nr. depozit a 2004 0152. Data depozit 21.06.2004. Publicat 31.08.2005. In: BOPI. 2005, nr. 8.
- RUIZ, R., JULVE, M., FAUS, J., LLORET, F., MUÑOZ, M.C., JOURNAUX, Y., BOIS, C. Ferromagnetic coupling between copper(II) centers through the diamagnetic zinc(II) ion: crystal structure and magnetic properties of [Cu₂Zn(Hdmg)₂(dmg)₂(H₂O)]·0,5H₂dmg·H₂O (H₂dmg = dimethylglyoxime). *Inorganic Chemistry*, 1997, 36(16), pp. 3434-3439. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic9700011</u>
- LUO, Q.-Y., LI, M.-I., ZHONG, H., ZENG, X.-R., YANG, X.-M. (Dimethylglyoximek²N,N')bis(1,10-phenanthroline-k²N,N')zinc(II) dinitrate dihidrate. *Acta Crystallographica Section E, Crystal Communication*, 2007, 63(2), pp. m642-m644. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536807004096
- 91. COROPCEANU, E.B., CROITORU, L., FONARI, M.S., Mononuclear Cd(II) and Zn(II) complexes with the 1,2-cyclohexanedionedioxime ligand: preparation and structural characterization. *Polyhedron*, 2012, 38(1), pp. 68-74. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.02.023</u>

- 92. COROPCEANU, E., CROITORU, L., CILOCI, A., CLAPCO, S., LABLIUC, S., CODREANU, S., FONARI, M. Synthesis and structure of some zinc and cadmium 1,2cyclohexanedionedioximes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 43(7), pp. 433-440. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328417070053</u>
- 93. BORRAS-ALMENAR, J.J., CLEMENTE-JUAN, J.M., CORONADO, E., TSUKERBLAT, B.S. MAGPAK¹ A package to calculate the energy levels, bulk magnetic properties, and inelastic neutron scattering spectra of higt nuclearity spin clusters. *Journal of Computational Chemistry*, 2001, 22(9), pp. 985-991. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/jcc.1059</u>
- 94. CHEN, Z., HU, Zh., LI, Y., LIANG, Y., WANG, X., OUYANG, L., ZHAO, Q., CHENG, H., LIANG, F. Manganese clusters of aromatic oximes: synthesis, structure and magnetic properties. *Dalton Transactions*, 2016, 45(39), pp. 15634-15643. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C6DT03207A</u>
- 95. CHEN, Z., JIA, M., ZHANG, Zh., LIANG, F. Construction of planar clusters using planar aromatic polioxime ligands: synthesis, structure and magnetic properties. *Crystal Growth Designe*, 2010, 10(11), pp. 4806-4814. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg100694w</u>
- 96. KORDAZ, M., ÇORUHLU, S.Z., YILMAZ, İ., ÖZKAYA, A.R. A novel (E, E)-dioxime and its mono-, di- and trinuclear complexes bearing tetradentate octyl sulfanyl phenylamino substituents. Synthesis, characterization and electrochemical properties of its transition metal complexes. *Transition Metal Chemistry*, 2002, 27(8), pp. 877-883. DOI: <u>https://doi.org/10.1023/A:1021359012365</u>
- 97. van NIEKERK, J.N., SCHOENING, F.R.L. The crystal structures of nickel acetate, Ni(CH₃COO)₂ ·4H₂O, and cobalt acetate, Co(CH₃COO)₂ ·4H₂O. *Acta Crystallographica*, 1953, 6, pp. 609-612. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S0365110x5300171x</u>
- 98. van NIEKERK, J.N., SCHOENING, F.R.L., TALBOT, J.H. The crystal structure of zinc acetate dihydrate, Zn(CH₃COO)₂ ·2H₂O. Acta Crystallographica, 1953, 6, pp. 720-723. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S0365110x53002015</u>
- 99. van NIEKERK, J.N., SCHOENING, F.R.L. A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate, Cu₂(CH₃COO)₄ ·2H₂O. *Acta Crystallographica*, 1953, 6, pp. 227-232. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S0365110x53000715</u>
- 100. CASTINNEIRAS, A., BALBOA, S., CARBALLO, R., NICLOS, J. The crystal structures of two linearly polymeric copper(II) complexes of 2,2'-bipyridine with threefold glycolato and oxalato bridges. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2002, 628(11), pp. 2353-2359. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/1521-3749(200211)628:11<235::AID-ZAAC2353>3.0.CO;2-5</u>

- 101. CASTINNEIRAS, A., BALBOA, S., CARBALLO, R., GONZALEZ-PEREZ, M.J., NICLOS-GUTIERREZ, J. Structural evidenses for the oxidation of α-hydroxycarboxilic acids to oxalate assisted by copper(II) ions. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2007, 633(5-6), pp. 717-723. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/zaac.200600362</u>
- 102. DYBTSEV, D.N., SAMSONENKO, D.G., FEDIN, V.P. Porous coordination polymers based on carboxylate complexes of 3d metals. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2016, 42(9), pp. 557-573. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328416090013</u>
- 103. MYLONAS-MARGARITIS, I., WINTERLICH, M., EFTHYMIOU, C.G., LAZARIDES, Th., McARDLE, P., PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C. New insights into oximic ligands: synthesis and characterization of 1D chains by the use of pyridine 2-amidoxime and polycarboxylate. *Polyhedron*, 2018, 151, pp. 360-368. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.027</u>
- 104. SAPCHENKO, S.A., DYBTSEV, D.N., SAMSONENKO, D.G., FEDIN, V.P. Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties of two new metal-organic coordination polymers based on zinc(II) carboxylates. *New Journal of Chemistry*, 2010, 34(11), pp. 2445-2450. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C0NJ00196A</u>
- 105. GUESH, K., CAIUBY, C.A.D., MAYORAL, A., DIAZ-GARCIA, M., DIAZ, I., SANCHEZ-SANCHEZ, M. Sustainable preparation of MIL-100(Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of Methyl Orange in water. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(4), pp. 1806-1813. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01776</u>
- 106. CROITOR, L., COROPCEANU, E.B., JEANNEAU, E., DEMENTIEV, I.V., GOGLIDZE, T.I., CHUMAKOV, Yu.M., FONARI, M.S. Anion-induced generation of binuclear and polymeric Cd(II) and Zn(II) coordination compounds with 4,4'-bipyridine and dioxime ligands. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(12), pp. 5233-5243. DOI: https://doi.org/10.1021/cg900746w
- 107. VITIU, A.A., COROPCEANU, E.B., BOUROSH, P.N. Synthesis and structure of new Zn(II) and Cd(II) coordination polymers with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 43(11), pp. 745-752. DOI: https://doi.org/10.1134/S1070328417110100
- 108. JANIAK, Ch. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, 2003, (14), pp. 2781-2804. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/B.305705B</u>
- 109. GRAETZ, J. New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1), pp. 73-82. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/B718842K</u>

- 110. RAO, K.P., HIGUCHI, M., SUMIDA, K., FURUKAWA, Sh., DUAN, J., KITAGAWA, S. Design of superhydrophobic porous coordination polymers through the introduction of external surface corrugation by the use of an aromatic hydrocarbon building unit. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2014, 53(31), pp. 8225-8230. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201404.306
- 111. HALDER, G.J., KEPERT, C.J., MOUBARAKI, B., MURRAY, K.S., CASHION, J.D. Guestdependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material. *Science*, 2002, 298(5599), pp. 1762-1765. DOI: <u>https://doi.org/10.1126/science.1075948</u>
- 112. HABIB, H.A., HOFFMANN, A., HÖPPE, H.A., STEINFIELD, G., JANIAK, Ch. Crystal structure solid-state cross polarization magic angle spining ¹³C NMR correlation in luminescent d¹⁰ metal-organic frameworks constructed with the 1,2-bis(1,2,4-triazol-4yl)ethane ligand. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(5), pp. 2166-2180. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic802069k</u>
- 113. HABIB, H.A., HOFFMANN, A., HÖPPE, H.A., JANIAK, Ch. Crystal structures and solidstate CPMAS 13C NMR correlation in luminescent zinc(II) and cadmium(II) mixed-ligand coordination polymers constructed 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane from and benzenedicarboxilate. Dalton Transactions, 2009, (19), 1742-1751. DOI: pp. https://doi.org/10.1039/B812670D
- 114. HA, T., LI, M.-X., WANG, Z.-X., ZHANG, J.-C., SHAO, M., HE, X. Structural diversity, luminescence and magnetic properties of eight Co(II)/Zn(II) coordination polymers constructed from semirigid ether-linked tetracarboxylates and bend dipyridyl-triazole ligands. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(8), pp. 4155-4165. DOI: https://doi.org/10.1021/cg500751e
- 115. ZHANG, H.-M., YANG, J., LIU, Y.-Y., KANG, D.-W., MA, J.-F. A family of coordination polymers assembled with a flexible hexacarboxylate ligand and auxiliary N-donor ligands: syntheses, structures and physical properties. *CrystEngComm*, 2015, 17(16), pp. 3181-3196. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C5CE00181A</u>
- 116. LUEBKE, R., EUBANK, J., CAIRNS, A.J., BELMABKHOUT, Y., WOJTAS, L., EDDAOUDI, M. The unique rht-MOF pltform ideal for pinpointing the functionalization and CO₂ adsorption relationship. *Chemical Communications*, 2012, 48(10), pp. 1455-1457. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C1CC15962C</u>
- 117. UEBLER, J.W., WILSON, J.A., LaDUCA, R. Donor disposition and sliphatic conformation effects on structures in luminescent zinc dicarboxylate coordination polymers with isomeric

dipyridylamide coligands. *CrystEngComm*, 2013, 15(8), pp. 1586-1596. DOI: https://doi.org/10.1039/C2CE26929E

- 118. JAROS, S.W., GUEDES da SILVA, M.F.C., FLOREK, M., OLIVEIRA, M.C., SMOLENSKI, P., POMBEIRO, A.J.L., KIRILLOV, A.M. Aliphatic dicarboxylate directed assembly of silver(I) 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane coordination networks: Topological versatility and antimicrobial activity. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11), pp. 5408-5417. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg500557r</u>
- 119. SHYU, E., SUPKOWSKI, R.M., LaDUCA, R. Structural diversity in luminescent threedimensional cadmium aliphatic dicarboxylate coordination polymers incorporating 4,4'dipyridylamine: Interpenetrated, non-interpenetrated and self-penetrated networks. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(5), pp. 2481-2491. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg801.396K</u>
- 120. TORRES SALGADO, M.D., WEINGARTZ, L.E., LaDUCA, R.L. Diverse topologies in copper aromatic dicarboxylate coordination polymers containing 3pyridylmethylnicotineamide: Effect of geometric isomerism and ring substituent. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 426, pp. 202-210. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.001</u>
- 121. ZHOU, J., DU, L., QIAO, Y.-F., HU, Y., LI, B., LI, L., WANG, X.-Y., YANG, J., XIE, M.-J., ZHAO, Q.-H. Intriguing arhitectures generated from 1,4-bis(3- or 4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3butadiene with aromatic dicarboxylate: Syntheses, crystal structures and properties. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(3), pp. 1175-1183. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg401692e</u>
- 122. WANG, X.-L., SUI, F.-F., LIN, H.-Y., XU, Ch., LIU, G.-Ch., ZHANG, J.-W., TIAN, A.-X. Role of aromatic dicarboxylates in the structural diversity of cobalt(II) and copper(II) coordination polymers containing a flexible N, N'-di(3-pyridyl)octanediamide ligand. *CrystEngComm*, 2013, 15(36), pp. 7274-7284. DOI: https://doi.org/10.1039/C3CE40825F
- 123. DU, M., LI, Ch.-P., LIU, Ch.-S., FANG, Sh.-M. Design and construction polymers with mixed-ligand synthetic strategy. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, 257(7-8), pp. 1282-1305. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.002</u>
- 124. VODĂ, I., MAKHLOUFI, G., LOZAN, V., SHOVA, S., HEERING, Ch., JANIAK, Ch. Mixed-ligand cobalt, nickel and zinc coordination polymers based on flexible 1,4-bis((1Himidazol-1-yl)methyl)benzene and rigid carboxylate linkers. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 455(1), pp. 118-131. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.10.007</u>
- 125. TAHLI, A., KÖC, Ü., ELSHAARAWY, R.F.M., KAUTZ, A.Ch., JANIAK, Ch. A cadmium anionic 1-D coordination polymer {[Cd(H₂O)₆][Cd₂(atr)₂(µ₂-btc)₂(H₂O)₄]·2H₂O}_n within a 3-D supramolecular charge-assisted hydrogen-bonded and π-stacking network. *Crystals*, 2016, 6(3), p. 23. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/cryst6030023</u>

- 126. TAHLI, A., CHMAYOU, A.-Ch., KÖC, Ü., BRÜCKNER, R., ELSHAARAWY, R.F.M., HEERING, Ch., JANIAK, Ch. Homochiral zinc benzene-1,3,5-tricarboxylate coordination networks with a chiral nitrogen ligand or template: Spontaneous resolution of a twofold interpenetreted 2D sql(4,4) network and formation of enantiopure 3D sra(SrAl₂) networks. *Inorganica Chimica Acta*, 2016, 450, pp. 190-201. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.042
- 127. WANG, C.Y., WILSECK, Z.M., LaDUCA, R.L. 1D + 1D → 1D Polyrotaxane 2D + 2D →
 3D interpenetrated and 3D self-penetrated divalent metal terephtalate bis(pyridylformyl)
 piperazine coordination polymers. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(18), pp. 8997-9003. DOI: https://doi.org/10.1021/ic201196g
- 128. LUCKY, M.V., SIVAKUMAR, S., REDDY, M.L.P., PAUL, A.K., NATARAJAN, S. Lanthanide luminescent coordination polymers constructed from unsymmetrical dinuclear building blocks based on 4-((1H-benzo[d]imidazol-1-yl)methyl) benzoic acid. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(3), pp. 857-864. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg101519b</u>
- 129. SONG, S.-Y., SONG, X.-Z., ZHAO, S.-N., QIN, Ch., SU, S.-Q., ZHU, M., HAO, Z.-M., ZHANG, H.-M., Syntheses, structures and physical properties of transition metal-organic frameworks assembled from trigonal heterofunctional ligands. *Dalton Transactions*, 2012, 41(34), pp. 10412-10421. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C2DT30826F</u>
- 130. FANG, S.-M., HU,M., JIA, L.-R., WANG, C., ZHANG, Q., MA, S.-T., DU, M., LIU, Ch.-S. Highly-thermostable lanthanide-organic coordination frameworks with N-protonated 2,6dihydroxypyridine-4-carboxylate exhibiting unusual 3-D mixed-connected network topology. *CrystEngComm*, 2011, 13(21), pp. 6555-6563. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C1CE05465A</u>
- 131. YAGHI, O.M., O'KEEFFE, M., OCKWIG, N.W., CHAE, H.K., EDDAOUDI, M., KIM, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 2003, 423(6941), pp. 705-714. DOI: <u>https://doi.org/10.1038/nature01650</u>
- 132. ZHAO, X., LIU, F., ZHANG, L., SUN, D., WANG, R., JU, Zh., YANG, D., SUN, D. Achieving a rare breathing behavior in a polycatenated 2D to 3D net through a pillar-ligand extension strategy. *Chemistry- A European Journal*, 2014, 20(3), pp. 649-652. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/chem.201304146</u>
- 133. YAN, W., ZHANG, Ch., CHEN, Sh., HAN, L., ZHENG, H. Two lanthanide metal-organic frameworks as remarkably selective and sensitive bifunctional luminescence sensor for metal ions and small organic molecules. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(2), pp. 1629-1634. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/acsami.6b14563</u>

