

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 546.6:547.57(043.3)

DANILESCU OLGA

**COMBINAȚII COMPLEXE ALE UNOR METALE 3d CU BAZE
SCHIFF, UTILIZÂND CA PRECURSORI COMPUȘI
CARBONILICI AROMATICI ȘI HIDRAZIDE ALE ACIZILOR
CARBOXILICI. SINTEZĂ, STRUCTURĂ, PROPRIETĂȚI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în chimie

CHIȘINĂU, 2019

Teza a fost elaborată în laboratorul Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie

Conducător științific:

BULHAC Ion doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător,
Institutul de Chimie

Referenți oficiali:

PUI Aurel doctor în științe chimice, profesor universitar,
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România

BULIMESTRU Ion doctor în științe chimice, conferențiar universitar,
Universitatea de Stat din Moldova

Componenta Consiliului Științific Specializat:

- 1. GULEA Aurelian** președinte, academician, doctor habilitat în științe chimice,
profesor universitar;
- 2. COCU Maria** secretar științific, doctor în științe chimice, conferențiar
cercetător;
- 3. GUȚANU Vasile** doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar;
- 4. MELNIC Silvia** doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
- 5. VEREJAN Ana** doctor în științe chimice, conferențiar universitar.

Susținerea va avea loc la 12 iunie 2019, ora 14⁰⁰ (sala mică a Institutului de Chimie), în ședința Consiliului științific specializat **D 141.01-57** din cadrul Institutului de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică (Institut) „Andrei Lupan” și pe pagina web a ANACEC (www.anacip.md).

Rezumatul a fost expediat la 8 mai 2019

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
Cocu Maria, dr. în științe chimice, conf. cerc.

Conducător științific,
Bulhac Ion, dr. hab. în științe chimice, conf. cerc.

Autor
Danilescu Olga

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....	4
CONȚINUTUL TEZEI.....	7
1. COMPUȘI COORDINATIVI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP 3d CU BAZE SCHIFF AROMATICE.....	7
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE.....	7
3. COMPLECȘI MONONUCLEARI AI V(II), V(IV), Fe(III) ȘI Co(II) CU 2,6-DIACETILPIRIDINĂ BIS((IZO)NICOTINOILHIDRAZONE) ȘI 2,6-DIFORMIL-4-METILFENOL BIS((IZO)NICOTINOILHIDRAZONE).....	7
3.1. Combinații complexe mononucleare ale V(II), V(IV) și Fe(III) cu baze Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone).....	8
3.2. Cobaltul(II) - generator de compuși coordinativi mononucleari cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone) și 2,6-diformil-4-metilfenol bis((izo)nicotinoilhidrazone).....	10
3.3. Proprietăți fizico-chimice ale bazelor Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone) și ale unor compuși coordinativi mononucleari ai fierului(III).....	14
3.4. Testări microbiologice ale bazelor Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone) și ale complexilor acestora cu Fe(III) și Co(II).....	14
4. COMPUȘI COORDINATIVI AI V(II), Co(II), Cu(II) ȘI Zn(II) CU STRUCTURĂ POLINUCLEARĂ ȘI POLIMERICĂ ÎN BAZA 2,6-DIACETILPIRIDINĂ BIS((IZO)NICOTINOILHIDRAZONE)-LOR... 	16
4.1. Combinații complexe ale vanadiului(II), cobaltului(II), cuprului(II) și zincului(II) cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone).....	16
4.2. Proprietăți fizico-chimice ale complexilor în baza Co(II), Cu(II) și Zn(II)...	20
4.3. Complecși macrociclici ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridinei și a unor dihidrazide ale acizilor carboxilici.....	22
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	24
BIBLIOGRAFIE.....	26
LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI.....	27
ADNOTARE.....	32
АННОТАЦИЯ.....	33
ANNOTATION.....	34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate. Implicațiile chimiei compușilor coordinativi dădorează unei noi clase de combinații create din liganzi organici și ioni metalici. Deoarece compușii organici sunt practic inepuizabili, chimia coordinativă oferă posibilități de a obține performanțe noi. Deși compușii coordinativi au fost studiați pe larg, rezultatele obținute fiind publicate într-o mulțime de lucrări științifice, aceștia până în prezent continuă să atragă atenția oamenilor de știință axată pe prepararea substanțelor noi cu anumite proprietăți de importanță practică. Poliedrul de coordinare și diversitatea numerelor de coordinare ale ionilor metalici, flexibilitatea, funcționalitatea liganzilor organici și condițiile de sinteză sunt unii dintre factorii care influențează structura și proprietățile compușilor coordinativi. Sunt cunoscute numeroase metode de sinteză ale compușilor coordinativi precum: metoda solvothermală, evaporarea lentă, metoda electrochimică, ultrasonarea, metoda hidrotermală și altele.

Unele dintre motivele ce explică interesul major față de sinteza și studiul combinațiilor complexe sintetizate în baza hidrazonelor și ionilor metalici de tranziție sunt importanța proprietăților biologice și diversitatea aplicațiilor practice ale acestor complecși. Prin urmare, sunt sintetizați noi compuși coordinativi ai biometalelor cu variați liganzi heterociclici polifuncționali. Proprietățile optice, magnetice, electrice, catalitice, luminescente, adsorbitive, de reagenți analitici ale acestor complecși demonstrează aplicabilitatea largă a lor în mai multe domenii ale științei și tehnicii.

Scopul lucrării constă în elaborarea procedeele de sinteză, obținerea și caracterizarea compușilor coordinativi noi cu proprietăți utile pentru știință, tehnică, precum și studiul influenței naturii ionului de metal și a liganzilor asupra compoziției, structurii și proprietăților complecșilor sintetizați.

Pentru realizarea scopului acestor cercetări s-au propus următoarele obiective: perfecționarea strategiei de sinteză și elaborarea unor noi procedee de obținere a combinațiilor complexe în baza hidrazonelor aromatice cu unele metale tranziționale 3d (V(II), V(IV), Fe(III), Co(II), Cu(II) și Zn(II)); stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline, caracterizarea complecșilor obținuți, utilizând variate metode de cercetare contemporane; testarea și relevarea proprietăților aplicative ale combinațiilor complexe sintetizate în biologie și tehnică.

Ipoteza de cercetare

- Utilizând variate metode de sinteză cunoscute și optimizate (evaporare lentă, refluxare, solvothermală), au fost obținuți și cercetați 53 compuși coordinativi noi;

- A fost stabilit, că în cazul reacțiilor de asamblare cercetate, structura și proprietățile produsului final sunt influențate de natura ionului central și de particularitățile proprietăților fizico-chimice și structurale ale ligandului;
- Au fost remarcate activitatea biologică și proprietățile adsorbitive ale compușilor coordinativi ai Fe(III) și Co(II) cu hidrazonile în baza 2,6-diacetilpiridinei (*dap*) și 2,6-diformil-4-metilfenolului (*d/p*).

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese. Au fost stabilite condițiile optime de sinteză, obținuți și cercetați compuși coordinativi noi ai unor metale tranziționale 3d. Studiul a demonstrat că ionii metalici cercetați generează complecși atât moleculari, cât și cu structură cristalină ionică.

În funcție de natura ionului metalic și a bazei Schiff, au fost asamblați compuși coordinativi mono-, di-, tri-, tetranucleari și polimerici cu geometrie și arhitectură originale, inclusiv și compuși cu structură macrociclică, care conțin liganzi-*coroană*.

Studiul structural integral și analiza proprietăților complecșilor sintetizați au fost efectuate cu ajutorul unui set de metode moderne de cercetare (analiza elementală, difracția razelor X pe monocristal, spectroscopia IR, absorbția atomică, analiza termică combinată, analiza luminescentă, analiza magnetochimică, adsorbția gazelor, testări microbiologice).

Rezultatele teoretice și experimentale obținute prin realizarea designului compușilor coordinativi noi în baza hidrazonelor cu heterocicluri aromatice au fost confirmate prin studiul structural, cât și spectral.

Studiul proprietăților magnetice ale complecșilor cu structură di- și tetranucleară ai Cu(II) au demonstrat lipsa interacțiunilor magnetice sau prezența interacțiunilor feromagnetice slabe între ionii de metal.

Importanța practică constă în evidențierea capacităților combinațiilor complexe ale Fe(III) cu liganzi ce conțin atomi de azot, de a inhiba biosinteza celulelor și xilanazelor la micromiceta *Aspergillus niger* CNMN FD 10, iar ale complecșilor Co(II) - prin activitate antioxidantă sporită de inhibiție ABTS⁺ a extractului apos și etanolic din masa algală de cianobacterie *Nostoc linckia* și microalgei *Porphyridium cruentum*. Rezultatele testărilor microbiologice sugerează posibilitatea utilizării acestor compuși coordinativi în calitate de agenți de protecție a plantelor.

Atât agenții de coordonare (H_2L^1 și H_2L^2), cât și compușii coordinativi polimerici *bi-* și *tri-*dimensionali ai Zn(II) manifestă proprietăți luminescente, iar combinațiile complexe ale ionilor Co(II) și Zn(II) posedă structură poroasă și manifestă proprietăți adsorbitive.

Problema științifică soluționată: au fost sintetizați complecși cu structură originală (bipiramidă pentagonală, macrociclică) și proprietăți (biostimulatoare, inhibitoare, antioxidante, adsorbitive, luminescente) utile la cultivarea unor microorganisme și în tehnică.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante în teză constau în *elaborarea procedeeelor* de sinteză și cercetare a combinațiilor complexe noi, ceea ce a generat complecși cu arhitectură originală, *în vederea aplicării ulterioare* în biologie și tehnică.

Semnificația teoretică: au fost obținuți compuși cu design original (bipiramidă pentagonală, macrocicli, polimeri) ai Co(II), Fe(III), V(II), V(IV), Cu(II) și Zn(II).

Valoarea aplicativă: complecșii se manifestă ca biostimulatori, inhibitori și antioxidanți la cultivarea microorganismelor *Aspergillus niger*, *Nostoc linckia* și *Porphyridium cruentum*.

Implementarea rezultatelor științifice. S-a demonstrat activitatea biologică a agenților de coordinare și a unor complecși, protejată cu brevete de invenție (MD nr. 4253(13) C1, MD nr. 4255 (13) C1 și 2 cereri de brevet de invenție), sugerează posibilitatea utilizării acestora ca agenți de protecție a plantelor.

Publicații la tema tezei. Rezultatele cercetărilor prezentate în lucrare au constituit obiectul a 33 publicații științifice, inclusiv 6 articole, dintre care 2 în revistă cu factor de impact (*Russian Journal of Coordination Chemistry*) și 2 în revista națională (categoria A *Chemistry Journal of Moldova* și categoria B *Moldavian Journal of the Physical Sciences*) și 23 rezumate la conferințe naționale și internaționale de profil. În 2018, invențiile protejate cu brevete de invenție au fost apreciate cu 2 medalii de aur în cadrul salonului european de invenție „Euroinvent” (România), salonului internațional de invenții și inovații „Traian Vuia” (România), iar în 2014 cu o medalie de argint la salonul european de invenție „Euroinvent” (România).

Structura tezei. Teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 157 de titluri, 4 anexe, 132 de pagini de text de bază, 66 figuri și 14 tabele.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, metale 3d, baze Schiff, difracție a razelor X, spectroscopie IR, activitate biologică, adsorbție.

Liganzii de tip baze Schiff utilizați în sinteza compușilor coordinativi cercetați au fost obținuți prin condensarea 2,6-diacetilpiridinei (*dap*) cu hidrazidele acizilor izonicotinic (H_2L^1) și nicotinic (H_2L^2) [1], precum și 2,6-diformil-4-metilfenolului (*dfp*) cu hidrazidele acizilor izonicotinic (H_2L^3) și nicotinic (H_2L^4) în raport molar de 1:2.

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** sunt descrise actualitatea și importanța problemei abordate, scopul lucrării, obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese, problema științifică soluționată, rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante și sumarul capitolelor tezei.

1. COMPUȘI COORDINATIVI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP 3d CU BAZE SCHIFF AROMATICE

Capitolul dat reprezintă o trecere în revistă a literaturii de specialitate în domeniul sintezei, structurii și proprietăților biologice ale compușilor coordinativi ai unor metale tranziționale de tip 3d și baze Schiff, utilizând ca precursori compuși carbonilici aromatici.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

În acest capitol sunt prezentate metodele de sinteză a 53 combinații complexe noi, rezultatele metodelor de analiză și cercetare, dar și descrierea informativă a utilajului utilizat în procesul de studiu. Pentru sinteza complexilor au fost utilizate metoda solvotermală, refluxarea și evaporarea lentă. Sunt enumerate procedeele aplicate pentru analiza chimică, cercetările fizice și fizico-chimice, care includ utilizarea spectroscopiei IR, analizei elementale, adsorbției gazelor, analizei termice combinate, analizei luminescente, analizei magnetochimice, studiului difracției razelor X pe monocristal, precum și metodele de cercetare a proprietăților biologice.

3. COMPLECȘI MONONUCLEARI AI V(II), V(IV), Fe(III) ȘI Co(II) CU 2,6-DIACETILPIRIDINĂ BIS((IZO)NICOTINOILHIDRAZONE) ȘI 2,6-DIFORMIL-4-METILFENOL BIS((IZO)NICOTINOIL HIDRAZONE)

Bazele Schiff aromatice afirmate prin versatilitate, flexibilitate, capacitate și modalitate variată de coordinare, în prezența ionilor metalici tranziționali generează compuși coordinativi cu geometrie și arhitectură originale. În spectrele IR ale bazelor Schiff aromatice cercetate pot fi ușor identificate benzile de absorbție la $3186/3187\text{ cm}^{-1}$, care sunt caracteristice oscilațiilor de valență ale grupelor NH, iar benzile de absorbție la $1672/1668\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite oscilațiilor de valență ale grupelor carbonilice ($\nu(\text{C}=\text{O})$, amid I). Benzile caracteristice inelului piridinic sunt identificate la $1620/1619$, $1495/1486$ și $786/793\text{ cm}^{-1}$, iar cele de intensitate medie la $1601/1591\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite oscilațiilor de valență ale grupelor azometinice $\nu(\text{C}=\text{N})$ și $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatice. Prezența benzilor de intensitate mare, la $1569/1568\text{ cm}^{-1}$ corespund oscilațiilor de valență ale grupelor amid II ($\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$), iar cele de o intensitate medie - $1258/1258\text{ cm}^{-1}$ - grupelor amid III [1].

