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

Cu titlu de manuscris C.Z.U.: 546.6:547.57(043.2)

DANILESCU OLGA

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

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Teză de doctor în chimie

Conducător științific:

BULHAC ION, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător **BULHAC ION**,

Autor:

CHIȘINĂU, 2019

© Danilescu Olga, 2019

CUPRINS

	ADNOTARE	5
	АННОТАЦИЯ	6
	ANNOTATION	7
	LISTA TABELELOR	8
	LISTA FIGURILOR	9
	LISTA ABREVIERILOR	13
	INTRODUCERE	14
1.	COMPUȘI COORDINATIVI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP	
	3d CU BAZE SCHIFF AROMATICE	18
1.1.	Metode de sinteză, caracteristica spectrală și structurală ale bazelor Schiff	18
1.2.	Compuși coordinativi ai vanadiului, cromului și manganului cu baze Schiff	
	aromatice, în calitate de liganzi polidentați	22
1.3.	Fierul, cobaltul, nichelul, cuprul și zincul - generatori de combinații complexe cu	
	baze Schiff aromatice	29
1.4.	Valoarea teoretică și aplicativă a bazelor Schiff și a complecșilor acestora cu unele	
	metale tranziționale	44
1.5.	Concluzii la capitolul 1	45
2.	METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE	46
2.1.	Sinteza compușilor coordinativi ai unor metale de tip 3d cu hidrazone în baza 2,6-	
	diacetilpiridinei (dap) și 2,6-diformil-4-metilfenolului (dfp)	46
2.2.	Metode de analiză și cercetare a complecșilor investigați	65
2.3.	Concluzii la capitolul 2	67
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)	68
3.1.	Combinații complexe mononucleare ale V(II), V(IV) și Fe(III) cu baze Schiff 2,6-	
	diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone)	69
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)	76
3.3.	Proprietăți fizico-chimice ale bazelor Schiff 2,6-diacetilpiridină	
	bis((izo)nicotinoilhidrazone) și ale unor compuși coordinativi ai fierului(III)	87

3.4.	Testări microbiologice ale bazelor Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)			
	nicotinoilhidrazone) și ale complecșilor acestora cu Fe(III) și Co(II)	90		
3.5.	Concluzii la capitolul 3 9			
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	101		
4.1.	Combinații complexe ale vanadiului(II), cobaltului(II), cuprului(II) și zincului(II) cu			
	2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone)	101		
4.2.	Proprietăți fizico-chimice ale complecșilor în baza Co(II), Cu(II) și Zn(II)	111		
4.3.	Complecși macrociclici ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridinei și a unor dihidrazide			
	ale acizilor carboxilici	123		
4.7.	Concluzii la capitolul 4	129		
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	131		
	BIBLIOGRAFIE	133		
	ANEXE	150		
	Anexa 1. Spectrele IR ale bazelor Schiff H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 și H_2L^4	151		
	Anexa 2. Curbele termoanalitice ale compușilor de Fe(III)	152		
	Anexa 3. Difractograma compusului coordinativ polimeric ${[Co(L^1)] \cdot 5.75H_2O}_n$	154		
	Anexa 4. Brevete de invenție	155		
	DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	157		
	CURRICULUM VITAE	158		

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 complecșilor în baza hidrazonelor aromatice cu unele metale 3d; stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline; caracterizarea complecșilor 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, macrociclică) și proprietăți (biostimulatoare, inhibitoare, antioxidante, adsorbtive, luminescente) utile la cultivarea unor microorganisme și în tehnică.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante în teză constau în *elaborarea procedeelor* 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 coordinare și a unor complecși, protejată cu brevete de invenție din R. Moldova, sugerează posibilitatea utilizării acestora ca agenți de protecție a plantelor.

5

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.

6

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.

LISTA TABELELOR

- Tabelul 3.1.Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii coordinativi**18-22** (p. 80).
- Tabelul 3.2.Distanțele interatomice în poliedrul de coordinare al ionului Co(II) pentru
combinațiile complexe 18-22 (p. 80).
- Tabelul 3.3. Unele frecvențe de oscilație în spectrele IR ale 23-25 și 29 (p. 81).
- Tabelul 3.4. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru complecșii **26-28** (p. 84).
- Tabelul 3.5.Distanțele interatomice în poliedrul coordinativ al ionului Co(II) în combinațiile
complexe 26-28 (p. 84).
- Tabelul 3.6. Concentrația minimă bactericidă a bazelor Schiff H_2L^1 și H_2L^2 pentru bacteriile *Bacillus cereus* și *Pseudomonas fluorescens* (p. 91).
- Tabelul 3.7. Modificarea activității celobiohidrolazelor și β-glucozidazelor la micromiceta *Aspergillus niger* CNMN FD 10 sub influența compușilor **5** și **9** (p. 92).
- Tabelul 3.8.Modificarea activității endoglucanazelor și xilanazelor micromicetei Aspergillus
niger CNMN FD 10 sub influența compușilor 5 și 9 (p. 93).
- Tabelul 3.9.Modificarea activității proteazelor neutre (pH 7,4) la cultivarea micromiceteiFusarium gibbosum CNMN FD 12 în prezența complecților 5 și 9 (p. 96).
- Tabelul 3.10. Activitatea antioxidantă a extractului etanolic din biomasa microalgeiPorphyridium cruentum, în prezența compușilor coordinativi 23, 31 și 32 (p. 99).
- Tabelul 4.1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii **37-40** (p. 107).
- Tabelul 4.2.Distanțele interatomice în poliedrul de coordinare al ionului Cu(II) în 37-39
(p. 107).
- Tabelul 4.3. Parametrii de adsorbție și structură ai polimerilor coordinativi **34** și **35** (p. 116).
- Tabelul 4.4. Parametrii de adsorbție și structură ai polimerilor coordinativi 43 și 44 (p. 117).

LISTA FIGURILOR

- Figura 1.1. Formula de structură a hidrazonelor în baza *dap* și multitudinea *site*-urilor de coordinare (p. 19).
- Figura 1.2. Formulele de structură ale agentului de coordinare în baza *dap* și formele tautomerice: cetonică (a) și enolică (b) (p. 20).
- Figura 1.3. Modurile de coordinare posibile ale ionului NCS⁻ în compușii coordinativi (p. 21).
- Figura 1.4. Structura cationului complex $[Mn(HL)(H_2O)(EtOH)]^+$ (a) și interacțiunile intercationice prin legături de hidrogen (b) (p. 23).
- Figura 1.5. Structura compusului coordinativ mononuclear [Mn(H₂daps)(py)₂] (p. 24).
- Figura 1.6. Coordinarea ligandului $dap(In)_2$ la ionii Mn1 și Mn2 (p. 25).
- Figura 1.7. Fragment al rețelei 2D în $\{[Mn_3(N_3)_4(L)_2(H_2O)_2] \cdot 0.6C_2H_5OH \cdot 1.4H_2O\}_n$ (p. 26).
- Figura 1.8. Lanţul supramolecular cauzat de legăturile de hidrogen -O···H-O···H ale complexului dinuclear [VO(DKN)μ₂-O)]₂·0.5H₂O (p. 28).
- Figura 1.9. Etapele sintezei H_2L și polimerului coordinativ [VO(OCH₃)(OHCH₃)(L)Ag(NO₃)]_n (p. 29).
- Figura 1.10. Structurile combinațiilor complexe: $[H_2LFe^{II}(MeOH)(CI)]CI$ (a), $[H_2LCo(CH_3CN)]_2 (CIO_4)_4$ (b); $H_2L = 2,6$ -diacetilpiridină bis(R-tiosemicarbazona), (R = H, fenil) (p. 30).
- Figura 1.11. Formula de structură a complexului $[Fe^{II}(H_2daps)Cl_2] \cdot H_2O \cdot 0.5C_6H_5$ -Me (a) și structura compusului coordinativ $[Fe^{III}_2(daps)Cl_2(C_2H_5OH)_2]$ (b) (p. 31).
- Figura 1.12. Modul de coordinare al ionului Co(II) în cationii complecși [$Co(H_2dapbah)(NO_3)(H_2O)$]⁺ (a) și [$Co(H_2dapbah)I(H_2O)$]⁺ (b) (p. 32).
- Figura 1.13. Modul de cordinare al ionilor Ni(II) în complexul dinuclear [Ni(dapb)]₂ (p. 33).
- Figura 1.14. Modurile de coordinare ale liganzilor $dapdoH_2$, $dapdoH^2$, $dapdo^{2^-}$ (p. 35).
- Figura 1.15. Structurile complecșilor mononucleari ai Ni(II) cu hidrazone în baza *dfp*:cu ligand format cu acetilacetona (a) și benzoilacetona (b) (p. 36).
- Figura 1.16. Structurile compuşilor coordinativi $[Cu(L-H)(NCS)_2]$ (a), $[Cu(L)(\mu-N_3)]_2$ (b) şi a fragmentului dimeric al $[Cu_2(L)_2(NCS)_2]_n$ (c) (p. 36).
- Figura 1.17. Structurile combinațiilor complexe mononucleare [Cu(H₂daap)(NCCH₃)(OTf)₂] (a) și [Cu(H₂ptaa)(NCCH₃)(OTf)₂] (b) (p. 37).

- Figura 1.18. Structura compusului coordinativ dinuclear $[Cu_2(L)_2]$ (p. 38).
- Figura 1.19. Structurile compușilor coordinativi ai Cu(II) (a) și Zn(II) (b) în baza 2-acetilpiridină-L-triptofanului (p. 38).
- Figura 1.20. Structurile compuşilor coordinativi mononucleari Cu(BBH)₂ (a) şi Zn(BBH)₂ (b) cu numerotarea parțială a atomilor (p. 40).
- Figura 1.21. Poliedrele de coordinare ale ionilor Zn(II) în complecșii [$Zn(H_2dap-^4NMetsc)(H_2O)_2$](NO_3)₂· H_2O (a) și [$Zn(dap(A)_2)$]₂·2.25*dmf* (b) (p. 42).
- Figura 1.22. Structura [ZnCl₂(C₁₈H₁₄N₄O)] cu prezentarea legăturii de hidrogen intermoleculare (p. 43).
- Figura 1.23. Formulele de structură ale bazei Schiff 2-benzoilpiridină-isonicotinoil hidrazona și modului de coordinare al acesteia în compușii coordinativi polimerici (p. 43).
- Figura 2.1. Etapele sintezei compușilor coordinativi macrociclici ai Co(II) 45-48 (p. 62).
- Figura 3.1. Metodele de sinteză ale compușilor coordinativi al V(II) și V(IV) cu H_2L^2 (p. 69).
- Figura 3.2. Structura complexului molecular în **1** (a) și **2** (b) cu numerotarea parțială a atomilor (p. 70).
- Figura 3.3. Schema de sinteză a compușilor coordinativi ai Fe(III) cu 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) (p. 71).
- Figura 3.4. Schema de sinteză a complecșilor Fe(III) cu 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) (p. 71).
- Figura 3.5. Structurile compuşilor coordinativi **5** (a) şi **9** (b) cu numerotarea parțială a atomilor (p. 72).
- Figura 3.6. Structura compusului coordinativ 7 (a) și complexului molecular $[Fe(L^2)(OH)(H_2O)]$ în **11** (b) cu numerotarea parțială a atomilor (p. 74).
- Figura 3.7. Structura complexului molecular **A** (a) și complexului molecular **B** (b) în **12** (p. 75).
- Figura 3.8. Etapele de sinteză ale compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II) în baza 2,6diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonei) (p. 76).
- Figura 3.9. Structura complexilor **A** (a) și **B** (b) în compusul coordinativ **13** (p. 77).
- Figura 3.10. Structura cationului complex $[Co(H_4L^1)(NCS)_2]^{2+}$ și anionului complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ în compusul coordinativ **15** (p. 78).
- Figura 3.11. Structura complecielor 18 (a) și 21 (b) și localizarea anionilor ClO_4^- și HSO₄⁻ în

structură (p. 79).

- Figura 3.12. Etapele sintezei compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II) în baza 2,6diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) (p. 82).
- Figura 3.13. Structura compusului coordinativ **23** (a) și a complexului molecular, $[Co(H_2L^2)(NCS)_2]$ în **25** (b) (p. 82).
- Figura 3.14. Structura cationului complex și a complecșilor cristalografic independenți în **24** (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate) (p. 83).
- Figura 3.15. Structura cationului complex $[Co(H_4L^2)(NCS)_2]^{2+}$ și anionului complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ în **29** cu numerotarea parțială a atomilor (p. 85).
- Figura 3.16. Fragment din structura cristalină a complexului $[Co(H_2L^2)(NCS)(CH_3OH)]_2[Co(NCS)_4] \cdot 2CH_3OH$ cu numerotarea parțială a atomilor (p. 85).
- Figura 3.17. Curbele termoanalitice ale agenților de coordinare H_2L^1 (a) și H_2L^2 (b) (p. 89).
- Figura 3.18. Conținutul de ficobiliproteine şi corelarea cu valorile ABTS-ului a extrasului apos din biomasa cianobacteriei *Nostoc linckia* în prezența complecșilor 5 (a) şi 9 (b) (p. 97).
- Figura 3.19. Conținutul de ficobiliproteine şi corelarea cu valorile ABTS-ului a extrasului apos din biomasa cianobacteriei *Nostoc linckia* în prezența complecșilor 6 (a) şi 10 (b) (p. 98).
- Figura 4.1. Structura cationilor complecși dinucleari $[V_{2}^{II}(H_{2}L^{2})_{2}]^{4+}$ (a) și $[V_{2}^{II}(HL^{1})_{2}]^{2+}$ (b) cu numerotarea parțială a atomilor unei molecule de ligand (p. 102).
- Figura 4.2. Fragmente ale rețelelor coordinative 3D în $\{[Co(L^1)] \cdot 5.75H_2O\}_n$ (a) și 2D în $\{[Co(L^2)] \cdot 0.7 dmf \cdot 0.7H_2O\}_n$ (b) (p. 104).
- Figura 4.3. Fragment al polimerului coordinativ **34** cu prezentarea clusterilor de apă (p. 104).
- Figura 4.4. Împachetarea în cristal cu includerea în rețeaua cristalină a moleculelor de apă în 34 (a) și a moleculelor de apă și *dmf* în 35 (b) (p. 105).
- Figura 4.5. 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** (p. 106).
- Figura 4.6. Structura cationului complex $[Cu_4(HL^2)_4(OH)_2]^{2+}$, în care atomii de hidrogen de la atomii de carbon au fost omiși pentru claritate (p. 108).
- Figura 4.7. Poliedrele de coordinare ale ionilor Zn(II) cu numerotarea parțială a atomilor (a) și fragment al lanțului polimeric 2D (b) în complexul **42** (p. 109).

- Figura 4.8. Poliedrul de coordinare al Zn(II) în **43** (a) și **44** (b) cu numerotarea parțială a atomilor (p. 110).
- Figura 4.9. Curbele termoanalitice ale complexilor **34** (a) și **35** (b) (p. 112).
- Figura 4.10. Curbele termoanalitice ale compuşilor coordinativi 43 (a) şi 44 (b) (p. 114).
- Figura 4.11. Distribuirea golurilor calculate cu ajutorul programului *Mercury* după evacuarea moleculelor de apă în **34**, apă și *dmf* în **35** (p. 115).
- Figura 4.12. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului la 77 K pentru **34** (a) și **35** (b) (p. 116)
- Figura 4.13. Distribuirea golurilor calculate cu ajutorul programului *Mercury* după evacuarea moleculelor de apă în 43, apă și *dmf* în 44 (p. 117).
- Figura 4.14. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului la 77 K pentru 43 (a) și 44 (b) (p. 118).
- Figura 4.15. Spectrele luminescenței liganzilor 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) (H₂L¹) și 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) (H₂L²), $\lambda_{exc} = 337$ nm (p. 119).
- Figura 4.16. Emisiile luminescente ale agentului de coordinare H_2L^1 și ale complecșilor polimerici 42 și 43, $\lambda_{exc} = 337$ nm (p. 120).
- Figura 4.17. Emisiile luminescente ale agentului de coordinare H_2L^2 și ale polimerului coordinativ 44, $\lambda_{exc} = 337$ nm (p. 120).
- Figura 4.18. Dependențele $\chi_M T$ și χ_M funcție de temperatură pentru compusul **36** (p. 121).
- Figura 4.19. Dependența $\chi_M T(T)$ de temperatură la H = 0,1T (a) și dependența susceptibilității magnetice de câmpul magnetic (b) în **41** (p. 122).
- Figura 4.20. Graficul Curie-Weiss pentru H = 0,1 T (violet) și H = 1,0 T (verde) (a) și dependența χ_M de temperatură la H = 0,1 T (violet) și H = 1,0 T (verde) (b) în **41** (p. 123).
- Figura 4.21. Structura complexului macrociclic [Co₄(DapDO)₄(H₂O)₈](HSO₄)₈ (p. 124).
- Figura 4.22. Structura cationilor complecși $[Co_3(DapDM)_3(H_2O)_6]^{6+}$ (a) și $[Co_3(DapDM)_3(H_2O)_2Cl_4]^{2+}$ (b) și poliedrele de coordinare ale ionilor Co(II) (p. 126).
- Figura 4.23. Structura cationilor complecși $[Co_4(DapDM)_4(H_2O)_8Br_2]^{6+}$ (a), $[Co_4(DapDM)_4(H_2O)_8]^{8+}$ (b) și poliedrele de coordinare ale ionilor Co(II) (p. 128).