- 134. AL-FAYAAD, H.A., ARACHCHIGE, K.S.A., CLEGG, J.K., A heterofunctional ligand approach for the preparation of high connectivity coordination polymers: combining a "bridge" and "pillar" in one ligand. *CrystEngComm*, 2020, 22(32), pp. 5310-5315. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/D0CE01020K</u>
- 135. EUBANK, J.F., WOJTAS, L., HIGHT, M.R., BOUSQUET, T., KRAVTSOV, V.Ch., EDDAOUDI, M. The next chaptes in MOF pillaring strategies: trigonal heterofunctional ligands to acces targeted high-connected threedimensional nets, isoreticulars platforms. *Journal of American Chemical Society*, 2011, 133(44), pp. 17532-17535. DOI: https://doi.org/10.1021/ja203898S
- 136. GRÅDINARU, J., MALINOVSKII, S., GDANIEC, M., ZECCHIN, S. Trinuclear tris-Co(II) and trans-cobaloxime type Co(III) complex prepared from Co(II) triflate precursor: synthesis, structure and properties. *Polyhedron*, 2006, 25(17), pp. 3417-3426. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.023
- 137. WAN, J., MIAO, Y.-F., LI, X.-M., ZHANG, S.-S. Synthesis and crystal structure of tetra-[μ-O-(dimethylglioximato-N,N')dicopper(II)] [Cu₂(Hdmg)₄] and dinickel(II) [Ni₂(Hdmg)₄]. *Asian Journal of Chemistry*, 2006, 18(3), pp. 1600-1606.
- 138. EVANS, O.R., LIN,W. Crystal engineering of NLO materials based on metal-organic coordination networks. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(7), pp. 511-522. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ar0001012</u>
- 139. KITAURA, R., KITAGAWA, S., KUBOTA, Y., KOBAYASHI, T.C., KINDO, K., MITA, Y., MATSUO, A., KOBAYASHI, M., CHANG, H.-Ch., OZAWA, T.C., SUZUKI, M., SAKATO, M., TAKATA, M. Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid. *Science*, 2002, 298(5602), pp. 2358-2361. DOI: <u>https://doi.org/10.1126/science.1078481</u>
- 140. SEO, J.S., WHANG, D., LEE, H., JUN, S.I., OH, J., JEON, Y.J., KIM, K. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature*, 2000, 404(6781), pp. 982-986. DOI: <u>https://doi.org/10.1038/35010088</u>
- 141. PAZ, F.A.A., KLINOWSKI, J. Hydrothermal synthesis of a novel thermally stable threedimensional ytterbium-organic framework. *Chemical Communications*, 2003, 13, pp. 1484-1485. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/B302140H</u>
- 142. KURMOO, M., KUMAGAI, H., HUGHES, S.M., KEPERT, C.J. Reversible guest exchange and ferrimagnetism (Tc = 60,5 K) in a porous cobalt(II)-hydroxide layer structure pillared with *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(21), pp. 6709-6722. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic034787g</u>

- 143. ENOKI, T., MIYAZAKI, A. Magnetic TTF-based charge-transfer complexes. *Chemical Reviews*, 2004, 104(11), pp. 5449-5478. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cr0306438</u>
- 144. LORCY, D., BELLEC, N., FOURMIQUÉ, M., AVARVARI, N. Tetrathiafulvalene-based group XV ligands: synthesis, coordination chemistry and radical cation slats. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253(9-10), pp. 1398-1438. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.09.012</u>
- 145. RATILAINEN, J., AIROLA, K., FRÖHLICH, R., NIEGER, M., RISSANEN, K. Synthesis of a tetradentate piperazine ligand and a structural study of its coordination compounds. *Polyhedron*, 1999, 18(17), pp. 2265-2273. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00117-5</u>
- 146. ALBRECHT, M., KOTILA, S. Formation of a "meso-helicate" by self-assembly of three bis(catecholate) ligands and two titanium(IV) ions. Angewandte Chemie, International Edition English, 1995, 34(19), pp. 2134-2137. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/anie.1995.21341</u>
- 147. CONSTABLE, E.C., NEUBURGER, M., WHALL, L.A., ZEHNDER, M. A tetranuclear meso-helicate. New Journal of Chemistry, 1998, 22(3), pp. 219-220. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/A709243A</u>
- 148. SHI, X., ZHU, G., WANG, X., LI, G., FANG, Q., ZHAO, X., WU, G., TIAN, G., XUE, M., WANG, R., QIU, Sh. Polymeric frameworks constructed from a metal-organic coordination compounds in 1-D and 2-D system: synthesis, crystal structure and fluorescent properties. *Crystal Growth & Design*, 2005, 5(1), pp. 341-346. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg049884e</u>
- 149. PARSHAMONI, S., TELANGAE, J., KONAR, S. Regulation of the pore site by shifting the coordination sites of ligands in two MOFs: enhancement of CO₂ uptake and selective sensing of nitrobenzene. *Dalton Transactions*, 2015, 44(48), pp. 20926-20935. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C5DT01976A</u>
- 150. JING, Y., HAITAO, X., JINGSI, Q., ZHEN-LIANG, X. Layered metal-organic framework [Zn₂(bpda)(chdc)₂]_∞ for aqueous encapsulation and sensitization of visible-emitting rare-earth cations. *Materials Letters*, 2016, 168, pp. 203-206. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.080</u>
- 151. BHATTCHARYA, B., HALDAR, R., MAITY, D.K., MAJI, T.K., GHOSHAL, D. Pillaredbilayer porous coordination polymers of Zn(II): enhanced hydrophobicity of pore surface by changing the pillar functionality. *CrystEngComm*, 2015, 17(48), pp. 3478-3486. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C5CE00143A</u>
- 152. POINTILLART, F., GOLHEN, S., CADOR, O., OUAHAB, L. 3d and 4d Coordination complexes and coordination polymers involving electroactive tetrathiafulvalene containing

ligands. *Comptes Rendus Chimie*, 2013, 16(7), pp. 679-687. DOI: https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.11.016

- 153. OLIVIER, J., GOLHEN, S., SWIETLIK, R., CADOR, O., POINTILLART, F., OUAHAB, L. X-ray structures, spectroscopic and magnetic studies of a coordination polymer series based on a TTF derivative and paramagnetic transition metals. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 22, pp. 3282-3290. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/ejic.200900365</u>
- 154. SAINES, P.J., STEINMANN, M., TAN, J.-Ch., YEUNG, H.H.-M., CHEETHAM, A.K. Structural diversity and luminescent properties of lanthanide 2,2- and 2,3-dimethylsuccinate frameworks. *CrystEngComm*, 2013, 15(1), pp. 100-110. DOI: https://doi.org/10.1039/C2CE26279G
- 155. SAINES, P.J., BARTON, Ph. T., YAIN, P., CHEETHAM, A.K. Structures and magnetic properties of Mn and Co inorganic-organic frameworks with mixed linear dicarboxylate ligands. *CrystEngComm*, 2012, 14(8), pp. 2711-2720. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C2CE05947A</u>
- 156. FENTON, H., TIDMARSH, I.S., WARD, M.D. Hierarchiral self-assembly of heteronuclear coordination networks. *Dalton Transactions*, 2010, 39(16), pp. 3805-3815. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/B926264D</u>
- 157. YANG, Y.T., LUO, F., CHE, Y.-X., ZHENG, J.-M. Employing an unprecedented ferromagnetic molecular building block (MBB) of [Co₂Ln(μ₃-OH)(CO₂)₅(N₃)₂]₂ (Ln = Tb, Gd, Dy, Eu, Sm) to construct a 6-connected α-PoNet. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(10), pp. 3508-3510. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg800431b</u>
- 158. SUN, Y.-G., WU, Y.-L., XIONG, G., SMET, Ph.F., DING, F., GUO, M.-Y., ZHU, M.-Ch., GAO, E.-J., POELMAN, D., VERPOORT, F. Hydrothermal synthesis, crystal structure and properties of Ag(I)-4f compounds based on 1H-benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid. *Dalton Transaction*, 2010, 39(47), pp. 11383-11395. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C0DT00579G</u>
- 159. MARINESCU, G., MADALAN, A.M., MAXIM,C., SHOVA, S., CLÉRAC, R., ANDRUH, M. Heteromettalic 3d-4d coordination polymers assembled from *trans*-[Ru^{III}(L)(CN)₂]⁻ tectons and 3d cations. *Dalton Transaction*, 2019, 48(41), pp. 15455-15464. DOI: https://doi.org/10.1039/C9DT01593K
- 160. SUN, Y.-G., GAO, X., XIONG, G., ZONG, W.-H., DING, F., XU, Z.-H., WANG, Sh.-J., YOU, L.-X., REN, B.-Y., GAO, E.-J. Four 3d-4d heteromettalic coordination polymers based on 1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylate: synthesis, structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 2014, 409(part-B), pp. 497-502. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.09.039</u>

- 161. HUANG, Sh.-L., JIN, G.-X. Selective CO2 capture by a 3d-4d coordination polymer material with 1D channel. *CrystEngComm*, 2011, 13(20), pp. 6013-6016. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C1CE05474K</u>
- 162. HARDER, S., PIERS, W.E. Organometallic and coordination chemistry of the s-block metals.
 Dalton Transactions, 2018, 47(36), pp. 12491-12492. DOI: https://doi.org/10.1039/C8DT90148A
- 163. WIETELMANN, U., KETT, J. 200 Years of lithium and 100 years of organolithium chemistry. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 2018, 644(4), pp. 194-204. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/zaac.201700394</u>
- 164. GREEN, Sh.P., JONES, C., STASCH, A. Stable magnesium(I) with compounds Mg-Mg bonds. Science, 2007, 318(5857), pp. 1754-1757. DOI: https://doi.org/10.1126/science.1150856
- 165. KRIECK, S., GÖRLS, H., YU, L., REIHER, M., WESTERHAUSEN, M. Stable "inverse" sandwich with unprecedented organocalcium(I): crystal structure of [(thf)2Mg(Br)-C6H2-2,4,6-Ph3] and [(thf)3Ca{μ-C6H3-1,3,5-Ph3}Ca(thf)3]. *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131(8), pp. 2977-2985. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ja808524y</u>
- 166. WESTERHAUSEN, M., KOCH, A., GÖRLS, H., KRIECK, S. Heavy Grignard reagents: synthesis, physical and structural properties, chemical behavior and reactivity. *Chemistry A European Journal*, 2017, 23(7), pp. 1456-1483. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201603786
- 167. MULVEY, R.E., ROBERTSON, S.D. Synthetically important alkali-metal utility amides: lithium, sodium and potassium hexamethylpiperidides. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2013, 52(44), pp. 11470-11487. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/anie.201301837</u>
- 168. JOCHMANN, Ph., DOLS, T.S., SPANIOL, T.P., PERRIN, L., MARON, L., OKUDA, J. Bis(allyl)calcium. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2009, 48(31), pp. 5715-5719. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.20091743
- 169. EL-MEGHARBEL, S.M., REFAT, M.S., AL-SALMI, F.A., HAMZA, R. In situ neutral system synthesis, spectroscopic and biological interpretation of magnesium(II), calcium(II), chromium(III), zinc(II), copper(II) and selenium(IV) sitagliptin complexes. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(15), p. 8030. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ijerph18158030</u>
- 170. REFAT, M.S., MOUSSA, M.A.A., MOHAMED, S.F. Synthesis, spectroscopic characterization, thermal analysis and electrical conductivity studies of Mg(II), Ca(II), Sr(II)

and Ba(II) vitamin B₂ complexes. *Journal of Molecular Structures*, 2011, 994(1-3), pp. 194-201. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.017</u>

- 171. REFAT, M.S., MOHAMED, G.G., EL-SAYAD, M.Y., KILLA, H.M.A., FETOOH, H. Spectroscopic and thermal degradation behavior of Mg(II), Ca(II), Ba(II) and Sr(II) complexes with paracetamol drug. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10(2), pp. S2376-S2387. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.017</u>
- 172. REFAT, M.S., SEDAYO, A.A., SAYQAL, A., ALHARBI, A., KATOUAH, H.A., ABUMEHLA, H.M., ALZAHRANI, S., ALKHATIB, F., ALTHAGAFI, I., EL-METEALY, N. Aurintricarboxylic acid and its metal ion complexes in comparative virtual screening versus Lopinavir and Hydroxychloroquine in fighting COVID-19 pandemic: synthesis and characterization. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 126, p. 108472. DOI: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108472
- 173. EL-SHAHAWY, A.S., AHMED, S.M., SAYED, N.Kh. INDOLSCF-CI calculations and structural spectroscopic studies of some complexes of 4-hydroxyacetanilide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, 66(1), pp. 143-152. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.02.034
- 174. SHAH, R., ALHARBI, A., HAMEED, A.M., SAAD, F., ZAKY, R., KHEDR, A.M., EL-METWALY, N. Synthesis and structural elucidation for new schiff base complexes: conductance, conformational, MOE-docking and biological studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30(9), pp. 3595-3607. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s10904-020-01505-w</u>
- 175. ABUMEHLA, H.M., AL-FAHEMI, J.H., ALTHAGAFI, I., BAYAZEED, A.A., AL-AHMED, Z.A., KHEDER, A.M., EL-METWALY, N. Deliberate-characterization for Ni(II)schiff base complexes: promising in-vitro anticancer feature that matched MOE docking approach. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30(9), pp. 3277-3293. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s10904-020-01503-y</u>
- 176. KUBAN-JANKOWSKA, A., SAHU, K.K., GORSKA, M., NIEDZIALKOWSKI, P., TUSZYNSKI, J.A., OSSOWSKI, T., WOZNIAK, M. Aurintricarboxylic acid structure modifications lead to reduction of inhibitory properties against virulence factor YopH and higter cytotoxicity. *World Journal of Microbiology and Biotehnology*, 2016, 32(10), p. 163. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11274-016-2123-3</u>
- 177. ZHAO, B., YI., L., CHENG, P., LIAO, D.-Zh., YAN, S.-P., JIANG, Z.-H. Hydrothermal synthesis, crystal structure and luminescent properties of 2d grid-like polymer based on 3d-4d

mixed metals. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, 7(8), pp. 971-973. DOI: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.06.018