3.1. Combinații complexe mononucleare ale V(II), V(IV) și Fe(III) cu baze Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazona)

În acest subcapitol sunt prezentate metodele de sinteză, studiul spectral și structural al complexelor mononucleare ai V(II) și V(IV) cu liganzi de tip baze Schiff, obținuți ca rezultat al interacțiunii sulfatului de vanadil(IV) cu 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) (Figura 1).

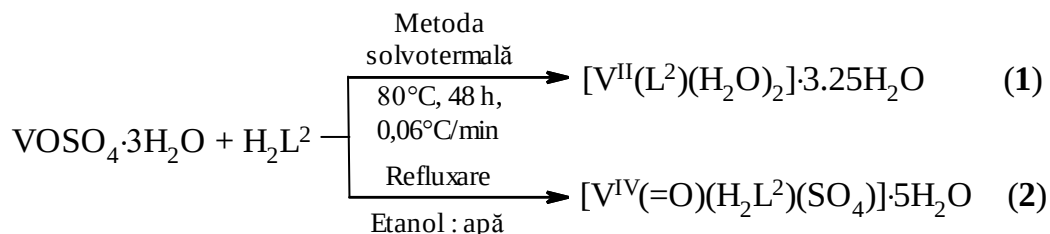


Fig. 1. Metodele de sinteză ale compușilor coordinativi ai V(II) și V(IV) cu H_2L^2

În spectrele IR ale combinațiilor complexe **1** și **2** este dificil de observat banda atribuită legăturii azometinice ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{azomet.}})$), deoarece în aceeași regiune ($1639 / 1633 \text{ cm}^{-1}$) se manifestă banda specifică oscilațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{O})$ coordată și $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatică. Spectrul complexului **2** se deosebește prin prezența grupei $\text{V}=\text{O}$, care este confirmată prin banda de absorbție de o intensitate foarte înaltă la 939 cm^{-1} , iar benzile la $1107, 1045, 999, 982, 642$ și 599 cm^{-1} se datorează absorbției specifice anionului anorganic SO_4^{2-} monocoordinat. În complexii **1** și **2**, poliedrele de coordinare ale ionilor metalici reprezintă bipiramide pentagonale $[\text{VN}_3\text{O}_4]$, planul ecuatorial al bipiramidei îl formează ligandul organic *bis*-deprotonat, pentadentat în **1** și respectiv, ligandul neutru, pentadentat în **2**. În poziție apicală coordinează două molecule de apă monodentate în **1** și doi atomi de oxigen, dintre care unul este oxoligandul (O^{2-}) și celălalt un atom de oxigen al anionului sulfat coordonat monodentat în compusul coordinativ **2** (Figura 2).

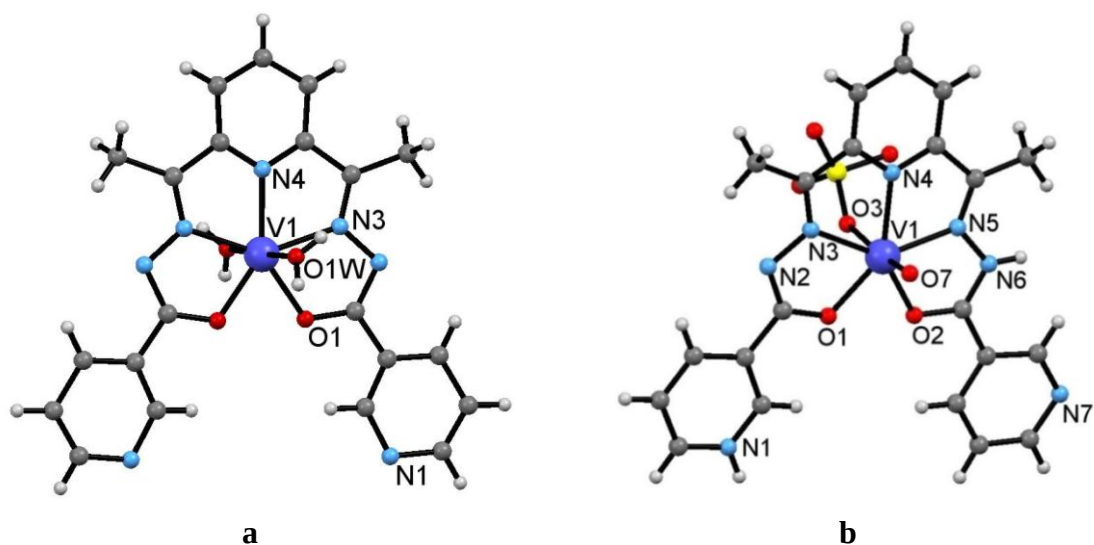


Fig. 2. Structurile complexelor moleculare 1 (a) și 2 (b)

Similar complexelor mononucleare ai V(II) și V(IV), poliedrul coordinativ al ionului Fe(III) în combinațiile complexe mononucleare **5-12** constituie o bipiramidă pentagonală, în care bazele Schiff cercetate coordonează la ionul de metal ca liganzi neutri (H_2L) în complexii **5, 6, 9** și **10**, *mono*-deprotonați ($(HL)^-$) în **8** și **12**, precum și *bis*-deprotonați ($(L)^{2-}$) (**7** și **11**), utilizând setul de atomi donori N_3O_2 . În compușii coordinativi ai Fe(III), în poziție apicală coordonează monodentat molecule de H_2O , CH_3OH , anioni NCS^- , OH^- și N_3^- , în combinații variate (Figura 3).

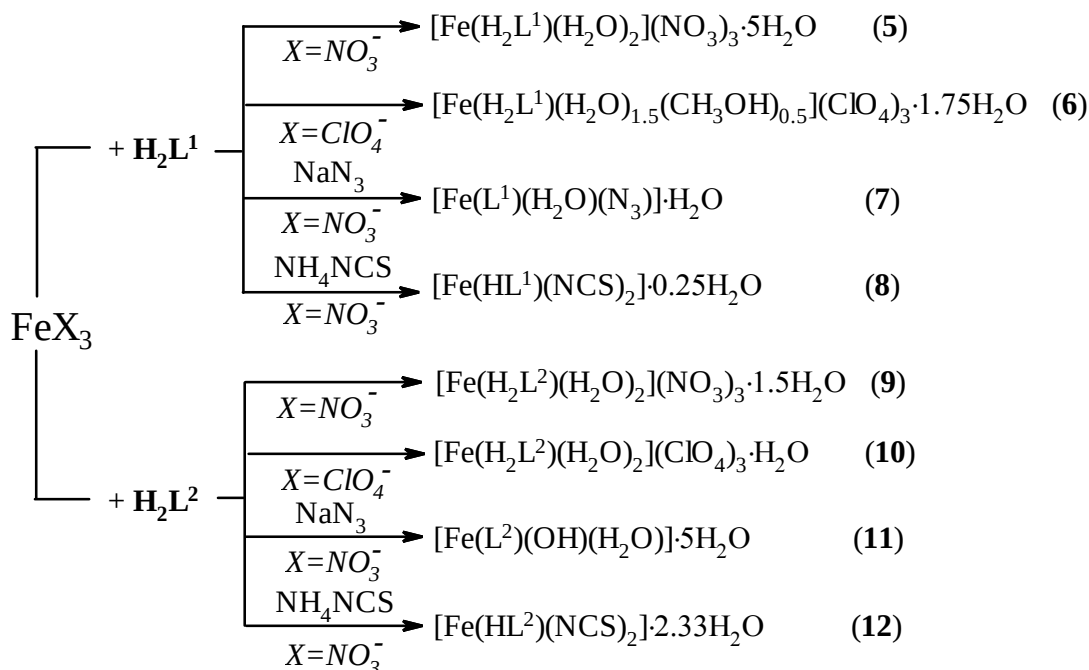


Fig. 3. Schema de sinteză a compușilor coordinativi ai Fe(III) cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazonă)

Analiza geometriei liganzilor (H_2L^1/H_2L^2) din complexii **5-12** demonstrează că acestea sunt planari și că în urma coordinării la metal formează patru cicluri metalice din câte cinci atomi, două dintre acestea fiind constituite din setul de atomi $OCNNFe$, iar celelalte două - din $NCCNFe$. Datele structurale referitor la poziționarea atomilor de hidrogen din $H_2L^{1,2}$ au evidențiat transferul de protoni de la N(2) și N(6) la N(1) și N(7) în **5** și **9**, pe când în **8** și **12** de la N(2) la N(1). Ca rezultat al protonării azotului heterociclic al componentei hidrazidice, benzile late în regiunea $2700-2400\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite oscilațiilor $\nu(PyH^+)$. În spectrul IR al complexului **12**, cele mai intense benzi de absorbție se manifestă în intervalul $2050-2040\text{ cm}^{-1}$ și sunt atribuite oscilațiilor $\nu(C\equiv N)$ în cazul în care grupa NCS^- este coordinată la ionul metalic prin intermediul atomului de azot. Benzile de intensitate medie $817-815\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite $\nu(CS)$, iar cele de intensitate relativ slabă la 480 cm^{-1} - oscilațiilor de deformare $\delta_{(NCS)}$ la același mod de coordonare al grupei NCS^- . Oscilațiile $\nu(C=N)_{\text{azomet.}}$ se manifestă în intervalul $1636-1629\text{ cm}^{-1}$. Celula elementară a

compusului **12** conține doi complecși cristalografic independenți și identici după compoziție, dintre care unul este simetric (Figura 4).

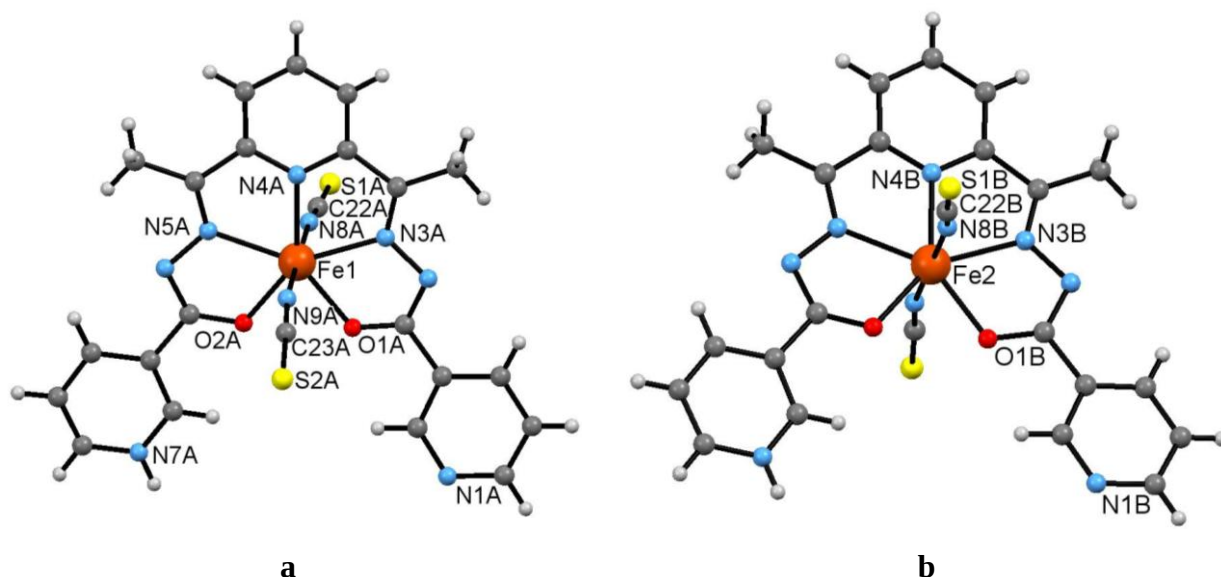


Fig. 4. Structura complexului molecular A (a) și complexului molecular B (b) în 12

3.2. Cobaltul(II) - generator de compuși coordinativi mononucleari cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazon) și 2,6-diformil-4-metilfenol bis((izo)nicotinoilhidrazon)

În scopul completării și extinderii informației referitor la structurile cristaline ale complecșilor Co(II) cu liganzi de tip baze Schiff aromatice au fost sintetizați 20 compuși coordinativi noi mononucleari [4], conform căilor de sinteză prezentate în Figurele 5 și 6.