LISTA ABREVIERILOR

CC	compus coordinativ
PC	polimer coordinativ
dap	2,6-diacetilpiridină
dfp	2,6-diformil-4-metilfenol
H_2L^1	2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona)
H_2L^2	2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona)
H_2L^3	2,6-diformil-4-metilfenol bis(izonicotinoilhidrazona)
H_2L^4	2,6-diformil-4-metilfenol bis(nicotinoilhidrazona)
dmso	N,N'-dimetilsulfoxid
dmf	N,N'-dimetilformamidă
ABTS ^{·+}	acid 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonic
UFC	unități formatoare de colonii
EDTA ⁴⁻	etilendiaminotetraacetat
TGA	analiza termogravimetrică
DTG	analiza termică derivată
DTA	analiza termică diferențială
BDSC	Baza de Date Structurale Cambridge
IR	spectroscopie în infraroșu
8	slab
m	mediu
i	intens
f.i	foarte intens
u	umăr
1D	uni-dimensional
2D	<i>bi</i> -dimensional
3D	tri-dimensional
λ_{exc}	lungimea de undă de excitare
δ	vibrație de deformare
ν	vibrație de alungire
n.c.	număr de coordinare
DapDO	ligand-coroană obținut la condensarea dap cu dihidrazida acidului oxalic
DapDM	ligand-coroană obținut la condensarea dap cu dihidrazida acidului malonic

INTRODUCERE

Evoluția și progresele științifice importante, înregistrate în domeniul chimiei anorganice la începutul sec. XIX, au catalizat apariția unui nou domeniu în științele chimice - *Chimia coordinativă*. Aceasta reprezintă o ramură relativ nouă în domeniul de științe chimice, dar are tendințe accentuate de a elabora metode moderne de sinteză a compușilor coordinativi neordinari, precum și de a utiliza metodele fizico-chimice contemporane de cercetare pentru a stabili compoziția chimică, structura moleculară și cristalină, proprietățile fizico-chimice și aplicative ale acestora.

Actualitatea și importanța problemei abordate

Contribuția chimiei compușilor coordinativi datorează unei noi clase de combinații create din liganzi organici și ioni metalici. Acest domeniu de cercetare oferă posibilități de a obține performanțe noi, datorită varietății compușiilor organici, care sunt practic inepuizabili.

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 solvotermală [1, 2], evaporarea lentă [3, 4], metoda electrochimică [5, 6], ultrasonarea [7], metoda hidrotermală [8, 9] și altele [10-12].

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, adsorbtive, de reagenți analitici [14-16] ale acestor complecși demonstrează aplicabilitatea largă a lor în mai multe domenii ale științei și tehnicii.

Scopul lucrării

Scopul acestei lucrări constă în elaborarea procedeelor 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.

Obiectivele cercetării

Pentru realizarea scopului acestor cercetări s-au stabilit 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, solvotermală), 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 şi proprietățile adsorbtive ale compuşilor coordinativi ai Fe(III) şi Co(II) cu hidrazonele în baza 2,6-diacetilpiridinei (*dap*) şi 2,6diformil-4-metilfenolului (*dfp*).

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, anliza 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 metalici.

Importanța practică constă în evidențierea capacităților combinațiilor complexe ale ionului Fe(III) cu liganzi ce conțin atomi de azot, de a inhiba biosinteza celulazelor 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 coordinare (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 de Co(II) și Zn(II) posedă structură poroasă și manifestă proprietăți adsorbtive.

Rezultatele cercetărilor prezentate în lucrare au constituit obiectul a 33 publicații științifice, inclusiv 6 articole, dintre care 2 în revistă cu factor de impact, 2 în revista națională, 2 brevete de invenție, 2 cereri de brevet de invenție și 23 rezumate la conferințe naționale și internaționale de profil. În 2018, invențiile au fost apreciate cu 2 medalii de aur la salonul european de inventică "Euroinvent" (România), salonul internațional de invenții și inovații "Traian Vuia" (România), iar în 2014 cu o medalie de argint la salonul european de inventică "Euroinvent" (România).

Sumarul capitolelor tezei

Lucrarea constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 157 surse științifice citate. Materialul tezei este expus pe 132 pagini și conține: 66 figuri, 14 tabele și 4 anexe.

În *Introducere* este descrisă actualitatea temei de cercetare, scopul, obiectivele cercetărilor, ipoteza de cercetare, noutatea științifică a rezultatelor obținute, importanța teoretică și valoarea aplicativă ale lucrării, fiind argumentată metodologia de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.

Capitolul 1, " *Compuşi coordinativi ai metalelor tranziționale de tip 3d cu baze Schiff aromatice* " este structurat pe 4 subcapitole și cuprinde 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 aromatice.

În capitolul 2, "*Metode de sinteză, analiză și cercetare*" sunt prezentate metodele de sinteză ale combinațiilor complexe noi, rezultatele metodelor de analiză și cercetare, dar și descrierea informativă a utilajului utilizat în procesul de studiu.

Capitolul 3, " *Complecși mononucleari ai V(II)*, *V(IV)*, *Fe(III) și Co(II) cu 2,6diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone) și 2,6-diformil-4-metilfenol bis((izo)nicotinoilhidrazone)* " constă din 4 subcapitole și include rezultatele cercetărilor a 31 compuși coordinativi mononucleari ai vanadiului(II), vanadiului(IV), fierului(III) și cobaltului(II) cu hidrazone în baza 2,6-diacetilpiridinei și 2,6-diformil-4-metilfenolului. Studiul fizico-chimic conține rezultatele investigațiilor spectrale IR, a difracției razelor X pe monocristal, dar și analizei termice, iar rezultatele testările microbiologice demonstrează proprietățile biologice ale agenților de coordinare în baza 2,6-diacetilpiridinei și ale complecșilor Fe(III) și Co(II) cu liganzi de tip bază Schiff.

Capitolul 4, " Compuși coordinativi ai V(II), V(IV), Co(II), Cu(II) și Zn(II) cu structură polinucleară și polimerică în baza 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone)-lor " conține 3 subcapitole și reprezintă descrierea compușilor coordinativi ai V(II), V(IV), Co(II), Cu(II) și Zn(II) cu structură polinucleară şi polimerică în baza 2,6-diacetilpiridinei bis(izo)nicotinoilhidrazonelor, inclusiv a proprietăților adsorbtive, magnetice și luminescente ale acestora. Versatilitatea și flexibilitatea acestor liganzi pentru ionii metalici tranziționali au fost confirmate prin sinteza compușilor coordinativi macrociclici tri- și tetranucleari cu liganzicoroană ai ionului Co(II), caracterizați prin design structural deosebit.

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

1.1. Metode de sinteză, caracteristica spectrală și structurală ale bazelor Schiff

Cursul chimiei coordinative a pornit în cadrul chimiei anorganice, primii compuși coordinativi fiind constituiți din generatori de complecși cu liganzi anorganici. Odată cu progresul științific, cercetările erau axate pe combinații complexe cu liganzi organici polifuncționali și polidentați tot mai diverși. Proprietatea liganzilor de a coordina polidentat în jurul unui ion de metal (*generator de complex*) conduce la formarea unor metalocicluri, generând uneori compuși macrociclici. Un rol important îl au liganzii macrociclici polidentați de tipul bazelor Schiff, obținuți fie prin sinteză directă, fie prin reacții metal-template. Metodele template joacă un rol important în sinteza acestor compuși și a precursorilor lor.

Bazele Schiff sau **azometinele** sunt compuși organici în structura cărora se conține grupa azometinică (–RC=N–), formată la condensarea unei amine cu o aldehidă sau cetonă, care schematic ar putea fi reprezentată astfel:



Această clasă de compuși organici este utilizată pe larg în medicină, deoarece manifestă activitate antitumorală [17], antibacteriană [18], antifungică [19, 20], antivirală [21], antiproliferativă [22], inhibitoare [23], anticancerigenă [24], citotoxică [25], precum și în farmacologie [26-28]. Cercetările biologice au mai demonstrat posibilitatea utilizării acestor compuși în calitate de remedii terapeutice [29, 30], dar și rolul acestora în elucidarea mecanismelor de interacțiune cu ADN-ul.

Bazele Schiff sunt liganzi versatili și flexibili pentru ionii metalici [31]. Datorită capacității lor înalte și variate de coordinare sunt utilizate pe larg în calitate de agenți de coordinare pentru metalele tranziționale, în special pentru cele de tip 3d, formând structuri moleculare, ionice, polimerice, mono- și polinucleare. Cercetările au demonstrat că acești complecși sunt precursori excelenți și pentru obținerea nanoparticulelor [32, 33].

Utilizarea compuşilor organici cu grupe amine marginale neechivalente, permit obținerea sistemelor diverse nesimetrice, precum hidrazonele. Acestea constituie o grupă de compuşi din clasa bazelor Schiff. În calitate de precursori în obținerea hidrazonelor aromatice sunt dicetona aromatică 2,6-diacetilpiridina (dap) și dialdehida aromatică 2,6-diformil-4-metilfenol (dfp). Aceștea, dar și derivații lor sunt precursori excelenți în obținerea hidrazonelor, prin condensare directă cu hidrazidele. În calitate de liganzi, bazele Schiff heterociclice coordinează prin

intermediul atomilor donori de azot și oxigen [31] (Figura 1.1). În ultimele patru decenii un interes deosebit prezintă hidrazonele obținute prin condensarea *dap* cu hidrazidele acizilor izonicotinic (*izoniazid*) și nicotinic, care au constituit domeniul de cercetare al prezentei lucrări. Hidrazonele în baza *dap* sunt liganzi, care prin versatilitate și modalitățile de coordinare deseori generează compușii coordinativi cu geometrii și arhitecturi moleculare unice [21]. Cu metalele tranziționale hidrazonele formează compuși coordinativi stabili, biologic activi [34-38], dar și cu proprietăți fizico-chimice specifice [4].



Fig. 1.1. Formula de structură a hidrazonelor în baza *dap* și multitudinea *site*-urilor de coordinare [31]

Izoniazidul este cunoscut încă de la începutul sec. XIX ca un preparat eficient în tratarea tuberculozei (*Mycobacterium tuberculosis* $H_{37}Rv$) [40]. Odată cu creșterea rezistenței acestei tulpini față de medicamentele deja cunoscute, accentul a fost pus pe studiul hidrazonelor în baza hidrazidelor și s-a reușit obținerea unor rezultate relevante în combaterea unor astfel de tulpini, datorită proprietăților antibacilare [40-42]. Complexarea ionilor metalici tranziționali cu acești liganzi accentuează activitatea biologică a compușilor coordinativi comparativ cu cea manifestată în cazul hidrazonelor [43].

În anii 80 ai sec. XX cercetătorii italieni C. Pelizzi, G. Pelizzi ş.a. au publicat rezultatele cercetărilor efectuate asupra compuşilor coordinativi ai unor metale tranziționale în baza hidrazonelor aromatice, obținute prin condensarea *dap* cu un şir de hidrazide precum: hidrazidele acizilor benzoic, picolinic, salicilic ş.a. [36-39].

În literatura de specialitate au fost remarcate hidrazonele obținute la condensarea *dap* cu alți derivați ai hidrazinei (semicarbazida, tiosemicarbazida, isotiosemicarbazida) [21, 44].

Pentru liganzii hidrazonici în baza hidrazidelor, prezența legăturii amidice condiționează tautomeria ceto-enolică [31] (Figura 1.2), astfel se creează posibilitatea deprotonării la atomul de oxigen amidic. Modul de coordinare depinde de natura ionului metalic, pH-ul mediului, natura solventului [16, 45], cât și de condițiile reacției [31].



Fig. 1.2. Formulele de structură ale agentului de coordinare în baza *dap* și formele tautomerice: cetonică (a) și enolică (b), modificate de autor conform sursei [31]

Modul de coordinare al hidrazonelor în formă cetonică sau enolică [14], poate fi cercetat cu spectroscopia IR. La coordinare în formă enolică are loc apariția unei noi benzi de absorbție în regiunea 1360-1385 cm⁻¹ [46], care caracterizează oscilațiile v(C-O⁻), iar prezența benzilor de absorbție v(C=O) și v(NH) descriu modul de coordinare al ligandului în formă cetonică. Pentru hidrazonele și compușii coordinativi obținuți prin complexarea acestora cu ionii metalici nu există o metodă unică care ar cuprinde studiul structural integral și de regulă este utilizat un set de metode de cercetare, precum: spectroscopia, studiul cu raze X, analiza termică, magnetometria.

Spectroscopia în infraroșu (IR) este pe larg utilizată la studierea bazelor Schiff și a complecșilor lor. La coordinarea liganzilor la ionul central au loc modificări de structură electronică, de simetrie și de energie ale acestora, caracterizate prin schimbări ale spectrului vibrațional al complexului, prin apariția unor noi oscilații sau deplasări ale benzilor caracteristice vibrațiilor de legătură. Conform datelor spectrale IR pot fi caracterizate:

- *legăturile metal-ligand* (ex. în compusul coordinativ [(UO₂)₃L₂(NO₃)_{6-x}](NO₃)_x [47] osciilațiile caracteristice v_{as}(O=U=O) apar la 911 cm⁻¹);
- *tipul de izomerie geometrică cis* sau *trans* (ex. în complexul [{VO₂L}M(H₂O}_n], (L=2-hidroxibenzoilhidrazona 2-hidroxibenzaldehida) [48], legătura V-O din fragmentul *cis*-VO₂⁺ este caracterizată prin banda de absorbție formată din două componente observate în regiunea 892-929 cm⁻¹, iar în cazul izomerului *trans* banda de absorbție se deplasează spre valorile 973-999 cm⁻¹ [49]);
- modul de coordinare al ligandului, poate fi stabilit reieşind din frecvenţele vibraţiilor de întindere şi de deformare ale legăturilor cu diferiţi atomi donori din grupe, precum NO2⁻, SCN⁻ ş.a., fiind posibilă diferenţierea izomerilor de legătură. Tio- şi izotiocianatocomplecşii pot fi deosebiţi conform vibraţiilor de întindere v(C≡N), v(C-S) şi a vibraţiilor de deformare

 δ (NCS) (pentru M-SCN, δ (NCS)) apare între 500-400 cm⁻¹, pentru M-NCS - între 480-560 cm⁻¹ [50], iar prezența ionului NCS⁻ în rol de ligand-punte (M-NCS-M) poate să conducă la frecvențe cu numere de undă mai mari decât 2090 cm⁻¹ [51, p. 189].

Din studiul bibliografic întreprins reiese că liganzii anorganici, precum NCX, (unde X = S, O sau Se) pot coordina cu diferiți atomi. Acest lucru favorizează formarea diferitor izomeri, coordinarea prin intermediul atomului de N sau S în cazul ligandului izo-/tiocianat ori atomul de O pentru izocianat. Anionul NCS⁻ coordinează în calitate de ligand monodentat sau polidentat [52], precum și poate funcționa ca ligand-punte prin variate moduri de coordinare: $\mu_{1,3}$ -NCS⁻(**a**) [53-56], $\mu_{1,1}$ -NCS⁻(**b**) [57-60], $\mu_{3,3}$ -NCS⁻(**c**) [61], $\mu_{1,1,3}$ -NCS⁻(**d**) [62, 63], $\mu_{1,3,3}$ -NCS⁻(**e**) [64], $\mu_{1,3,3,3}$ -NCS⁻(**f**) [65] (Figura 1.3).



Fig. 1.3. Modurile de coordinare posibile ale ionului NCS⁻ în compușii coordinativi [52]

La studiul hidrazonelor și a compușilor coordinativi sunt utilizate pe larg și *spectroscopia* în domeniile *ultraviolet și vizibil (UV-Vis)*, în baza căreia pot fi obținute informații cu privire la formarea, stabilitatea și structura compușilor coordinativi [31, 46, 48, 66]; *spectroscopia Mössbauer* pentru stabilirea gradului de oxidare al atomului central, precum și simetria poliedrului coordinativ al acestuia [67, 68]; *spectroscopia Raman* este utilizată pentru a identifica moleculele cu legături chimice simetrice [69]; *spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)* - atât spectrele ¹H, cât și cele ¹³C prezintă informația despre structura moleculară a substanței și este cea mai importantă metodă de studiu a structurii și configurației compușilor organici [6]; *spectrometria de masă* reflectă scindarea moleculei în fragmente și permite determinarea masei, formulei moleculare și a celei structurale a substanței cercetate [31]; *spectroscopia RES (rezonanță electronică de spin)*, cu ajutorul căreea se pot obține informații prețioase cu privire la natura liganzilor coordinați, despre caracterul legăturilor metal-ligand, starea de oxidare și geometria ionului central [70]. Studiul difractometric al substanțelor are ca scop stabilirea legăturii dintre structura internă, chimică și magnetică, precum și a proprietăților fizico-chimice, pentru a obține o interpretare corectă a datelor experimentale și elaborarea unor noi tehnologii, pentru obținerea unor materiale noi cu proprietăți deosebite. Dintre *metodele difractometrice* de studiu a compușilor coordinativi se poate evidenția difracția razelor X pe monocristal, metodă pe larg utilizată în determinarea structurii și caracterizarea combinațiilor complexe [67-71]. *Metodele termice de analiză* sunt metode de cercetare a proceselor distructive ale substanțelor în funcție de temperatură, având ca scop studiul stării termice a substanțelor și a schimbărilor care se produc în funcție de temperatură. În termenul general de analiză termică sunt întrunite mai multe tehnici în funcție de proprietatea studiată (masă, temperatură ș.a.). În studiul compușilor coordinativi poate fi utilizată fiecare tehnică separat (TG, DTG, DTA) [71], dar și analiza termică combinată TG-DTG-DTA a complecșilor și agenților de coordinare [72].