- 178. ZHONG, W.W., DI, Y.-Y., DOU, J.M. Synthesis, structural characterization and thermochemistry of complexes of pyridine-2,6-dicarboxylate with metals (Mg and Sr). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(3), pp. 2527-2533. DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-013-3614-1
- 179. GHADERMAZI, M., DERIKVAND, Z., MAHMOUIDIAZAR, Z., SHAHNEJAT, E., RUDBARI, H.A., BRUNO, G., SHOKROLLAHI, A., NASIRI, S., NADERI, P.M. A comparison of solution and solid state coordination environments for calcium(II), zirconium(IV), cadmium(II) and mercury(II) complexes with dipicolinic acid and methylimidazole derivatives. *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, 68(22), pp. 3982-4002. DOI: https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1079627
- 180. ABDOLMALEKI, S., GHADERMAZI, M., ASHENGROPH, M., SAFFARI, A., SABZKOHI, S.M. Cobalt(II), zirconium(IV), calcium(II) complexes with dipicolinic acid and imidazole derivatives: X-ray studies, thermal analyses, evaluation as in vitro antibacterial and cytotoxic agents. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 480, pp. 70-82. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.047</u>
- 181. ALCOCK, N.W., CLARKSON, G., GLOVER, P.B., LAWRANCE, G.A., MOORE, P., NAPITUPULU, M. Complexes of 2,6-bis-[N-(2'-pyridylmethyl)carbamyl]pyridine: formation of mononuclear complexes and self-assembly of double helical dinuclear and tetranuclear copper(II) and trinuclear nickel(II) complexes. *Dalton Transactions*, 2005, 3, pp. 518-527. DOI: https://doi.org/10.1039/B414251A
- 182. BUTSCH, K., SANDLEBEN, A., DOKOOHAKI, M.H., ZOLGHADR, A.R., KLEIN, A. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid esters (pydicR₂) as O,N,O-pincer ligands in Cu^{II} complexes. *Inorganics*, 2019, 7(4), p. 53. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/inorganics7040053</u>
- 183. SINGH, G., SOWERBY, D.B. The crystal structure of dichloro(diethyl pyridine-2,6dicarboxylato)-cobalt(II) a chlorine-bridged dimer. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1977, 5, pp. 490-492. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/DT9770000490</u>
- 184. KAPOOR, P., PATHAK, A., KAPOOR, R., VENUGOPALAN, P., CORBELLA, M., RODRIGUEZ, M., ROBLES, J., LLOBET, A. Structural, electronic and magnetic consequences of O-carbonyl vs O-alkoxy ester coordination in new dicopper complexes containing the Cu₂(μ-Cl)₂ core. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(23), pp. 6153-6160. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic025568</u>

- 185. ALTAF, A.A., SHAHZAD, A., GUL, Z., RASOOL, N., BADSHAH, A., LAL, B., KHAN, E. A review on the medicinal importance of pyridine derivatives. *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*, 2015, 1(1), pp. 1-11. DOI: <u>https://doi.org/10.11648/j.jddmc.20150101.11</u>
- 186. KHAN, E. Pyridine derivatives as biologically active precursors; organics and selected coordination complexes. *Chemistry Select*, 2021, 6(13), pp. 3041-3064. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/slct.202100332</u>
- 187. HANIF, M., KHAN, E., KHALID, M., TAHIZ, M.N., de ALCÂNTARA MORAIS, S.F., BRAGA, A.A.C. 2-Amino-3-methylpyridinium, 2-amino-4-methylbenzothiazolium and 2amino-5-chloropyridinium salts. Experimental and theoretical findings. *Journal of Molecular Structures*, 2020, 1222, p. 128914. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128914</u>
- 188. KHAN, E., KHAN, A., GUL, Z., ULLAH, F., TAHIZ, M.N., KHALID, M., ASIF, H.M., ASIN, S., BRAGA, A.A.C. Molecular salts of terephthalic acids with 2-aminopyridine and 2aminothiazole derivatives as potential antioxidant agents; Base-Acid-Base type arhitectures. *Journal of Molecular Structures*, 2020, 1200, p. 127126. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127126
- 189. KHAN, E., KHAN, Sh.A., ZAHOOR, M., TAHIZ, M.N., NOOR, A., ALTAF, A.A. Cu(II) coordination polymers stabilized by pyridine-2,6-dicarboxylate anion and pyrazole derivatives through ligand hydrolysis. *Journal of Coordination Chemistry*, 2018, 71(16-18), pp. 2658-2673. DOI: <u>https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1501562</u>
- 190. KHAN, E., SHAHZAD, A., TAHIZ M.N., NOOR, A. Antioxidant potential and secondary reactivity of bis{diphenyl(2-pyridyl)phosphino}copper(II) complex. *Turkish Journal of Chemistry*, 2018, 42(5), pp. 1299-1309. DOI: <u>https://doi.org/10.3906/kim-1803-82</u>
- 191. McPHEAT, W.L., WARDLAW, A.C., NOVOTNY, P. Modulation of bordetella pertussis by nicotinic acid. *Infection and Immunity*, 1983, 41(2), pp. 516-522. DOI: <u>https://doi.org/10.1128/iai.41.2.516-522.1983</u>
- 192. ABU-YOUSSEF, M.A.M., DEY, R., GOHAR, Y., MASSOUD, A.A., ÖHRSTRÖM, L., LANGER, V. Synthesis and structure of silver complexes with nicotinate-type ligands havind antibacterial activities against clinically isolated antibiotic resistant pathogens. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(15), pp. 5893-5903. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic0621594</u>
- 193. SUKSRICHAVALIT, Th., PRACHAYASITTIKUL, S., NANTASENAMAT, Ch., ISARANKURA-NA-AYUDHYA, Ch., PRACHAYASITTIKUL, V. Cooper complexes of pyridine derivatives with superoxide scavenging and antimicrobial activities. *European*

Journal of Medicinal Chemistry, 2009, 44(8), pp. 3259-3265. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.03.033

- 194. NESA, S., HOSSAIN, M.S., NASIRA, S., UDDIN, N., ASHRAFUZZAMAN, M., HABIB, M.A., RASHID, M.A.M., HAQUE, M.M. Mixed ligand complexes: synthesis, characterization and antibacterial activity investigation. *International Journal of Chemical Structures*, 2020, 8(1), pp. 306-312. DOI: https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i1d.8267
- 195. GENÇKAL, H.M., ERKISA, M., ALPER, P., SAHIN, S., ULUKAYA, E., ARI, F. Mixed ligand complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with quercetin and diimine ligands: synthesis, characterization, anti-cancer and anti-oxidant activity. *JBIC Journal of Biological and Inorganic Chemistry*, 2020, 25(1), pp. 161-177. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s00775-019-01749-z</u>
- 196. SHELDRICK, G.M. A short history of SHELX. Acta Crystallographica Section A, 2008, 64(1), pp. 112-122. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S0108767307043930</u>
- 197. SHELDRICK, G.M. Crystal structure refinement with SHELX. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 2015, C17(1), pp. 3-8. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S2053229614024218</u>
- 198. ZHANG, W.-H., CHIEN, Sh.W., HOR, T.S.A. Recent advances in metal catalysts with hybrid ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255(17-18), pp. 1991-2024. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.018</u>
- 199. ROGACHEV, B.G., KHIDEKEL, M.L. Selective reduction of butadiene in the presense of the bisdimethylglyoximate complex of rhodium. *Russian Chemical Bulletin*, 1969, 18(1), pp. 127-128. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/BF00907608</u>
- 200. МАТКОВСКИЙ, К.Л. О противогипоксических свойствах диоксиминов кобальта. Известия АН МССР. Серия "Билогические и Химические науки", 1971, 5, с. 88-89. ISSN 1857-064X
- 201. МАТКОВСКИЙ, К.Л., БОЛОГА, О.А. Об антидотных свойствах диоксиматов трёхвалентного кобальта. *Глобус науки*, 2006, 6, с. 34-36. ISSN 1561-4190
- 202. CANPALOT, E., KAYA, M., GÜR, S. Synthesis, characterization of some Co(III) complexes eith vic-dioxime ligands and their antimicrobial properties. *Turkish Journal of Chemistry*, 2004, 28(2), pp. 235-242. ISSN 1300-0527
- 203. HARBECK, M., ŞEN, Z., GÜROL, I., GÜMÜŞ, G., MUSLUOĞLU, E., AHSEN, V., ÖZTÜRK, Z.Z. Vic-dioximes: a new class of sensitive materials for chemical gas sensing. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 156(2), pp. 673-679. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.017

- 204. COROPCEANU, E.B., CROITOR, L., CILOCI, A.A., TIURINA, Zh.P., DVORNINA, E.G., CODREANU, S.Z., FONARI, M.S. Synthesis and structure of mononuclear zinc complexes with pyridine-2-aldoxime. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 43(5), pp. 278-285. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328417050025</u>
- 205. COROPCEANU, E.B., BULHAC, I., SHTEFYRTSE, A.A., BOTNAR, V.F.. MELENCHUK, M., KULIGHIN, E., BOUROSH, P.N. Synthesis, crystal structure and biological properties of the complex [Co(DmgH)₂(Seu)_{1,4}(Se-Seu)_{0,5}(Se₂)_{0,1}][BF₄]. Russian Journal of *Coordination* Chemistry, 2017, 43(3), pp. 164-171. DOI: https://doi.org/10.1134/S1070328417030046
- 206. COBURN, M.D. Picrylamino-substituted heterocycles. II.Furazans. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1968, 5(1), pp. 83-87. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/jhet.5570050114</u>
- 207. RIJA, A., BULHAC, I., COROPCEANU, E., GORINCIOI, E., CALMÎC, E., BARBĂ, A., BOLOGA, O. Synthesis and spectroscopic study of some coordinative compounds of Co(III), Ni(II) and Cu(II) with dianiline- and disulfanilamideglyoxime. *Chemistry Journal of Moldova*, 2011, 6(2), pp. 73-78. DOI: <u>https://doi.org/10.19261/cjm.2011.06(2).16</u>
- 208. HALPERN, J. Mechanisms of coenzyme B₁₂-dependent rearrangements. *Science*, 1985, 227(4689), pp. 869-875. DOI: <u>https://doi.org/10.1126/science.2857503</u>
- 209. FINKE, R.G., SCHIRALDI, D.A., MAYER, B.J. Towards the unification of coenzyme B₁₂dependent diol dehydratase stereochemical and model studies: The bound radical mechanism. *Coordination Chemistry Reviews*, 1984, 54, pp. 1-22. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0010-8545(84)85016-X</u>
- 210. PEDERSON, S.B., LARSEN, E. anti-amphi and cis-trans Isomerism in some bis(dioximato)nickel(II) complexes. Acta Chemica Scandinavica, 1973, 27, pp. 3291-3301. DOI: https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.27-3291
- 211. GORDON, A.J., FORD, R.A. *The chemist's companion: A handbook of practical data, tehniques and references.* New York: Wiley, 1972. 560 p. ISBN 0471315907
- 212. ВАСИЛЬЕВ, А.В., ГРИНЕНКО, Е.В., ЩУКИН, А.О., ФЕДУЛИНА, Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. Санкт-Петербург: СПбГЛТА, 2007. 54 с. УДК 547
- 213. ТАРАСЕВИЧ, Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы.* Москва, 2012. 55 с.
- 214. BELLAMY, L.J. *The infra-red spectra of complex molecules*. London: Methuen and Co, 1954. 590 p.
- 215. NAKANISHI, K. Infrared absorbtion spectroscopy. Tokyo: Nankodo, 1962. 219 p.

- 216. URECHE, D., BULHAC, I., RIJA, A., COROPCEANU, E., BOUROSH, P. Dianilineglyoxime salt and its binuclear Zn(II) and Mn(II) complexes with 1,3-benzenedicarboxylic acid: synthesis and structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, 45(2), pp. 843-855. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S107032841912008X</u>
- 217. URECHE, D., BULHAC, I., CIOCÂRLAN, A., ROSHCA, D., LUPASCU, L., BOUROSH,
 P. Novel vic-dioximes: synthesis, structure characterization and antimicrobial activity evaluation. *Turkish Journal of Chemistry*, 2021, 45(6), pp. 1873-1881. DOI: https://doi.org/10.3906/kim-2104-24
- 218. BELOV, A.S., PRIKHODIKO, A.I., NOVIKOV, V.V., VOLOGZHANINA, A.V., BUBNOV, Y.N., VOLOSHIN, Y.Z. First "Click" synthesis of the ribbed-functionalized metal clathrochelates: cycloaddition of benzyl azide to propargylamine iron(II) macrobicycle and the unexpected transformations of the resulting cage complex. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2012(28), pp. 4507-4514. DOI: https://doi.org/10.1002/ejic.201200628
- 219. VARZATSKII, O.A., VOLOSHIN, Y.Z., KOROBKO, S.V., SHULGA S.V., KRAMER, R., BELOV, A.S., VOLOGZHANINA, A.V., BUBNOV, Y.N. On a way to new types of the polyfunctional and polytopic system based on cage metal complexes: cadmium-promoted nucleophilic substitution with low-active nucleophilic agents. *Plyhedron*, 2009, 28(16), pp. 3431-3438. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.07.026</u>
- 220. COLAÇO, M. DUBOIA, J., WOUTERS, J. Mechanochemical synthesis of phthalimides with crystal structure of intermediates and products. *Crystal Engineering Communications*, 2015, 17(12), pp. 2523-2528. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C5CE00038F</u>
- 221. KOHMOTO, S., KURODA, Y., KISHIKAWA, K., MASU, H., AZUMAYA, I. Generation of square-shaped cyclic dimers vs zigzag hydrogen-bonding networks and pseudoconformational polymorphism of tethered benzoic acids. *Crystal Growth and Design*, 2009, 9(12), pp. 5017-5020. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/cg901244v</u>
- 222. KAKANEJADIFARD, A., SHARIFI, A., DELFANI, F., RANJBAR, B., NADERIMANESH,
 H. Synthesis of di and tetraoximes from the reaction of phenilendiamines with dichloroglyoxime. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2007, 26(4), pp. 63-67. DOI: <u>https://doi.org/10.30492/IJCCE.2007.7602</u>
- 223. SCHRAUZER, G.N., WINDGASSEN, R.J. Cobalamin model compounds. Preparation and reaction of substituted alkyl- and alkenylcobaloximes and biochemical implications. *Journal* of the Americal Chemical Society, 1974, 89(9), pp. 1999-2007. DOI: https://doi.org/10.1021/ja00985a006