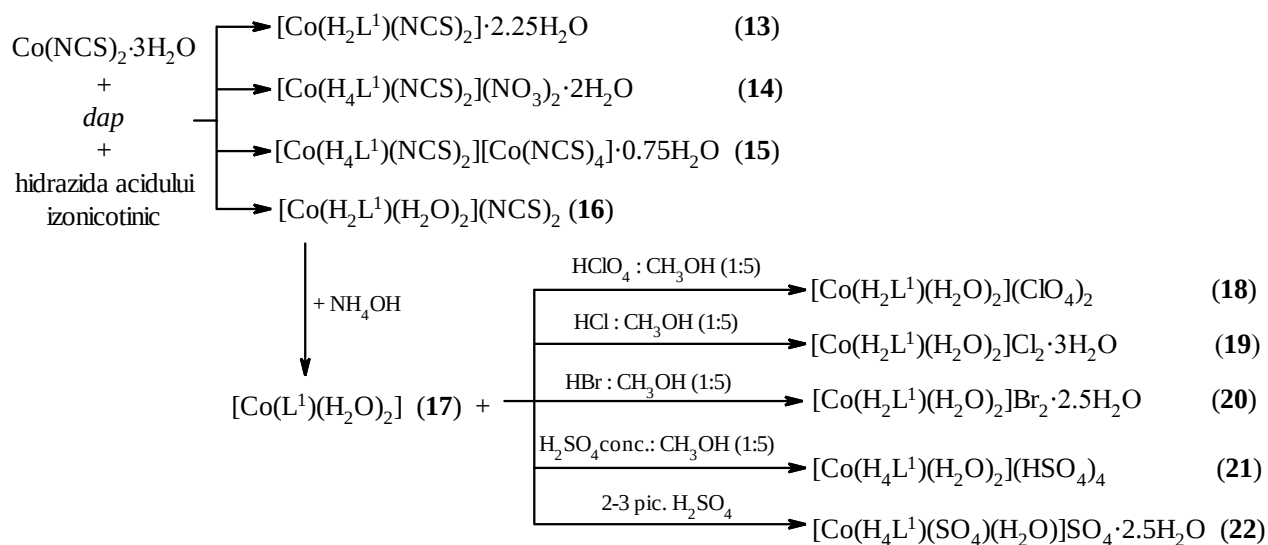
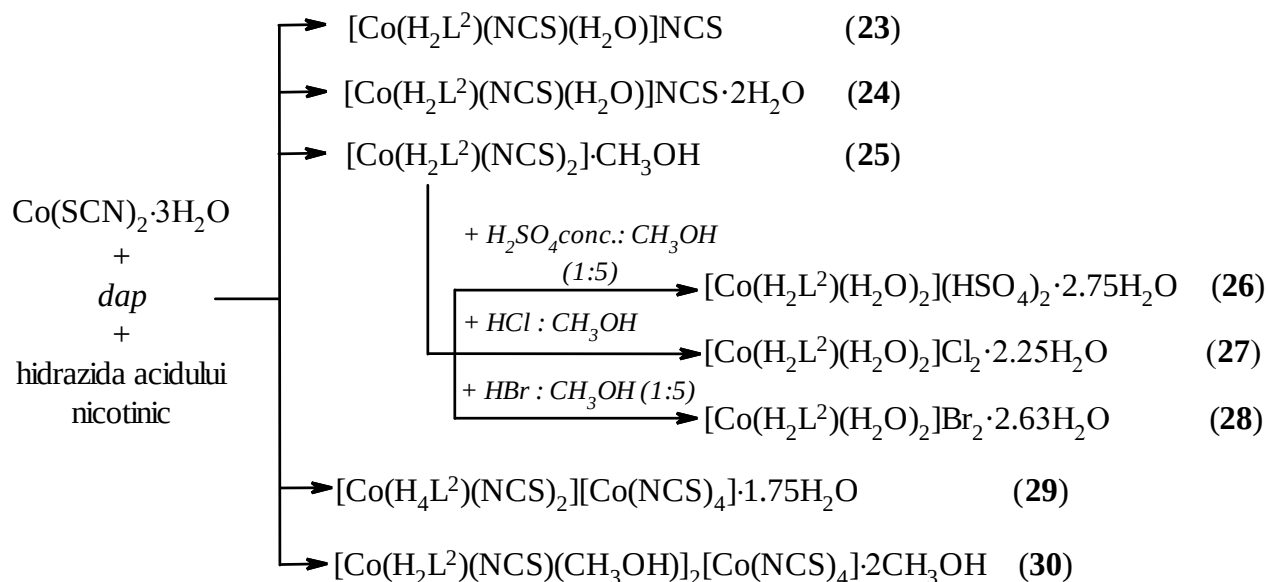


Fig 5. Etapele de sinteză a compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridină bis((izonicotinoilhidrazon))

Complecșii **13-29** au fost sintetizați *in situ*, ca rezultat al reacției dintre $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *dap* și hidrazidele acizilor izonicotinic sau nicotinic. Numărul de coordinare al ionului metalic este șapte. Bazele Schiff aranjate aproximativ planar coordonează la ionul metalic, de regulă ca liganzi pentadentați cu setul de atomi donori N_3O_2 : atomul de azot al heterociclului piridinic central, doi atomi de azot azometinici și doi atomi de oxigen amidici.



**Fig. 6. Etapele sintezei compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II)
în baza 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona)**

Poliedrele de coordinare ale ionului $\text{Co}(\text{II})$ reprezintă bipiramide pentagonale, partea ecuatorială a acestora o constituie ligandul coordonat în formă moleculară (H_2L) în complecșii **13, 16, 18-20, 23-28, 30** și *bis*-protonată (H_4L)²⁺ în - **14, 15, 21, 22** și **29**. În pozițiile apicale ale bipiramidei sunt situate molecule neutre de solvenți, precum H_2O și CH_3OH , dar și anioni anorganici, NCS^- și SO_4^{2-} , coordinați monodentat și în combinații diferite. Sfera externă o constituie anionii anorganici și anionii complecși $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

În spectrele IR ale tuturor complecșilor $\text{Co}(\text{II})$ nu poate fi identificată banda de absorbție $\nu(\text{NH})$ datorită prezenței benzilor de absorbție $\nu(\text{OH})$, atribuite CH_3OH și H_2O , dar și probabil suprapunerii oscilațiilor grupelor funcționale $=\text{NH}$ și $-\text{OH}$. În spectrele compușilor **13-15** la 2082, 2096 și 2063 cm^{-1} sunt înregistrate benzi unice, foarte intense caracteristice oscilațiilor $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ atribuite ionului NCS^- coordinat la metal prin intermediul atomului de azot. Benzile foarte intense la 1633, 1638 și 1625 cm^{-1} (**13-15**) corespund oscilațiilor $\nu(\text{C}=\text{O})$. Prezența anionilor NO_3^- în **14** în sfera externă este demonstrată prin intermediul vibrațiilor caracteristice $\nu(\text{NO}_3^-)$ la 1294 și 847 cm^{-1} . Benzile late în regiunea 2500-1800 cm^{-1} (2420, 2297 și 1877 cm^{-1})

confirmă faptul că în complexul **14** are loc protonarea atomilor de azot heterociclici terminali (PyH^+). Specific compusului **15** este coordonarea grupelor NCS^- în două moduri: în cation și în anion complex, aceasta ne indică prezența în spectrul IR a benzilor de absorbție foarte intense în regiunea $2095\text{-}2063\text{ cm}^{-1}$.

Compusul coordinativ **13** cristalizează în grupul spațial $C2/c$ al singoniei monoclinice. Ionul de metal adoptă o geometrie bipiramidal-pentagonală (N_5O_2). Ligandul (H_2L^1) coordonează pentadentat, iar în poziție apicală coordonează monodentat doi anioni NCS^- prin intermediul atomilor de azot. Celula elementară a compusului **13** constă din doi complecși diferiți, în care lungimile legăturilor în poliedrele de coordonare sunt egale, dar se deosebesc prin orientarea anionilor NCS^- față de planul ecuatorial $[\text{CoN}_3\text{O}_2]$ (în **13A** unghiul diedru constituie $92,2^\circ$ și $45,5^\circ$, iar în **13B** - $79,4^\circ$).

Combi-na-ți-ile complexe **14** și **15** au o structură cristalină ionică, cationul complex $[\text{Co}(\text{H}_4\text{L}^1)(\text{NCS})_2]^{2+}$ este identic pentru ambii complecși, în care ligandul coordonează *bis*-protonat. Grupele NCS^- din cationul complex, coordonate în poziție apicală sunt orientate aproape perpendicular față de planul ecuatorial al poliedrului de coordonare în formă de bipiramidă pentagonală, constituind respectiv $84,6^\circ$ (**14**), $85,3^\circ$ și $56,7^\circ$ (**15**).

În sfera externă a compusului coordinativ **14** se situează anionul anorganic NO_3^- , iar în **15** - anionul complex $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ și moleculele de apă. În rețeaua cristalină a complexului **14** se observă că cationii complecși $[\text{Co}(\text{H}_4\text{L}^1)(\text{NCS})_2]^{2+}$ formează legături de tipul $\text{O}(\text{w})\text{-H}\cdots\text{S}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}(\text{w})$ și $\text{N-H}\cdots\text{O}$ prin intermediul moleculelor de apă și a anionului nitrat, iar alt anion NO_3^- formează legături $\text{O}(\text{w})\text{-H}\cdots\text{O}(\text{N})$ cu moleculele de apă.

În realizarea sintezelor a fost utilizată cu succes metoda deprotonare-protonare a ligandului, substituind în sfera externă variați anioni anorganici, precum ClO_4^- (**18**), Cl^- (**19**), Br^- (**20**), HSO_4^- (**21**), SO_4^{2-} (**22**). La tratarea complexului **16** cu soluție amoniacală (25%) în exces a condus la formarea compusului molecular **17**, care a servit drept precursor pentru obținerea monocristalelor compușilor coordinativi mononucleari **18-22**.

Conform spectroscopiei IR ligandul coordonează în formă cetonică: $\nu(\text{C=O})$ 1639 cm^{-1} (**18**), 1633 cm^{-1} (**21**), 1627 cm^{-1} (**22**) și *bis*-protonat, $\nu(\text{PyH}^+)$ 2608 , 2467 cm^{-1} (**21**), $2615\text{-}2605$, $2472\text{-}2460\text{ cm}^{-1}$ pentru compusul **22**. Prezența ionilor anorganici este demonstrată prin prezența benzilor înregistrate în regiunile: $1162\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$ pentru anionul ClO_4^- în **18**, $1172\text{-}1019\text{ cm}^{-1}$ pentru anionul HSO_4^- în **21** și în regiunea $1187\text{-}1019\text{ cm}^{-1}$ pentru anionul SO_4^{2-} coordonat monodentat în **22**. Studiul cu raze X a demonstrat, că în complecșii **18-22** poliedrul de coordonare al $\text{Co}(\text{II})$ reprezintă o bipiramidă pentagonală. Partea ecuatorială a bipiramidei o

constituie ligandul coordonat pentadentat, iar apical coordonează monodentat două molecule de apă (**18-21**) sau o moleculă de apă și un anion SO_4^{2-} monodentat (**22**).

Conform spectroscopiei IR, ca și în cazul compușilor coordinativi ai Co(II) **18-22**, în spectrele compușilor **23-25** și **29** pot fi observate benzile de absorbție $\nu(\text{NH})$ și $\nu(\text{OH})$, atribuite H_2O coordinate. În acești complecși ligandul H_2L^2 coordonează la ionul Co(II) în formă cetonică, iar deplasarea benzii $\nu(\text{C}=\text{O})$ cu $24\text{-}31\text{ cm}^{-1}$ spre frecvențe mai joase demonstrează participarea acestor grupe la coordinare (Tabelul 1).

Tabelul 1. Unele frecvențe de oscilație în spectrele IR ale 23-25 și 29

Compusul coordinativ	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$, amid I	$\nu(\text{C}=\text{N})$ azomet.	$\nu(\text{CN})$ aromat.	amid II, $\delta_{\text{NH}+\nu_{\text{C-N}}}$	amid III	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
23	3331, 3155	1635	1657	1590	1570	1273	2095, 2072
24	3333, 3181	1632	1606	1594	1526	1268	2058
25	3467, 3180	1632	1646	1594	1538	1268	2058
29	3346	1639	1605	1588	1572	1287	2092, 2068

Benzile de absorbție foarte intense caracteristice grupelor NCS^- ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) în regiunile mai joase de 2100 cm^{-1} , $\nu(\text{CS})$ $812\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ și $\delta(\text{NCS})$ $472\text{-}461\text{ cm}^{-1}$, demonstrează că grupa respectivă coordonează în acești complecși prin intermediul atomului de azot. Ceea ce poate fi observat și în cazul compusului **23**, prezența a două benzi de absorbție de o intensitate mare caracteristice ionului NCS^- , la 2095 și 2072 cm^{-1} .

În spectrele IR ale compușilor coordinativi **24** și **25** pot fi observate câte o bandă foarte intensivă la 2058 cm^{-1} , care indică coordonarea grupei NCS^- la ionul metalic cu atomul de azot. În spectrul complexului **29**, benzile de intensitate înaltă la 2092 și 2068 cm^{-1} demonstrează prezența anionului NCS^- în două moduri de coordinare, în cation complex și în anion complex.

În spectrul IR al compusului coordinativ **30**, la 3551 și 3445 cm^{-1} se observă benzile de absorbție $\nu(\text{NH})$ și $\nu(\text{OH})$. Ligandul coordonează în formă cetonică, ceea ce este confirmat prin prezența benzilor de absorbție în regiunea $1645, 1635\text{ cm}^{-1}$, caracteristice $\nu(\text{C}=\text{O})$ coordonate. Banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ este compusă și constă din patru picuri: $2092, 2067, 2051$ și 2034 cm^{-1} , aceasta probabil este legată de faptul că în **30** sunt două tipuri de grupe NCS coordonate, în cation și anion complex.

Complexul $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**30**) are o structură ionică, constituită din cationi complecși $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, anioni complecși $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ și molecule de solvatare de metanol în raport molar de $2:1:2$, care se asociază într-o structură

supramoleculară susținută prin legături de hidrogen cu participarea anionului complex și a moleculelor solvate de metanol (Figura 7).