1.2. Compuși coordinativi ai vanadiului, cromului și manganului cu baze Schiff aromatice, în calitate de liganzi polidentați

În reacțiile de complexare, bazele Schiff pot funcționa ca liganzi bidentați, tridentați, tetradentați și polidentați [73]. Într-o gamă variată de tipuri structurale, azometinele pot coordina la ionul metalic nu numai prin intermediul atomilor de azot (N-N), dar și prin intermediul a doi sau mai mulți atomi donori de electroni diferiți (N-O; N-S) [21, 44, 47, 71, 74-78]. Liganzii polifuncționali derivați ai hidrazinei precum și pirazolului, piridazinei și ftalazinei formează cu metalele de tranziție compuși binucleari. Un rol decisiv îl joacă prezența grupei =N-N= în acest sistem [79]. Compușii coordinativi asamblați pot fi mononucleari, dinucleari sau polinucleari, caracterizați prin variate poliedre de coordinare ale ionilor metalici [48, 80, 81].

Compuşii coordinativi ai ionului Cr(III) cu hidrazone în baza *dap*, în calitate de liganzi polidentați, au fost unii dintre primii studiați și descriși structural. Cercetătorii U. Rychlewska ș.a. au publicat rezultatele structurale și spectrale ale compusului coordinativ, $[Cr(dapsc)(H_2O)_2](NO_3)_2OH \cdot H_2O$, (*dapsc* = 2,6-diacetilpiridină bis(semicarbazona)) [82], iar Palenik ș.a. au raportat despre compusul coordinativ al Mn(II), [Mn(dapsc)Cl(H_2O)]Cl·2H_2O [83]. Manganul este un ion metalic foarte interesant în chimia coordinativă, atât prin variabilitatea gradului de oxidare, cât și prin proprietățile unice cauzate de aceste diversități. O influență deosebită asupra structurii complecșilor Mn(III) o are natura anionului. Astfel, prin înlocuirea anionului anorganic Cl⁻ cu ClO₄⁻ sau N₃⁻, rezultă asamblarea unor noi arhitecturi cristaline, metoda propusă servind ca una productivă în sinteza combinațiilor complexe cu structură prestabilită [84]. Este cunoscut faptul că *dap* este un precursor excelent în sinteza agenților de complexare, care joacă rol de liganzi pentadentați planari [85]. *Bis*-hidrazonele *dap* coordinează prin intermediul setului de atomi donori de electroni N_3O_2 , formând baza poliedrului ionului metalic, care constituie o bipiramidă pentagonală prin coordinarea în poziție apicală încă a doi liganzi monodentați [86]. Astfel, ionul metalic în acest tip de compuși este heptacoordinat.

Cercetătorii italieni G. Pelizzi, C. Pelizzi ș.a. au studiat modul de coordinare al hidrazonelor *dap* cu generatorii de complecși precum manganul, cobaltul, nichelul și zincul [87]. În 1982 au raportat compusul coordinativ mononuclear $Mn(dappc) \cdot 9H_2O$, (*dappc* = 2,6-diacetilpiridină bis(picolinoilhidrazona)), în care ligandul coordinează dublu deprotonat. Aceeași echipă de cercetători, un an mai târziu, au relatat un alt compus coordinativ al Mn(II) - [$Mn(H_2dapb)(H_2O)CI$]Cl, (*dapb* = 2,6-diacetilpiridină bis(benzoilhidrazona)) [37].

În compusul coordinativ $[Mn(HL)(H_2O)(EtOH)]BPh_4 \cdot EtOH$, $(H_2L = 2,6$ -diacetil-4carboximetil-piridină bis(benzoilhidrazona)) [88] (Figura 1.4, a și b), ionul Mn(II) este heptacoordinat și adoptă configurația unei bipiramide pentagonale distorsionate.



Fig. 1.4. Structura cationului complex [Mn(HL)(H₂O)(EtOH)]⁺ (a) și interacțiunile intercationice prin legături de hidrogen (b) [88]

Planul ecuatorial al poliedrului coordinativ îl constituie ligandul pentadentat, monodeprotonat, iar apical coordinează molecule de apă și etanol. Prezența cărora conduce la dimerizarea cationilor complecși prin intermediul legăturilor de hidrogen, formate între moleculele de apă și atomii de oxigen ai grupelor carbonilice, de tipul M-OH…O-M, distanța Mn…Mn constituind 5,0306(5) Å.

Echipa de cercetători M.R. Berjemo ș.a. [89], utilizând metoda electrochimică a obținut și studiat structural complecșii metalelor de tranziție Mn(II), Co(II), Ni(II) și Cu(II). Pentru Mn(II) și Co(II) compușii coordinativi sunt mononucleari moleculari $[M^{II}(H_2daps)(py)_2]$, $(H_4daps = 2,6-$ diacetilpiridină bis(saliciloilhidrazona)) (Figura 1.5), iar în cazul Ni(II) și Cu(II) complecșii sunt caracterizați prin structuri binucleare, *bis*-elicoidale. Această metodă de sinteză a compușilor coordinativi s-a dovedit a fi mult mai rentabilă, deoarece randamentul este mai mare, iar complecșii au un grad de puritate înalt.



Fig. 1.5. Structura compusului coordinativ mononuclear [Mn(H₂daps)(py)₂] [89]

Agentul de coordinare neutru $H_4 daps$ dizolvat într-un solvent organic a fost supus oxidării anodice, conform ecuațiilor:

la catod - H₄daps + 2e⁻→ H₂(g) + H₂daps²⁻ la anod - H₂daps²⁻ + M → M(H₂daps) + 2e⁻.

În complecșii mononucleari ionii metalici realizează o înconjurare bipiramidală pentagonală distorsionată [MN_5O_2], baza bipiramidei o constituie ligandul dublu deprotonat $H_2 daps^{2-}$, iar apical coordinează piridina. Ligandul în complex este de natură dianionică, confirmată prin lipsa benzii de absorbție v(N-H), care apare la 3028 cm⁻¹ în spectrul ligandului necoordinat.

Utilizând în calitate de agenți de coordinare hidrazonele obținute prin condensarea 2,6diacetilpiridinei cu hidrazidele acidului salicilic, benzoic și antranilic, în raport molar variat, S. Naskar ș.a. au sintetizat și studiat un șir de compuși coordinativi ai ionului Mn(II) heptacoordinat: $[Mn(dapA_2)]_n$, $[Mn(dapB_2)(H_2O)_2]$, $[Mn(dapS_2)(H_2O)_2]$ și octacoordinat: $[Mn(dapS)_2]$, $[Mn(dapB)_2] \cdot 3H_2O$ [90]. În complecșii Mn(II) în care n.c. = 8, poliedrul de coordinare reprezintă un dodecaedru trigonal. În complexul polimeric liniar $[Mn(dapA_2)]_n$, $(dap(AH)_2 = 2,6$ -diacetilpiridină bis(antraniloilhidrazona)), ionul Mn(II) adoptă configurația unei bipiramide pentagonale. Planul ecuatorial al bipiramidei îl constituie ligandul pentacoordinat (N_3O_2) , *bis*-deprotonat. Studiul proprietăților magnetice a demonstrat prezența interacțiunilor antiferomagnetice slabe între ionii metalici. A fost stabilit că înlocuirea substituienților -NH₂ din poziția *orto* a inelului fenilic din hidrazida aromatică cu -OH, poate modifica arhitectura supramoleculară a polimerului, de la *uni*-dimensional (1D), constituit din legături covalente, către unul *tri*-dimensional (3D), având la bază legături de hidrogen.

În 2007, aceiași cercetători au prezentat compusul coordinativ cu structură polinucleară și polimerică $\{[Mn_3(dap(In)_2)_3(H_2O)_2] \cdot 2dmso\}_n, (dap(In)_2 = 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoil hidrazona)) [91]. Unitatea asimetrică a moleculelor polimerului este caracterizată prin prezența a doi ioni de Mn(II) heptacoordinați cristalografic diferiți, Mn1 - cu setul de atomi donori N₄O₃ și Mn2 - prin N₅O₂ (Figura 1.6). Planul ecuatorial îl constituie ligandul pentacoordinat, apical la Mn1 coordinează o moleculă de apă și atomul de N al heterociclului isonicotinic, iar la Mn2 coordinează simetric doi atomi de N de origine hidrazidică din unități asimetrice diferite.$



Fig. 1.6. Coordinarea ligandului *dap*(*In*)₂ la ionii Mn1 și Mn2 [91]

Un mod similar de coordinare a hidrazonelor (NNO) a fost prezentat în compuşii coordinativi mononucleari ai Mn(II): [Mn(BPB)₂], (*BPB* = 2-benzoilpiridină benzoilhidrazona) şi [Mn(DKN)₂], (*DKN* = 2-dipiridil benzoilhidrazona) [92].

În polimerul coordinativ *bi*-dimensional, { $[Mn_3(N_3)_4(L)_2(H_2O)_2] \cdot 0.6C_2H_5OH \cdot 1.4H_2O\}_n$, (*L* = 2-piridincarboxaldehidă isonicotinoilhidrazona) [93], ionii metalici sunt hexacoordinați, cu geometrie octaedrică distorsionată (Mn1 și Mn2) și se deosebesc esențial prin modul de coordinare. Hidrazona coordinează în formă enolică (v(C-O⁻) la 1150 cm⁻¹), tetradentat (N₃O): bidentat (N₂O) la ionul Mn(2) și monodentat (N piridinic terminal) - Mn(1). Aceștia diferă și prin modul de coordinare a grupelor N₃ în calitate de ligand-punte între ionii Mn1 și Mn2. Extinderea structurii se realizează prin intermediul ligandului-punte (N₃), [-{L-Mn-(µ_{1,3}-N₃)₂-Mn-L}-(µ_{1,3}-N₃)-{Mn(1)-(Ow(1))₂}-(µ_{1,3}-N₃)-]_n și atomului de N piridinic terminal, ca urmare formând o rețea 2D (Figura 1.7).



Fig. 1.7. Fragment al rețelei 2D în {[Mn₃(N₃)₄(L)₂(H₂O)₂]·0.6C₂H₅OH·1.4H₂O}_n [93]

Cercetătorii M. Servati-Gargari ș.a. au demonstrat influența naturii solventului asupra modului de coordinare al ligandului în combinațiile complexe. În complecșii $[Mn(NCS)_2(L)_2(CH_3OH)_2] \cdot 2CH_3OH$, $[Mn(NCS)_2(L)_2(C_2H_5OH)_2] \cdot 2C_2H_5OH$ și $[Mn(NCS)_2(\mu-L)_2]_n$, (L = 4-acetil nicotinoilhidrazona) [45], înlocuind consecutiv pentru aceeași sinteză solvenții metanol, etanol și acetonitril, au fost obținuți doi complecși mononucleari asemănători structural, iar în cazul celui de-al treilea solvent - un polimer coordinativ *uni*-dimensional. Atomii de azot a două grupe izotiocianat completează geometria octaedrică, coordinând monodentat în acești compuși coordinativi.

Rolul solventului în sinteza complecșilor a fost cercetat de către G. Mahmoudi ș.a. [16], care au demonstrat că în prezența diferitor solvenți la aceeași sinteză, complecșii obținuți sunt variați. Sintetizând și studiind complecșii [Mn(HL)₂(SCN)₂], [Mn₂(HL)₂(SCN)₄] și [Mn₄(L)₄(SCN)₄]·2CH₃CN, (*HL* = 2-benzoilpiridină picolinoilhidrazona), au fost utilizați etanolul în cazul complexului mononuclear, *n*-propanolul în cazul celui dinuclear și acetonitrilul în cazul compusului coordinativ tetranuclear. Grupele NCS⁻ coordinează monodentat prin intermediul atomului de azot în complecșii mono- și tetranuclear, iar în cazul compusului coordinativ dinuclear - atât monodentat, cât și ca ligand-punte. Complecșii se deosebesc esențial prin modul de coordinare al ligandului și prin poliedrele de coordinare ale ionilor Mn(II).

Cercetând influența raportului metal-ligand P.-H. Lin ş.a. au utilizat la sinteză și au creat mediu bazic în reacție cu trietilenamină, ca urmare au fost obținuți și studiați trei compuși coordinativi $[Mn^{II}(H_2hmi)_2(MeOH)_2Cl_2]$, $\{[Mn^{III}_2(hmi)_2(OMe)_2] \cdot 2MeCN \cdot 2OEt_2\}_n$ și $\{[Mn^{III}_2Mn^{II}(hmi)_2(OMe)_2Cl_2] \cdot MeOH\}_n$, (*hmi* = 2-hidroxi-benzaldehida izonicotinoilhidrazona) [94]. În complecșii studiați manganul are grad de oxidare variat, iar ligandul demonstrează un comportament variat din punct de vedere al gradului de deprotonare (fiind neutru în cazul primului compus și dublu deprotonat în cazul celorlalți doi) și al modului de coordinare. Măsurătorile magnetice efectuate asupra acestor compuși au indicat în cazul complexului polimeric în lanț $\{[Mn^{III}_2Mn^{II}(hmi)_2(OMe)_2Cl_2] \cdot MeOH\}_n$ un comportament de compus coordinativ de tip SMM (*single-molecule magnet*, din engleză - magnet molecular).

În 2013, cercetătorii turci Y. Yahsi şi H. Kara, au raportat un complex dinuclear al Mn(III) [95], [Mn(L)₂], (L = 1-salicildenamino-3-hidroxipropan), fiind obținut prin condensarea 5-cloro-salicilaldehidei cu 3-amino-1-propanol. Generatorul de complex este hexacoordinat, două molecule de ligand coordinează tetradentat, prin setul de atomi donori NO₃, iar apical coordinează ionul Cl⁻ și o moleculă de metanol. Distanța interatomică Mn…Mn constituie 2,994 Å, iar studiile proprietăților magnetice demonstrează prezența unei interacțiuni antiferomagnetice puternice dintre ionii de metal prin intermediul legăturii atomului de oxigen al ligandului de tip bază Schiff.

În ultimele decenii o atenție deosebită a fost acordată compușilor coordinativi ai vanadiului. Acesta poate juca un rol esențial în metabolismul mamiferelor, dar unii complecși sunt deosebiți prin proprietățile lor de potențiali agenți anti-tumorali [46].

De aceea modul de coordinare al vanadiului în compușii coordinativi cu liganzi, care conțin atomi donori de electroni precum N și O, constituie unul dintre domeniile de cercetare [96] în chimia coordinativă. Cercetătorii J.-T.Chen ș.a. au prezentat rezultatele cercetărilor ce conțineau sinteza și proprietățile magnetice ale complecșilor dinucleari ai oxovanadiului(II) cu liganzi în baza hidrazidei acidului izonicotinic, care coordinează atât în formă cetonică, cât și în formă enolică [97]. Compușii coordinativi ai oxovanadiului(IV/V) [VO(BPB)(μ_2 -O)]₂, (*HBPB* = 2-benzoilpiridină benzoilhidrazona) și [VO(DKN)(μ_2 -O)]₂·0.5H₂O, (*HDKN* = 2-dipiridilcetonă nicotinoilhidrazona) [46] conțin ambele forme de coordinare și realizează un lanț supramolecular care se formează prin intermediul legăturilor de hidrogen (Figura 1.8).



Fig. 1.8. Lanțul supramolecular cauzat de legăturile de hidrogen -O···H-O···H-O···H ale complexului dinuclear [VO(DKN)μ₂-O)]₂·0.5H₂O [46]

Un interes științific deosebit îl prezintă polimerii coordinativi, în special asamblarea lor cu un tip de metale 3d sau combinat 3d-4f, 3d-4d, remarcați prin proprietățile aplicative ale acestora precum cele magnetice, conductive, catalitice, luminescente, poroase etc. Cercetătorii H. Hosseini Monfared ș.a. au raportat compusul coordinativ polimeric *bi*-dimensional $[V^VO(OCH_3)(OHCH_3)(L)Ag(NO_3)]_n$ [98], în care ligandul a fost obținut prin condensarea aldehidei salicilice cu hidrazida acidului izonicotinic (Figura 1.9). În acest complex ionul vanadiu(V) este hexacoordinat de tipul NO₅, formând un poliedru octaedric. Planul ecuatorial al octaedrului este format de atomul de oxigen al grupei fenoxi, azotul iminic, oxigenul grupei carbonilice și de atomul de oxigen al grupei metoxi. Apical coordinează atomul de oxigen al grupei V=O (oxoligandul) și atomul de oxigenul al moleculei de metanol. Aceste poliedre sunt legate prin intermediul moleculelor de AgNO₃ în lanțuri polimerice 2D. În spectrul IR al polimerului *bi*-dimensional sunt prezente benzile de absorbție caracteristice metanolului coordinat v(OH) (3442 cm⁻¹), v(C=O) (1607 cm⁻¹) și v(V=O) (968 cm⁻¹).

În compusul coordinativ dinuclear $[V_2O_2L(\mu-OCH_3)]\cdot CH_3OH$ [12], ligandul a fost obținut prin condensarea trietilentetraaminei cu aldehida 5-bromosalicilică, grupele metoxi și fenoxi joacă rol de liganzi-punte pentru ionii metalici, care manifestă structură spațială octaedrică. Măsurătorile susceptibilității magnetice au demonstrat între atomii V…V interacțiuni antiferomagnetice slabe (J = -1,60 cm⁻¹).