- 224. DOLPHIN, D. Cyanocobalamin: B12. Vol. 1, Chemistry. New York: Ed. Wiley Interscience, 1982. 672 p.
- 225. TOSCANO, P.J., MARZILLI, L.G. B12 and related organocobalt chemistry: formation and cleavage of cobalt carbon bonds. *Progress in Inorganic Chemistry*, 1984, 31, pp. 105-204. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/9780470166321.CH2</u>
- 226. McCAULEY, K.M., WILSON, S.R., van der DONK, W.A. Synthesis and characterization of chlorinated alkenylcobaloximes to probe the mechanism of vitamine B12-catalized dechlorination of priority pollutans. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(2), pp. 393-404. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic011023x</u>
- 227. ДВОРКИН, А.А., СИМОНОВ, Ю.А., МАЛИНОВСКИЙ, Т.И. Кристалохимия неорганических соединений, под ред. Т.И. Малиновского. Кишинёв: Штиинца. 1976. 210 с.
- 228. COROPCEANU, E.B., RIJA, A.P., SHAFRANSKII, V.N., BOLOGA, O.A., GDANIEC, M., MALINOVSKII, S.T. Structure of sulfanileamide-containing cobalt(III) dioximates with the $[ZrF_6]^{2-}$ şi $[BF_4]^-$ anions. *Journal of Structural Chemistry*, 2007, 48(6), pp. 1110-1117. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s10947-007-0178-6</u>
- 229. BATTAGLIA, L.P., CORRADI, A.M., PALMIERI, C.G., NARDELLI, M., TANI, M.E.V. The crystal and molecular structure of bisaniline bis(dimethylglyoximato)cobalt(III) chloride. *Acta Crystallographica Section B*, 1974, B30(4), pp. 1114-1116. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S0567740874004365</u>
- 230. STAVILA, V., GULEA, A., SHOVA, S., SIMONOV, Yu.A., PETRENCO, P., LIPKOWSKI, J., RIBLET, F., HELM, L. An unexpected influence of the nature of the amine on the crystal structure of some Co(III)-Bi(III) heterobimetallic complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 2004, 357(7), pp. 2060-2068. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.01.025</u>
- 231. YANASE, Y., YOSHIMURA, H., KINOSHITA, S., YAMAGUCHI, T., WAKITA, H. Structure of bis(aniline)bis(hexylmethylglyoximato)cobalt(III) chloride and bis(aniline)bis-(methyloctylglyoximato)cobalt(III) chloride. *Acta Crystalloraphica Section C*, 1990, C46(1), pp. 36-38. DOI: <u>https://doi.org/10.1107/S0108270189005299</u>
- 232. NOGHEU, L.N., GHOGOMU, J.N., MAMA, D.B., NKUNGLI, N.K., YOUNANG, E., GADRE, Sh.R. Structural, spectral (IR and UV/Visible) and thermodinamic properties of some 3d transition metal(II) chloride complexes of glyoxime and its derivatives: A DFT and TD-DFT study. *Computational Chemistry*, 2016, 4(4), pp. 119-136. DOI: https://doi.org/10.4236/cc.2016.44011
- 233. CrysAlis RED, O.D.L. version 1.171.34.76.2003

- 234. BOUROSH, P.N., COROPCEANU, E.B., DESEATNIC, A.A., BOLOGA, O.A., TIURINA, J.P., STRATAN, M.V., CIOBANICA, O.A., LIPKOVSKI, Ya., BULHAC, I.I., SIMONOV, Yu.A. Supramolecular structure organization and the biological properties of [Co(DH)₂(PP)₂][BF₄]. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2009, 35(10), pp. 751-757. DOI: https://doi.org/10.1134/S1070328409100078
- 235. BULHAC, I.I., BOUROSH, P.N., SCHOLLMEYER, D., ZUBAREV, V.E., SUWINSKA, K., CIOBANICA, O., SIMONOV, Yu.A. Iron(II) complexes [Fe(DfgH)₂(3-CONH₂-Py)₂] and [Fe(DfgH)₂(4-COOC₂H₅-Py)₂]: synthesis and structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2009, 35(5), pp. 352-359. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328409050078</u>
- 236. BOUROSH, P., BULHAC, I., COVACI, O., ZUBAREVA, V., MITINA, T. Iron(II) bis-αbenzyldioximate complexes with 3- and 4-pyridine hemiacetals as axial ligands: synthesis, structures and physicochemical properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2018, 44(8), pp. 507-517. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328418080018</u>
- 237. CIOBANICA, O., BOUROSH, P., LOZAN, V., BOLOGA, O., BULHAC, I., WICHER, B., SIMONOV, Yu. Synthesis and structure of cobalt α-dioximate complexes with isonicotinamide. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2011, 56(7), pp. 1050-1059. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S0036023611070060</u>
- 238. VITHANA, C., UEKUSA, H., SEKINE, A., OHASHI, Y. Modified photoreactivity due to mixed crystal formation. I. Three mixed crystals between isostructural cobaloxime complexes. *Acta Crystallographica Section B*, 2002, B58(2), pp. 227-232. DOI: https://doi.org/10.1134/S0108768101019346
- 239. URECHE, D., BULHAC, I., SHOVA, S., BOUROSH, P. Pseudomacrocyclic bis(dianilineglyoximato)cobalt(III) comlex cations: synthesis and structures. *Russian Journal* of Coordination Chemistry, 2022, 48(6), pp. 333-343. DOI: https://doi.org/10.1134/S1070328422060070
- 240. YUKSEL, F., GÜREK, A.G., DURMUS, M., GÜROL, I., AHSEN, V., JEANNEAU, E., LUNEAU, D. New insight in coordination of vic-dioximes: bis- and tris(E,E-dioximato)Ni(II) complexes. *Inorganic Chimica Acta*, 2008, 361(8), pp. 2225-2235. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.019
- 241. NAKAMOTO, K. Infrared spectra and raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Wiley, 1986. 484 p. ISBN 0-471-01066-9
- 242. NAKAMOTO, K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Wiley, 1963. 324 p.

- 243. URECHE, D., BULHAC, I., RIJA, COROPCEANU, E., BOUROSH, P. Dianilineglyoxime salt and its binuclear Zn(II) and Mn(II) complexes with 1,3-benzenedicarboxylic acid: synthesis and structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, 45(12), pp. 843-855. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S107032841912008X</u>
- 244. JURISSON, S., FRANCESCONI, L., LINDER, K.E., TREHER, E., MALLEY, M.F., GOUGOUTAS, J.Z., NUNN, A.D. Synthesis, characterization and reactivity of manganese and rhenium dioxime complexes. X-ray crystal structure of $Mn^{II}(CDO)(CDOH)_2(BPh(OCH_3)_2)$, an unusual pseudoclathrochelate complex and Re^{III}Cl(CDO)(CDOH)₂BPh. Inorganic Chemistry, 1991, 30(8), pp. 1820-1827. DOI: https://doi.org/10.1021/ic00008ao26
- 245. BIRKELBACH, F., FLÖRKE, U., HAUPT, H.-J., BUTZLAFF, Ch., TRAUTWEIN, A.X., WIEGHARDT, K., CHAUDHURI, Ph. Competing exchange interactions and ground-state variability: linear homo- and heterotrinuclear manganese(III, IV) complexes with tris(dimethylglyoximato) metalate(II) tetraanions as bridging ligands. *Inorganic Chemistry*, 1998, 37(8), pp. 2000-2008. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic970362g</u>
- 246. HSIEH, W.-Y., LIU, Sh. Novel biscapped and monocapped tris(dioxime)Mn(II) complexes: X-ray crystal structure of the first cationic tris(dioxime)Mn(II) complexe [Mn(CDOH)₃BPh]OH (CDOH₂ – 1,2-cyclohexanedionedioxime). *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(13), pp. 5034-5043. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic060216n</u>
- 247. YAN, Li, LI, Ch., CHEN, X. Hydrogen bonded supra-molecular framework in inorganicorganic hybrid compounds of Mn(II) and Zn(II): synthesis structures and photoluminescent studies. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1058, pp. 277-283. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.11.026
- 248. JONES, L.F., PRESCIMONE, A., EVANGELISTI, M., BRECHIN, E.K. 1D chains of Mn6 single-molecule magnets. *Chemical Communications*, 2009, 15, pp. 2023-2025. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/B900743A</u>
- 249. **URECHE, D.** A new methode for synthesis of 3D zinc(II) polymer {[Zn₂(1,3-bdc)₂(DMSO)₂(H₂O)]·3DMSO}_n. In: *Instruire prin cecetare pentru o societate prosperă consacrată jubileului a "90 de ani ai Facultății Biologie și Chimie. Vol. 2, 21-22 martie 2020.* Chișinău, Universitatea de Stat din Tiraspol, 2020, pp. 116-122. ISBN 978-9975-76-308-0
- 250. ZEVACO, Th.A., MÄNNLE, D., WALTER, O., DINJUS, E. An easy way to achieve threedimensional metal-organic coordination polymers: synthesis and crystal structure of dizinc diisophthalate bis-dimethylsulfoxide monohydrate: [Zn₂(ip)₄(DMSO)₂(H₂O)·3DMSO]_n.

Applied Organometallic Chemistry, 2007, 21(11), pp. 970-977. DOI: https://doi.org/10.1002/aoc.1325

- 251. CROITOR, L., COROPCEANU, E.B., MASUNOV, A.E., RIVERA-JACQUEZ, H.J., SIMINEL, A.V., FONARI, M.S. Mechanism of nonlinear optical enhancement and supramolecular isomerism in 1D polymeric Zn(II) and Cd(II) sulfates with pyridine-4aldoxime ligands. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(17), pp. 9217-9227. DOI: https://doi.org/10.1021/jp5007395
- 252. COROPCEANU, E.B., URECHE, D., RIJA, A.P., CILOCI, A.A., CLAPCO, S.F., DVORNINA, E.G., BULHAC, I.I., COCU, M. BOUROSH, P.N. Synthesis and structures of nickel(II) complexes based on dianilineglyoxime. Stimulation of the proteolytic properties by [Ni(DAnH)₂]· 0.25H₂O. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2021, 47(1), pp. 17-25. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328421010024</u>
- 253. SIDOROV, A.A., GOGOLEVA, N.V., BAZHINA, E.S., NICOLAEVSKII, S.A., SHMELEV, M.A., ZORINA-TIKHONOVA, E.N., STARICOV, A.G., KISKIN, M.A., EREMENKO, I.L. Some aspects of the formation and structural features of low nuclearity heterometallic carboxylates. *Pure and Applied Chemistry*, 2020, 92(7), pp. 1093-1110. DOI: <u>https://doi.org/10.1515/pac-2019-1212</u>
- 254. HUANG, F., RHEINGOLD, A.L., SLEBODNICK, C., OHS, A., SWITEK, K.A., GIBSON,
 H.W. Pseudorotoxanes based on the cryptand/monopyridinium recognition motif. *Tetrahedron*, 2005, 61(43), pp. 10242-10253. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.08.036</u>
- 255. KUMAR, S., HUNDAL, G., KAUR, N., HUNDAL, M.S., SINGH, H. Bis-pyridine-tetramide 18-membred macrocycles. Role of increased preorganisation on Ag⁺ Pb²⁺ selectivity. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(1), pp. 131-132. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0040-4039(96)02234-4</u>
- 256. KUMAR, S., HUNDAL, M.S., HUNDAL, G., KAUR, N., SINGH, H. Synthetic ionophores
 16. Synthesis and association behaviour of bis-pyridine tetramide macrocycles: Role of increased preorganisation on Ag⁺ selectivity. *Tetrahedron*, 1997, 53(31), pp. 10841-10850.
 DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00691-1</u>
- 257. BROWN, A., MENNIE, K.M., MASON, O., WHITE, N.G., BEER, P.D. Copper(II)-directed synthesis of neutral heteroditopic [2]rotaxane ion-pair host systems incorporating hidrogen and halogen bonding anion binding cavities. *Dalton Transactions*, 2017, 46(39), pp. 13376-13385. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C7DT02832F</u>

- 258. ADAMS, D.M. Metal-ligand and related vibrations: A critical survey of the infrared and raman spectra of metallic and organometallic compounds. England: Edward Arnold (Publishers) Ltd London. 1967. 379 p. ISBN 713120012
- 259. BULHAC, I., DANILESCU, O., RIJA, A., SHOVA, S., KRAVTSOV, V. Ch., BOUROSH, P.N. Cobalt(II) complexes with pentadentate schiff bases 2,6-diacetylpyridine hydrazones: synthesis and structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 43(1), pp. 21-36. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328417010018</u>
- 260. AGHABOZORG, H., DANESHVAR, S., NEMATI, A. Tetrakis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) tris(pyridine-2,6-dicarboxylato) calcate(II) hexahidrate. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*, 2008, 64(8), pp. m1063-m1064. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536808022873
- 261. SOLEIMANNEJAD, J., AGHABOZORG, H., HOOSHMAND, S., ADAMS, H. 4,4'-Bipyridinediium triaquabis(pyridine-2,6-dicarboxylato) strontium(II) trihydrate. Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications, 2007, 63(12), pp. m3089m3090. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536807058722
- 262. LE, C.D., PHAM, Ch.T., NGUYEN, H.H. Zinc(II) {2}-metallocoronates and {2}metallacryptates based on dipicolinoylbis(N,N-diethylthiourea): structure and biological activityes. *Polyhedron*, 2019, 173, p. 114143. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114143</u>
- 263. GAJDA, T., JANCSO, A., MIKKOLA, S., LÖNNBERG, H., SIRGES, H. Crystal structure, solution properties and hydrolyticativity of an alkoxo- bridged dinuclear copper(II) complex, as a ribonuclease model. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 2002, 8, pp. 1757-1763. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/B108948J</u>
- 264. IRANZO, O., ELMER, T., RICHARD, J.P., MORROW, J.R. Cooperativity between metal ions in the cleavage of phosphate diesters and RNA by dinuclear Zn(II) catalysts. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(24), pp. 7737-7746. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ic030131b</u>
- 265. JANCSÓ, A., TÖRÖK,I., HEGETSCHWEILER, K., GAJDA, T. Efficient and selective hydrolysis of 4-nitrophenyl phosphate by a dinuclear copper(II) complex. *ARKIVOC*, 2009, 3, pp. 217-224. DOI: <u>https://doi.org/10.398/ark.5550190.0010.318</u>
- 266. KAYE, P.T., WELLINGTON, K.W., WATKINS, G.M. Designer ligands. Part 15. Synthesis and characterization of novel Mn(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of 1, 10-phenantrolinederived ligands. *ARKIVOC*, 2009, 14, pp. 301-313. DOI: <u>https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0010.e25</u>