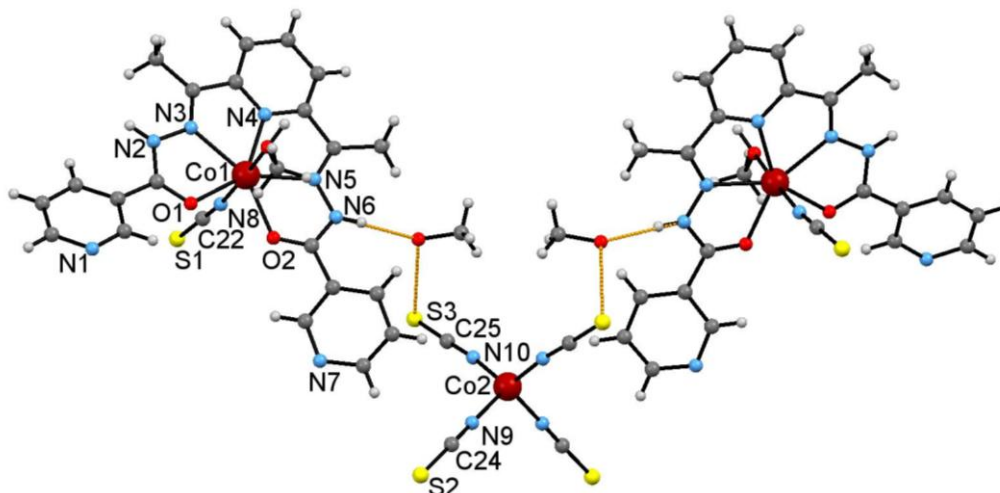


Fig. 7. Fragment din structura cristalină a complexului $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ cu numerotarea parțială a atomilor

În spectrele IR ale bazelor Schiff, obținute la condensarea 2,6-diformil-4-metilfenolului cu hidrazidele acizilor izo- și nicotinic ($\text{H}_2\text{L}^3/\text{H}_2\text{L}^4$), pot fi ușor identificate benzile de absorbție în regiunea 3411 cm^{-1} caracteristice pentru $\nu(\text{OH})_{\text{fenol}}$ asociate, $2841/2864\text{ cm}^{-1}$ atribuite $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aldeh.}}$, iar benzile $3222/3239\text{ cm}^{-1}$ - oscilațiilor de valență ale grupei NH. Benzile de absorbție intense la $1654/1663\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite oscilațiilor de valență ale grupei carbonilice. Studiul spectral demonstrează formarea complexelor Co(II) **32** și **33** în baza H_2L^3 și H_2L^4 .

3.3. Proprietăți fizico-chimice ale bazelor Schiff 2,6-diacetilpiridină

bis((izo)nicotinoilhidrazone) și ale unor compuși coordinativi mononucleari ai fierului(III)

Comportamentul termic al agenților de coordinație și al compușilor Fe(III)

Datorită structurii similare, ambii agenți de coordinație, au un comportament asemănător la încălzire. Conturul curbelor termoanalitice ale termogramei H_2L^2 și al termogramei H_2L^1 este analog, cu mici deosebiri între valorile temperaturii, la care au loc efectele destrucției termice, și masele de produs eliminate și a reziduurilor finale. A fost studiat comportamentul termic al bazelor Schiff ($\text{H}_2\text{L}^1/\text{H}_2\text{L}^2$) și al unor compuși coordinativi în baza acestora. Descompunerea termică a H_2L^1 și H_2L^2 , cât și a complexelor Fe(III) cercetați **5**, **8**, **11** și **12** se desfășoară în mai multe etape de degradare termică.

3.4. Testări microbiologice ale bazelor Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)

nicotinoilhidrazone) și ale complexelor acestora cu Fe(III) și Co(II)

Studiul literaturii de specialitate arată că bazele Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone)-le ($\text{H}_2\text{L}^1/\text{H}_2\text{L}^2$), cât și complexii obținuți în baza lor s-au evidențiat

prin activitate biologică. Acești complecși manifestă interes științific datorită prezenței inelului piridinic, deoarece complecșii ce conțin liganzi heterociclici sunt esențiali în multe sisteme biologice. În calitate de material pentru testările microbiologice ale agenților de coordinare H_2L^1/H_2L^2 au servit tulpinile de bacterii gram-pozitive *Bacillus cereus* CNMN-BB-07 și gram-negative *Pseudomonas fluorescens* CNMN-PFB-01. Rezultatele testărilor au demonstrat că H_2L^1 și H_2L^2 manifestă activitate antibacteriană în concentrație 0,006 și respectiv 0,00125%.

Evaluarea efectului biologic al compuşilor coordinativi $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ (5) și $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (9) s-a realizat utilizând complecșii în calitate de componente ale mediului nutritiv pentru cultivarea submersă a tulpinii de fungi *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12, utilizarea cărora intensifică biosinteza proteazelor neutre - componenta principală a complexului proteolitic sintetizat de tulpină, cu sporirea activității lor cu 325,6% (5) și 285,4% (9) față de martor și în posibilitatea reducerii duratei de cultivare a producătorului cu 24 de ore cu obținerea, în acest caz, a unui spor al activității enzimatic de 74,1% (5) și respectiv 181,5% (9) față de martor în ziua de biosinteză maximă.

Evaluarea efectului biologic al complecșilor $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ (5), $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_{1.5}(CH_3OH)_{0.5}](ClO_4)_3 \cdot 1.75H_2O$ (6), $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (9) și $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ (10) s-a realizat utilizând acești complecși în calitate de componente ale mediului nutritiv în cultivarea tulpinii cianobacteriei *Nostoc linckia* [145]. Rezultatele testărilor au demonstrat o corelare semnificativă în creșterea conținutului de ficobiliproteine și a modificării activității antioxidante de inhibiție $ABTS^{++}$. Utilizând compusul coordinativ 5, cele mai mari valori au fost obținute la concentrația de 15 mg/L, ce a determinat o creștere a conținutului ficobiliproteinelor cu 132% față de proba - martor de biomasă. La aceeași concentrație a compusului 5 activitatea antioxidantă de inhibiție $ABTS^{++}$ crește cu 80% și respectiv cu 70%. În prezența complexului 9, odată cu creșterea concentrației (1-15 mg/L) crește proporțional și conținutul ficobiliproteinelor (40-70%), iar la concentrația de 20 mg/L a dovedit o creștere a conținutului de ficobiliproteine de 2,7 ori mai mare decât proba-martor și activitatea antioxidantă de inhibiție $ABTS^{++}$ a crescut cu 92%. Este evident faptul, că pentru compusul coordinativ 6, creșterea conținutului de ficobiliproteine a fost observată la concentrații mici (1, 5 și 10 mg/L) în cultivarea cianobacteriei *Nostoc linckia*, începând cu 40%, iar pentru concentrația de 10 mg/L valoarea conținutului de ficobiliproteine s-a dublat în biomasă cianobacteriei cercetate, constituind un rezultat remarcant. Activitatea antioxidantă de inhibiție $ABTS^{++}$ maximă pentru concentrații de 5 și 10 mg/L crește până la 77%. În cazul compusului 10 se păstrează efectul stimulator de creștere a conținutului de ficobiliproteine (cu 30-40%), iar valorile activității antioxidante de inhibiție $ABTS^{++}$ sunt apropiate probei-martor (62%).

La aplicarea compușilor coordinativi **23** (în concentrație de 0,021...0,023 g/L), **31** (în concentrație de 0,019...0,021 g/L) și **32** (în concentrație de 0,021...0,023 g/L), în calitate de adaos la mediului nutritiv a asigurat un spor al activității antioxidante a extractului etanolic, obținut în baza biomasei de *Porphyridium cruentum*, de 33% inhibiție ABTS^{•+} (**23**), 39% inhibiție ABTS^{•+} (**31**) și 44% inhibiție ABTS^{•+} (**32**) [5].

4. COMPUȘI COORDINATIVI AI V(II), Co(II), Cu(II) ȘI Zn(II) CU STRUCTURĂ POLINUCLEARĂ ȘI POLIMERICĂ ÎN BAZA 2,6-DIACETILPIRIDINĂ BIS((IZO)NICOTINOILHIDRAZONE)-LOR

4.1. Combinații complexe ale vanadiului(II), cobaltului(II), cuprului(II) și zincului(II) cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazonă)

Complexarea unor metale de tip 3d cu hidrazonă în baza 2,6-diacetilpiridinei cu variate hidrazide ale acizilor piridincarboxilici generează complecși cu nuclearitate înaltă. Vanadiul(II) cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazonă)-le formează complecși cu structură dinucleară, $[V_2(H_2L^2)_2](NO_3)_4 \cdot H_2O$ (**3**) [4] și $[V_2(HL^1)_2](NO_3)_2 \cdot 3.25H_2O$ (**4**) (Figura 8).

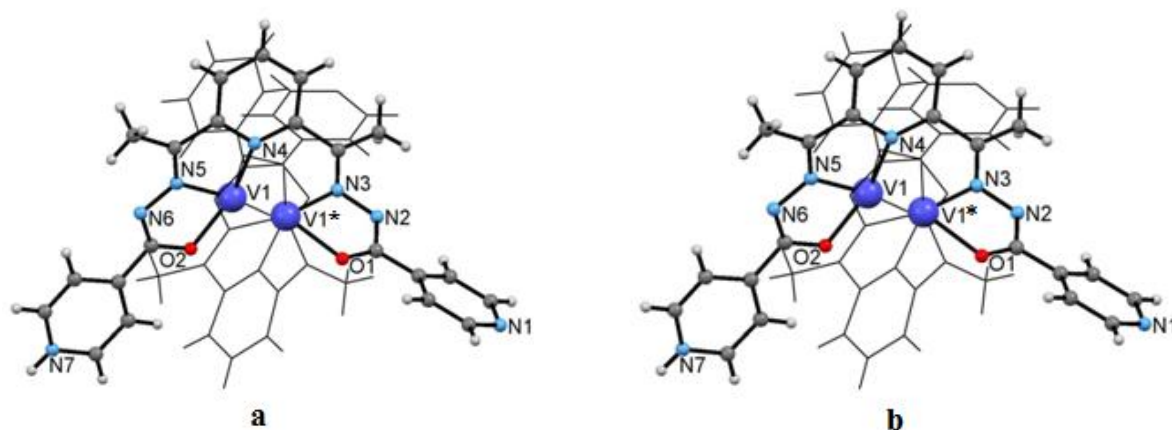


Fig. 8. Structura cationilor complecși dinucleari $[V^{II}_2(H_2L^2)_2]^{4+}$ (a) și $[V^{II}_2(HL^1)_2]^{2+}$ (b) cu numerotarea parțială a atomilor unei molecule de ligand

Analizând lungimile legăturilor chimice în metalociclurile formate se poate presupune că în realitate în complecși este o formă intermediară între cele cetonică și enolică, și anume are loc delocalizarea electronilor în metalocicluri (analog cu ciclurile aromatice). Formarea acestora ar explica lipsa în spectrele IR ale compușilor coordinativi **3** și **4** a benzilor $\nu(C=O)$ și $\nu(N-H)$ „pure” analog cu spectrele IR ale agenților de coordonare, H_2L^1 și H_2L^2 . Reeșind din spectrul IR în complexul **3** are loc migrarea protonilor către atomii de azot ai heterociclurilor piridinice terminale cu formarea PyH^+ (2410 și 1924 cm^{-1}). Absorbția caracteristică pentru $\nu(PyH^+)$, în regiunile $2800-2400$ și $2200-1800\text{ cm}^{-1}$ poate fi observată și în spectrul compusului **4**. Compuși coordinativi **3** și **4** au o structură cristalină ionică, formați din cationi complecși

$[V^{II}_2(H_2L^2)_2]^{4+}/[V^{II}_2(HL^1)_2]^{2+}$, anioni anorganici NO_3^- și molecule de apă de solvatare. Cationii complecși dinucleari $[V^{II}_2(H_2L^2)_2]^{4+}$ și $[V^{II}_2(HL^1)_2]^{2+}$ au structură dublă elicoidală, în care două molecule de liganzi coordonează la ambii ioni de vanadiu. Complecșii **3** și **4** cristalizează în grupul spațial $C2/c$ al singoniei monoclinice. Bazele Schiff cercetate coordonează pentadentat la ionii metalici, tridentat la $V(1)$ cu setul de atomi donori N_2O și bidentat - la $V(1)^*$ cu setul de atomi NO . Poliedrele de coordinare ale ionilor de vanadiu(II) în **3** și **4** constituie piramide tetragonale cu nod coordinativ $[VN_3O_2]$. Distanța $V(1)\cdots V(1)^*$ în cationul complex din **3** constituie 3,261 Å, iar din **4** - 3,228 Å. În **3**, ca rezultat al coordinării liganzilor la ionii metalici se formează patru metalocicluri pentaatomice constituite din setul de atomi $OCNNV$ și două cicluri pentaatomice - $NCCNV$.

Utilizând metoda de sinteză solvotermală s-a constatat că $Co(II)$ generează compuși coordinativi cu structură polinucleară și polimerică de tip 3D - $\{[Co(L^1)]\cdot 5.75H_2O\}_n$ (**34**) și 2D - $\{[Co(L^2)]\cdot 0.7dmf\cdot 0.7H_2O\}_n$ (**35**). În complecșii **34** și **35** metalul este heptacoordinat, geometria poliedrului ionului cobalt(II) este o bipiramidă pentagonală, nodul coordinativ fiind $[CoN_3N_2^*O_2]$, implicând la coordinare inclusiv și atomii de azot piridinici ai heterociclurilor terminali, manifestându-se ca liganzi *bis*-deprotonați, heptadentați (N_5O_2). Polimerul coordinativ **34** cristalizează în sistemul trigonal, grupul spațial $R\bar{3}$, iar **35** cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial $P2_12_12$. Modul de împachetare a polimerului coordinativ **34** se stabilizează prin clusterii de apă din cristal, care formează un hexagon regulat și un paralelogram (clusteri tetramerici) prin elemente de simetrie (Figura 9). În spectrele IR ale compușilor coordinativi **34** și **35** pot fi ușor observate benzile de absorbție atribuite ($\nu(C=O)+\nu(CN)$) la $1663/1670\text{ cm}^{-1}$, ce confirmă coordinarea liganzilor în formă cetonică.