Fig. 1.9. Etapele sintezei H₂L şi polimerului coordinativ [VO(OCH₃)(OHCH₃)(L)Ag(NO₃)]_n [98]

1.3. Fierul, cobaltul, nichelul, cuprul și zincul - generatori de combinații complexe cu baze Schiff aromatice

Asemenea compuşilor coordinativi ai Cr(II) şi Mn(II), au fost sintetizați şi studiați complecși ai Fe(II, III) şi Co(II) cu hidrazone heterociclice. Utilizând 2,6-diacetilpiridină bis(semicarbazona), cercetătorii D. Wester şi G.J. Palenik, au sintetizat şi studiat structural combinațiile complexe ale Fe(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) [99]. Autorii au demonstrat că liganzii coordinează pentadentat, planar, alcătuind planul ecuatorial al bipiramidei pentagonale a poliedrelor coordinative, ceea ce până la momentul respectiv acest tip de geometrie a ionului metalic a fost mai rar întâlnit. Acelaşi mod de coordinare al generatorului de complex a fost stabilit şi în compusul coordinativ al Fe(III) cu acelaşi ligand - [Fe(dapsc)Cl₂]Cl·2H₂O [82]. Compuşii coordinativi ai Fe(II) şi Fe(III) cu tiosemicarbazonele sunt cunoscuți prin proprietăți antitumorale, fungicide, bactericide şi antivirale [21, 80]. Tiosemicarbazonele reprezintă liganzi de tip baze Schiff coordinează neutru sau monodeprotonat prin intermediul atomului de N azometinic şi atomului de S. Atât în complecşii mononucleari ai Fe(II) şi Fe(III), cât şi în cei dinucleari ai Co(II), liganzii coordinează cu setul de atomi donori N₃S₂ (Figura 1.10, a şi b) [21].



Fig. 1.10. Structurile combinațiilor complexe: $[H_2LFe^{II}(MeOH)(Cl)]Cl (a), [H_2LCo(CH_3CN)]_2(ClO_4)_4 (b);$ $H_2L = 2,6$ -diacetilpiridină bis(R-tiosemicarbazona), (R = H, fenil) [21]

Cercetătorii A. Bonardi ş.a. au raportat sinteza, studiile spectral şi structural ale complecşilor mononuclear al Fe(II) - $[Fe^{II}(H_2daps)Cl_2] \cdot H_2O \cdot 0.5C_6H_5$ -Me [67] şi dinuclear al Fe(III) - $[Fe^{III}_2(daps)Cl_2(C_2H_5OH)_2]$ în baza 2,6-diacetilpiridină bis(saliciloilhidrazonei) [68] (Figura 1.11). În cazul compusului coordinativ mononuclear, ionul Fe(II) este heptacoordinat, iar ligandul coordinează pentadentat, în formă neutră în calitate de agent de chelatare, cu setul de atomi donori N₃O₂. Cele patru cicluri metalice constituite din câte cinci membri (FeNCCN, FeOCNN) sunt aproape planare. Apical coordinează doi anioni Cl⁻. În cazul complexului dinuclear al Fe(III), ligandul coordinează *tetra*-deprotonat pentadentat. Ionii metalici au acelaşi grad de oxidare, dar diferă prin modul de coordinare al ligandului. Ionul Fe(1) este hexacoordinat, pe când Fe(2) este heptacoordinat, iar poliedrul de coordinare constituie o bipiramidă pentagonală distorsionată. Versatilitatea acestor liganzi a fost confirmată prin obținerea unor stereochimii şi configurații deosebite în complecşi. Rezultatele măsurătorilor susceptibilității magnetice indică prezența fierului în gradul de oxidare +3 şi în stare de spin înalt (S = 5/2).

Recent, E.P. McMoran ş.a. au descris compuşii coordinativi mononucleari ai Fe(II) cu liganzii piridilamidici - [Fe(H₂daap)(H₂O)(OTf)]Otf, ($H_2daap = N,N'-2,6$ -diacetamidopiridină) şi [Fe(H₂ptaa)₂(OTf)₂], ($H_2ptaa = N,N'-2,6$ -piridil-bis[2,2,2-trifluoroacetamidă]) [100]. Ambii liganzi coordinează tridentat (NO₂), iar poliedrul coordinativ al generatorului de complex constituie un octaedru. Rezultatele obținute în urma efectuării măsurătorilor magnetice au demonstrat că compușii sunt paramagnetici, indicând prezența fierului în gradul de oxidare +2 și în stare de spin înalt (S = 2). Momentul magnetic al ionului Fe(II) în primul complex constituie 5,14 μ_B și respectiv 5,21 μ_B în al doilea.



Fig. 1.11. Formula de structură a complexului [Fe^{II}(H₂daps)Cl₂]·H₂O·0.5C₆H₅-Me (a) și structura compusului coordinativ [Fe^{III}₂(daps)Cl₂(C₂H₅OH)₂] (b) [100]

Caracteristic pentru compușii coordinativi ai Co(II) în baza hidrazonelor obținute prin condensarea *dap* cu diferite hidrazide, este faptul că ionul cobalt(II) este heptacoordinat. Numărul de coordinare șapte (n.c. = 7) este mai rar întâlnit la compușii coordinativi ai cobaltului(II), iar poliedrul de coordinare reprezintă o bipiramidă pentagonală. Planul ecuatorial al bipiramidei îl formează ligandul pentacoordinat cu setul de atomi donori de electroni N₃O₂ [5, 37, 84, 99, 101] și reprezintă o aranjare aproximativ planară [99]. În vârfurile bipiramidei coordinează monodentat o moleculă de H₂O și anionul CI⁻.

Analog se comportă și anionii NO_3^- , care coordinează și apical, dar fiind prezenți și în sfera externă. În 1996 a fost prezentat compusul coordinativ $[Co(NO_3)(H_2dapb)] \cdot H_2O$, $(H_2dapb = 2,6$ -diacetilpiridină bis(benzoilhidrazona)) [101], iar cu cinci ani mai târziu echipa de cercetători L.J. Batchelor ș.a. au descris doi compuși coordinativi ai Co(II) cu același ligand și mod de coordinare, înlocuind unii liganzi coordinați apical cu anioni anorganici precum Γ și Br⁻ [5] (Figura 1.12). În calitate de ligand monodentat poate coordina apical și piridina [89].

Prin activitate biologică pronunțată au fost remarcate hidrazonele în baza 2,6-diformil-4metilfenol (*dfp*) și complecșii acestuia cu metalele tranziționale. Acești agenți de coordinare de tip baze Schiff conțin grupările >C=N–N=C<, C=O, cât și doi atomi de azot de proveniență iminică, oximică etc. care joacă un rol important în versatilitatea și flexibilitatea acestor liganzi. Acestea au stimulat utilizarea acestor hidrazone în calitate de agenți de chelatare polidentați [102]. Au fost sintetizați și studiați compuși coordinativi aciclici și macrociclici ai unor metale 3d cu hidrazone în baza *dfp*.



Fig. 1.12. Modul de coordinare al ionului Co(II) în cationii complecși [Co(H₂dapbah)(NO₃)(H₂O)]⁺ (a) [101] și [Co(H₂dapbah)I(H₂O)]⁺ (b) [5]

În 2009 cercetătorii indieni P.G. Avaji ș.a. [25] au prezentat sinteza și studiul compusului coordinativ al Co(II) cu hidrazona obținută prin condensarea dfp cu dihidrazida acidului tereftalic, în spectrul ligandului fiind observate benzile caracteristice oscilațiilor v(C=N)_{azometin.}= 1626 cm⁻¹ și v(C=O)_{carbonil.}= 1687 cm⁻¹. În spectrul complexului Co(II) poate fi observată dispariția benzii v(OH)_{fenol} = 3439 cm⁻¹, care a fost înregistrată în spectrul agentului de coordinare. Banda de o intensitate puternică, v(C=N) la 1601 cm⁻¹ demonstrează că ligandul coordinează la ionul metalic prin intermediul atomului de azot, iar gruparea carbonil nu participă la coordinare. Baza Schiff și complecșii metalici ai acesteea au manifestat activitate antibacteriană, antifungică, dar și proprietăți citotoxice *in vitro*.

Substituind dihidrazida acidului tereftalic cu N-aminopirimidina, M. Sönmez ş.a. [103] au publicat sinteza și activitatea biologică a unui nou ligand aciclic simetric în baza *dfp*. Spectroscopia în infraroşu a demonstrat faptul că a avut loc formarea bazei Schiff, prin prezența în spectru a benzii de absorbție la 1608 cm⁻¹ caracteristică oscilațiilor (v(C=N)) și absența benzilor de absorbție v(C=O), v(NH₂). Conform studiului spectral (UV-vis, RMN, IR) complecșii Fe(II) și Co(II) sintetizați sunt mononucleari. Pentru o serie de microorganisme compușii cordinativi ai Co(II) au manifestat o activitate pronunțată antibacteriană față de bacteriile gram-pozitive *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Micrococcus luteus* și față de bacteria gram-negativă *Escherichia coli*. Aceștia au manifestat o activitate pronunțată antifungică față de *Candida albicans*, *Candida krusei* și *Candida parapsilosis*.

1.4. Fierul, cobaltul, nichelul, cuprul și zincul - generatori de combinații complexe cu baze Schiff aromatice

Un interes deosebit prezintă combinațiile complexe ale ionilor metalici bivalenți, precum Ni(II), Cu(II), Zn(II) cu hidrazone heterociclice, datorită modurilor variate de coordinare și proprietăților biologice importante [104]. Astfel, cercetătorii italieni B. Bottari ș.a. au publicat rezultatele cercetărilor efectuate și obținute în urma testărilor compușilor coordinativi ai Ni(II) în baza hidrazonelor *bis*-bidentate [35]. În acești complecși dinucleari [Ni(dapin)]₂, (*H*₂*dapin* = 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona)) și [Ni(dapb)]₂, (*H*₂*dapb* = 2,6-diacetilpiridină bis(benzoilhidrazona)) (Figura 1.13.), liganzii coordinează pentadentat prin setul de atomi donori de electroni N₃O₂. În acești compuși coordinativi hidrazonele au o configuție de ligand-punte, iar atomul de N piridinic central coordinează la ambii ioni de metal. Acești doi complecși în baza *dap* au demonstrat activitate antimicrobiană contra *Mycobacterium tuberculosis H37Rv*, iar complexul [Ni(dapb)]₂ - reducerea efectului citopatogen indus de virusul imunodificienței umane (HIV) în limfocitele T₄.



Fig. 1.13. Modul de cordinare al ionilor Ni(II) în complexul dinuclear [Ni(dapb)]₂ [35]

Multitudinea *site*-urilor de coordinare ale hidrazonelor în baza *dap* la ionii metalici tranziționali de tip 3d a fost cercetată în variați compuși coordinativi [37, 38].

Utilizând metoda electrochimică, M.R. Berjemo ș.a. au asamblat complecșii dinucleari cu structură *bis*-elicoidală: $[Ni_2(H_2daps)_2]_2 \cdot CH_2Cl_2$, $[Ni_2(H_2daps)_2(py)_2]_2 \cdot CH_2Cl_2$ și $[Cu(H_2daps)(H_2O)]_2 \cdot 2CH_3CN$ [89], $(H_4daps = 2,6$ -diacetilpiridină bis(saliciloilhidrazona)). Combinația complexă a Cu(II) se deosebește de complecșii Ni(II) prin modul de coordinare al ligandului. Ionul Cu(II) realizează o înconjurare octaedrică distorsionată [CuN_3O_3], formând trei metalocicluri formate din câte cinci membri fiecare, distanța dintre atomii de cupru Cu…Cu fiind 4,73 Å. Celula elementară a acestui complex constituie o rețea metal-organică cu arhitectură de tip *"grid-shaped"* ce dispune de canale poroase accesibile pentru depozitarea moleculelor de tip *"oaspete"*.

Studiul spectral și structural al compusului coordinativ dinuclear $[Ni(dap(A)_2)]_2$, $(dap(A)_2 = 2,6$ -diacetilpiridină bis(antraniloilhidrazona)) [78] demonstrează că fiecare ion de nichel(II) formează o înconjurare octaedrică distorsionată, iar N₄O₂ este setul de atomi donori cu care baza Schiff participă la coordinare. Fiecare moleculă de ligand adoptă o configurație elicoidală la coordinare și atomii de azot ai inelelor piridinice centrale acționează ca punte între cele două centre metalice, distanța dintre ionii de nichel(II) constituind 3,045 Å.

În urma reacției dintre 2,6-diacetilpiridină bis(1'-ftalazinilhidrazonei) (H_2dapz) cu unele săruri ale metalelor tranziționale Cu(II), Ni(II) și Zn(II), G. Paolucci ș.a. [79] au sintetizat și prezentat cinci categorii de complecși mononucleari. Deși H_2dapz , coordinează cu generatorii de complecși prin setul constituit doar din atomi de azot, Ni(II) generează un compus coordinativ dinuclear cu structură moleculară, în care ligandul este dublu deprotonat și joacă rol de ligandpunte, astfel atomii de N piridinici centrali coordinează la ambii ioni Ni(II).

În 2010, substituind *dap* cu 2,6-diacetilpiridina monooxima, s-a realizat sinteza unei serii de compuşi coordinativi mononucleari cu formula de structură Ni($L^{1-5}H$)₂ [105]. Liganzii au fost condensați în baza hidrazidelor acizilor aromatici: salicilic (L^1), benzoic (L^2), picolinic (L^3), antranilic (L^4) și izonicotinic (L^5). Studiul cu raze X și datele spectrale IR au demonstrat că grupa iminooximă (CH₃–C=N–OH) nu participă la coordinare, iar ambii ioni de Ni(II) formează poliedre de coordinare octaedrice distorsinate constituite din seturile de atomi donori N₄O₂: un atom de N și unul de O amidici de la fiecare moleculă de ligand.

În acelaş an, A. Escur şi colaboratorii săi au publicat sinteza şi studiul a patru compuşi coordinativi ai Ni(II) în baza 2,6-diacetilpiridină dioximei $(dapdoH_2)$: [Ni₂(dapdo)₂], [Ni₃(OH)(BzO)₃(dapdo)(dapdoH₂)(H₂O)]·1.25H₂O, [Ni₃(AcO)₄(dapdoH)₂(H₂O)₂]·H₂O şi [Ni₄(AcO)₃(dapdo)(dapdoH)₂(H₂O)₃]·AcO·H₂O descrise în [106], specificând varietatea modurilor de coordinare ale liganzilor: neutru (*dapdoH*₂), monodeprotonat (*dapdoH*⁻) şi *bis*-deprotonat (*dapdo*²⁻) (Figura 1.14). Măsurătorile magnetice au demonstrat prezența unei interacțiuni antiferomagnetice pentru primul complex, în care poliedrul de coordinare al ionului Ni(II) este plan-pătratic, iar pentru ceilalți trei compuşi coordinativi măsurătorile magnetice au arătat interacțiuni feromagnetice.

Cu un an mai târziu C.W. Glynn și M.M. Turnbull au raportat o clasă de compuși coordinativi în baza $dapdoH_2$: [M(dapdoH_2)_2](ClO_4)_2 (M = Mn, Co, Fe, Ni, Cu și Zn) [107].

Studiul cu raze X a confirmat compoziția structurală a doi complecși, $[Mn(dapdoH_2)_2](ClO_4)_2$ și $[Cu(dapdoH_2)_2](ClO_4)_2$.



Fig. 1.14. Modurile de coordinare ale liganzilor *dapdoH*², *dapdoH*², *dapdo*²⁻ [108]

Au fost prezentați și compuși complecși ai Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu hidrazone în baza 2,6-diformil-4-metilfenol (*dfp*). În 2004, J. Grădinaru ș.a. [108] au publicat studiul complecșilor mononucleari ai Ni(II) identici după modul de coordinare, iar lungimea legăturilor Ni-O, Ni-N fiind similară altor complecși cu structură de tipul plan-pătratică. Studiul cu raze X a demonstrat că liganzii coordinează la Ni(II) tetradentat simetric (N₂O₂), formând trei cicluri metalice, unul format din șase membri (NiNOC₃), iar două - din câte cinci membri (NiN₃C) (Figura 1.15).



Fig. 1.15. Structurile complecșilor mononucleari ai Ni(II) cu hidrazone în baza *dfp*: cu ligand format cu acetilacetona (a) și benzoilacetona (b) [108]

J. Arpita și M. Sasankasekhar au caracterizat în 2013 rezultatele sintezei, studiului structural și magnetic ale combinațiilor complexe ai Cu(II) cu grupe difenoxo-punte și liganzi macrociclici tetraiminodifenolați de tip Robson: $[Cu^{II}_{2}L^{1}(ClO_{4})_{2}]$ (1), $[Cu^{II}_{2}L^{2}(ClO_{4})_{2}]$ (2), $[Cu_{2}^{II}L^{3}(ClO_{4})_{2}]$ (3) și $[Cu_{2}^{II}L^{4}(dfp)_{2}] \cdot 2H_{2}O$ (4) [75], liganzii L^{1-3} sintetizați prin condensarea 2,6-diformil-4-etilfenol etilendiamină, 1,1-dimetiletilendiamină cu si trans-1.2diaminociclohexan, iar L^4 - prin condensarea 2,6-diformil-4-metilfenol cu 2,2-dimetil-1,3diaminopropan. În complecșii dinucleari cercetați, geometria ionilor cupru(II) reprezintă piramide-pătratice, iar atomii de O ai grupelor fenoxo joacă rol de punte. Baza poliedrului de coordinare o constituie ligandul tetradentat (N2O2), iar în vârful piramidei coordinează în complecșii 1-3 anioni perclorat (Cu-O = 2,387(4)-2,680 Å) și în 4 - oxigenul fenolat (Cu-O_{fenoxo} = 2,1904(14) Å). Ionii Cu(II) în complecșii stidiați sunt caracterizați prin interacțiuni antiferomagnetice puternice. În funcție de natura agentului de coordinare, varietatea modului de coordinare a ionului de cupru cu diferiți atomi donori, cât și proprietățile prin care se manifestă acești complecși sunt specifice. Complecșii Cu(II) cu hidrazone în baza dap, complexând ca monoanion, în calitate de agenti de chelatare tridentati (N₂O) au demonstrat activitate biologică, și anume inhibarea creșterii celulelor canceroase [109].