- 267. KARIPCIN, F., DEDE, B., CAGLAR, Y., HÜR, D., ILICAN, S., CAGLAR, M., ŞAHIN, Y. A new dioxime ligand and its trinuclear copper(II) complex: synthesis, characterization and optical properties. *Optics Communications*, 2007, 272(1), pp. 131-137. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.optcom.2006.10.079</u>
- 268. KILIC, A., TAS, E., YILMAZ, I. Synthesis, spectroscopic and redox properties of the mononuclear Ni^{II}, Ni^{II}(BPh₂)₂ containing (B-C) bond and trinuclear Cu^{II}–Ni^{II}–Cu^{II} type-metal complexes of N,N'-(4-amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime. *Journal of Chemical Sciences*, 2009, 121(1), pp. 43-56. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s12039-009-0005-z</u>
- 269. LUKEŠ, I., ŠMIDOVÁ, I., EBERT, M. The complexes of iminodiacetic acid with divalent manganese and iron. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1982, 47(4), pp. 1169-1175. DOI: <u>https://doi.org/10.1135/cccc19821169</u>
- 270. KURTOĞLU, M., İSPIR, E., KURTOĞLU, N., SERIN, S. Novel vic-dioximes: synthesis, complexation with tranzition metal ions, spectral studies and biological activity. *Dyes and Pigments*, 2008, 77(1), pp. 75-80. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.010</u>
- 271. KURTOĞLU, M., BAYDEMIR, S.A. Studies on mononuclear transition metal chelates derived from a novel (E, E)-dioximes: synthesis, characterization and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 2007, 60(6), pp. 655-665. DOI: <u>https://doi.org/10.1080/00958970600896076</u>
- 272. BOUROSH, P., BOLOGA, O., DESEATNIC-CILOCI, A., TIURINA, J., BULHAC, I. Synthesis, structure and biological properties of mixed cobalt(III) dioximates with guanidine derivatives. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 73(9), pp. 591-599. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328417090019</u>
- 273. COROPCEANU, E., DESEATNIC, A., STRATAN, M., RIJA, A., BOLOGA, O., TIURINA, J., LABLIUC, S., CLAPCO, S., BULHAC, I. The study of the biological activity of some cobalt(III) dioximates with fluorine containing anions. *Chemistry Journal of Moldova*. *General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2008, 3(2), pp. 70-80. DOI: <u>https://doi.org/10.19261/cjm.2008.03(2).16</u>
- 274. CIOCARLAN, A., DRAGALIN, I., ARICU, A., LUPAŞCU, L., CIOCARLAN, N., POPESCU, V. Chemical composition and antimicrobial activity of the levisticum officinale W.D.J. koch essential oil. *Chemistry Journal of Moldova*, 2018, 13(2), pp. 63-68. DOI: <u>https://doi.org/10.19261/cjm.2018.514</u>
- 275. BABAHAN, I., ÇOBAN POYRAZOĞLU, E., OZMEN, A., BIYIK, H., IŞMAN, B. Synthesis, characterization and biological activity of *vic*-dioxime derivatives containing

benzaldehydehydrazone groups and their metal complexes. *African Journal of Microbiology Research*, 2011, 5(3), pp. 271-283. DOI: <u>https://doi.org/10.5897/AJMR10.622</u>

- 276. BILGE, T., UĞUR, A. Preparation and spectral and biological investigation of *vic*-dioxime ligands containing piperazine moiety and their mononuclear transition-metal complex. *Sinthetic Communication*, 2013, 43(24), pp. 3307-3314. DOI: https://doi.org/10.1080/00397911.2013.777743
- 277. UĞUR, A., MERCIMEK, B., ÖZLER, M.A., ŞAHIN, N. Antimicrobial effects of bis(Δ₂-2imidazolinyl)-5,5'-dioxime and its mono- and trinuclear complexes. *Transition Metal Chemistry*, 2000, 25(4), pp. 421-425. DOI: <u>https://doi.org/10.1023/A:1007064819271</u>
- 278. KURTOĞLU, M., DAGDELEN, M.M., TOROĞLU, S. Synthesis and biological activity of novel (E, E)-vic-dioxime. *Transition Metal Chemistry*, 2006, 31(3), pp. 382-388. DOI: https://doi.org/10.1007/s11243-006-0006-4
- 279. SENGUPTA, S.K., PANDEY, O.P., SRIVASTAVA, B.K., SHARMA, V.K. Synthesis, structural and biochemical aspects of titanocene and zirconocene chelates of acetylferrocenyl thiosemicarbazones. *Transition Metal Chemistry*, 1998, 23(4), pp. 349-353. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1006986131435
- 280. İSPIR, E., KURTOĞLU, M., TOROĞLU, S. The d10 metal chelates derived from schiff base ligands having silane: synthesis, characterization and antimicrobial studies of cadmium(II) and zinc(II) complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2006, 36(8), pp. 627-631. DOI: https://doi.org/10.1080/15533170600910553
- 281. URECHE, D., BULHAC, I., BOUROŞ, P., ROŞCA, D., LUPAŞCU, L. Bis(N, N'-bis(4-tolil)diaminoglioxim)-4-metilanilin-trihidrat pentru utilizare în calitate de remediu antibacterian în agricultură. Brevet de invenție MD 4762 C1. Institutul de Chimie. Nr. depozit a 2019 0090. Data depozit 16.12.2019. Publicat 31.07.2021. In: BOPI. 2021, nr. 7, p. 8.
- 282. GRUNDMANN, Ch., MINI, V., DEAN, J.M., FROMMELD, H.-D. Über nitrilo-xyde, IV. Dicyan-di-N-oxyde. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1965, 687(1), pp. 191-214. DOI: https://doi.org/10.1002/jlac.1965870119
- 283. GOK, Y. The synthesis and characterization of novel tetraoxime and its mono- polynuclear complexes containing 12-membred diaza-dithia macrocycles. *Polyhedron*, 1996, 15(8), pp. 1355-1361. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00370-3</u>
- 284. KAKNEJADIFARD, A., KHAJEHKOLAKI, A., RANJBAR, B., NADERI-MANESH, H. Synthesis of new dioximes and tetraoximes from reaction of aminothiophenoles with dichloroglyoxime. *Asian Journal of Chemistry*, 2008, 20(4), pp. 2937-2946.

- 285. LIU, Ch., AN, X.-X., CUI, Y.-F., XIE, K.-F., DONG, W.-K. Novel structurally characterized hetero-bimetallic [Zn(II)₂ M(II)] (M = Ca and Sr) bis(salamo)-type complexes: DFT calculation, hirshfeld analyses, antimicrobial and fluorescent properties. *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, 34(1), p. e5272. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/aoc.5272</u>
- 286. ГРАЧЁВА, И.М. и др. Лабораторный практикум по технологий ферментных препаратов. Учебное пособие для вузов. Москва: Лёгкая и пищевая промышленность, 1989. 240 с.
- 287. АЛЬМЯШЕВА, Н.Р., ГОЛЫШКИН, А.В. Закономерности биосинтеза липолитических ферментов ксилотрофным базидиомичетом fomes fomentarius.[online]. Современые проблемы науки и оброзования, 2016, 6. [citat 10.02.2023]. Disponibil: URL: <u>https://science-education.ru/ru/article/view?id=25835</u>.
- 288. SINGH, A.K., MUKHOPADHYAY, M. Overwiew of fungal lipase: a review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012, 166(2), pp. 486-520. DOI: https://doi.org/10.1007/s12010-011-9444-3
- 289. DESEATNIC, A., SÎRBU, T., TIURINA, J., LABLIUC, S. Tulpină de fungi *Rhizopus arrhizus* Fisher 67, producător de enzime lipolitice. Brevet de invenție MD 2458 G2. Institutul de Microbiologie și Biotehnologii al AŞM. Nr. depozit a 2003 0184. Data depozit 23.07.2003. Publicat 31.05.2004. In: BOPI. 2004, nr. 5, 3p.
- 290. CILOCI, A., TIURINA, J., CLAPCO, S., STRATAN, M., LABLIUC, S., BOLOGA, O., COROPCEANU, E., RIJA, A., BULHAC, I. Некоторые аспекты биосинтеза внеклеточных гидролаз микромицетов из родов *Rhizopus* и *Aspergillus* в присутствий комплекснных соединений кобальта(III) с фторосодержащими анниономи. *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții*, 2010, 1(310), pp. 121-128.
- 291. CILOCI, A., BULHAC, I., CLAPCO, S., URECHE, D., DVORNINA, E., LABLIUC, S., MATROI. A. Sinteza orientată a enzimelor lipolitice la tulpina fungică *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03 în cultură submersă. In: 9th edition International Scientific-Practical Conference "Training by research for a prosperous society", 18-20 martie 2022. Chişinău: UST, 2022, pp. 80-83. ISBN 978-9975-76-389-9
- 292. BULHAC, I., URECHE, D., CILOCI, A., BOUROŞ, P., TIURINA, J., LABLIUC, S. Tetra(izotiocianat)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-dicarboxilat)stronțiu cu proprietăți de stimulator al activității lipolitice la tulpina de fungi *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03. Hotărâre nr. 10137 din 2022.09.27 de acordare a brevetului de invenție.

- 293. AJAYI, A.E., FAGADE, O.E. Growth pattern and structural nature of amylases produced by some *Bacillus species* in starchy substrates. *African Journal of Biotechnology*, 2006, 5(5), pp. 440-444. DOI: <u>https://doi.org/10.5897/AJB05.411</u>
- 294. RIAZ, N., HAG, I., QADEER, M.A. Characterization of α-amylase by *Bacillus subtillis*. *International Journal of Agriculture and Biology*, 2003, 5(3), pp. 249-253.
- 295. CONDRUC, V., CILOCI, A., BULHAC, I., CLAPCO, S., COCU, M., BOUROŞ, P., DVORNINA, E., LABLIUC, S., URECHE, D. Influența compuşilor coordinativi ai bariului şi stronțiului asupra biosintezei amilazelor extracelulare la micromiceta *Aspergillus niger* CNMN FD 06. In: 9th edition International Scientific-Practical Conference "Training by research for a prosperous society", 18-20 martie 2022. Chişinău: UST, 2022, pp. 95-102. ISBN 978-9975-76-389-9
- 296. BULHAC. I., URECHE, D., BOUROŞ, P., COCU, M., CILOCI, A., CONDRUC, V., DVORNINA, E. Tris(2,6-dimetil piridindicarboxilat-1kONO)-di-μ-(izotiocianato-1,2kN)-(diizotiocianato-2kN)bariu(II)cobalt(II) cu proprietăți de stimulator al sintezei principiilor biologic active la fungi. Hotărâre nr. 10182 din 2022.12.21 de acordare a brevetului de invenție.
- 297. Raport anual în cadrul Programului de Stat 2020-2023 a RM al proiectului 20.80009.5007.28 "Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină. Tehnică și sistemul educațional în baza complecșilor metalelor "s" și "d" cu liganzi polidentați" cu finanțare de către ANCD. <u>https://ichem.md/sites/default/files/2023-01/20.80009.5007.28_Bulhac%20Ion_2022.pdf</u> (raport pentru a. 2022)

ANEXE





Fig. A1.1. Spectrele RMN 1 H (a) și 13 C (b) ale compusului 1.





Fig. A1.2. Spectrele RMN 1 H (a) și 13 C (b) ale compusului 2.



Fig. A1.3. Spectrele RMN 1 H (a) și 13 C (b) ale compusului 3.









(b)

Fig. A1.5. Spectrele RMN 1 H (a) și 13 C (b) ale compusului 13.



Fig. A1.6. Spectrele RMN 1 H (a) și 13 C (b) ale compusului 26.



Fig. A1.7. Spectrele RMN 1 H (a) și 13 C (b) ale compusului 27.

Parametrii	5	6	7	8	9	10
Formula	C44H54ClCoN12O6.5	$C_{48}H_{54}ClCoN_{12}O_6$	$C_{44}H_{44}ClCoN_{10}O_8$	$C_{44}H_{44}ClCoN_{10}O_8$	$C_{40}H_{42}ClCoN_{10}O_5$	$C_{46}H_{54}ClCoN_{12}O_6$
Mr	949.37	989.41	935.27	935.27	837.21	965.39
Singonia	Monoclinică	Monoclinică	Monoclinică	Trigonală	Monoclinică	Triclinică
Grupul spațial	$P2_{1}/n$	P2/n	I2/c	<i>R</i> -3	P2/c	<i>P</i> -1
$a/\text{\AA}$	15.5034(10)	9.0962(5)	13.0432(6)	23.2162(12)	11.9552(8)	9.2438(13)
b/Å	16.164(2)	12.6758(9)	16.0285(8)	23.2162(12)	9.1175(5)	10.9459(15)
$c/{ m \AA}$	18.7543(12)	20.5932(14)	22.7795(12)	21.2789(12)	18.9469(14)	12.2358(17)
$\alpha/^{\circ}$	90	90	90	90	90	95.622(11)
$\beta/^{\mathrm{o}}$	97.772	91.417(5)	102.944(5)	90.00	105.503(8)	105.473(12)
$\gamma/^{\circ}$	90	90	90	120	90	102.045(12)
$V, Å^3$	4656.6(7)	2373.7(3)	4641.4(4)	9932.6(12)	1990.1(2)	1151.3(3)
Ζ	4	2	4	9	2	1
$ ho_{ m calc.}$ / g/cm ³	1.354	1.384	1.338	1.407	1.397	1.392
μ/mm^{-1}	0.487	0.481	0.489	0.514	0.556	0.493
<i>F</i> (000)	1992	1036	1944	4374	872	506
Reflecții colectate/ Reflecții independente	17819/8231	8569/4266	8068/4081	6835/3995	3443/3443	9967/4283
Completitudinea la teta /% (θ = 25,05)	99.7	99.3	99.5	99.6	98.7	100.0
Parametrii	591	312	292	289	262	290
GOOF	1.003	1.005	1.002	1.001	1.001	1.005
R_1, wR_2 final	$R_1 = 0.1162,$	$R_1 = 0.0566,$	$R_1 = 0.0704,$	$R_1 = 0.0745,$	$R_1 = 0.0536,$	$R_1 = 0.0533,$
	$wR_2 = 0.2245$	$wR_2 = 0.1108$	$wR_2 = 0.1147$	$wR_2 = 0.1149$	$wR_2 = 0.1135$	$wR_2 = 0.1344$
Indice <i>R</i> (toate date)	$R_1 = 0.2593,$ $w_R = 0.2251$	$R_1 = 0.0962,$	$R_1 = 0.1440,$	$R_1 = 0.1544,$	$R_1 = 0.0849,$	$R_1 = 0.0635,$ $w_{P_1} = 0.1442$
	$WR_2 = 0.5251$	$WR_2 = 0.1280$	$WK_2 = 0.1370$	$WR_2 = 0.1393$	$WR_2 = 0.1274$	$WR_2 = 0.1443$