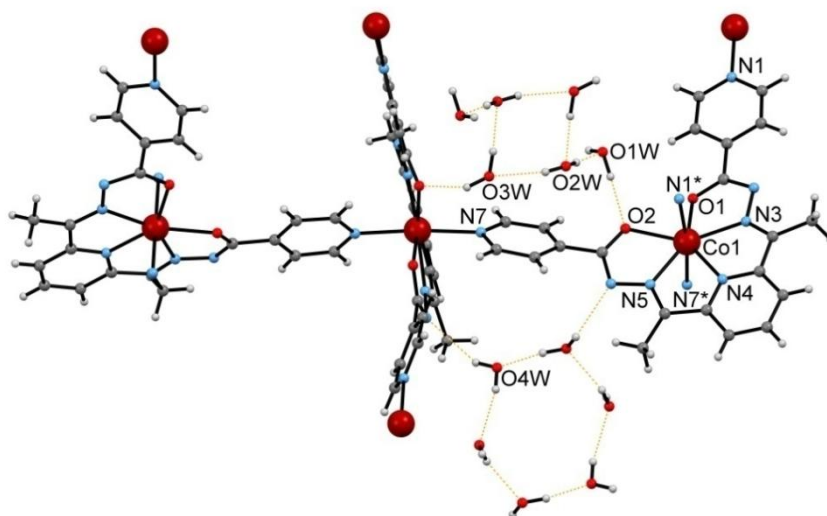


Fig. 9. Fragment al polimerului coordinativ 34 cu prezentarea clusterilor de apă

Cuprul(II), în funcție de natura bazei Schiff și metoda de obținere generează compuși coordinativi cu structură dinucleară **36-40** sau tetranucleară **41**. Caracteristic complexilor dinucleari ai Cu(II) (**36-40**) este conformația specifică a liganzilor H_2L^1/H_2L^2 în funcție de liganzi-punte hexadentați, distanța dintre atomii de cupru ($Cu(1) \cdots Cu(1)^*$) constituind: 3,240 Å (**36**), 3,315 Å (**37**) și 3,300 Å (**38**). Ambii atomi de azot piridinici centrali (N(4) și N(4)*) coordonează atât la ionul Cu(1), cât și la celălalt ion Cu(1)*. Astfel, ionii de cupru(II) realizează o înconjurare octaedrică distorsionată cu nod coordinativ $[CuN_4O_2]$. Complecșii **37-40** au fost obținuți utilizând metoda solvotermală și se deosebesc de **36** prin structura moleculară, în care unitatea moleculară de bază este $[Cu_2(L^1)_2]$ în **37**, **38** și $[Cu_2(L^2)_2]$ în **39**, **40**, iar liganzii coordonează *bis*-deprotonați (Figura 10). Compușii $[Cu_2(L^1)_2] \cdot 2MeOH \cdot 0.5EtOH$ (**37**) și $[Cu_2(L^1)_2] \cdot 5.4H_2O \cdot 1.2EtOH$ (**38**), precum și $[Cu_2(L^2)_2] \cdot H_2O$ (**39**) și $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 0.1H_2O$ (**40**) sunt asemănători, deosebindu-se însă prin natura și raportul moleculelor de cristalizare. Celula elementară a compusului coordinativ **40** conține doi complecși moleculari independenți, în care patru atomi de cupru ($Cu(1)-Cu(4)$), care se deosebesc prin lungimile de legătură în poliedrele de coordinare ale ionului Cu(II).

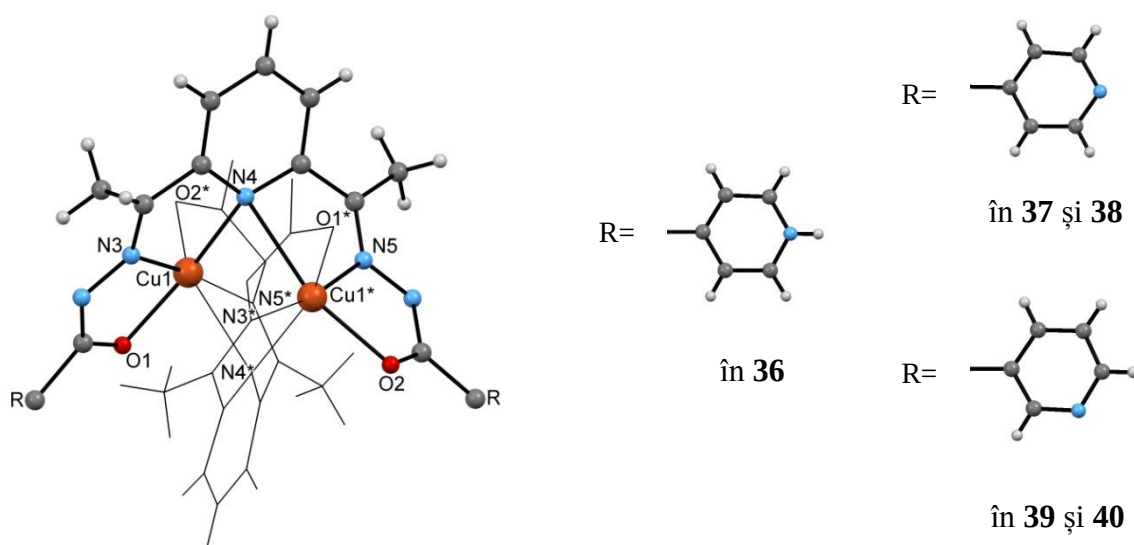


Fig. 10. Structura cationului complex $[Cu_2(H_2L^1)_2]^{4+}$ în 36, complexului molecular binuclear $[Cu_2(L)_2]$ în 37-40 și radicalii terminali din 36-40

Prin reacția hidrazoniei 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) cu $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, la refluxare se obține un compus coordinativ cu structură tetranucleară $[Cu_4(HL^2)_4(OH)_2](NO_3)_2 \cdot 5.872H_2O$ (**41**). Conform spectroscopiei IR bandă lată în regiunea 3380 cm^{-1} poate fi atribuită oscilațiilor de valență ($\nu(OH) + \nu(NH)$). Ligandul H_2L^2 coordonează în formă cetonică, demonstrată prin prezența benzii de absorbție atribuite $\nu(C=O)$ la 1667 cm^{-1} , cât și $\nu(C=N)_{\text{azomet}}$ la 1629 cm^{-1} . Banda de intensitate puternică în regiunea $1260-1380\text{ cm}^{-1}$ este

atribuită oscilațiilor de valență $\nu(\text{NO}_3^-)$, ceea ce confirmă prezența anionului NO_3^- în sfera externă a complexului. Compusul coordinativ cu o structură cristalină ionică **41** cristalizează în sistemul monoclinic $C2/c$. În fiecare cation complex patru ioni de cupru coordonează la patru molecule de ligand monodeprotonat și două grupe OH, în calitate de liganzi-punte. Ionul Cu(II) are o geometrie de piramidă tetragonală deformată, constituită din setul de atomi donori N_3O_2 . La un ion Cu(II) coordonează o moleculă de ligand cu setul de atomi donori N_2O , o altă moleculă de ligand coordonează prin intermediul atomului de azot piridinic al heterociclului terminal și un atom de oxigen al grupei hidroxil cu rol de ligand-punte.

Similar compușilor coordinativi polimerici ai Co(II) , ionii Zn(II) generează compuși coordinativi cu structură polinucleară și polimerică de tip 2D (**42**, **44**) și 3D (**43**) (Figura 11).

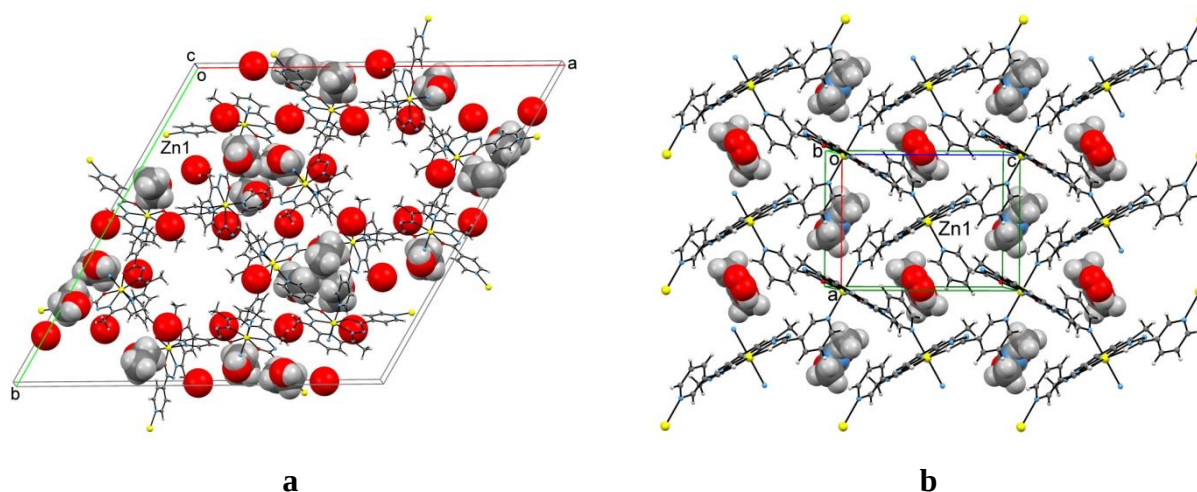


Fig. 11. Împachetarea în cristal cu includerea în rețeaua cristalină a moleculelor de solvent în 34 (a) și în 35 (b)

Compusul coordinativ **42** cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $P2_1/c$, în care unitatea principală de construcție o constituie $[\text{Zn}_3(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$. Unitatea trinucleară conține doi ioni Zn(II) cristalografic diferiți, care se deosebesc prin poliedrul de coordinare. Ionul Zn(1) este heptacoordinat, nodul coordinativ fiind $[\text{ZnN}_3\text{N}^*\text{O}_3]$, iar ionul Zn(2) este hexacoordinat, nodul coordinativ - $[\text{ZnNN}^*\text{O}_4]$. Atomii de azot piridinici (N și N^*) ce participă la coordinare sunt de origine hidrazidică. Utilizând metoda solvothermală au fost sintetizați compușii coordinativi polimerici **43** și **44**, în care ionul Zn(II) este heptacoordinat, nodul coordinativ fiind $[\text{ZnN}_3\text{N}_2^*\text{O}_2]$, implicând la coordinare bazele Schiff, inclusiv și atomii de azot piridinici ai heterociclurilor terminale. Hidrazonele $\text{H}_2\text{L}^1/\text{H}_2\text{L}^2$ joacă rol de ligand-punte, manifestându-se ca liganzi heptadentați cu setul de atomi donori N_5O_2 . Polimerul coordinativ **43** cristalizează în sistemul trigonal, grupul spațial $R-3$, iar compusul **44** - în sistemul ortorombic, grupul spațial $P2_12_12$, ca și în cazul complexelor **34** și **35**. În spectrele IR ale acestor complexe pot fi observate benzi intense

la 1671/1670 cm^{-1} atribuite $\nu(\text{C}=\text{O})$, ceea ce demonstrează coordinarea liganzilor în **43** și **44** în formă cetonică.

4.2. Proprietăți fizico-chimice ale complexilor în baza Co(II), Cu(II) și Zn(II)

Comportamentul termic al complexilor Co(II) și Zn(II)

Studiul termogravimetric al compușilor coordinativi cu structură polinucleară și polimerică obținuți a fost efectuată în intervalul de temperatură 20-1000°C în atmosferă de aer la o viteză programată de încălzire de 10°C/min cu înregistrarea concomitentă a temperaturii T, DTA, TG și DTG în funcție de timp și a demonstrat că destrucția termică a complexilor are loc la o temperatură mai joasă, decât a bazelor Schiff, fapt ce poate fi explicat prin posibilul efect catalitic al ionilor de metal în procesul de degradare termică a complexilor.

Proprietățile adsorbitive ale unor complecși polimerici ai Co(II) și Zn(II)

Conform studiului structural, polimerii coordinativi **34**, **35**, **43** și **44** conțin în rețeaua cristalină molecule de solvenți. Evaluarea golurilor accesibile din structuri a fost efectuată în programul *Mercury* [2] și calculată în programul *PLATON* [3] după îndepărtarea moleculelor de solvent din structura cristalină. Dimensiunile golurilor constituie 5099,9 Å³ sau 40,1 % (**34**), 304,1 Å³ sau 25,6 % (**35**), 7101,2 Å³ sau 48,7% (**43**), iar pentru - **44** volumul potențial pentru moleculele de solvent este 300,9 Å³, ceea ce constituie 25,2%, din volumul total al celulei elementare după evacuarea moleculelor oaspete. Rezultatele studiului adsorbției azotului pe polimerii coordinativi **34**, **35**, **43** și **44** sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Parametrii de adsorbție și structură ai polimerilor coordinativi 34, 35, 43 și 44

Compusul	S_{BET} , m ² /g	V_s , cm ³ /g	raza, Å	C_{BET}
34	841,00	0,4350	7,10	1583
35	13,62	0,0315	18,73	32
43	7,93	0,0396	17,32	4,69
44	15,90	0,0260	16,83	-

Proprietățile luminescente ale agenților de coordinare și polimerilor coordinativi ai Zn(II)

Obiectul de studiu al acestui subcapitol a constituit studiul proprietăților luminescente atât ale agenților de coordinare (H_2L^1 și H_2L^2), cât și ale complexilor Zn(II) **42-44** în baza acestora, care a fost efectuat în stare solidă la temperatura camerei, $\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm. Spectrul ligandului H_2L^1 este caracterizat prin intensitatea benzii mult mai pronunțată comparativ cu intensitatea maximului de emisie caracteristic ligandului H_2L^2 în domeniul 2,41 eV (430 nm). Compararea proprietăților luminescente ale polimerilor **42-44** cu cele ale agenților de coordinare demonstrează o reducere a intensității luminescenței pentru complecșii studiați, spectrele

luminescenței având o structură complexă, explicată prin suprapunerea mai multor maximuri de emisie (Figurile 12 și 13).