În literatură sunt descriși trei complecși ai Cu(II): monomerul [Cu(L-H)(NCS)₂] (**a**), dimerul [Cu(L)(μ -N₃)]₂ (**b**) și polimerul [Cu₂(L)₂(NCS)₂]_n (**c**) [70], (*HL* = 2-benzoilpiridină izonicotinoilhidrazona) (Figura 1.16).



Fig. 1.16. Structurile compuşilor coordinativi [Cu(L-H)(NCS)₂] (a), [Cu(L)(μ-N₃)]₂ (b) şi a fragmentului dimeric al [Cu₂(L)₂(NCS)₂]_n (c) [70]

În acești complecși, ligandul coordinează în formă enolică (-C=N-N=), iar în **a** și **c** atomii de hidrogen hidrazidici migrează spre atomii de N piridinici terminali, cu formarea PyH⁺. În complexul **b** cuprul are numărul de coordinare 5, ligandul de tip baza Schiff coordinează prin setul de atomi N₂O și grupele N₃⁻ joacă rol de ligand-punte. Cuprul(II) realizează o înconjurare
piramidal-pătratică distorsionată, alungită axial datorită efectului *Jahn-Teller*. În complecșii **a** și **c**, grupele izotiocianat (NCS) coordinează apical, monodenat (Cu-N = 2,2803(16) Å) cât și ecuatorial (Cu-N = 1,9198(15) Å).

Un sir de compusi coordinativi mononucleari Cu(II), ai precum [Cu(H₂daap)(NCCH₃)(OTf)₂] și [Cu(H₂ptaa)(NCCH₃)(OTf)₂], cu liganzii piridilamidici H₂daap = N,N'-2,6-diacetamidopiridina și H_2ptaa = N,N'-2,6-piridil-bis[2,2,2-trifluoro acetamida] [100] au fost publicați de către E.P. McMoran ș.a. Ambii liganzi coordinează tridentat (NO2), iar poliedrul generatorului de complex reprezintă un octaedru, în care planul ecuatorial îl constituie ligandul și o moleculă de acetonitril, iar apical coordinează doi anioni triftalat (Figura 1.17). Lungimea legăturilor Cu-O_{triftalat} constituie ~2,403 Å, având valoari mai mari comparativ cu celelalte legături de coordinare datorită efectului Jahn-Teller a configurației electronice d⁹ a Cu(II). În cazul compusului mononuclear în baza H_2ptaa această alungire axială a geometriei octaedrice este mai puțin accentuată și lungimea legăturilor Cu-O_{triftalat} valorează ~2,333 Å.



Fig. 1.17. Structurile combinațiilor complexe mononucleare [Cu(H₂daap)(NCCH₃)(OTf)₂] (a) și [Cu(H₂ptaa)(NCCH₃)(OTf)₂] (b) [100]

Cercetătorii turci Y. Yahsi şi H. Kara, au publicat un complex binuclear al Cu(II) [95], $[Cu_2(L)_2]$ cu baza Schiff obținută prin condensarea 3,5-dicloro-salicilaldehidei cu 2aminofenolul (Figura 1.18). Generatorul de complex este tetracoordinat, două molecule de ligand coordinează tetradentat (NO₃). Distanța Cu···Cu constituie 2,994 Å, iar studiul proprietăților magnetice demonstrează prezența interacțiunilor de schimb antiferomagnetice dintre centrele paramagnetice.

Un alt tip de compuși ai Cu(II) a fost publicat, în anul 2015, de către cercetătorii chinezi H.-Q. Chang ș.a., prin sinteza unui complex tetranuclear $[Cu_4(L)_4Cl_4] \cdot H_2O$, (HL = 2-

acetilpiridină isonicotinoilhidrazona) [110], geometria poliedrului de coordinare al ionului metalic fiind plan-patratică distorsionată. Ionul metalic este pentacoordinat prin intermediul atomului de clor și setului de atomi donori al ligandului - N₂O. Conform datelor spectrale dispariția benzii de absorbție v(N-H) demonstrează că ligandul de tip bază Schiff coordinează deprotonat. În baza agentului de coordinare 2-acetilpiridină isonicotinoilhidrazona, concomitent au fost studiați și doi compuși coordinativi ai Zn(II) și Cd(II).



Fig. 1.18. Structura compusului coordinativ dinuclear [Cu₂(L)₂] [95]

Analog acestor complecşi, N. Zhang ş.a. au sintetizat şi cercetaţi trei complecşi mononucleari de tip $M(C_{18}H_{16}N_3O_2)_2$ ·XCH₃OH, M = Cu(II), Zn(II), Cd(II), în care $C_{18}H_{16}N_3O_2$ = 2-acetilpiridină-L-triptofan [22], similari prin modul de coordinare (Figura 1.19). Ionul metalic este hexacoordinat, de tip N₄O₂, cristalizând în grupul spațial *P*4₃2₁2 al singoniei tetragonale. Complecşii testați fiind biologic activi, au manifestat proprietăți inhibitoare ale proliferării celulare şi activitate anticancerigenă.



Fig. 1.19. Structurile compușilor coordinativi ai Cu(II) (a) și Zn(II) (b) în baza 2-acetilpiridină-L-triptofanului [22]

Echipa de cercetători S. Mondal ș.a. au descris două combinații complexe ale Cu(II): un complex mononuclear cu geometrie octaedrică - $[Cu(L_1)_2]$, $(HL_1 = 2$ -piridină-carbaldehidă saliciloilhidrazona și unul dinuclear cu geometrie piramidă-pătratică - $[Cu_2(\mu-Cl)_2(L_2)_2]$, $(HL_2 = 2$ -acetilpiridină saliciloilhidrazona) [66]. Ambii liganzi coordinează tridentat (N₂O), monodeprotonați, în formă enolică. În compusul coordinativ dinuclear ligandul de tip bază Schiff și un ion Cl⁻ alcătuiesc planul bazal al poliedrului de coordinare al ionului Cu(II) (Cu-Cl = 2,2505(6) Å), iar în poziția apicală coordinează al doilea ion Cl⁻ (Cu-Cl = 2,6686(6) Å).

Utilizând liganzi în baza piridină-2-carbaldehidei și 2-acetilpiridinei în prezența $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ sau $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, S. Chattopadhyay și echipa [111], au sintetizat și studiat o serie de combinații complexe. Complecșii mononucleari obținuți se caracterizează prin faptul că liganzii sunt deprotonați și coordinează tetradentat, prin setul de atomi donori N₃O. Geometria generatorilor de complecși este plan-pătratică distorsionată. Un mod similar de coordinare a fost întâlnit în compușii coordinativi cu liganzi obținuți prin condensarea *dap* cu semioxamida [112].

Cercetătorii indieni N.A. Mangalam ș.a. au menționat că hidrazonele 2-benzoilpiridină benzoilhidrazona [113] și 2-dipiridilcetonă nicotinoilhidrazona [114] cu sărurile Cu(II) formează compuși coordinativi mononucleari, în care la ionul metalic coordinează cu două molecule de liganzi, prin intermediul setului de atomi donori N_4O_2 .

Sinteza combinațiilor complexe cu liganzi obținuți la condensarea templată, se datorează unui șir de factori, printre care un rol important îi revine mediului de reacție (pH), raportului reagenților, cât și naturii metalului și a solventului [106].

Cercetătorii A.E. Koziol ș.a. [115] au demonstrat influența pH-ului reacției template de condensare a *dap* cu semicarbazida monoclorură de hidrogen în prezența CuCl₂·2H₂O. La pH = 1,95 se formează un complex mononuclear al Cu(II) cu geometria poliedrului de coordinare - piramidă-pătratică, planul bazal fiind format de ligand și ionul Cl⁻, iar apical coordinează o moleculă de apă. Atomul de azot piridinic nu participa la coordinare și este protonat. La coordinarea liganzilor în complex se formează două cicluri metalice, unul format din șase membri (CuNC₃O), iar al doilea - din cinci (CuOCN₂). La pH = 4,95 rezultă un complex dinuclear al Cu(I), în care generatorul de complex realizează o înconjurare tetraedrică distorsionată, cu formarea a două cicluri metalice de chelatare și distanța dintre atomii Cu(1)…Cu(2) de 2,867 Å. La creșterea valorii indicelui de hidrogen, pH = 7,0-8,2 a fost obținut un complex dinuclear al Cu(II), având aceeași geometrie a poliedrului de coordinare analog celui mononuclear, dar distanța dintre atomii de metal este foarte mare, Cu(1)…Cu(2) = 3,256 Å.

În 2011 V.P. Singh ș.a. au prezentat rezultatele cercetărilor efectuate prin obținerea unor compuși coordinativi ai Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II). Studiul cu raze X al complexului

 $[Cu(atbh)_2]$, (*Hatbh* = 2-acetiltiofen benzoilhidrazona) [116], a demonstrat că doi liganzi deprotonați coordinează prin setul de atomi donori N₂O₂, iar geometria poliedrului de coordinare al ionului metalic este plan-pătratică. Baza Schiff coordinează în formă enolică, fapt demonstrat prin spectrele IR, cu dispariția benzilor de absorbție v(N-H) și v(C=O), dar apariția unei benzi noi v(C-O)⁻ în regiunea 1375-1366 cm⁻¹. Compușii coordinativi în baza *Hatbh* au prezentat proprietăți de inhibare a coroziunii oțelului în mediu HCl 1M, care descresc în ordinea: $[Co(atbh)_2] > [Ni(atbh)_2(H_2O)_2] > [Zn(atbh)_2] > Hatbh > [Cu(atbh)_2].$

Cercetătorii chinezi Y. Li ș.a. au raportat complecșii ai Cu(II) și Zn(II), Zn(BBH)₂, Cu(BBH)₂, (*HBBH* = benzofenona benzoilhidrazona) și [Cu(BSH)₂Cl₂H₂O], (*HBSH* = benzofenona saliciloilhidrazona) [117]. În complecșii Zn(BBH)₂ și Cu(BBH)₂ ligandul coordinează în formă enolică. Apariția benzilor de absorbție noi în spectrele IR ale acestor combinații complexe precum v(C=N-N=C) la 1506 cm⁻¹, v(N=C-O) la 1484 cm⁻¹, v(C-O) la 1370 cm⁻¹ și deplasarea benzii de absorbție spre frecvență mai mică v(N-N) - 1055 cm⁻¹ demonstrează coordinează în formă cetonică, v(C=O) -1610 cm⁻¹. Ambii liganzi coordinează bidentat, utilizând setul de atomi donori NO, în complex se formează cicluri metalice de chelatare din cinci membri (CuOCNN, ZnOCNN) (Figura 1.20).



Fig. 1.20. Structurile compușilor coordinativi mononucleari Cu(BBH)₂) (a) și Zn(BBH)₂) (b) cu numerotarea parțială a atomilor [117]

Caracteristic compuşilor coordinativi ai Zn(II) în baza hidrazonelor *dap*, este modul de coordinare al liganzilor, cu obținerea complecșilor cu nuclearitate variată, pornind de la compuşi coordinativi mononucleari, până la cei polinucleari. Modul de coordinare al ligandului prin setul

de atomi N_3O_2 , atât în cazul complecșilor mononucleari, cât și în cazul celor dinucleari, a fost raportat începând cu anii 70 ai sec. XX [37, 38, 99].

În 1993 A. Cohen Bino şi N. au descris complexul mononuclear $[Zn(H_2daptsc)(H_2O)_2](NO_3)$ (Figura 1.21, complecsi dinucleari a) si doi $[Zn_2(daptsc)_2] \cdot MeOH \cdot H_2O$ şi $[Zn_2(daptsc)_2] \cdot 2dmf$ $(H_2 daptsc$ =2,6-diacetilpiridină bis(tiosemicarbazona)) [74]. Compușii coordinativi dinucleari sunt izomeri și în ambele cazuri generatorul de complex este hexacoordinat, iar ligandul de tip bază Schiff coordinează deprotonat. În complexul mononuclear ligandul coordinează protonat și cristalizează în grupuri spațiale diferite comparativ cu cei dinucleari.

Completând aceste cercetări, M. Akbar Ali ș.a. au prezentat sinteza, studiul spectral și structural al complexului mononuclear $[Zn(H_2dap-{}^4NMetsc)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$, $(H_2dap-{}^4NMetsc = 2,6-diacetilpiridină bis({}^4N-metiltiosemicarbazona)) [118]. Complexul mononuclear descris este analog celui raportat în [74]. Ionul Zn(II) este heptacoordinat, ligandul neutru coordinează pentadentat prin setul de atomi donori N₃S₂ în calitate de agent de chelatare.$

Echipa de cercetători italieni M.C. Rodriguez-Argüelles ș.a. au realizat sinteza și au studiat proprietățile biologice ale compuşilor coordinativi $[Zn(daptsc)]_2 \cdot 2dmf$ şi $[Zn(H_2dapipt)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ($H_2dapipt = 2,6$ -diacetilpiridină bis(hidrazinopiruvoil tiosemicarbazona)) [23]. Aceste baze Schiff și complecșii lor au manifestat proprietăți de inhibitori, în urma testărilor in vitro, efectuate la concentrații mici. Datele spectrelor RMN ale liganzilor și complecților indică dispariția semnalului grupei N-H, ceea ce denotă deprotonarea completă a ligandului. Spectroscopia IR a demonstrat că coordinarea ligandului la generatorul de complex are loc în formă cetonică, cu deplasarea benzii de absorbție, v(C=O) spre frecvente mai joase (1625 cm⁻¹). Al doilea complex are o structură cristalină ionică, iar numărul de coordinare al ionului Zn(II) este 7. Planul ecuatorial al bipiramidei pentagonale îl formează ligandul H_2 dapipt dublu deprotonat, pentacoordinat prin setul de atomi N₃O₂.

Complexul dinuclear descris în [91], $[Zn(dap(A)_2)]_2 \cdot 2.25 dmf$, $(dap(A)_2 = 2,6-$ diacetilpiridină bis(antraniloilhidrazonă)) este caracterizat prin forma dublă elicoidală cu poliedrele de coordinare ale Zn1 și Zn2 piramidale-pătratice distorsionate. Poliedrul atomului Zn2 este mai puternic distorsionat decât cel al Zn1($\tau = 0,01$). Acestea se mai deosebesc și prin lungimea legăturilor Zn-N_{Py}: Zn1-N_{Py} constituie 2,4831(16) Å, iar Zn2-N_{Py} = 2,3373(16) Å. Ligandul $dap(A)_2^{-2}$ coordinează pentadentat, cu setul de atomi N₂O la un ion de Zn, iar cu NO la celălalt ion Zn(II) (Figura 1.21, b). În acest compus dinuclear un hidrogen al grupei funcționale NH₂ formează legături de hidrogen intramoleculare HNH-N_{amidă} cu atomul de N amidic al aceleeași hidrazone. Astfel, în fiecare moleculă se formează patru legături de hidrogen

intramoleculare. Studiind ansamblul supramolecular s-a constatat, că trei grupe $-NH_2$ ale unității dinucleare participă la formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare. Paralel acestor tipuri de legături de hidrogen sunt legături de hidrogen clasice și interacțiuni precum C-H···O și C-H···N, care joacă un rol important în stabilirea geometriei tridimensionale.



Fig. 1.21. Poliedrele de coordinare ale ionilor Zn(II) în complecșii [Zn(H₂dap-⁴NMetsc)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O [74] (a) și [Zn(dap(A)₂)]₂·2.25*dmf* (b) [91]

În 1993 A. Sy ş.a. [119] au făcut publice rezultatele cercetărilor compusului coordinativ [ZnCl₂(C₁₈H₁₄N₄O)], ($C_{18}H_{14}N_4O = 2$ -benzoilpiridină isonicotinoilhidrazona). În acest complex baza Schiff coordinează în două forme tautomerice. La un ion Zn(II), Zn2 ligandul coordinează tridentat prin intermediul setului de atomi donori N₂O în forma sa hidrazidică, iar la celălalt, Zn1 - în formă enolică cu ruperea protonului de la gruparea azometinică și migrarea acestuia la atomul de azot piridinic neparticipant la coordinare (Figura 1.22). În ambele cazuri generatorii de complecși sunt pentacoordinați, iar ligandul formează două cicluri metalice de chelatare din cinci membri. Cei doi complecși moleculari din unitatea asimetrică interacționează prin intermediul legăturilor N-H…N ale ciclurilor piridinice neparticipante la coordinare. Lungimea legăturilor Zn-N_{Py} constituie 2,200(3) Å și 2,131(3) Å, ceea ce demonstrează că se deosebesc de celelalte două legături Zn-N, care constituie 2,078(3) Å și respectiv 2,136(3) Å.