Tabelul A1.1. Date cristalografice și caracteristicile experimentului cu raze X pentru compușii 5-10

Parametrii	11	12	13	14	15	16	17
Formula	$C_{110}H_{130}N_{22}O_{34}Mn_4$	$C_{62}H_{78}N_{14}O_{18}Mn_2$	$C_{63}H_{85}N_{14}O_{20.5}Zn_2$	$C_{52}H_{60}N_8O_{13}S_4Zn_2$	$C_{10}H_{18}N_2O_9Cu$	C _{63.5} H _{79.5} N _{14.5} O _{17.5} SNi	C ₁₆ H ₂₈ N ₈ O _{10.5} ClZn
Mr	2524.12	1417.26	1497.19	1312.06	373.80	1416.68	601.28
Singonia	Triclinică	Monoclinică	Monoclinică	Triclinică	Monoclinică	Ortorombică	Monoclinică
Grupul spațial	<i>P</i> -1	$P2_{1}/n$	P2/n	<i>P</i> -1	$P2_{1}/n$	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	Cc
a/Å	13.9891(9)	9.4953(5)	14.1178(5)	16.7185(3)	16.694(6)	15.9434(8)	28.3571(19)
<i>b</i> /Å	14.6400(8)	13.7464(5)	9.1592(4)	16.7218(4)	5.5830(4)	16.5862(8)	13.1707(9)
$c/\text{\AA}$	16.2122(9)	26.9683(13)	28.4951(9)	24.8930(4)	17.819(4)	27.9012(13)	7.1199(3)
$\alpha/^{\circ}$	93.752(4)	90	90	94.7468(15)	90	90	90
$eta / ^{\circ}$	113.819(6)	93.122(5)	90.826(3)	96.1010(14)	118.43(4)	90.00	96.140(5)
γ/°	94.539(4)	90	90	119.152(2)	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	3010.6(3)	3514.8(3)	3684.3(2)	5970.3(2)	1460.5(7)	7378.2(6)	2643.9
Ζ	1	2	2	4	4	4	4
$ ho_{ m calc.}$ / g/cm ³	1.392	1.339	1.350	1.450	1.700	1.275	1.511
μ/mm^{-1}	0.497	0.436	0.729	1.016	1.544	0.365	1.095
<i>F</i> (000)	1316	1484	1570	2720	772	2984	1244
Reflexe colectate / Reflexe independente	16374/10611	13487/6204	11720/6486	55923/21896	2293/1552	17889/12432	4540/3155
Completitudinea la teta/ % ($\theta = 25,05$)	99.5	99.7	99.5	98.6	60.1	99.6	99.7
Parametrii	757	440	470	1675	204	921	337
GOOF	1.000	1.005	1.003	1.006	1.002	1.007	1.004
R_1 , wR_2 final	$R_1 = 0.0722,$ $wR_2 = 0.1413$	$R_1 = 0.0713,$ $wR_2 = 0.1330$	$R_1 = 0.0648,$ $wR_2 = 0.1670$	$R_1 = 0.0632,$ $wR_2 = 0.1350$	$R_1 = 0.0424,$ $wR_2 = 0.0899$	$R_1 = 0.0909,$ $wR_2 = 0.1329$	$R_1 = 0.0628,$ $wR_2 = 0.1762$
Indice <i>R</i> (toate date)	$R_1 = 0.1367,$ $wR_2 = 0.1714$	$R_1 = 0.1440,$ $wR_2 = 0.1669$	$R_1 = 0.0991,$ $wR_2 = 0.1911$	$R_1 = 0.1120,$ $wR_2 = 0.1536$	$R_1 = 0.0824,$ $wR_2 = 0.1091$	$R_1 = 0.2370,$ $wR_2 = 0.1888$	$R_1 = 0.0836,$ $wR_2 = 0.1952$

 Tabelul A1.2. Date cristalografice și caracteristicile experimentului cu raze X pentru compușii 11-17

Parametrii	18	20	21	22	23	24
Formula	$C_{31}H_{27}CaCoN_7O_{12}S_4$	$C_{43}H_{51}CaCoN_7O_{12}S_4$	$C_{43}H_{51}CaCoN_7O_{12}S_4$	$C_{31}H_{27}SrCoN_7O_{12}S_4$	$C_{31}H_{27}BaCoN_7O_{12}S_4$	$C_{48}H_{52}BaCoN_8O_{16}S_4$
Mr	916.84	1085.16	1085.16	964.38	1014.10	1321.48
Singonia	Monoclinică	Triclinică	Triclinică	Monoclinică	Triclinică	Monoclinică
Grupul spațial	C2/c	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	C2/c	<i>P</i> -1	$P2_{1}/n$
a/Å	15.7908(90)	11.3436(6)	13.0351(9)	16.0759(6)	10.6515(5)	13.0669(8)
<i>b</i> /Å	15.6777(10)	14.4436(8)	13.6027(13)	15.4392(12)	11.0221(5)	34.2367(16)
$c/{ m \AA}$	17.157(2)	17.9740(11)	19.2135(13)	17.1841(8)	18.1814(8)	13.9921(7)
$\alpha/^{\circ}$	90	81.487(5)	84.429(7)	90	85.125(4)	90
$\beta/^{\circ}$	102.172(9)	73.902(5)	76.925(6)	99.516(4)	83.149(4)	98.293(6)
$\gamma/^{\circ}$	90	69.490(5)	63.242(8)	90	82.707(4)	90
$V/\text{\AA}^3$	4152.0(6)	2645.8(3)	2963.1(5)	4206.4(4)	2097.27(16)	6194.2(6)
Ζ	4	2	2	4	2	4
$ ho_{ m calc.}$ / g/cm ³	1.467	1.362	1.216	1.523	1.606	1.417
μ/mm^{-1}	0.802	0.641	0.572	1.925	1.591	1.101
<i>F</i> (000)	1876	1130	1130	1948	1010	2684
Reflexe colectate / Reflexe independente	7275/3651	18128/8640	19036/10472	7731/3908	13971/7780	21857/10837
Completitudinea la teta/ % $(\theta = 25,05)$	99.6	99.2	99.8	99.5	99.7	99.2
Parametrii	258	641	623	256	511	715
GOOF	1.000	1.004	1.006	1.003	1.001	1.008
R_1 , wR_2 final	$R_1 = 0.0656,$	$R_1 = 0.0880,$	$R_1 = 0.0748,$	$R_1 = 0.0592,$	$R_1 = 0.0353,$	$R_1 = 0.0618,$
	$wR_2 = 0.1016$	$wR_2 = 0.1687$	$wR_2 = 0.1860$	$wR_2 = 0.1216$	$wR_2 = 0.0805$	$wR_2 = 0.1145$
Indice <i>R</i> (toate date)	$R_1 = 0.1501,$ $wR_2 = 0.1259$	$R_1 = 0.1576,$ $wR_2 = 0.1961$	$R_1 = 0.2742,$ $wR_2 = 0.3226$	$R_1 = 0.1013,$ $wR_2 = 0.1373$	$R_1 = 0.0443,$ $wR_2 = 0.0847$	$R_1 = 0.1179,$ $wR_2 = 0.1343$

Tabelul A1.3. Date cristalografice și caracteristicile experimentului cu raze X pentru compușii 18, 20-24
Parametrii	25	26	27	28	29
Formula	$C_{22}H_{28}MnN_6O_9$	$C_{22}H_{28}ZnN_6O_9$	$C_{17.5}H_{27}CdN_{4.5}O_{12.5}$	$C_{28}H_{32}NiN_6O_8$	$C_{20}H_{37.5}CuN_6O_{17}$
Mr	575.44	585.87	612.83	639.30	824.68
Singonia	Monoclinică	Monoclinică	Ortorombică	Monoclinică	Monoclinică
Grupul spațial	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	Pbcn	$P2_{1}/n$	C2/c
a/Å	10.7304(5)	10.7100(3)	19.1582(11)	14.6306(5)	40.128(3)
b/Å	20.7785(15)	20.8726(7)	13.2517(6)	14.0111(5)	9.9510(6)
c/Å	12.3733(8)	12.1886(4)	20.5981(10)	15.9393(6)	15.9211(9)
$eta/^{\mathrm{o}}$	111.246(6)	110.812(4)	90.00	109.175(4)	105.245(6)
$V/\text{\AA}^3$	2571.3(3)	2546.96(14)	5229.4(5)	3086.1(2)	6133.8(7)
Ζ	4	4	8	4	8
$ ho_{ m calc.}$ / g/cm ³	1.486	1.528	1.557	1.376	1.786
μ/mm^{-1}	0.576	1.027	0.901	0.686	2.147
<i>F</i> (000)	1196	1216	2492	1336	3380
Reflexe colectate / Reflexe independente	9176/4628	10631/4729	11072/4586	11361/5439	11230/5408
Completitudinea la teta/ % $(\theta = 25,05)$	99.6	99.8	99.1	99.5	99.4
Parametrii	350	347	318	394	421
GOOF	1.003	1.002	1.000	1.003	1.006
R_1 , wR_2 final	$R_1 = 0.0592,$ $wR_2 = 0.0594$	$R_1 = 0.0484,$ $wR_2 = 0.1029$	$R_1 = 0.0666,$ $wR_2 = 0.1185$	$R_1 = 0.0489,$ $w R_2 = 0.1050$	$R_1 = 0.0776,$ $wR_2 = 0.1434$
Indice <i>R</i> (toate date)	$R_1 = 0.1223,$ $wR_2 = 0.1195$	$R_1 = 0.0737,$ $wR_2 = 0.1135$	$R_1 = 0.1449,$ $wR_2 = 0.1385$	$R_1 = 0.0757,$ $wR_2 = 0.1202$	$R_1 = 0.1640,$ $wR_2 = 0.1780$

Tabelul A1.4. Date cristalografice și caracteristicile experimentului cu raze X pentru compușii 25-29



Anexa 2. Brevete de invenție și hotărâri de acordare a brevetelor

Fig. A2.1. Brevet de invenție MD 4745 C1, 30.09.2021.



Fig. A2.2. Brevet de invenție MD 4762 C1, 28.02.2022.



Fig. A2.3. Brevet de invenție de scurtă durată MD 1624 Z, 31.12.2022.

F-01-BI-025-I-03-0306

AGENȚIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALĂ A REPUBLICII MOLDOVA

DIRECTIA BREVETE



IDND 1015501000112

STATE AGENCY ON INTELLECTUAL PROPERTY OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

PATENTS DIRECTION

1589

2023.02.07

nr.

din

JOVMIR Tudor, Institutul de Chimie, str. Academiei nr. 3, MD-2028, Chişinău, Republica Moldova

HOTĂRÂRE

nr. 10208 din 2023.02.07

În urma examinării dosarului cererii de brevet de invenție:

(21) nr. depozit: a 2021 0069

(22) data depozit:2021.10.11

(54) titlu: Tetra(izotiocianat)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-dicarboxilat)calciu cu proprietăți de stimulator al activității lipolitice la tulpina de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03

și în temeiul art. 51(7) din Legea nr. 50/2008 privind protecția invențiilor, Direcția Brevete, Secția Examinare

HOTĂRĂSTE

Acordarea brevetului de invenție conținând următoarele date:

(13) B1

(51) Int.Cl: C07F 3/04 (2006.01) C12N 1/38 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01) C12N 9/20 (2006.01) C07D 213/79 (2006.01) C12R 1/845 (2006.01) C12N 1/14 (2006.01)

(21) a 2021 0069 (22) 2021.10.11 (71)(73) INSTITUTUL DE CHIMIE AL MEC, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD; INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE, MD (72) BULHAC Ion, MD; URECHE Dumitru, MD; BOUROŞ Pavlina, MD; DANILESCU Olga, MD; CILOCI Alexandra, MD; CLAPCO Steliana, MD (74) JOVMIR Tudor (54) Tetra(izotiocianat)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-dicarboxilat)calciu cu proprietăți de stimulator al activității lipolitice la tulpina de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03

Str. Andrei Doga nr. 24/1, MD-2024, Chişinâu, Republica Moldova Tel: (+373-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-119 www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

24/1 Andrei Doga str., MD-2024, Chisinau, Republic of Moldova Tel: (+373-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: |+373-22| 440-119 www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

Fig. A2.4. Hotărâre nr. 10208 din 2023.02.07 de acordare a brevetului de invenție.

r-01-B1-023-1-03-0300

AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALĂ A REPUBLICII MOLDOVA

DIRECTIA BREVETE



STATE AGENCY ON INTELLECTUAL PROPERTY OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

PATENTS DIRECTION

11749 2022.08.22

CILOCI Alexandra, Institutul de Microbiologie și Biotehnologie str. Academiei nr. 1, MD - 2028, Chişinău, **Republica** Moldova

HOTĂRÂRE

nr. 10114 din 2022.08.22

În urma examinării dosarului cererii de brevet de invenție: (21) nr. depozit: a 2021 0070

(22) data depozit:2021.10.11

(54) titlu: Procedeu de cultivare submersă a tulpinii de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03, producătoare de lipaze

pe baza raportului de examinare și în temeiul art. 51 din Legea nr. 50/2008 privind protecția inventiilor, Direcția Brevete, Secția Examinare

HOTĂRĂȘTE

Acordarea brevetului de invenție conținând următoarele date:

(13) B1

(51) Int.Cl: C12N 1/14 (2006.01) C07F 3/04 (2006.01) CI2N 9/20 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01) C12R 1/845 (2006.01) C07D 213/79 (2006.01) C12Q 1/34 (2006.01)

(21) a 2021 0070

(22) 2021.10.11

(71) (73) INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE, MD

(72) CILOCI Alexandra, MD; BULHAC Ion, MD; CLAPCO Steliana, MD; DANILESCU Olga, MD; DVORNINA Elena, MD; LABLIUC Svetlana, MD; MATROI Alexandra, MD; URECHE Dumitru, MD

(54) Procedeu de cultivare submersă a tulpinii de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03, producătoare de lipaze

(57) Rezumat:

Invenția se referă la biotehnologie, și anume la un procedeu de cultivare submersă a tulpinii de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03, producătoare de lipaze și poate fi utilizată în industria microbiologică pentru producerea enzimelor lipolitice cu aplicare largă în industria alimentară, de producere și procesare a grăsimilor și uleiurilor vegetale, în medicină ca mijloc terapeutic și diagnostic.

Str. Andrei Doga nr. 24/1, MD-2024, Chisinău, Republica Moldova Tel: (+373-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-119 ww.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

24/1 Andrei Doga str., MD-2024, Chisinau, Republic of Moldova Tel: (+373-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-11 www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

Fig. A2.5. Hotărâre nr. 10114 din 2022.08.22 de acordare a brevetului de invenție.