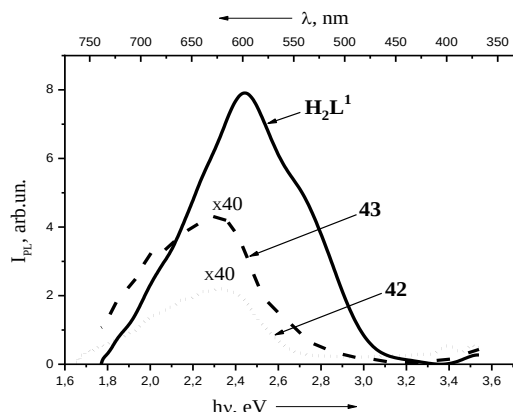


Fig. 12. Emisiile luminescente pentru H_2L^1 și complexii polimerici 42 și 43, $\lambda_{exc} = 337$ nm

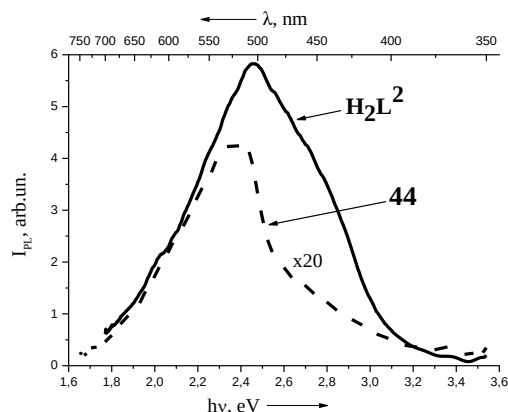


Fig. 13. Emisiile luminescente pentru H_2L^2 și complexul polimeric 44, $\lambda_{exc} = 337$ nm

Proprietățile magnetice ale unor complecși ai Cu(II)

Datele măsurătorilor susceptibilității magnetice pentru compusul $[Cu_2(H_2L^1)_2](SO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ (**36**), au fost efectuate pe produs policristalin la un câmp magnetic de 0,1 T în intervalul de temperatură 300-2K, iar izotermele de magnetizare au fost măsurate la temperatura

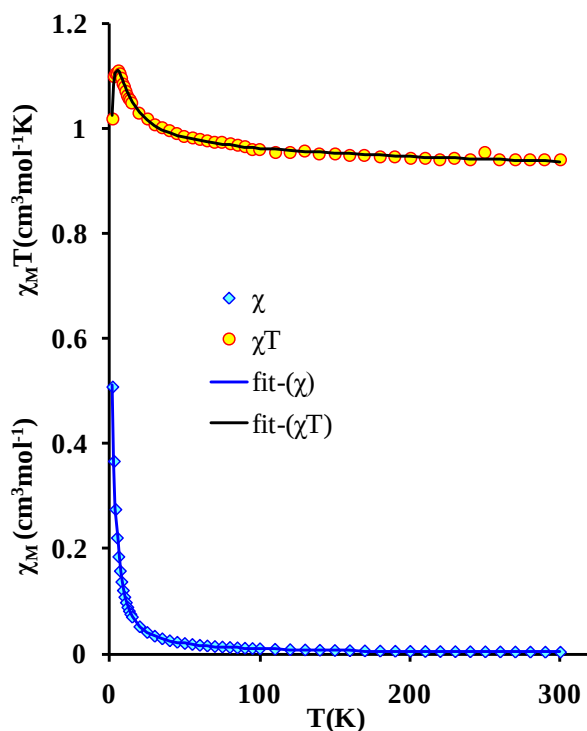


Fig. 14. Dependințele $\chi_M T$ și χ_M funcție de temperatură pentru compusul 36

de 2K în intervalul 0-5 T (Figura 14). Evoluția susceptibilității magnetice cu temperatura pentru compusul **36** la 300K arată că produsul χT are valoarea de 0,94 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$, care este în concordanță cu valoarea teoretică pentru doi atomi de Cu(II) (d^9 , $S = 1/2$) cu $g = 2,24$. Odată cu micșorarea temperaturii produsul χT crește continuu, atingând valoarea maximală de 1,107 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$ la 4K. Acest comportament sugerează ideea existenței interacțiunii feromagnetice între cele două centre paramagnetice. Micșorarea bruscă a χT după 4K poate fi explicată prin prezența interacțiunii intermoleculare între speciile dinucleare în starea solidă. Cea mai bună

coincidență dintre valorile teoretice cu cele experimentale ($R = 1,57 \cdot 10^{-6}$) a fost obținută pentru următorul set de parametri variabili: $J = 3,38(6) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,251(2)$, $zJ = -0,243(3) \text{ cm}^{-1}$ și $TIP = -6,49 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

Pentru compusul tetranuclear **41** măsurătorile susceptibilității magnetice la 0,1T și 1,0T în funcție de temperatură precum și măsurătorile în funcție de câmp magnetic indică o lipsă de interacțiune magnetică (o interacțiune neglijabilă) între ionii Cu(II). După 4K se observă o ușoară scădere a $\chi_M T(T)$, dar aceasta este pe contul interacțiunii intermoleculare. Valoarea experimentală indicată de $1,70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ la 300K corespunde pentru patru ioni de cupru(II) cu $g = 2,13$. Lipsa interacțiunii magnetice corelează cu distanțele mari ($\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2) = 4,298 \text{ \AA}$) și prezența punții OH^- ce unește doi ioni Cu(II) de-a lungul coordonatei 5 a poliedrului de coordinare (piramida tetragonală) la o distanță relativ mare (Figura 15).

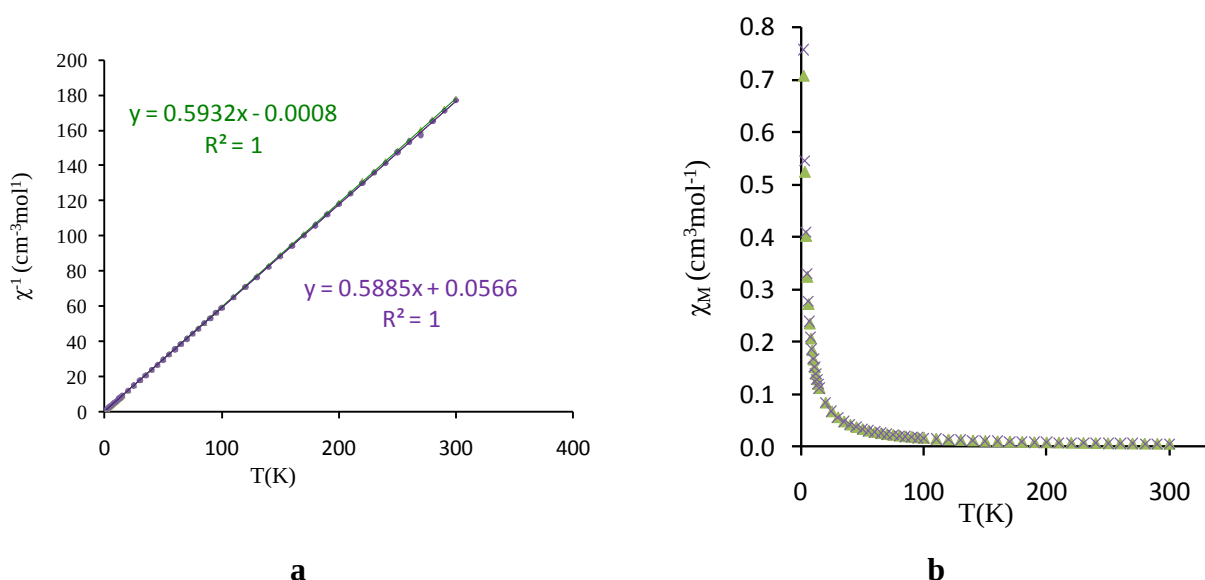


Fig. 15. Graficul Curie-Weiss pentru $H = 0,1 \text{ T}$ (cerc) și $H = 1,0 \text{ T}$ (triunghi) (a) și dependența χ_M de temperatură la $H = 0,1 \text{ T}$ (cruce) și $H = 1,0 \text{ T}$ (triunghi) (b) în **41**

4.3. Complecși macrociclici ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridinei și a unor dihidrazide ale acizilor carboxilici

Acest subcapitol cuprinde descrierea strategiei de sinteză a compușilor coordinativi macrociclici ai Co(II) **45-53**. Aceasta pornește de la o serie de complecși cu liganzi bază Schiff macrociclici obținuți *in situ* prin condensarea *dap* cu dihidrazidele acizilor oxalic (H_2L^5) pe matrice de Co^{2+} , $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^5)(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**45**) și malonic (H_2L^6), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^6)(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**47**), în raport molar 1:1:1, reușind astfel obținerea liganzilor de tip *coroană*. După obținerea acestora prin tratare cu soluție amoniacală (25%), au fost sintetizați complecșii $\{[\text{Co}(\text{HL}^5)(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**46**) și $\{[\text{Co}(\text{HL}^6)(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**48**). La tratarea în

continuare a complexelor **46** și **48** în mediu de metanol cu variați acizi minerali s-au obținut compuși coordinativi macrociclici **49-53**. Conform studiului spectrelor IR, în complexii **45-53** ligandul coordinează în formă cetonică, confirmată de benzile la 1630 (**45**), 1583 (**46**), 1631 (**47**, **48**), 1637 (**49**), 1631 (**50**), 1632 (**51**), 1631 (**52**) și 1632 cm^{-1} (**53**), care pot fi atribuite sumei oscilațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{coordinată}} + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{azomet.}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom.}}$.

Prin reacția compusului **46** cu soluția alcoolică de acid sulfuric s-a reușit sinteza complexului $[\text{Co}_4(\text{DapDO})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{HSO}_4)_8$ (**49**) (Figura 16), care cristalizează în grupul spațial tetragonal $I-4_2m$ și are o structură ionică, constituită din cationi complecși $[\text{Co}_4(\text{DapDO})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{8+}$ și opt anioni hidrogenosulfat în sfera externă a complexului. Ionul

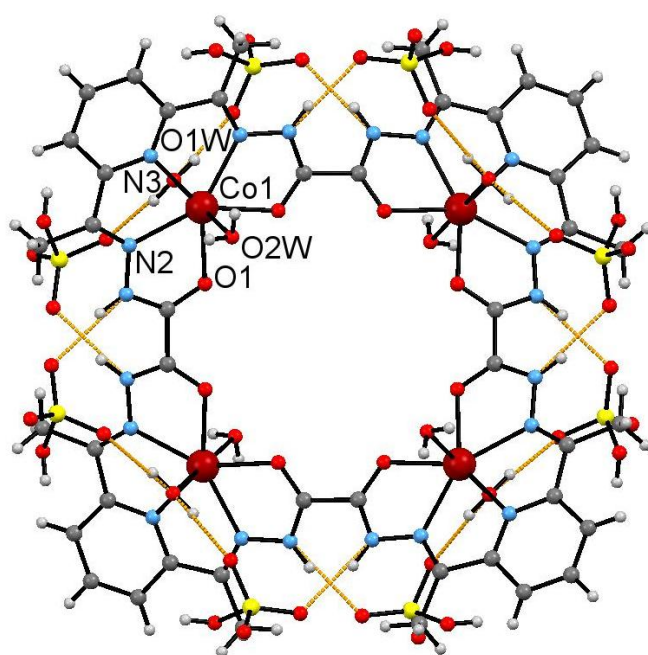


Fig. 16. Structura complexului macrociclic
 $[\text{Co}_4(\text{DapDO})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{HSO}_4)_8$

Co(II) are o geometrie de bipiramidă pentagonală, cu un plan ecuatorial format de atomii donori ai ligandului organic (N_3O_2) și doi liganzi aqua în pozițiile apicale. Prin reacția compusului **48** cu soluția alcoolică de acid perchloric s-a reușit sinteza complexului $[\text{Co}_3(\text{DapDM})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6$ (**50**), iar cu soluția alcoolică de acid clorhidric - $[\text{Co}_3(\text{DapDM})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ (**51**). Compusul **50** cristalizează în grupul spațial $P2_1/m$, iar - **51** cristalizează în grupul spațial $P2_1/c$. În ambii complecși ionul metalic este heptacoordinat, iar geometria poliedrului ionului Co(II) este o bipiramidă pentagonală. Nodul