Doi complecși mononucleari ai Zn(II) cu liganzii piridilamidici au fost prezentați de către E.P. McMoran ș.a. - $[Zn(H_2daap)(OTf)_2]$, $(H_2daap = N,N'-2,6-diacetamidopiridina) și$ $<math>[Zn(H_2ptaa)(NCCH_3)(OTf)_2]$, $(H_2ptaa = N,N'-2,6-piridil-bis[2,2,2-trifluoroacetamida])$ [100]. H_2daap coordinează tetradentat (N₂O₂), iar H_2ptaa - tridentat (NO₂) formând două cicluri din șase membri (ZnOCNCN). În ambele cazuri, poliedrele de coordinare ale generatorului de complex constituie octaedre.



Fig. 1.22. Structura complexului [ZnCl₂(C₁₈H₁₄N₄O)] cu prezentarea legăturii de hidrogen intermoleculare [119]

Recent, echipa de cercetători F.A. Afkhami ș.a. au prezentat patru compuși coordinativi polimerici 1D și 2D ai Zn(II) cu hidrazona piridinică, 2-benzoilpiridină isonicotinoilhidrazona caracterizată prin versatilitatea acesteia la coordinare. Prezența multiplilor atomi donori de electroni N și O, dar și tautomeria ceto-enolică fac posibilă asamblarea complecșilor cu structură polimerică și arhitectură structurală deosebită (Figura 1.23). Polimerii coordinativi 1D $\{[Zn(\mu-L)Br] \cdot CH_3OH\}_n, \{[Zn(\mu-L)I] \cdot CH_3OH\}_n și \{[Zn(\mu-L)(N_3)] \cdot C_2H_5OH\}_n [120] sunt foarte$ asemănători între ei, atât structural, cât și după modul de coordinare al hidrazonei (N₃O) careacționează ca ligand-punte, iar anionii de brom, iod și azid joacă rol de liganzi terminali. Încompusul coordinativ polimeric*bi* $-dimensional <math>[Zn_2(\mu-L)_2(\mu-N_3)_2]_n$ azidul joacă rol de ligand-



Figura 1.23. Formulele de structură ale bazei Schiff 2-benzoilpiridină-isonicotinoil hidrazona și modului de coordinare al acesteia în compușii coordinativi polimerici [120]

punte. Baza Schiff cordinează în formă enolică, caracterizat în spectrele IR ale complecșilor prin dispariția benzilor de absorbție v(N-H), v(C=O) și apariția unor benzi de absorbție puternice în regiunea ~ 1600 cm⁻¹ atribuite oscilațiilor v(C=N-N=C-O-).

1.6. Valoarea teoretică și aplicativă a bazelor Schiff și a complecșilor acestora cu unele metale tranziționale

Compușii coordinativi joacă un rol important în numeroase procese biologice. Aceștea manifestă activitate biologică specifică datorită căreia ar putea fi utilizați în perfecționarea biotehnologiilor existente sau crearea unor tehnologii performante noi în cultivarea plantelor și microorganismelor. Este necesar de menționat faptul că în literatura de specialitate au fost remarcate aplicațiile hidrazonelor în calitate de insecticide, erbicide, rodenticide, precum și regulatori pentru creșterea plantelor [25].

Combinațiile complexe ale metalelor tranziționale posedă proprietăți biologice specifice, care sunt determinate de prezența ionilor metalici participanți în majoritatea proceselor biochimice, dar și de natura liganzilor utilizați la complexare [121].

Testările de laborator au demonstrat că unii compuși coordinativi ce conțin ioni metalici de tranziție de tip d manifestă activitate biologică mult mai pronunțată comparativ cu cea a hidrazonelor și pot fi priviți ca noi componente în materie de substanțe cu activitate biologică față de agenții de coordinare [109, 122-125].

Fierul este element vital indispensabil pentru organismele vii, dar biodisponibilitatea lui este redusă. Cercetările microbiologice au demonstrat că compușii coordinativi ai fierului participă activ în procesele metabolice ale unor microalge verzi cum sunt *Haematococcus pluvialis* și *Dunaliella salina* generând acumulări esențiale de carotenoizi (β -caroten în *Dunaliella* și astaxanthinul în *Haematococcus pluvialis*) [126].

Hidrazonele sunt utilizate ca compuşi intermediari în chimia preparativă, precum în calitate de plastifianți și stabilizatori pentru polimeri, antioxidanți, inițiatori ai reacției de polimerizare, inhibitori ai coroziunii oțelului etc.

Mai recent, o varietate mare de hidrazone și complecșii lor metalici au fost studiate datorită proprietăților importante și pot fi utilizate pe scară largă în microdeterminarea și extracția ionilor metalici, determinarea titanului în bauxită etc. [25, 102].

Este de menționat faptul, că pentru mulți complecși în baza hidrazonelor *dap* și *dfp* a fost descoperit un spectru larg de activitate biologică: antitumorală, antifungică, antibacteriană (bacterii gram pozitive și gram negative), precum și anticancerigenă.

Proprietățile biologice pronunțate ale hidrazonelor *dap* cu izoniazidul prezintă interes datorită originii lor naturale și aplicabilității largi, cum ar fi activitatea antibacilară a hidrazidei acidului izonicotinic.

Aceste proprietăți condiționează extinderea domeniului de cercetare axat pe sinteza unor hidrazone și asamblarea compușilor coordinativi noi în baza lor.

1.7. Concluzii la capitolul 1

Hidrazonele aromatice ocupă un loc special printre liganzii organici, fiind studiați pe larg în calitate de agenți de chelatare. Prezența heteroatomilor crează abilități suplimentare de coordinare și de generare a noi tipuri de compuși coordinativi, cu structură deosebită și proprietăți utile.

Materialul descris cuprinde realizările recente asupra compușilor coordinativi, metodele de sinteză și de studiu, dar și semnificația lor pentru diferite domenii ale științei și tehnicii.

Analizând datele din literatura științifică din domeniul de cercetare este demonstrat că:

- hidrazonele aromatice fiind liganzi versatili sunt utilizați pe larg la obținerea compuşilor coordinativi ai metalelor 3d;
- agenții de coordinare de tip baze Schiff cercetate reprezintă liganzi polidentați, caracterizați prin prezența atomilor ce pot forma legături coordinative (atomii de azot ai heterociclurilor aromatice și de oxigen de origine amidică), care asigură formarea complecșilor mononucleari, dinucleari, tetranucleari, polinucleari și polimerici;
- natura generatorului de complecşi, liganzilor, solventului, pH-ul şi condițiile de realizare a sintezei sunt factori importanți în obținerea compuşilor coordinativi, variația cărora permite sinteza substanțelor cu compoziție, structură şi proprietăți diverse.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

2.1. Sinteza compușilor coordinativi ai unor metale de tip 3d cu hidrazone în baza 2,6-diacetilpiridinei (*dap*) și 2,6-diformil-4-metilfenol (*dfp*)

Compușii coordinativi ai metalelor de tip 3d cu baze Schiff, sintetizate prin condensarea *dap* cu hidrazidele acizilor nicotinic și izonicotinic pot fi obținuți atât prin interacțiunea directă a sărurilor metalelor respective cu bazele Schiff, cât și la interacțiunea sărurilor metalelor respective cu componentele *dap* și hidrazidele acizilor piridincarboxilici. Cele mai eficiente metode de realizare a sintezei acestor compuși sunt refluxarea și metoda solvotermală.

Utilizând aceste metode au fost obținuți compușii coordinativi ai V(II), V(IV), Fe(III), Co(II), Cu(II) și Zn(II). Metodele de sinteză sunt descrise în continuare. Toți reagenții și solvenții au fost procurați din surse comerciale și au fost utilizați fără purificare suplimentară.

Sinteza compușilor coordinativi în baza vanadiului(II, IV) 1. $[V^{II}(L^2)(H_2O)_2]$ ·3.25H₂O

Amestecul format din VOSO₄·3H₂O (0,029 g, 0,13 mmol), 2,6-diacetilpiridină (0,022 g, 0,13 mmol), hidrazida acidului nicotinic (0,037 g, 0,27 mmol), 1 mL apă, 3,5 mL metanol și 3,5 mL etanol a fost introdus într-o autoclavă din teflon cu volumul de 10 mL, care a fost închisă ermetic și încălzită până la 80°C în cuptorul de tip LSIK/VC 55 cu programare, timp de 48 de ore. După răcirea autoclavei până la temperatura camerei au fost observate cristale de culoare brună intensă, în formă de piramide. Cristalele au fost separate prin filtrare, spălate cu etanol și eter dietilic, apoi uscate la aer. Masa produsului - 0,05 g, iar randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 70%.

Analiza elementală pentru C₂₁H_{26,25}VN₇O_{7,25}.

Calculat, %: C 46,76; H 4,86; N 18,18.

Găsit, %: C 46,72; H 4,74; N 18,26.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3199 m, 3081 m, 2940 m, 2832 m, 1639 m, 1596 i, 1584 m, 1559 s, 1523 i, 1506 m, 1583 u, 1415 s, 1388 f.i, 1326 s, 1274 s, 1197 s, 1166 i, 1145 m, 1118 m, 1095 m, 1050 m, 1029 i, 1000 m, 969 s, 927 s, 915 s, 811 s, 734 m, 717 m, 704 u, 641 s, 601 s, 577 s, 550 s, 506 s, 458 s.

2. $[V^{IV}(=O)(H_2L^2)(SO_4)] \cdot 5H_2O$ și 3. $[V^{II}_2(H_2L^2)_2](NO_3)_4 \cdot H_2O$

Soluția formată din VOSO₄· $3H_2O$ (0,11 g, 0,5 mmol) dizolvat în 14 mL amestec etanolapă (5:2) și soluția de 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol) dizolvată în 10 mL etanol au fost adăugate treptat la soluția obținută la dizolvarea hidrazidei acidului nicotinic (0,14 g, 1 mmol) în 20 mL etanol. Amestecul obținut a fost refluxat timp de 3 ore. După filtrare amestecul reactant a fost lăsat pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După 24 de ore s-au format cristale de culoare brună (**3**), iar peste 14 zile s-au sedimentat cristale roșii-rubinii (**2**). Ambele tipuri de cristale au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Cristalele brune (**3**) au fost separate mecanic de cele roșii-rubinii (**2**) pentru studiul cu raze X și spectroscopia IR.

Spectrul IR (v, cm^{-1}):

2) 3384 s, 3200 m, 3086 m, 3057 m, 2567 s, 2341 s, 2059 s, 1633 m, 1617 s, 1593 m, 1572 m, 1541 i, 1513 m, 1476 m, 1444 u, 1426 m, 1410 m, 1374 f.i, 1325 m, 1276 m, 1197 u, 1667 f.i, 1157 u, 1144 m, 1107 i, 1045 f. i, 1035 f. i, 1027 f.i, 999 m, 982 s, 952 m, 939 f.i, 837 m, 815 m, 778 f.s, 766 s, 744 s, 720 m, 706 m, 695 s, 679 m, 662 s, 642 i, 599 i, 583 i, 553 i, 515 m, 468 i, 453 u, 422 f.s.;

3) 3373 m, 3188 m, 3084 m, 2410 s, 1924 s, 1661s, 1616 m, 1593 i, 1584 i, 1525 i, 1510 i, 1485 s, 1442 s, 1414 m, 1374 i, 1277 m, 1196 m, 1165 i, 1145 i, 1118 i, 1095 i, 1047 i, 1028 i, 1000 m, 968 s, 917 m, 868 s, 829 s, 810 m, 768 s, 715 i, 695 m, 642 m, 583 m, 553 m, 515 s, 505 s, 467 m, 457 m.

Datele analizei elementale pentru produsul în masă nu ar fi veridice, deoarece acesta constă din doi complecși. Structurile acestor compuși coordinativi au fost descifrate, utilizând metoda difracției razelor X pe monocristal.

4. [V₂(HL¹)₂](NO₃)₂·3.25H₂O

La amestecul format din soluțiile de VOSO₄·3H₂O (0,11 g, 0,5 mmol) dizolvat în 9 mL amestec etanol - apă (1,25:2), 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol) dizolvată în 6 mL etanol și hidrazida acidului izonicotinic (0,14 g, 1 mmol) dizolvată în 10 mL etanol s-au adăugat 3-4 picături de tetrahidrofuran. Mediul reactant obținut a fost refluxat timp de 3 ore. După filtrare soluția a fost lăsată la evaporare la temperatura camerei. După 48 de ore s-au sedimentat cristale de culoare brună, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer. S-au obținut 0,14 g, iar randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 32%.

Analiza elementală pentru $C_{42}H_{48,50}N_{16}O_{13,25}V_2$.

Calculat, %: C 46,37; H 4,54; N 20,60; V 9,37.

Găsit, %: C 46,20; H 4,51; N 20,55; V 9,25.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3378 m, 3077 m, 2595 s, 1638 m, 1594 s, 1568 i, 1504 i, 1446 s, 1386 f.i, 1272 s, 1162 i, 1143 i, 1100 i, 1031 f.i, 915 s, 849 m, 826 s, 755 m, 691 m, 684 m, 661 s, 607 s, 590 s, 571 s, 544 s, 501 s, 454 m.

Sinteza compușilor coordinativi în baza fierului(III) 5. [Fe(H₂L¹)(H₂O)₂](NO₃)₃·1.5H₂O

Soluția obținută prin dizolvarea Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,20 g, 0,5 mmol) în 10 mL apă a fost adăugată la suspensia de bază Schiff - 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă) (0,20 g, 0,5 mmol) în 20 mL metanol. Amestecul a fost agitat continuu până la dizolvarea completă a agentului de coordinare. Soluția a fost filtrată și refluxată timp de 2 ore, după care aceasta a fost lăsată pentru evaporare la temperatura camerei. În patru zile s-au format cristale cubice de culoare neagră. S-a obținut 0,18 g de produs cristalin. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 51%.

Analiza elementală pentru $C_{21}H_{25}FeN_{10}O_{14,50}$.

Calculat, %: C 35,36; H 3,53; N 19,64; Fe 7,83.

Găsit, %: C 35,28; H 3,51; N 19,55; Fe 7,80.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3522 m, 3151 s, 3117 s, 3080 m, 2990 m, 2894 m, 2793 m, 2762 m, 2652 m, 2581 m, 2452 m, 2342 s, 1744 s, 1637 i, 1612 m, 1584 s, 1567 m, 1548 m, 1535 s, 1498 m, 1409 i, 1379 s, 1365i, 1345 i, 1306 f.i, 1291 f.i, 1273 i, 1207 m, 1186 m, 1170 m, 1161 i, 1094 m, 1080 m, 1059 m, 1050 m, 1043 m, 1034 m, 1019 s, 1004 s, 996 m, 913 m, 843 i, 827 i, 754 i, 722 s, 713 s, 691 m, 684 i, 651 s, 569 s, 556 s, 534 s, 500 s, 487 s, 442 m.

6. [Fe(H₂L¹)(H₂O)_{1.5}(CH₃OH)_{0.5}](ClO₄)₃·1.75H₂O

Soluția obținută prin dizolvarea Fe(ClO₄)₃·6H₂O (0,46 g, 1 mmol) în 5 mL metanol a fost adăugată la suspensia de bază Schiff - 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă) (0,3 g, 0,75 mmol) în 30 mL metanol. Mediul reactant a fost agitat continuu până la dizolvarea completă a agentului de coordinare, după care soluția a fost filtrată și refluxată timp de 2 ore. Sedimentul format a fost separat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer, iar filtratul s-a lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. În 48 de ore în filtrat s-au format cristale în formă de prisme alungite. Masa produsului - 0,41 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 49%.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3242 s, 3120 s,1630 s, 1639 m, 1613 s, 1593 s, 1569 s, 1545 m, 1533 m, 1504 m, 1431 m, 1364 i, 1305 s, 1272 s, 1246 s, 1107 i, 1090 i, 1043 f.i, 992 i, 927 m, 850 m, 813 i, 746 i, 684 m, 652 s, 623 i, 569 s, 553 s, 533 s, 487 s, 442 m, 416 s.

7. $[Fe(L^1)(H_2O)(N_3)] \cdot H_2O$

La soluția formată din 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol) și hidrazida acidului izonicotinic (0,14 g, 1 mmol), dizolvate în 25 mL metanol s-a adăugat soluția de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,20 g, 0,5 mmol) dizolvat în 10 mL apă. Amestecul reactant obținut a fost agitat continuu la

refluxare timp de o oră, apoi la acesta a fost adăugată soluția de NaN₃ (0,098 g, 1,5 mmol) dizolvat în 4 mL amestec metanol-apă (1:1), după ce s-a refluxat încă o oră. Soluția a fost filtrată și lăsată pentru evaporare. În 24 de ore s-au sedimentat cristale negre în formă de prisme alungite, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer. S-a obținut 0,11 g de produs cristalin. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 42%.

Analiza elementală pentru $C_{21}H_{21}FeN_{10}O_4$.

Calculat, %: C 47,30; H 3,97; N 26,26; Fe 10,47.

Găsit, %: C 47,24; H 3,96; N 26,16; Fe 10,38.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3504 s, 3043 s, 2323 s, 2051 f.i, 1981 s, 1612 s, 1599 s, 1569 m, 1510 i, 1488 i, 1427 s, 1377 f.i, 1348 m, 1335 m, 1309 s, 1269 s,1168 m, 1144 s, 1053 m, 1010 s, 996 s, 849 m, 801 m, 758 m, 737 m, 694 i, 650 s, 527 s, 444 s.