5 P-09. 2010 wz Ø -01-BI-025-I-03-0306 unbor Same いもい AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA STATE AGENEY ON INTELLECTUAL PROPERTY OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA INTELECTUALĂ A REPUBLICII MOLDOVA PATENTS DIRECTION DIRECTIA BREVETE IDNO 1015601000112 JOVMIR Tudor, Institutul de Chimie, str. Academiei nr. 3, 12973 2022.09.28 MD-2028, Chişinău, Republica Moldova din HOTĂRÂRE nr. 10137 din 2022.09.27 În urma examinării dosarului cererii de brevet de invenție: (21) nr. depozit: a 2021 0037 (22) data depozit:2021.06.23 . (54) titlu: Tetra(izotiocianat)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-dicarboxilat)stronțiu cu proprietăți de stimulator al activității lipolitice la tulpina de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 pe baza raportului de examinare și în temeiul art. 51 din Legea nr. 50/2008 privind protecția inventiilor, Direcția Brevete, Secția Examinare HOTĂRĂȘTE Acordarea brevetului de invenție conținând următoarele date: (13) B1 (51) Int.Cl: C07F 3/00 (2006.01) C12N 1/38 (2006.01) I.P. «INSTITUTUL DE CHIMIE» C07F 15/06 (2006.01) C12N 9/20 (2006.01) al MEC aL RM C07D 213/79 (2006.01) C12R 1/845 (2006.01) INTRARE Nr. .30 C12N 1/14 (2006.01) 20 (21) a 2021 0037 (22) 2021.06.23 (71)(73) INSTITUTUL DE CHIMIE, MEC, MD; INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD (72) BULHAC Ion, MD; URECHE Dumitru, MD; CILOCI Alexandra, MD; BOUROŞ Pavlina, MD; TIURINA Janeta, MD; LABLIUC Svetlana, MD (74) JOVMIR Tudor (54) Tetra(izotiocianat)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-dicarboxilat)stronțiu cu proprietăți de stimulator al activității lipolitice la tulpina de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 (57) Rezumat: Invenția se referă la chimia coordinativă și microbiologie, în special tetra(izotiocianat)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6la compus nou un 24/1 Andrei Doga str., MD-2024, Chisinau, Republic of Moldova Tel: (+373-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-119 www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md Str. Andrei Doga nr. 24/1, MD-2024, Chişinâu, Republica Moldova Tel: [+373-22] 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-119 www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

Fig. A2.6. Hotărâre nr. 10137 din 2022.09.27 de acordare a brevetului de invenție.

F-01-BI-025-I-03-0306 STATE AGENCY ON INTELLECTUAL PROPERTY AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA INTELECTUALĂ A REPUBLICII MOLDOVA PATENTS DIRECTION DIRECTIA BREVETE JOVMIR Tudor, Institutul de Chimie, 16675 str. Academiei nr. 3, nr MD-2028, Chişinău, Republica Moldova 2022.12.21 dir

HOTĂRÂRE

nr. 10182 din 2022.12.21

În urma examinării dosarului cererii de brevet de invenție: (21) nr. depozit: a 2021 0059

(22) data depozit:2021.09.09

 (54) titlu: Tris(2,6-dimetil piridindicarboxilat-1kONO)-di-μ-(izotiocianato-1,2kN) (diizotiocianato-2kN)bariu(II)cobalt(II) cu proprietăți de stimulator al sintezei principiilor biologic active la fungi

și în temeiul art. 51(7) din Legea nr. 50/2008 privind protecția invențiilor, Direcția Brevete, Secția Examinare

HOTĂRĂȘTE

Acordarea brevetului de invenție conținând următoarele date:

(13) B1

(51) Int.Cl: C07F 3/00 (2006.01) C12N 1/38 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01) C12N 9/26 (2006.01) C07D 213/79 (2006.01) C12R 1/645 (2006.01) A01G 18/20 (2018.01) C12R 1/685 (2006.01) C12N 1/14 (2006.01)

(21) a 2021 0059

(22) 2021.09.09

(22) 2021.05.05
 (71)(73) INSTITUTUL DE CHIMIE, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD;
 INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE, MD
 (72) BULHAC Ion, MD; URECHE Dumitru, MD; BOUROȘ Pavlina, MD; COCU Maria, MD; CILOCI Alexandra, MD; CONDRUC Viorica, MD; DVORNINA Elena, MD
 (74) JOVMIR Tudor
 (54) Tris(2,6-dimetil piridindicarboxilat-1k0N0)-di-µ-(izotiocianato-1,2kN)-

(diizotiocianato-2kN)bariu(II)cobalt(II) cu proprietăți de stimulator al sintezei principiilor biologic active la fungi

(57) Rezumat: Invenția se referă la chimia coordinativă, în special la un compus coordinativ

heterodinuclear de Ba-Co cu proprietăți de stimulator al sintezei principiilor biologic active la

Str. Andrei Doga nr. 24/1, MD-2024, Chişinâu, Republica Moldova Tel: (+373-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-119 www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md 24/1 Andrei Doga str., MD-2024, Chisinau, Republic of Moldova Tel: (+373-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-119 www.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

LP. «INSTITUTUL DE CHIMIE» al MEC al RM

2023

01

NTRARE NE.

Fig. A2.7. Hotărâre nr. 10182 din 2022.12.21 de acordare a brevetului de invenție.

F-01-BI-025-I-03-0306

STATE AGENCY ON INTELLECTUAL PROPERTY OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

PATENTS DIRECTION

15374 nr. 2022.11.25 din

AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA

INTELECTUALĂ A REPUBLICII MOLDOVA

DIRECTIA BREVETE

CILOCI Alexandra, Institutul de Microbiologie și Biotehnologie str. Academiei nr. 1, MD-2028, Chișinău, **Republica** Moldova

HOTĂRÂRE

nr. 10171 din 2022.11.25

În urma examinării dosarului cererii de brevet de invenție:

(21) nr. depozit: a 2021 0060

(22) data depozit:2021.09.09

(54) titlu: Procedeu de cultivare submersă a tulpinii Lentinus edodes (Berk.) Sing. CNMN-FB-01

pe baza raportului de examinare și în temeiul art. 51 din Legea nr. 50/2008 privind protecția inventiilor, Directia Brevete, Sectia Examinare

HOTĂRĂȘTE

Acordarea brevetului de invenție conținând următoarele date:

(13) BI (51) Int.Cl: C12N 1/14 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01) C07F 3/00 (2006.01) C12N 1/38 (2006.01) C12R 1/645 (2006.01) A01G 18/20 (2018.01) C07D 213/79 (2006.01) (21) a 2021 0060

(22) 2021.09.09

(71)(73) INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE ȘI BIOTEHNOLOGIE, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE, MD

(72) CILOCI Alexandra, MD; DVORNINA Elena, MD; RUDIC Valeriu, MD; BULHAC Ion, MD; URECHE Dumitru, MD; COCU Maria, MD

(54) Procedeu de cultivare submersă a tulpinii Lentinus edodes (Berk.) Sing. CNMN-**FB-01**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la biotehnologie, și anume la cultivarea submersă a tulpinii de fungi Lentinus edodes (Berk.) Sing. CNMN-FB-01, producătoare de biomasă care poate fi utilizată pentru fabricarea preparatelor medicamentoase cu proprietăți curative și nutraceutice.

Procedeul de cultivare submersă a tulpinii de fungi Lentinus edodes (Berk.) Sing. CNMN-FB-01 prevede inocularea materialului semincer în cantitate de 10% v/v pe mediul

Str. Andrei Doga nr. 24/1, MD-2024, Chişinâu, Republica Moldova Tel: (+273-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-119 www.agepi.gov.md, z-mail: office@agepi.gov.md

24/1 Andrei Doga str., MD-2024, Chisinau, Republic of Moldova Tel: (+373-22) 400-511, (+373-22) 400-514 Fax: (+373-22) 440-119 w.agepi.gov.md, e-mail: office@agepi.gov.md

Fig. A2.8. Hotărâre nr. 10171 din 2022.11.25 de acordare a brevetului de inventie.



Fig. A3.1. Medalie de aur în cadrul salonului EUROINVENT 2020.

Anexa 3. Premii și mențiuni



Fig. A3.2. Medalie de aur în cadrul salonului EUROINVENT 2020.



Fig. A3.3. Medalie de aur în cadrul salonului INVENTICA 2020.



Fig. 3.4. Medalie de aur în cadrul salonului INVENTICA 2020.



Fig. A3.5. Medalie de aur în cadrul salonului TRAIAN VUIA 2020.



Fig. A3.6. Medalie de aur în cadrul salonului TRAIAN VUIA 2021.

Expoziția Internațională Specializată "INFOINVENT" Ediția a XVII-a
DIPLOMĂ
MEDALIA DE AUR
se acordă Dumitru Ureche, Ion Bulhac, Pavlina Bouroș, Daniel Roșca, Lucian Lupașcu, Anastasia Veverița
pentru Ciclul de invenții "Compuși oximici cu activitate antibacteriană și antifungică"
Hung S. Cojea_
Eugeniu RUSU, Președintele Svetlana COJOCARU, Comitetului organizatoric Președintele Juriului
17-20 noiembrie 2021, Chişinău, Republica Moldova
Fig. A3.7. Medalie de aur în cadrul salonului INFOINVENT 2021.

Expoziția Internațională Specializată
"INFOINVENT"
Ediția a XVII-a
DIPLOMĂ
MEDALIA DE BRONZ
se ocordă Alexandra Ciloci, Steliana Clapco, Janeta Tiurina, Elena Dvornina, Svetlana Labliuc, Ion Bulhac, Dumitru Ureche
pentru
Procedeu de cultivare a tulpinii de micromicete Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 – producător de lipaze
Hend S. Gym
Eugeniu RUSU, Președintele Comitetului organizatoric Svetlana COJOCARU, Președintele Juriului
17-20 noiembrie 2021, Chişinău, Republica Moldova

Fig. A3.8. Medalie de bronz în cadrul salonului INFOINVENT 2021.



Fig. A3.9. Medalie de argint în cadrul salonului PROINVENT 2021.



Fig. A3.10. Medalie de argint în cadrul salonului TRAIAN VUIA 2022.



Fig. A3.11. Medalie de argint în cadrul salonului TRAIAN VUIA 2022.



Fig. A3.12. Medalie de bronz în cadrul salonului EUROINVENT 2022.

METHOD OF SUBMERGED CULTIVATION OF FUNGAL STRAIN Institute of Microbiology and Biotechnology, Ministry of Education and Research RHIZOPUS ARRHIZUS CNMN FD 03 PRODUCER OF LIPASES of the Republic of Moldova, Institute of Chemistry, Ministry of Education and GOLD MEDAL NATIONAL INSTITUTE OF INVENTICS Prof. Neculai-Eugen SEGHEDIN PhD CILOCI ALEXANDRA, CLAPCO STELIANA, TIURINA JANETA, **GENERAL MANAGER** in recognition of high scientific contribution and loyalty to DVORNINA ELENA, LABLIUC SVETLANA, the XXVI-th INTERNATIONAL EXHIBITION OF INVENTICS BULHAC ION, URECHE DUMITRU Research of the Republic of Moldova **NVENTICA 2022** Z lasi, Romania Offered to 22-24 June 2022 SAMINGAL UNIVERSITY, US UNIONAL INSTITUTE

Fig. A3.13. Medalie de aur în cadrul salonului INVENTICA 2022.



Fig. A3.14. Medalie de aur în cadrul salonului PROINVENT 2022.



Fig. A3.15. Medalie de aur în cadrul salonului EUROINVENT 2022.



Fig. A3.16. Diplomă de excelență în cadrul salonului INVENTICA 2022.

7040 F TEODORESCU na. locu 0000 vorning ünte Agrono Bourosh terimara din 22 ondruc Viorica, D A 2idinecarboxy ocho Chumitere ocuanate ACORDĂ PENTRU 1852 - 2022 bersitaten de L H/exandra 2KN Tris 2,6-dime 4014012022 OUDHDA pc.

Fig. A3.17. Diplomă de excelență în cadrul salonului TRAIAN VUIA 2022.



Fig. A3.18. Medalie de aur în cadrul salonului EUROINVENT 2023.



Fig. A3.19. Medalie de aur în cadrul salonului EUROINVENT 2023.



Fig. A3.20. Medalie de aur în cadrul salonului Traian Vuia 2023.



Fig. A3.21. Medalie de aur în cadrul salonului Traian Vuia 2023.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

URECHE Dumitru

annaf

22.06.2023

CURRICULUM VITAE

Nume și prenume:	URECHE Dumitru
------------------	-----------------------

Cetățănie: MDA



Studii:	
2018-2022	Doctorat în chimie, Universitatea de Stat din Moldova, specialitatea "Chimie Anorganică";
2015-2017	Masterat, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, specialitatea "Chimie Contemporană și Științe ale Educației";
2012-2015	Licență în chimie, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, specialitatea "Chimie".
Stagii:	
2017-prezent	Cercetător științific, Institutul de Chimie al USM, lab. Chimia Coordinativă;
2022-prezent	Profesor de chimie, Liceul de Limbi Moderne și Management, Chișinău;
2020-2022	Profesor de chimie, Liceul Moldo-Finlandez, Chișinău;
2017-2020	Asistent Universitar, Catedra Chimie, UST, Chişinău;
2016-2019	Profesor de chimie, Liceul Teoretic "Ion Suruceanu", Suruceni, Ialoveni;
2015-2017	Profesor de chimie, Liceul Teoretic Agricol din Chișinău.
Domenii de interes știi	nțific:
	Compuși coordinativi ai metalelor "s" și "d" cu liganzi oximici și
	derivați piridinici.
Participări în proiecte	științifice naționale și internaționale:
2015-2019	15.817.02.18A, "Asamblarea și studiul complecșilor metalelor tranziționale în baza liganzilor polifuncționali și macrociclici utili pentru agricultură industria alimentară și biotehnologii avansate".
2020-2023	20.80009.5007.28, "Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complecșilor metalelor "s" și "d" cu liganzi polidentati".
Participări la manifest	ări științifice (naționale și internaționale):
2023	Conferința științifico-practică internațională "Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă", editia a X-a, UST, Chisinău;
2022, 2021, 2020	Conferință științifică națională "Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă", edițiile IX, VIII și VII, UST, Chisinău; The National Conference with international participation Life
2022	Sciences in the Dialogue of Generations: Connections Between Universities, Academia and Business Community", MSU, Chisinau;
2021	The National Conference "New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection", Ediția a 13-a, Timișoara, România; International Conference Achievements and Perspectives of Modern
2019	Chemistry", dedicated to the 60 th anniversary from the foundation of

the Institute of Chemistry, Chisinau, Moldova;

	The 28 th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry – Eugen	
	Segal – of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of	
2019	the Romanian Academy (CATCAR28) and 2 nd Symposium on	
,	Thermal Analysis and Calorimetry of Moldova (MoldTAC2).	
	Timisoara România	
	The 5 th Central and Eastern European Conference on Thermal	
2019	Analyses and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14 th Mediterranean	
2017	Conference on Calorimetry and Thermal Analysis Roma Italy:	
	The 12 th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry	
2018	Brasov Romania:	
	Q th International Conference on Materials Science and Condensed	
2018	Matter Physics Chisinau Moldova	
I norări stiintifico și sti	intifica-matadica publicata	
Luci ari şunişince şi şu	20 lucrări stiintifice dintre care:	
	5 articele în reviste au factor de impost:	
	- 5 articole în reviste cu factor de împăci,	
	- 1 atticol ili levista llajollala	
	- 5 articole în culegen ale comerințelor,	
	- 11 rezumate la conferințele naționale și internaționale de profil;	
	- 8 brevete de invenție;	
D	- 1 cerere de brevet de invenție.	
Premii și mențiuni:		
	14 Medalii de Aur, 3 Medalii de Argint, 2 Medalii de Bronz și 2	
2020-2023	Diplome de Excelență la diferite saloane naționale și internaționale de	
	inventică.	
2021	Deținătorul Bursei de Excelență a Guvernului RM.	
Cunoașterea limbilor:		
	Limba română – limba maternă;	
	Limba rusă – nivel intermediar;	
	Limba engleză – nivel intermediar.	
Date de contact de serv	viciu:	
	Laboratorul Chimia Coordinativă, Institutul de Chimie al USM,	
	str. Academiei 3, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova;	
	Telefon: +(373) 22 73 97 90;	
	e-mail: <u>dumitru.ureche@ichem.md</u> ; <u>d.ureche@yahoo.com</u>	

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

Articole în reviste cu factor de impact.

- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; RIJA, Andrei; COROPCEANU, Eduard; BOUROSH, Pavlina. Dianilineglyoxime salt and its binuclear Zn(II) and Mn(II) complexes with 1,3benzenedicarboxylic acid: synthesis and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2019, 45(12), pp. 843-855. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S107032841912008X</u>
- URECHE, Dumitru; RIJA, Andrei; BULHAC, Ion; COROPCEANU, Eduard; BOUROSH, Pavlina. Synthesis and structural study of 2D coordination polymers of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) based on diaminobenzoylglyoxime. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020, 65(12), pp. 1838-1847. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S0036023620120189</u>
- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; CIOCARLAN, Alexandru; ROSHCA, Daniel; LUPASCU, Lucian; BOUROSH, Pavlina. Novel vic-dioximes: synthesis, structure characterization, and antimicrobial activity evaluation. In: *Turkish Journal of Chemistry*. 2021, 45(6), pp. 1873-1881. DOI: <u>https://doi.org/10.3906/kim-2104-24</u>
- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; SHOVA, Sergiu; BOUROSH, Pavlina. Pseudomacrocyclic bis(dianilineglyoximato)cobalt(III) complex cations: synthesis and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2022, 48(6), pp. 333-343. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S1070328422060070</u>
- BULHAC, Ion; URECHE, Dumitru; KRAVTSOV, Victor; BOUROSH, Pavlina. Synthesis and structure of heterometallic compounds with dimethylpyridine-2,6-dicarboxylate. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2023, 49(2), pp. 77-85. DOI: https://doi.org/10.1134/S1070328422700245

Articole în reviste naționale.

 URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; SHOVA, Sergiu; BOUROSH, Pavlina. Novel Zn(II) binuclear and Ni(II) 1D polymeric coordination compounds based on dianilineglyoxime and dicarboxylic acids: synthesis and structure. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2022, nr. 2(17), pp. 62-72. DOI: <u>https://doi.org/10.19261/cjm.2022.954</u>

Articole în culegeri ale conferințelor.

 URECHE, Dumitru. A new method for synthesis of 3d zinc(II) polymer {[Zn₂(1,3bdc)₂(DMSO)₂(H₂O)]·3DMSO}_n. In: Instruire prin cercetare pentru o societate prosperăconsacrată jubileului "90 de ani ai Facultății Biologie şi Chimie. Vol.2, 2020, Chişinău. Tipografia UST, pp. 116-122. ISBN 978-9975-76-308-0. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/107911

- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; BOUROSH, Pavlina. A new Co(III) mononuclear complex containing dianilineglyoxime and pyridine ligands: synthesis and structure. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă. Ediția 8*, Vol.2, 2021, Chişinău. Tipografia UST, pp. 67-73. ISBN 978-9975-76-326-4. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/127812
- CONDRUC, Viorica; CILOCI (DESEATNIC), Alexandra; BULHAC, Ion; CLAPCO, Steliana; COCU, Maria; BOUROŞ, Pavlina; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; URECHE, Dumitru. Influența compușilor coordinativi ai bariului și stronțiului asupra biosintezei amilazelor extracelulare la micromiceta *Aspergillus niger* CNMN FD 06. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă. Chimie. Ediția 9*, Vol.2, 2022, Chișinău. Tipografia UST, pp. 95-102. ISBN 978-9975-76-389-9. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/152632

Rezumate la conferințele naționale și internaționale.

- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; RIJA, Andrei; BOUROSH, Pavlina. New binuclear compounds of Zn(II) and Mn(II) based on dianilineglyoxime and isophthalic acid. In: *Materials Science and Condensed Matter Physics. Ediția 9*, 25-28 septembrie 2018, Chișinău, Republica Moldova: Institutul de Fizică Aplicată, p. 138. <u>https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/71568</u>
- URECHE, Dumitru; BOUROSH, Paulina; RIJA, Andrei; BULHAC, Ion. Thermal analysis of new binuclear compounds of Zn(II) and Mn(II) based on dianilineglyoxime and isophtalic acid. In: 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry. 2018, Braşov, Romania, p. 539. ISBN 978-3-940237-50-7
- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; KRAVTSOV, Victor; BOUROSH, Pavlina. A novel copper(II) 2D coordination polymer constructed of iminodiacetic acid. In: *Achievements and perspectives of modern chemistry*. 9-11 octombrie 2019, Chisinau, Republic of Moldova: Tipografia Academiei de Ştiinţe a Moldovei, p. 150. ISBN 978-9975-62-428-2. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/87089
- 4. URECHE, Dumitru. Thermal decomposition of the monodimensional polymer of Ni (II) with dianilineglyoxime and terephthalic acid. In: *Book of Abstractsof the 28th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry Eugen Segal of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy (CATCAR28).* 9-10 mai 2019, România, Arad:

Gutenberg Univers Arad Publishing House, p. 65. ISBN 978-606-675-208-4. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/103942

- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; BOUROSH, Pavlina. A novel cooper(II) 2D coordination polymer and its thermal decompositio. In: *Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetryand 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis. Editia 5*, 28-31 august 2017, Roma, Italy: Academica Greifswald, p. 312. ISBN 978-3-940237-59-0. <u>https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/105475</u>
- CILOCI (DESEATNIC), Alexandra; BULHAC, Ion; CLAPCO, Steliana; URECHE, Dumitru; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; MATROI, Alexandra. Sinteză orientată a enzimelor lipolitice la tulpina fungică Rhizopus Arrhizus CNMN FD 03 în cultură submersă. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă. Chimie. Ediția 9, Vol.2*, 2022, Chişinău. Tipografia UST, pp. 80-83. ISBN 978-9975-76-389-9. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/152574
- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; BOUROŞ, Pavlina. Sinteza şi structura complexului bimetalic [Sr(L)₃][Co^{II}(NCS)₄]. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă*. *Chimie. Ediția 9, Vol.2*, 2022, Chişinău. Tipografia UST, pp. 153-155. ISBN 978-9975-76-389-9. <u>https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/152647</u>
- CILOCI (DESEATNIC), Alexandra; CLAPCO, Steliana; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; BULHAC, Ion; URECHE, Dumitru. Influence of some coordination compounds with polydentate ligands on the proteolytic activity of Fusarium gibbosum CNMN FD 12. In: *Life sciences in the dialogue of generations: connections between universities, academia and business community*. 2022, Chişinău. Republica Moldova: Moldova State University, p. 86. ISBN 978-9975-159-80-7. <u>https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/167489</u>
- URECHE, Dumitru. Novel vic-dioxime ligands and its antimicrobial activity. In: New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection. Ediția a 13-a, 2021, Timişoara, România: Institute of Chemistry Timişoara of the Romanian Academy, p. 41. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/140636
- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; BOUROŞ, Pavlina. Compuşi hetero-bimetalici ai Ba(II) ce conțin ligand *O,N,O*-donor şi anion [Co(NCS)₄]²⁻. In: 10th Edition international scientific-practical conference "Education through research for a prosperous society". Volumul 1, 2023, Chişinău, Republica Moldova: UPSC, pp. 50-52. DOI: https://doi.org/10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p50-52
URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; BOUROŞ, Pavlina. Sinteza şi structura unui compus binuclear al Mn(II) cu dianilinglioxima şi acidul izoftalic. In: 10th Edition international scientific-practical conference "Education through research for a prosperous society". Volumul 1, 2023, Chişinău, Republica Moldova: UPSC, pp. 53-55. DOI: https://doi.org/10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p53-55

Brevete de invenție.

- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; BOUROŞ, Pavlina; ROŞCA, Daniel; LUPAŞCU, Lucian. Bis-(N,N'-bis(4-tolil)diaminoglioximă)-4-metilanilin-trihidrat pentru utilizare în calitate de remediu antibacterian în agricultură. Brevet MD 4762 C1 din 2022.02.28, BOPI 7/2021.
- URECHE, Dumitru; BULHAC, Ion; VEVERIȚĂ, Anastasia; BOUROŞ, Pavlina; LUPAŞCU, Lucian. Compusul 2,5,11,14-tetraazatriciclo-[13,3,1,16,10]-icosa-1(19),6,8,10(20),15,17-hexaen-3,4,12,13-tetraontetraoximă bis(N,Ndimetilformamidă) cu activitate antibacteriană și antifungică. Brevet MD 4745 C1 din 30.09.2021, BOPI 2/2021.
- CILOCI, Alexandra; CLAPCO, Steliana; TIURINA, Janeta; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; BULHAC, Ion; URECHE, Dumitru. Procedeu de cultivare submersă a tulpinii de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 – producător de lipaze. Brevet de invenție de scurtă durată MD 1624 Z din 31.12.2022, BOPI 5/2022.
- 4. BULHAC, Ion; URECHE, Dumitru; CILOCI, Alexandra; BOUROŞ, Paulina; TIURINA, Janeta; LABLIUC, Svetlana. *Tetra(izotiocianat)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-dicarboxilat)stronțiu cu proprietăți de biostimulator al activității lipolitice pentru tulpina de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03*. Brevet de invenție MD 4831 B1 din 30.11.2022.
- BULHAC, Ion; URECHE, Dumitru; BOUROŞ, Paulina; COCU, Maria; CILOCI, Alexandra; CONDRUC, Viorica; DVORNINA, Elena. *Tris*(2,6-dimetil piridincarboxilat*lkONO-di-μ-(izotiocianato-1,2kN)-(diizotiocianato-2kN)bariu(II)cobalt(II) cu proprietăți de biostimulator al sintezei principiilor bioactive la fungi*. Brevet de invenție MD 4847 B1 din 28.02.2023.
- CILOCI, Alexandra; DVORNINA, Elena; RUDIC, Valeriu; BULHAC, Ion; URECHE, Dumitru; COCU, Maria. Procedeu de cultivare submersă a tulpinii Lentinus edodes (Berk.) Sing. CNMN FB 01. Brevet de invenție MD 4843 B1 din 31.01.2023.
- 7. BULHAC, Ion; URECHE, Dumitru; BOUROŞ, Paulina; DANILESCU, Olga; CILOCI, Alexandra; CLAPCO, Steliana. *Tetra(izotiocianato)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-*

dicarboxilat)calciu cu proprietăți de biostimulator al activității lipolitice pentru tulpina de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03. Brevet de invenție MD 4853 B1 din 30.04.2023.

 CILOCI, Alexandra; BULHAC, Ion; CLAPCO, Steliana; DANILESCU, Olga; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; MATROI, Alexandra; URECHE, Dumitru. Procedeu de cultivare submersă a tulpinii de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 – producător de lipaze. Brevet de invenție MD 4828 B1 din 31.10.2022.

Cerere de brevet de invenție.

 BULHAC, Ion; URECHE, Dumitru; CILOCI, Alexandra; COCU, Maria; CLAPCO, Steliana; LABLIUC, Svetlana. *Tetra(izotiocianato)cobaltat(II) de tris(dietil piridin-2,6dicarboxilat)calciu cu proprietăți de biostimulator al activității lipolitice pentru tulpina de fungi rhizopus arrhizus CNMN FD 03.* Cerere de brevet de invenție Nr. a 2022 0004 din 2022.02.04.

MULŢUMIRI

Aduc cele mai sincere mulțumiri conducătorilor științifici Dlui **Ion BULHAC**, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător și Dnei **Pavlina BOUROŞ**, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător pentru sprijinul, încrederea și sfaturile acordate pe parcursul realizării tezei de doctor.

Sunt profund recunoscător Dlui doctor în științe chimice **Andrei RIJA**, pentru inițierea și avizarea în domeniul Chimiei Compușilor Coordinativi, oferindu-mi un aport semnificativ în determinarea de mai apoi a direcției de cercetare.

Țin să mulțumesc colectivului laboratorului Metode Fizice de Studiere a Solidului "T.I. MALINOWSKI" pentru aportul oferit în cercetarea structurii compușilor sintetizați, în special, Dnei dr. **Pavlina BOUROȘ** și Dlui dr. **Victor KRAVȚOV**.

De asemenea, țin să mulțumesc colaboratorilor Laboratorului Enzimologie al Institutului de Microbiologie și Biotehnologii în frunte cu Dna dr. Alexandra DESEATNIC-CILOCI, pentru studiul proprietăților microbiologice ale unor compuși sintetizați, Dlui dr. Lucian LUPAȘCU, pentru studiul proprietăților antimicrobiene ale unor compuși sintetizați.

Sincere mulțumiri aduc întregului colectiv al Laboratorului Chimie Coordinativă în care activez, pentru ghidarea și susținerea acordată în pregătirea tezei și Dlui dr. Alexandru CIOCÂRLAN pentru sugestiile utile și ajutorul oferit în studiul compușilor organici și în descifrarea spectrelor RMN.

Vreau să dedic această teză profesoarei mele de chimie, Dna **Eleonora MELCOVSCHI**, datorită căreia am îndrăgit și studiat această disciplină cu interes, având îndrumarea necesară pentru a tinde mereu spre ascensiune.

Mulțumesc nespus de mult **FAMILIEI** mele pentru sprijinul și răbdarea oferită în timpul realizării tezei de doctor.

Vă mulțumesc tuturor!!!

Cu gânduri bune, Dumitru URECHE