coordinativ în **50** constituie $[\text{CoN}_3\text{O}_4]$, iar în **51** - pentru ionii Co(1) și Co(2) este $[\text{CoN}_3\text{O}_3\text{Cl}]$, iar pentru Co(3) - $[\text{CoN}_3\text{O}_2\text{Cl}_2]$. Prin reacția compusului **48** cu soluția alcoolică de acid bromhidric s-a reușit sinteza complexului $[\text{Co}_4(\text{DapDM})_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}_3]\text{Br}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**52**), iar cu soluția alcoolică de acid tetrafluoroboric - $[\text{Co}_4(\text{DapDM})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{BF}_4)_8$ (**53**). Compusul **52** cristalizează în grupul spațial $P2_1/c$, nodul coordinativ pentru atomii Co(1) , Co(2) și Co(3) este $[\text{CoN}_3\text{O}_3\text{Br}]$, iar pentru atomul Co(4) - $[\text{CoN}_3\text{O}_4]$, implicând la coordonare ligandul și atomii de oxigen și brom sau atomii de oxigen ai liganzilor poziționați apical. Compusul **53** cristalizează în grupul spațial $I4_1/a$, nodul coordinativ fiind $[\text{CoN}_3\text{O}_4]$, implicând la coordonare ligandul organic și atomii de oxigen ai moleculelor de apă poziționate apical.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Compușii coordinativi noi ai V(II), V(IV) [4], Fe(III) [5], Co(II) [6], Cu(II) și Zn(II) cu bazele Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone), de tipul electroliților și neelectroliților, pot fi obținuți prin interacțiunea directă a sărurilor metalelor cu 2,6-diacetilpiridina și hidrazidele acizilor carboxilici respectivi, cât și prin utilizarea bazelor Schiff în sinteză;
2. În complexii noi sintetizați bazele Schiff coordonează la ionii metalici ca molecule neutre (H_2L), monodeprotonate (HL), *bis*-deprotonate (L)²⁻ și *bis*-protonate (H_4L)²⁺;
3. Compoziția, proprietățile și structura complexelor obținuți au fost stabilite cu diverse metode fizico-chimice de analiză, precum: spectroscopia IR, spectrometria de absorbție atomică și luminescentă, magnetochimia, termogravimetria și difracția razelor X pe monocristal;
4. Spectroscopia IR este foarte eficientă în cercetarea complexelor sintetizați, prin identificarea oscilațiilor caracteristice grupelor funcționale N-H și C=O responsabile de formele tautomere ale liganzilor și a efectului protonării atomilor de azot heterociclici terminali, iar spectrometria absorbției atomice - pentru analiza cantitativă a metalelor în compușii coordinativi;
5. Studiul termogravimetric al agenților de coordonare și compușilor coordinativi obținuți în baza lor a demonstrat că destrucția termică a complexelor are loc la o temperatură mai joasă, fapt ce poate fi explicat prin posibilul efect catalitic al ionilor metalici în procesul de degradare termică a complexelor;
6. Centrele de coordonare în complexii V(II) (1), V(IV) (2), Fe(III) (5-12) și Co(II) (13-30) cercetați generează compuși mononucleari cu poliedre ale metalelor în formă de bipiramidă pentagonală, în care metalul manifestă număr de coordonare - 7, bazele Schiff coordonează ecuatorial pentadentat (N_3O_2), în pozițiile axiale ale poliedrului de coordonare fiind situate molecule de apă, anioni și molecule de solvent;
7. Ionii vanadiu(II) și cupru(II) generează compuși dinucleari (3, 4, 36-40) cu structură elicoidală, în care fiecare ligand coordonează la ambii ioni de metal bi- și tridentat, iar atomii de azot heterociclici centrali ai liganzilor servesc drept punte de legătură între ionii de metal, formând cu acestea un patrulater. În complexul tetranuclear (41) ionul Cu(II) are o geometrie de piramidă tetragonală și baza Schiff, H_2L^2 coordonează tridentat (N_2O) la Cu(1) și monodentat (N) la Cu(2), iar grupa OH^- joacă rol de ligand-punte;

8. În condiții de sinteză solvotermală și la refluxare, cobaltul(II) și zincul(II) formează polimeri coordinativi cu structură poroasă, dintre care unii manifestă proprietăți adsorbitive a moleculelor de azot, proprietate datorită căreia polimerii respectivi ar putea fi implementați în depozitarea gazelor cu mase moleculare mici;
9. La condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu dihidrazidele acizilor oxalic și malonic pe matrice de cobalt(II) au fost obținuți compuși macrociclici tri- și tetranucleari cu liganzi-*coroană*, în care poliedrele ionilor de metal reprezintă bipiramide pentagonale, în care partea ecuatorială a poliedrului o constituie setul de atomi donori N_3O_2 al ligandului, iar axial coordinează - molecule de apă, anioni Cl^- și Br^- ;
10. Utilizarea în sinteză a acizilor anorganici H_2SO_4 , $HClO_4$ și $HBFe_4$, la ionii metalici în poziție apicală coordinează doar molecule de apă, pe când în cazul acidului HCl sau HBr , coordinează atât molecule de apă, cât și anioni Cl^- / Br^- ;
11. Complecșii Fe(III) (**5**, **6**, **9**, **10**) și Co(II) (**30**, **31**, **32**) manifestă proprietăți inhibitoare, stimulative și antioxidante asupra micromicetelor *Aspergillus niger* CNMN FD 10 [5], *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 și microalgelor *Nostoc linckia* și *Porphyridium cruentum* [7, 8].

RECOMANDĂRI

Pentru sinteza combinațiilor complexe mononucleare este recomandată refluxarea, pe când pentru obținerea complecșilor cu structură polinucleară și polimerică este mai eficientă metoda solvotermală.

Complecșii Fe(III) (**5** și **9**) și Co(II) (**32**), care manifestă proprietăți de inhibitori ai proceselor de dezvoltare a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 10, stimulatori ai activității proteolitice a micromicetei *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 și stimulatori ai formării componentelor antioxidante la cultivarea microalgei *Nostoc linckia* se recomandă pentru utilizarea lor ca componente în biotehnologiile de combatere a bolilor la plantele de cultură provocate de unele micromicete din genul *Aspergillus* [5], în biotehnologiile de mărire a productivității proteazelor la cultivarea micromicetei *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 și la mărirea capacității antioxidante a extraselor din biomasa microalgelor *Nostoc linckia* și *Porphyridium cruentum* [7, 8].

În rezultatul cercetărilor proprietăților adsorbitive ale polimerilor coordinativi **34**, **35**, **43** și **44** ce conțin cavități intermoleculare se recomandă pentru utilizarea în scopul depozitării gazelor cu mase moleculare mici.

BIBLIOGRAFIE

1. MAZZA, P. et al. Synthesis, structure, antimicrobial, and genotoxic activities of organotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1992, vol. 48, pp. 251-270. DOI: [10.1016/0162-0134\(92\)84052-O](https://doi.org/10.1016/0162-0134(92)84052-O)
2. MACRAE, C.F. et al. *Mercury*: visualization and analysis of crystal structures. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2006, vol. 39, pp. 453-4577. Disponibil: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S002188980600731X>
3. SPEK, A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2003, vol. 36, pp. 7-13. Disponibil: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889802022112>
4. BOUROSH, P. et al. Mono- and dinuclear vanadium complexes with the pentadentate Schiff base 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinylhydrazone): synthesis and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2016, vol. 42(3), pp. 157-164. DOI: 10.1134/S1070328416030015.
5. BULHAC, I. et al. Structure and some biological properties of Fe(III) complexes with nitrogen-containing ligands. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, vol. 11(1), pp. 39-49. DOI: 10.19261/cjm.2016.11(1).05
6. BULHAC, I. et al. Cobalt(II) complexes with pentadentate Schiff bases 2,6-diacetylpyridine hydrazones: syntheses and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2017, vol. 43(1), pp. 21-36. DOI: 10.1134/S1070328417010018
7. RUDIC, V. ș.a. *Sulfato-bis(nicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridin-cobalt(II) monometanol trihidrat și procedeu de cultivare a microalgei Porphyridium cruentum cu utilizarea acesteia*. Brevet de invenție MD nr. 4253 (13) C1, C07F 15/06, C07D 213/88, C12N 1/12, C12R 1/89. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei. Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei. Nr. depozit A2012 0099. Data depozit 05.11.2012. Publicat 31.10.2013. In: BOPI. 2013, nr. 10.
8. RUDIC, V. ș.a. *Tetraizotiocianatocobaltat de bis(nicotinoil hidrazon)-2,6-diformil-4-metilfenol (metanol)(acva)cobalt(II) și procedeu de cultivare a microalgei Porphyridium cruentum cu utilizarea acestuia*. Brevet de invenție MD nr. 4255 (13) C1, C07F 15/06, C07D 213/88, C12N 1/12, C12R 1/89. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei. Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei. Nr. depozit A2012 0101. Data depozit 05.11.2012. Publicat 31.10.2013. In: BOPI. 2013, nr. 10.

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

Articole în reviste științifice:

1. BOUROSH, P., BULHAC, I., MÎRZAC, A., SHOVA, S., DANILESCU, O. Mono- and dinuclear vanadium complexes with the pentadentate Schiff base 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone): synthesis and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2016, vol. 42(3), pp. 157-164. DOI: 10.1134/S1070328416030015.
2. 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: syntheses and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2017, vol. 43(1), pp. 21-36. DOI: 10.1134/S1070328417010018.
3. BULHAC, I., DESEATNIC-CILOCI, A., BOUROSH, P., TIURINA, J., BOLOGA, O., BIVOL, C., CLAPCO, S., VEREJAN, A., LABLIUC, S., DANILESCU, O. Structure and some biological properties of Fe(III) complexes with nitrogen-containing ligands. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, vol. 11(1), pp. 39-49. DOI: 10.19261/cjm.2016.11(1).05.
4. DANILESCU, O. Structural study of mono- and binuclear 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone) coordination compounds. In: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2018, vol. 17 (3-4), pp. 177-184. ISSN 1810-648X.

Articole în culegeri științifice:

1. BULHAC, I., DESEATNIC-CILOCI, A., CUBA, L., BIVOL, C., DANILESCU, O., DVORNINA, E., BOUROȘ, P. Compuși coordinativi ai fierului(III) cu activitate biologică. In: *Proceedings of International Conference. Modern Technologies in the Food Industry*. 20-22 october 2016, Chisinau, pp. 348-355. ISBN 978-9975-87-138-9.
2. BULHAC, I., ȘOVA, S., DANILESCU, O., KRAVȚOV, V., NOVIȚCHI, G., MITINA, T. Compuși coordinativi ai cobaltului(II) în baza 2,6-diacetilpiridină bis{(izo)nicotinoil hidrazonă}. In: *Conferința științifică națională cu participare internațională dedicată aniversării 65 de la fondarea Universității de Stat din Moldova „Creșterea Impactului Cercetării și Dezvoltării Capacității de Inovare”*. 21-22 septembrie 2011, Chișinău, vol. II, pp. 43-46. ISBN 978-9975-71-145-6.

Lucrări publicate în culegeri ale conferințelor internaționale:

1. DANILESCU, O., ȘOVA, S., BULHAC, I. Sinteza și structura dimerului cuprului(II) cu 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoil hidrazonă). In: *The XXXInd Romanian Chemistry Conference*. 6-8 october 2010, Râmnicu Vâlcea, Romania, p. 98. ISBN 978-973-750-194-3.

2. DANILESCU, O. Sinteza noilor compuși coordinativi ai unor metale de tip 3d cu 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă). In: *The International Conference of Young Researchers*, VIII edition. 11-12 november 2010, Moldova, Chisinau, p. 72. ISBN 978-9975-9898-4-8.
3. BULHAC, I., ȘOVA, S., DANILESCU, O., KRAVȚOV, V. Compuși coordinativi ai unor metale 3d în baza 2,6-diacetilpiridină bis{(izo)nicotinoilhidrazonă} cu structură mono-, di-, tetra- și polinucleară. In: *A XXIII-a Sesiune de comunicări științifice a I.C.M. „Petru Poni”*. *Progrese în știința compușilor organici macromoleculari*. 29 septembrie - 1 octombrie 2011, Iași, România, C7 (conferință).
4. ДАНИЛЕСКУ, О., ШОВА, С., БУЛХАК, И., МЕЛНИК, Е. Синтез и кристаллическое строение тетрамера меди(II) с 2,6-диацетилпиридин бис(никотиноилгидразоном). В: *XXV Международная Чугаевская Конференция по координационной химии и II Молодежная Конференция-Школа „Физико-Химические Методы в Химии Координационных соединений”*. 6-11 июня 2011, Суздаль, Россия, с. 316. ISBN 978-5-85229-397-8.
5. BULHAC, I., ȘOVA, S., NOVIȚCHI, G., DANILESCU, O., RIJA, A. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of new Schiff base Co(II) complexes with NCS⁻ containing anions. In: *The XXXIInd Romanian Chemistry Conference*. 3-5 october 2012, Romania, P.S.II.-12, p. 12.
6. RIJA, A., APOSTOL, P., ȘOVA, S., DANILESCU, O., BULHAC, I. Synthesis and crystal structure of 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinic acid hydrazone) Co(II) complex with chlorine anion in the external sphere. In: *The XXXIInd Romanian Chemistry Conference*. 2012, Romania, p. 15.
7. RIJA, A., BULHAC, I., ȘOVA, S., APOSTOL, P., DANILESCU, O. Synthesis and crystal structure of two new Co(II) bis-Schiff base complexes with SO₄²⁻ and ClO₄⁻ anions in the external sphere. In: *The XVII-th International Conference „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”*. 24-26 october 2012, Chisinau, Moldova, p. 177. ISBN 978-9975-62-327-8.
8. RIJA, A., BULHAC, I., ȘOVA, S., DANILESCU, O. The synthesis and study of new Co(II) bis-Schiff base complex with the HSO₄⁻ anion in the external sphere. In: *The 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2012)*. 11-14 september 2012, Chisinau, Moldova, p. 95. ISBN 978-9975-66-290-1.

9. BULHAC, I., RIJA, A., DANILESCU, O., ȘOVA, S., BOUROSH, P. Co(II) complex with a positive double charged 2,6-diacetylpyridine-isonicotinoylhydrazone ligand and NO_3^- as counterions. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 28-30 may 2014, Chisinau, Moldova, P 009, p. 59. ISBN 978-9975-62-371-1.
10. DESEATNIC-CILOCI, A., BULHAC, I., BOUROSH, P., TIURINA, J., VEREJAN, A., BOLOGA, O., CLAPCO, S., DANILESCU, O. Some biological properties of Fe(III) complexes. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 28-30 may 2014, Chișinău, Moldova, P019, p. 70. ISBN 978-9975-62-371-1.
11. BULHAC, I., MIRZAC, A., DANILESCU, O., BOUROSH, P. Synthesis and crystal structure of V(IV) complex with pentadentate Schiff-base 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhidrazone). In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 2014, Chișinău, Moldova, P. 047, p. 98. ISBN 978-9975-62-371-1.
12. RIJA, A., APOSTOL, P., BULHAC, I., DANILESCU, O., BOUROSH, P. Tetranuclear Co(II) complex with a new 20-dentate macrocyclic hydrazone Schiff base. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 28-30 may 2014, Chisinau, Moldova, P. 062, p. 113. ISBN 978-9975-62-371-1.
13. VALUTA, A., RUDI, L., CEPOI, L., BULHAC, I., BOUROSH, P., BOLOGA, O., DANILESCU, O. The action of Fe(III) complexes with Schiff base ligands on the antioxidant and biosynthetic activity of cyanobacteria *Nostoc linckia*. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 28-30 may 2014, Chisinau, Moldova, P.081, p. 133. ISBN 978-9975-62-371-1.
14. BOUROSH, P., MIRZAC, A., DANILESCU, O. SHOVA, S., BULHAC, I. Synthesis and crystal structure of V(II) binuclear complex with bis(nicotinoylhidrazone)-2,6-diacetylpyridine. In: *The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. 16-19 september 2014, Chisinau, Moldova, p. 168.
15. RIJA, A., BULHAC, I., DANILESCU, O., BOUROSH, P. New tri- and tetranuclear Co(II) complexes with macrocyclic Schiff base hydrazones. In: *The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. 16-19 september 2014, Chisinau, Moldova, p. 200.