8. [Fe(HL¹)(NCS)₂]·0.25H₂O

Soluția de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,20 g, 0,5 mmol) dizolvat în 10 mL apă a fost adăugată la suspensia de 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă) (0,20 g, 0,5 mmol) în 20 mL de metanol. Amestecul a fost agitat continuu până la dizolvarea completă a bazei Schiff. La masa reactantă filtrată s-a adăugat soluția de NH₄NCS (0.11 g, 0.15 mmol) dizolvat în 10 mL metanol, după ce amestecul reactant a fost încălzit timp de 30 min la temperatura de 50°C. Soluția a fost lăsată pentru evaporare. În scurt timp s-au format cristale negre în formă de romburi, stabile la aer. Masa produsului cristalin - 0,20 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 69%.

Analiza elementală pentru C₂₃H₂₁FeN₉O_{2,25}S₂.

Calculat, %: C 48,01; H 3,68; N 21,91; Fe 9,70.

Găsit, %: C 48,08; H 3,72; N 21,99; Fe 9,60.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3496 s, 3072 s, 2563 s, 2050 f.i, 1623 m, 1563 m, 1548 m, 1504 m, 1488 i, 1420 m, 1372 f.i, 1315 m, 1267 s, 1155 m, 1051 m, 1017 s, 991 s, 965 s, 847 m, 808 s, 753 i, 684 i, 648 s, 554 s, 526 m, 435 m.

9.[Fe(H₂L²)(H₂O)₂](NO₃)₃·5H₂O

Soluția de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,20 g, 0,5 mmol) dizolvat în 10 mL apă a fost adăugată la suspensia de bază Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) (0,20 g, 0,5 mmol) în 20 mL metanol. Amestecul a fost agitat continuu până la dizolvarea completă a agentului de coordinare, după ce soluția a fost filtrată, refluxată 2 ore și lăsată pentru evaporare la temperatura camerei. În 4 zile s-au format cristale negre în formă de prisme alungite cu masa de 0,23 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 61%.

Analiza elementală pentru $C_{21}H_{33}FeN_{10}O_{18}$.

Calculat, %: C 32,78; H 4,32; N 18,20; Fe 7,26.

Găsit, %: C 32,66; H 4,76; N 18,15; Fe 7,14.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3381 m, 3193 m, 3124 m, 3085 m, 3063 m, 2988 m, 2750 m, 2650 m, 2420 s, 2350 s, 2106 s, 2006 s, 1752 s, 1737 s, 1630 m, 1617s, 15958 s, 1566 m, 1533 i, 1507 m, 1395 f.i, 1380 f.i, 1357 f.i, 1313 f.i, 1272 s, 1212 s, 1165 i, 1148 m, 1108 m, 1075 s, 1056 i, 1039 i, 1020 m, 997 m, 978 s, 958 s, 920 m, 885 s, 874 s, 820 s, 773 s, 752 s, 731 i, 702 m, 689 s, 678 m, 664 s, 621 m, 565 m, 554 s, 533 i, 495 s, 445 i.

10.[Fe(H₂L²)(H₂O)₂](ClO₄)₃·H₂O

Soluția de Fe(ClO₄)₃·6H₂O (0,35 g, 0,75 mmol) dizolvat în 5 mL metanol a fost adăugată la suspensia de bază Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) (0,30 g, 0,75 mmol) în 30 mL metanol. Amestecul reactant a fost agitat continuu până la dizolvarea completă a bazei Schiff, filtrat și refluxat 2 ore. Sedimentul format a fost separat, spălat cu metanol și uscat, iar filtratul a fost lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. Masa produsului - 0,43 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 70%.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3256 m, 3196 s, 3130 s, 3101 m, 2933 s, 2285 s, 2051 s, 1633 s, 1615 m, 1567 s, 1546 u, 1529 i, 1510 m, 1429 m, 1385 i, 1272 m, 1210 s, 1168 m, 1054 f.i, 929 m, 912 s, 881 u, 812 i, 758 s, 741 s, 726 m, 701 m, 691 s, 675 s, 652 s, 623 i, 573 s, 553 s, 532 s, 491 s, 442 m.

11. $[Fe(L^2)(OH)(H_2O)] \cdot 5H_2O$

Soluția de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,15 g, 0,375 mmol) dizolvat în 10 mL apă a fost adăugată la suspensia de bază Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) (0,15 g, 0,375 mmol) în 25 mL metanol. Amestecul de culoare neagră a fost agitat continuu până la dizolvarea completă a bazei Schiff. Soluția a fost filtrată, la care s-a adăugat soluția obținută la dizolvarea NaN₃ (0,11 g, 0,15 mmol) în 5mL amestec metanol-apă (1:1). Mediul reactant a fost refluxat timp de 2 ore, apoi soluția a fost filtrată și lăsată pentru evaporare. În 14 ore s-au format cristale negre-brune în formă de octaedre stabile la aer. Masa produsului cristalin - 0,15 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 71%.

Analiza elementală pentru C₂₁H₃₀FeN₇O₉.

Calculat, %: C 43,46; H 5,21; N 16,89; Fe 9,62.

Găsit, %: C 43,57; H 5,30; N 16,98; Fe 9,85.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3367 m, 3083 m, 2335 s, 2057 s, 1614 s, 1585 m, 1560 m, 1515 m, 1496 m, 1380 f.i, 1334 i, 1322 i, 1269 m, 1196 s, 1163 m, 1146 s, 1092 s, 1056 s, 1029 s, 997 s, 910 s, 828 s, 812 s, 736 m, 713 s, 689 s, 643 s, 569 s, 536 s, 447 s.

12. $[Fe(HL^2)(NCS)_2] \cdot 2.33H_2O$

La suspensia de bază Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) (0,20 g, 0,5 mmol) în 30 mL metanol a fost adăugată soluția formată din Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,20 g, 0,5 mmol) dizolvat în 10 mL apă. Amestecul de culoare neagră a fost agitat continuu până la dizolvarea completă a agentului de coordinare. La soluția filtrată s-a adăugat soluția de NH₄NCS (0,11 g, 0,15 mmol) dizolvat în 5 mL metanol. Amestecul reactant a fost refluxat până la apariția cristalelor, apoi masa reactantă a fost lăsată pentru evaporare. În 24 de ore s-au format cristale negre în formă de romburi, stabile la aer. Masa produsului cristalin - 0,14 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 5%.

Analiza elementală pentru C₂₃H_{22,7}FeN₂₉O_{4,3}S₂.

Calculat, %: C 44,96; H 3,72; N 20,52; Fe 9,09.

Găsit, %: C 44,72; H 3,65; N 20,49; Fe 9,07.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3071 s, 2583 s, 2040 f.i, 1629 s, 1605 s, 1590 s, 1557 m, 1520 i, 1493 m, 1426 s, 1373 f.i, 1334 i, 1318 m, 1268 s, 1205 s, 1193 s, 1162 i, 1114 s, 1056 i, 1030 m, 993 s, 925 s, 908 s, 805 m, 729 m, 701 s, 686 s, 675 s, 650 s, 641 s, 619 s, 597 s, 564 s, 556 s, 528 m, 480 s, 443 i.

Sinteza compușilor coordinativi în baza cobaltului(II)

13. $[Co(H_2L^1)(NCS)_2]$ ·2.25H₂O

La soluția de $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O(0,23 \text{ g}, 1 \text{ mmol})$ dizolvat în metanol (20 mL) a fost adăugată soluția de 2,6-diacetilpiridină (0,16 g, 1 mmol) dizolvată în metanol (8 mL) și cea de hidrazidă a acidului izonicotinic (0,28 g, 2 mmol) dizolvată în metanol (15 mL). Amestecul reactant a fost refluxat timp de 2 ore. În 20 de minute s-a format un precitat de culoare verde. Acesta a fost izolat, iar filtratul a fost lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. În 48 de ore s-au sedimentat monocristale de culoare roșie-purpurie solubile în metanol, etanol și dimetilsulfoxid, dar insolubile în eter dietilic. Masa cristalelor - 0,13 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 21%.

Analiza elementală pentru C₂₃H_{23,5}CoN₉O_{4,25}S₂.

Calculat, %: C 44,77; H 3,84; N 20,43; Co 9,55.

Găsit, %: C 44,69; H 3,76; N 20,37; Co 9,50.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3048 m, 2921 m, 2815 m, 2082 f.i, 1633 i, 1608 m, 1603 s, 1541 i, 1497 s, 1438 m, 1413 m, 1378 m, 1330 s, 1297 f.i, 1213 m, 1173 i, 1140 m, 1075 s, 1064 s, 1022 i, 1008 m, 968 s, 905 s, 846 i, 824 m, 747 i, 740 i, 680 m, 556 s, 546 s, 518 s, 476 m, 450 s.

14. $[Co(H_4L^1)(NCS)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

La soluția formată din 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol), hidrazida acidului izonicotinic (0,14 g, 1 mmol) și pirazincarboxamidă (0,13 g, 1 mmol) dizolvate în metanol (18 mL) a fost adaugată soluția de Co(SCN)₂·3H₂O (0,12 g, 0,5 mmol) dizolvat în metanol (18 mL). Amestecul reactant a fost refluxat timp de 3 ore. Precipitatul de culoare verde format a fost izolat prin filtrare, iar filtratul oranj a fost lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. În câteva zile s-a observat formarea monocristalelor de culoare oranj, în formă de prisme, care au fost separate și descifrate utilizând metoda difracției cu raze X. Cristalele sunt solubile în metanol, etanol, acetonitril, dar insolubile în eter dietilic. Masa cristalelor - 0,06 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 17%.

Analiza elementală pentru $C_{23}H_{25}CoN_{11}O_{10}S_2$.

Calculat, %: C 37,40; H 3,41; N 20,86; Co 7,98.

Găsit, %: C 37,56; H 3,61; N 20,70; Co 8,15.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3445 m, 3377 m, 3230 m, 3085 s, 3062 m, 2932 m, 2884 m, 2801 m, 2420 s, 2297 s, 2096 f.i, 1877 s, 1673 m, 1658 m, 1638 i, 1612 i, 1550 i, 1499 m, 1466 s, 1439 m, 1375 f.i, 1364 f.i, 1339 f.i, 1300 f.i, 1238 m, 1199 m, 1175 s, 1142 m, 1104 m, 1077 m, 1059 m, 1040 m, 1016 m, 1004 m, 905 m, 838 m, 829 m, 784 s, 743 m, 674 m, 544 s, 516 s, 476 s, 422 s.

$15.[Co(H_4L^1)(NCS)_2][Co(NCS)_4] \cdot 0.75H_2O$

Amestecul format din Co(SCN)₂·3H₂O (0,12 g, 0,5 mmol), 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol) și hidrazida acidului izonicotinic (0,14 g, 1,0 mmol) în 20 mL metanol a fost refluxat continuu timp de 5 ore. Sedimentul de culoare verde a fost separat prin filtrare, spălat cu metanol și eter dietilic, iar filtratul transparent a fost lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. În șapte zile s-au format cristale de culoare verde-intens, în formă de prisme, care au fost supuse studiului cu raze X. Cristalele sunt solubile în metanol, etanol, acetonitril și insolubile în eter dietilic. Masa cristalelor - 0,13 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 15%. Analiza elementală pentru C₂₇H_{22.5}Co₂N₁₃O_{2.75}S₆.

Calculat, %: C 36,71; H 2,57; N 20,61; Co 13,34.

Găsit, %: C 36,56; H 2,48; N 20,53; Co 12,96.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3361 m, 3178 m, 3074 s, 2970 s, 2921 s, 2607 s, 2095 f.i, 2063 f.i, 1656 m, 1625 i, 1595 m, 1513 m, 1454 m, 1435 m, 1376 m, 1303 i, 1268 m, 1210 m, 1174 i, 1139 m,

1108 m, 1074 m, 1017 m, 904 m, 875 s, 815 m, 779 s, 741 s, 719 m, 542 s, 503 s, 485 s, 466 s, 451 s.

16. $[Co(H_2L^1)(H_2O)_2](NCS)_2$

Amestecul format din Co(SCN)₂·3H₂O (0,12 g, 0,5 mmol), 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol) și hidrazida acidului izonicotinic (0,14 g, 1 mmol) în rapot molar de 1:1:2, dizolvat în 30 mL metanol a fost refluxat continuu timp de 4 ore. Compusul **16** sintetizat, reprezintă un sediment de culoare verde, cristalin, solubil în metanol și insolubil în eter dietilic. Masa sedimentului constituie 0,18 g, iar randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 60%. Analiza elementală pentru C₂₃H₂₃CoN₉O₄S₂.

Calculat, %: C 45,10; H 3,78; N 20,58.

Găsit, %: C 45,61; H 3,93; N 20,37.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3350 m, 3173 m, 2726 s, 2673 s, 2065 f.i, 1651 m, 1633 m, 1612 m, 1555 m, 1539 m, 1510 i, 1495 u, 1463 f.i, 1413 m, 1376 f.i, 1335 m, 1310 i, 1269 m, 1219 s, 1205 s, 1166 i, 1058 i, 1015 m, 996 m, 927 s, 910 m, 846 m, 807 m, 747 m, 697 i, 675 u, 644 s, 573 s, 548 s, 479 s.

17. $[Co(L^1)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$

Complexul **16** a fost tratat cu apă amoniacală (25%) în exces cu obținerea compusului coordinativ **17**, s-a obținut 0,1 g sediment cristalin de culoare oranj-cărămizie, iar randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 71%.

Analiza elementală pentru C₂₁H₂₅CoN₇O₆.

Calculat, %: C 47,55; H 4,75; N 18,49.

Găsit, %: C 47,59; H 4,76; N 18,31.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3363 m, 3212m, 2973 s, 2928 s, 2859 s, 2300 s, 1656 u, 1623 u, 1600 u, 1569 i, 1548 m, 1523 m, 1449 m, 1457 m, 1366 f.i, 1334 i, 1310 i, 1247 m, 1227 m, 1161 i, 1144 m, 1110 s, 1051 m, 994 s, 911 s, 854 s, 806 m, 764 m, 697 i, 680 m, 647 s, 548 s.

Complexul **17** a servit drept precursor pentru obținerea monocristalelor compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II) **18-22**:

$$HClO_{4}: CH_{3}OH (1:5) \qquad [Co(H_{2}L^{1})(H_{2}O)_{2}](ClO_{4})_{2} \quad (18)$$

$$HCl: CH_{3}OH (1:5) \qquad [Co(H_{2}L^{1})(H_{2}O)_{2}]Cl_{2}\cdot 3H_{2}O \quad (19)$$

$$HBr: CH_{3}OH (1:5) \qquad [Co(H_{2}L^{1})(H_{2}O)_{2}]Br_{2}\cdot 2.5H_{2}O \quad (20)$$

$$H_{2}SO_{4}conc.: CH_{3}OH (1:5) \qquad [Co(H_{4}L^{1})(H_{2}O)_{2}](HSO_{4})_{4} \quad (21)$$

$$2-3 \text{ pic. } H_{2}SO_{4} \qquad [Co(H_{4}L^{1})(SO_{4})(H_{2}O)]SO_{4}\cdot 2.5H_{2}O \quad (22)$$

23. $[Co(H_2L^2)(NCS)(H_2O)]NCS$

La soluția formată din Co(SCN)₂·3H₂O (0,12 g, 0,5 mmol), 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol) și hidrazida acidului nicotinic (0,14 g, 1,0 mmol) dizolvate în 21 mL metanol a fost adăugată 4 mL apă. Amestecul a fost refluxat continuu timp de 3 ore. Produsul format a fost separat prin filtrare și uscat. Peste două zile în filtrat s-au format cristale de culoare brună solubile în metanol, etanol, acetonitril și apă, insolubile în eter dietilic. Acestea au fost separate și uscate la aer. Masa produsului cristalin - 0,08 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 28%.

Analiza elementală pentru $C_{23}H_{21}CoN_9O_3S_2$.

Calculat, %: C 46,46; H 3,56; N 21,20; Co 9,91.

Găsit, %: C 46,32; H 3,51; N 21,09; Co 9,78.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3348 m, 3071 m, 2920 m, 2823 m, 2095 f.i, 2072 f.i, 1634 f.i, 1601 f.i, 1589 i, 1545 s, 1545 i, 1508 m, 1473 s, 1463 s, 1436 m, 1419 m, 1376 m, 1306 f.i, 1288 f.i, 1212 m, 1175 f.i, 1133 m, 1111 m, 1026 m, 1015 m, 994 s, 901 m, 810 m, 784 s, 749 s, 740 s, 731 m, 698 f.i, 636 s, 623 s, 589 s, 557 m, 542 m, 522 m, 461 s, 421 m.

24. $[C_0(H_2L^2)(NCS)(H_2O)]NCS \cdot 2H_2O$

Amestecul format din Co(SCN)₂·3H₂O (0,12 g, 0,5 mmol), 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol) și hidrazida acidului nicotinic (0,14 g, 1,0 mmol) dizolvate în 30 mL metanol a fost refluxat la agitare timp de 4 ore. Sedimentul solubil în metanol și apă, dar insolubil în eter dietilic a fost separat prin filtrare și uscat la aer. Masa sedimentului cristalin - 0,19 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 61%. Cristale în formă de prisme brune au fost obținute în 25 de zile prin recristalizarea produsului din acetonitril. Cristalele au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Analiza elementală pentru $C_{23}H_{24}CoN_9O_{4,5}S_2$.

Calculat, %: C 43,81; H 4,00; N 19,99.