16. DANILESCU, O., PETUHOV, O., BULHAC, I., BOUROSH, P. Thermal study of Fe(III) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis((iso)nicotinoylhydrazone). In: *4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4)*. 28-31 august 2017, Chisinau, Moldova, PS3.17, p. 413. ISBN 978-3-940237-47-7.
17. DANILESCU, O., BOUROSH, P., BULHAC, I. Synthesis and structure of iron(III) coordination compounds with 2,6-diacetylpyridine bis((iso)nicotinoylhydrazones) and coordinated isothiocyanate ions. In: *The 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and the 4th Young Conference School "Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds"*, 2-6 october 2017, Nizhny Novgorod, Russia, p. 210. УДК 061.6(471.41)+54:006.16.
18. DANILESCU, O., BOUROȘ, P., BULHAC, I. Sinteza și studiul polimerilor 2D ai Zn(II) în baza 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazon)-lor. In: *The 9th International Conference "Microelectronics and Computer Science" & The 6th Conference of Physicists of Moldova*, 19-21 october 2017, Chișinău, Moldova, p. 433. ISBN 978-9975-4264-8-0.
19. DANILESCU, O. Complecși ai unor metale 3d cu structură diversă în baza 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazon)-lor. In: *A XXVI-a Sesiune de comunicări științifice a I.C.M. „Petru Poni” Iași*. 5-6 octombrie 2017, România, Co 13, p. 32.
20. BULHAC, I., DANILESCU, O. Sinteza și designul molecular al complecșilor V^(II,IV), Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II} și Zn^{II} cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazon). In: *A XXXV-a Conferință Națională de Chimie*. 2-5 octombrie 2018, România, p. 6.
21. DANILESCU, O., BULHAC, I., BOUROȘ, P. Sinteza și structura polimerului coordinativ 2D de cobalt(II) cu 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazon). In: *A XXXV-a Conferință Națională de Chimie*. 2-5 octombrie 2018, România, p. 12.
22. DANILESCU, O., PETUHOV, O., BULHAC, I., BOUROSH, P. Thermal study of Zn(II) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis((iso)nicotinoylhydrazone). In: *12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12)*. 23-31 august 2018, Brasov, Romania, p. 535. ISBN 973-3-940237-50-7.
23. DANILESCU, O., BOUROSH, P., BULHAC, I. Synthesis and structural study of Cu(II) binuclear complexes with 2,6-diacetylpyridine bis((iso)nicotinoylhydrazone). In: *The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2018)*. 25-28 september 2018, Chisinau, Moldova, p. 118. ISBN 978-9975-142-35-9.

Brevete de invenții și materiale la saloanele de invenții

1. RUDIC, V., DANILESCU, O., BULHAC, I. CEPOI, L., RUDI, L., BOLOGA, O., RIJA, A., MISCU, V., CHIRIAC, T., VALUȚA, A. *Sulfato-bis(nicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridin-*

- cobalt(II) monometanol trihidrat și procedeu de cultivare a microalgei Porphyridium cruentum cu utilizarea acesteia.* Brevet de invenție MD nr. 4253 (13) C1, C07F 15/06, C07D 213/88, C12N 1/12, C12R 1/89. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei. Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei. Nr. depozit A2012 0099. Data depozit 05.11.2012. Publicat 31.10.2013. In: BOPI. 2013, nr. 10.
2. RUDIC, V., DANILESCU, O., BULHAC, I., CEPOI, L., RUDI, L., MITINA, T., RIJA, A., MISCU, V., CHIRIAC, T., SADOVNIC, D. *Tetraizotiocianatocobaltat de bis(nicotinoilhidrazon)-2,6-diformil-4-metilfenol(metanol)(acva)cobalt(II) și procedeu de cultivare a microalgei Porphyridium cruentum cu utilizarea acestuia.* Brevet de invenție MD nr. 4255 (13) C1, C07F 15/06, C07D 213/88, C12N 1/12, C12R 1/89. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei. Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei. Nr. depozit A2012 0101. Data depozit 05.11.2012. Publicat 31.10.2013. In: BOPI. 2013, nr. 10.
 3. *Medalie de argint.* RUDIC, V. et al. *Tetraizothicyanatocobaltate of bis(nicotinoylhydrazon)-2,6-diformil-4-methylphenol (methanol)(aqua)cobalt(II) and process for cultivation of microalga Porphyridium cruentum with the use thereof.* In: *Proceedings of the 6th edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation.* 22-24 may 2014, Iași, România, p. 121. ISBN 978-606-714-037-8.
 4. CILOCI, A., TIURINA, J., BULHAC, I., DANILESCU, O., LABLIUC, S., DVORNINA, E. *Mediu pentru cultivarea tulpinii de micromicete Fusarium gibbosum CNMN FD 12 producător de proteaze, xilanaze și β-glucozidaze.* Cerere de brevet de invenție, Nr 6323, 2018.03.21
 5. *Medalie de aur.* CILOCI, A. et al. *The method for cultivation of fungal strain Fusarium gibbosum CNMN FD 12 producer of protease, xylanase and β-glucosidase.* In: *Proceedings of the 10th edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation.* 17-19 may 2018, Iași, România, p. 214. ISSN 2601-4564.
 6. *Medalie de aur.* CILOCI, A. et al. *The method for cultivation of fungal strain Fusarium gibbosum CNMN FD 12 producer of protease, xylanase and β-glucosidase.* In: *Salonul internațional de invenții și inovații „Traian Vuia”.* 13-15 iunie 2018, Timișoara, România, p. 84. ISBN 978-606-35-0215-6.
 7. DANILESCU, O., BOUROȘ, P., PETUHOV, O., BULHAC, I., ȘOVA, S. *Polimer coordinativ 2,6-Diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonato)-(2-)cobalt(II) - apă (1/5,75) cu proprietăți adsorbitive.* Cerere de brevet de invenție, Nr. 6378, 2018.08.23.

ADNOTARE

Danilescu Olga, ,, Combinații complexe ale unor metale 3d cu baze Schiff, utilizând ca precursori compuși carbonilici aromatici și hidrazide ale acizilor carboxilici.

Sinteză, structură, proprietăți ”, teză de doctor în chimie, Chișinău, 2019.

Structura tezei: introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 157 de titluri, 4 anexe, 132 de pagini de text de bază, 66 figuri și 14 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 33 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, metale 3d, baze Schiff, difracție a razelor X, spectroscopie IR, activitate biologică, adsorbție.

Scopul lucrării: sinteza și caracterizarea compușilor coordinativi noi cu proprietăți utile pentru știință și tehnică, precum și studiul influenței naturii ionului de metal și a liganzilor asupra compoziției, structurii și proprietăților acestora.

Obiectivele cercetării: perfecționarea strategiei de sinteză a complexelor în baza hidrazonelor aromatice cu unele metale 3d; stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline; caracterizarea complexelor obținuți, utilizând metode de cercetare contemporane; testarea proprietăților aplicative ale compușilor sintetizați utile pentru biologie și tehnică.

Noutatea și originalitatea științifică constă în sinteza a 53 de compuși coordinativi noi structura cărora a fost confirmată cu metodele difracției razelor X și spectroscopiei IR.

Problema științifică soluționată: au fost sintetizați complecși cu structură originală (bipiramidă pentagonală, macrocică) și proprietăți (biostimulatoare, inhibitoare, antioxidante, adsorbitive, luminescente) utile la cultivarea unor microorganisme și în tehnică.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante în teză constau în *elaborarea procedeeleor* de sinteză și cercetare a combinațiilor complexe noi, ceea ce a generat complecși cu arhitectură originală, *în vederea aplicării ulterioare* în biologie și tehnică.

Semnificația teoretică: au fost obținuți compuși cu design original (bipiramidă pentagonală, macrocicli, polimeri) ai Co(II), Fe(III), V(II), V(IV), Cu(II) și Zn(II).

Valoarea aplicativă: complecșii se manifestă ca biostimulatori, inhibitori și antioxidanți la cultivarea microorganismelor *Aspergillus niger*, *Nostoc linckia* și *Porphyridium cruentum*.

Implementarea rezultatelor științifice: activitatea biologică a agenților de coordonare și a unor complecși, protejată cu brevete de invenție din R. Moldova, sugerează posibilitatea utilizării acestora ca agenți de protecție a plantelor.

АННОТАЦИЯ

Данилеску Олга: „ Координационные соединения некоторых 3d-металлов с основаниями Шиффа на основе ароматических карбонильных соединений и гидразидов карбоновых кислот. Синтез, структура, свойства ”, диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Кишинэу, 2019.

Структура диссертации: введение, 4 главы, общие выводы и рекомендации, библиография из 157 наименований, 4 приложения, 132 страницы основного текста, 66 рисунков и 14 таблиц. Результаты опубликованы в 33 научных работах.

Ключевые слова: координационные соединения, 3d-металлы, основания Шиффа, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, биологическая активность, адсорбция.

Цель работы: синтез и характеристика новых координационных соединений с полезными свойствами для науки и техники, а также изучение влияния природы металла и лигандов на химический состав, структуру и свойства комплексов.

Задачи исследования: усовершенствование стратегии синтеза новых комплексов на основе ароматических гидразонов с некоторыми 3d-металлами; установление химического состава, молекулярной и кристаллической структуры различными современными методами исследования; тестирование и выявление полезных свойств синтезированных комплексов для биологии и техники.

Новизна и научная оригинальность: состоят в синтезе 53 новых комплексных соединений, строение которых подтверждено методами РСА и ИК спектроскопии.

Решенная научная проблема: синтезированы комплексы различного строения, обладающие широким спектром свойств, полезных для микробиологии и техники.

Полученные в диссертации результаты, способствующие решению важной научной проблемы, заключаются в разработке способов синтеза и получении новых комплексов с оригинальной архитектурой, в установлении строения и свойств, в исследовании их с целью последующего применения в биологии и технике.

Теоретическая значимость: получены соединения 3d-металлов с оригинальным строением: пентагонально-бипирамидальным, макроциклическим, полимерным.

Практическая значимость: при культивировании микроорганизмов *Aspergillus niger*, *Nostoc linckia* и *Porphyridium cruentum* комплексы проявляют стимулирующие, ингибиторные и антиоксидантные свойства.

Внедрение научных результатов: биологическая активности лигандов и некоторых комплексов, защищенных патентами Р. Молдова, предполагает возможность их применения в сельском хозяйстве для защиты растений.

ANNOTATION

Danilescu Olga, „ Coordination compounds of some 3d-metals with Schiff bases, obtained on the base of aromatic carbonyl compounds and hydrazides of carboxylic acids.

Synthesis, structure, properties ”, PhD thesis in chemistry, Chisinau, 2019.

Thesis structure: introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, literature containing 157 references, 4 attachments, 132 pages of basic text, 66 figures and 14 tables. The obtained results are published in 33 scientific publications.

Keywords: coordination compounds, 3d-metals, Schiff bases, X-ray diffraction, IR spectroscopy, biological activity, adsorption.

The purpose of the thesis: synthesis and characterization of new coordination compounds with valuable properties for science and technology, as well as studying the influence of the nature of the metal and ligands on chemical composition, structure and properties of the complexes.

Research objectives: improvement of the synthesis strategy of new complexes on the base of aromatic hydrazones with some 3d metals; determination of chemical composition, molecular and crystal structure using modern methods of research; testing and establishing biologically and technologically valuable properties of the synthesized complexes.

Novelty and scientific originality consist in the synthesis of 53 new coordination compounds, which structures were determined by X-ray diffraction and IR spectroscopy.

Scientific problem solved: synthesis and characterization of the complexes with original structure (pentagonal-bipyramidal, macrocyclic) and valuable properties (biostimulating, inhibiting, antioxidative, adsorptive, luminescent) for microbiology and technology.

The obtained results that contribute to the solving of an important scientific problem in the thesis consist in *the elaboration* of the synthesis and research *procedures* of the new coordination compounds, which generated complexes with the original architecture, *for later application* in biology and technique.

Theoretical significance: the obtained compounds of Co(II), Fe(III), V(II), V(IV), Cu(II) and Zn(II) have original (pentagonal-bipyramidal, macrocyclic and polymer) structures.

Practical importance: the complexes reveal stimulating, inhibiting and antioxidative properties during cultivation of microorganisms *Aspergillus niger*, *Nostoc linckia* and *Porphyridium cruentum*.

Implementation of the scientific results: due to their biological activity, some ligands and complexes protected by Moldovan patents, can be used in agriculture for plant protection.

DANILESCU OLGA

**COMBINAȚII COMPLEXE ALE UNOR METALE 3d CU BAZE
SCHIFF, UTILIZÂND CA PRECURSORI COMPUȘI
CARBONILICI AROMATICI ȘI HIDRAZIDE ALE ACIZILOR
CARBOXILICI. SINTEZĂ, STRUCTURĂ, PROPRIETĂȚI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în chimie

Aprobat spre tipar: 3 mai 2019

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 100 ex.

Coli de tipar.: 2,0 coli de autor

Comanda nr. 27

Centrul Editorial-Poligraf al Universității de Stat din Tiraspol
str. Ghenadie Iablocikin 5, Chișinău, MD-2069