Găsit, %: C 43,63; H 3,75; N 20,27.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3467 s, 3333 s, 3181 s, 3068 s, 3028 s, 2922 s, 2820 s, 2058 f.i, 1632 i, 1606 m, 1594 m, 1538 u, 1526 f.i, 1476 s, 1459 s, 1440 s, 1420 m, 1378 m, 1370 u, 1309 f.i, 1268 m, 1205 m, 1171 i, 1147 m, 1122 s, 1077 s, 1054 s, 1029 s, 1016 s, 995 s, 963 s, 924 s, 905 m, 827 m, 812 i, 777 s, 743 i, 731 i, 699 i, 674 m, 644 s, 625 s, 618 s, 580 s, 563 s, 547 m, 536 m, 484 s, 472 s, 436 s, 423 s.

25. [Co(H₂L²)(NCS)₂]·CH₃OH

Soluția formată din 2,6-diacetilpiridină (0,16 g, 1 mmol) și hidrazida acidului nicotinic (0,28 g, 2 mmol) dizolvate în 45 mL metanol a fost adăugată treptat la soluția de $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ (0,23 g, 1 mmol) dizolvat în 20 mL metanol. Amestecul reactant a fost refluxat timp de 3 ore. În soluție s-au sedimentat cristale de culoare oranj intens, care au fost separate și uscate. Filtratul a fost lăsat pentru evaporare lentă la temperatura camerei. În 3 săptămâni s-au format monocristale de culoare oranj, care au fost supuse studiului cu raze X. Cristalele sunt solubile în metanol, etanol, dimetilformamidă, dar insolubile în eter dietilic. Masa produsului cristalin - 0,12 g. Randamentul (η) după sarea metalului constituie 19%.

Analiza elementală pentru C₂₄H₂₃CoN₉O₃S₂.

Calculat, %: C 47,37; H 3,81; N 20,71; Co 9,68.

Găsit, %: C 47,01; H 3,85; N 20,62; Co 9,58.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3470 s, 3181 s, 3068 m, 2922 m, 2820 m, 2058 f.s, 1632 s, 1594 m, 1526 s, 1420 m, 1378 m, 1309 f.s, 1268 m, 1205 m, 1171 i, 1147 m, 1054 m, 1029 m, 995 m, 905 m, 812 i, 743 m, 731 i, 699 i, 674 m, 643 s, 536 s, 484 s, 472 s, 436 s.

Complexul **25** a servit drept precursor pentru obținerea monocristalelor compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II) **26-28**:

25 +
$$\begin{array}{c} H_{2}SO_{4}conc.: CH_{3}OH (1:5) \\ HCl: CH_{3}OH (1:5) \\ HBr: CH_{3}OH (1:5) \end{array} = [Co(H_{2}L^{2})(H_{2}O)_{2}]Cl_{2}\cdot 2.25H_{2}O (27) \\ HBr: CH_{3}OH (1:5) \\ HBr: CH_{3}OH (1:5) \end{array} = [Co(H_{2}L^{2})(H_{2}O)_{2}]Br_{2}\cdot 2.63H_{2}O (28) \end{array}$$

29.[Co(H₄L²)(NCS)₂][Co(NCS)₄]·1.75H₂O

Amestecul format din Co(SCN)₂·3H₂O (0,12 g, 0,5 mmol), 2,6-diacetilpiridină (0,08 g, 0,5 mmol) și hidrazida acidului nicotinic (0,14 g, 1,0 mmol) dizolvate în 30 mL metanol a fost refluxat continuu timp de 5 ore. Sedimentul format de culoare verde a fost filtrat, iar filtratul transparent a fost lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. În 7 zile s-au format cristale în formă de prisme de culoare verde-intens, solubile în metanol, etanol, acetonitril și insolubile în eter dietilic. Masa produsului - 0,15 g. Randamentul (η) după sarea metalului constituie 17%.

Analiza elementală pentru $C_{27}H_{24,5}Co_2N_{13}O_{3,75}S_6$.

Calculat, %: C 35,98; H 2,74; N 20,20; Co 13,08.

Găsit, %: C 35,44; H 2,72; N 19,79; Co 12,76.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3346 m, 2601 s, 2092 f.i, 2068 f.i, 1639 f.i, 1605 m, 1588 m, 1572 s, 1466 s, 1417 m, 1374 m, 1306 f.i, 1287 f.i, 1024 m, 822 m, 811 m, 466 s.

30. $[Co(H_2L^2)(NCS)(CH_3OH)]_2[Co(NCS)_4] \cdot 2CH_3OH$

La soluția de $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ (0,06 g, 0,25 mmol) dizolvat în 5 mL metanol au fost adăugate soluțiile de 2,6-diacetilpiridină (0,04 g, 0,25 mmol) dizolvată în 5 mL metanol și de hidrazidă a acidului nicotinic (0,07 g, 0,5 mmol) dizolvată în 15 mL metanol. Amestecul reactant a fost refluxat timp de 2 ore, apoi răcit până la temperatura camerei și filtrat. În 48 de ore s-au format cristale albastre-verzi în formă de prisme, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer. Cristalele sunt solubile în metanol, etanol, apă și acetonitril, dar insolubile în eter dietilic. Masa produsului cristalin - 0,57 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 52%.

Analiza elementală pentru $C_{52}H_{54}Co_3N_{20}O_8S_6$.

Calculat, %: C 42,89; H 3,74; N 19,24; Co 12,14.

Găsit, %: C 42,73; H 3,62; N 19,11; Co 12,01.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3551 s, 3445 m, 3072 s, 2092 f.i, 2067 f.i, 2051 f.i, 2034 f.i, 1661 m, 1645 i, 1635 i, 1590 i, 1570 m, 1508 i, 1473 m, 1462 m, 1439 m, 1420 m, 1377 m, 1305 i, 1287 f.i, 1272 s, 1211 m, 1199 m, 1177 i, 1126 m, 1110 m, 1026 m, 1015 m, 998 s, 964 s, 901 m, 824 m, 810 m, 742 m, 728 m, 700 s, 670 s, 622 s, 559 s, 542 s, 520 m, 477 s, 422 s.

31. $Co(H_2L^2)SO_4$ ·CH₃OH·3H₂O

Amestecul format din 2,6-diacetilpiridină (0,16 g, 1 mmol) și hidrazida acidului nicotinic (0,28 g, 2 mmol) a fost dizolvat în 27 mL de metanol. La soluția obținută s-a adăugat soluția formată din $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,28 g, 1 mmol) dizolvat în 10 mL amestec etanol-metanol (1:1,5), după care amestecul s-a refluxat timp de 2 ore. Sedimentul omogen cristalin de culoare oranj a fost separat prin filtrare, spălat cu metanol, apoi cu eter dietilic și uscat în aer liber. Substanța este solubilă în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, puțin solubilă în metanol, etanol, apă și insolubilă în eter dietilic. Masa sedimentului - 0,32 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 50%.

Analiza elementală pentru $C_{22}H_{29}CoN_7O_{10}S$.

Calculat, %: C 41,13; H 4,55; N 15,26; Co 9,17.

Găsit, %: C 40,84; H 4,30; N 15,47; Co 8,87.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3208 m, 2300 s, 1643 m, 1630 u, 1599 i, 1583 u, 1540 i, 1517 i, 1479 s, 1440 s, 1365 f.i, 1336 m, 1312 i, 1248 s, 1196 m, 1170 i, 1135 m, 1097 i, 1046 f.i, 1035 i, 996 m, 906 s, 889 s, 831 s, 807 m, 747 m, 697 m, 644 s, 599 s, 586 s, 521 s, 457 s, 429 s.

32. $[C_0(H_2L^3)(NCS)_2]$ ·CH₃OH

Amestecul format din 2,6-diformil-4-metilfenol (0,08 g, 0,5 mmol) și hidrazida acidului izonicotinic (0,14 g, 1 mmol) a fost dizolvat în 30 mL de metanol. La soluția obținută a fost adăugată soluția de $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ (0,12 g, 0,5 mmol) dizolvat în 10 mL de metanol, la agitare continuă. Masa reactantă a fost refluxată timp de 2 ore. Sedimentul cristalin omogen de culoare galben-oranj a fost separat prin filtrare, spălat cu metanol, eter dietilic și uscat în aer liber. Substanța este solubilă în dimetiformamidă, dimetisulfoxid, metanol, acetonitril, apă și insolubilă în eter dietilic. Masa produsului cristalin - 0,23 g. Randamentul (η) calculat după sarea de metal constituie 74%.

Analiza elementală pentru $C_{24}H_{24}CoN_8O_4S_2$.

Calculat, %: C 47,13; H 3,96; N 18,32; Co 9,64.

Găsit, %: C 48,53; H 3,67; N 18,73; Co 9,70.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3179 s, 3046 s, 2981 s, 2824 s, 2071 f.i, 1688 m, 1664 m, 1614 i, 1594 m, 1538 f.i, 1496 m, 1459 m, 1415 m, 1375 m, 1345 m, 1306 m, 1275 i, 1231 m, 1221 u, 1150 m, 1091 m, 1066 m, 1013 m, 986 s, 948 m, 911 s, 894 s, 870 s, 847 m, 841 m, 816 s, 799 s, 775 s, 748 m, 715 s, 692 i, 660 s, 603 s, 591 s, 562 s, 526 s, 484 s, 472 s, 425 s.

33. [Co(H₂L⁴)(CH₃OH)(H₂O)][Co(NCS)₄]

2,6-Diformil-4-metilfenol (0,08 g, 0,5 mmol) a fost dizolvat în 10 mL de metanol și hidrazida acidului nicotinic (0,14 g, 1 mmol) - în 20 mL de etanol. Ambele soluții ale agenților de coordinare au fost filtrate, amestecate și au fost adăugate la soluția de $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ (0,12 g, 0,5 mmol) dizolvat în 10 mL de metanol, la agitare continuă. Masa reactantă a fost refluxată timp de 2 ore. Sedimentul cristalin omogen de culoare verde a fost separat prin filtrare, spălat cu metanol, eter dietilic și uscat în aer liber. Substanța este solubilă în dimetiformamidă, dimetisulfoxid, metanol, acetonitril, puțin solubilă în apă și insolubilă în eter dietilic. Masa produsului cristalin - 0,60 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 75%.

Analiza elementală pentru $C_{26}H_{24}Co_2N_{10}O_5S_4$.

Calculat, %: C 38,91; H 3,01; N 17,45; Co 14,68.

Găsit, %: C 39,22; H 3,24; N 17,53; Co 15,15.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3400 s, 3174 s, 3021 s, 845 s, 2051 f.i, 1620 i, 1598 i, 1549 i, 1478 s, 1423 s, 1377 m, 1316 i, 1236 m, 1199 s, 1158 s, 1129 s, 1096 s, 1048 s, 1032 s, 993 s, 956 s, 909 m, 871 s, 825 u, 816 m, 775 m, 695 m, 641 s, 518 s, 478 s.

34. $\{[Co(L^1)] \cdot 5.75H_2O\}_n$

 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,028 g, 0,12 mmol) și baza Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă)) (0,040 g, 0,1 mmol), 5 mL dimetilformamidă și 3 mL metanol au fost introduse în autoclavă din teflon (10 mL), care a fost închisă ermetic și încălzită până la 120°C în cuptorul cu programare de tip LSIK/VC 55, timp de 48 ore. După răcirea autoclavei până la temperatura camerei în ea au fost identificate, separate și uscate la aer cristale de culoare roșie-cărămizie, în formă de prisme. S-a obținut un produs cristalin cu masa de 0,044 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 65%.

Analiza elementală pentru C₂₁H_{28,50}CoN₇O_{7,75}.

Calculat, %: C 44,53; H 5,16; N 17,31; Co 10,40.

Găsit, %: C 44,43; H 5,27; N 17,29; Co 10,49.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3823 s, 3385 s, 3225 s, 2423 s, 2215 s, 1732 s, 1663 i, 1611 i, 1569 i, 1548 m, 1522 i, 1490 i, 1464 f.i, 1412 m, 1375 f.i, 1334 i, 1308 i, 1272 s, 1226 m, 1200 s, 1168 i, 1143 m, 1094 m, 1061 i, 1053 i, 1014 m, 993 m, 926 s, 910 m, 889 s, 855 m, 808 m, 766 i, 739 m, 722 i, 698 i, 679 i, 643 m, 629 s, 606 s, 562 s, 546 s, 498 s, 432 m.

35. {[Co(L²)] \cdot 0.7*dmf* \cdot 0.7H₂O}_n

 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,028 g, 0,12 mmol) și baza Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) (0,040 g, 0,1 mmol), 5 mL dimetilformamidă și 3 mL metanol au fost puse într-o autoclavă din teflon (10 mL), care a fost închisă ermetic și încălzită până la 120°C în cuptorul cu programare de tip LSIK/VC 55, timp de 48 ore. După răcirea autoclavei până la temperatura camerei în autoclavă s-au depistat cristale de culoare roșie-cărămizie, în formă de prisme. Cristalele au fost separate și uscate la aer. Masa produsului cristalin - 0,024 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 38%.

Analiza elementală pentru $C_{23,10}H_{23,30}CoN_{7,70}O_{3,40}$.

Calculat, %: C 53,20; H 4,47; N 21,62; Co 11,37.

Găsit, %: C 53,31; H 4,29; N 21,60; Co 11,25.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3992 s, 2406 s, 2305 s, 2185 s, 2092 s, 2021 s, 1991 s, 1950 s, 1911 s, 1896 s, 1796 s, 1730 s, 1670 i, 1594 m, 1583 m, 1535 i, 1503 i, 1476 m, 1464 f.i, 1406 m, 1371 f.i, 1332 i, 1310 i, 1265 m, 1196 m, 1158 i, 1142 m, 1097 m, 1052 i, 1033 i, 990 m, 956 s, 906 s, 832 s, 815 m, 755 i, 704 i, 677 m, 638 m, 569 s, 542 m, 444 s, 422 m.

Sinteza compușilor coordinativi în baza cuprului(II) 36. [Cu₂(H₂L¹)₂](SO₄)₂·4H₂O

CuSO₄·5H₂O (0,25 g, 1,00 mmol) a fost dizolvat în 20 mL amestec format din apă-etanol în raport molar de 1:1,22. Separat, 2,6-diacetilpiridina (0,16 g, 1,00 mmol) și hidrazida acidului izonicotinic (0,28 g, 2 mmol) au fost dizolvate în 22 mL de metanol. Ultima soluție a fost adăugată la soluția de CuSO₄. Amestecul reactant a fost încălzit cu agitare timp de 4 ore la temperatură de 60°C, apoi filtrat și lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. În 24 de ore sau format cristale brune în formă de romburi. Masa produsului cristalin - 0,32 g. Randamentul (ŋ) calculat după sarea metalului constituie 22%.

Analiza elementală pentru $C_{42}H_{46}Cu_2N_{14}O_{16}S_2$.

Calculat, %: C 42,24; H 3,88; N 16,42; Cu 10,64.

Găsit, %: C 42,11; H 3,73; N 16,30; Cu 10,75.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3400 s, 3228 s, 2548 s, 1657 s, 1636 s, 1593 s, 1538 m, 1486 i, 1461 s, 1416 s, 1360 i, 1298 s, 1222 s, 1150 i, 1096 m, 1037 f.i, 972 s, 929 s, 901 s, 843 m, 812 m, 753 m, 711 s, 686 m, 646 s, 608 i, 552 s, 519 s, 493 s, 452 s, 426 s.

37.[Cu₂(L¹)₂]·2MeOH·0.5EtOH și 38. [Cu₂(L¹)₂]·5.4H₂O·1.2EtOH

CuSO₄·5H₂O (0,05 g, 0,2 mmol), baza Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoil hidrazonă)) (0,08 g, 0,2 mmol), dimetilformamidă (2 mL), metanol (3 mL) și etanol (3 mL) au fost puse într-o autoclavă din teflon (10 mL), care a fost închisă ermetic și încălzită până la 80°C, în cuptorul cu programare de tip LSIK/VC 55, timp de 48 de ore. Sedimentul brun, cristalin format a fost izolat prin filtrare, iar filtratul a fost lăsat pentru evaporare. În 24 de ore din filtrat s-au sedimentat cristale brune în formă de cuburi. Cristalele au fost separate și uscate la aer. Masa produsului cristalin obținut - 0,078 g.

Datele analizei elementale pentru produsul în masă nu ar fi veridice, deoarece acesta constă din doi complecși cu compoziție chimică diferită în sfera externă, dar au fost descifrate structurile acestor compuși, utilizând metoda difracției cu raze X pe monocristal.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3414 s, 3065 s, 2930 s, 1657 m, 1602 s, 1566 s, 1486 f.i, 1457 m, 1412 s, 1370 f.i, 1360 f.i, 1314 m, 1296 s, 1260 s, 1224 s, 1160 m, 1134 s, 1097 s, 1056 i, 1012 m, 930 s, 914 s, 851 m, 838 s, 817 m, 759 m 670 i, 668 s, 530 s, 583 s, 491 s, 437 s, 406 s.

39. $[Cu_2(L^2)_2] \cdot H_2O$ și **40.** $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 0.1H_2O$

Amestecul reactant constituit din CuSO₄·5H₂O (0,05 g, 0,2 mmol), baza Schiff (2,6diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) (0,08 g, 0,2 mmol), dimetilformamidă (2 mL), metanol (3 mL) și etanol (3 mL) a fost pus într-o autoclavă din teflon (10 mL), care a fost închisă ermetic și încălzită până la 80°C în cuptorul cu programare de tip LSIK/VC 55, timp de 48 de ore. Sedimentul cristalin de culoare brună a fost separat prin filtrare, iar filtratul a fost lăsat pentru evaporare. În 30 de zile s-au sedimentat cristale brune în formă de cuburi. Cristalele au fost filtrate și uscate la aer. Masa produsului cristalin - 0,027 g.

Datele analizei elementale a compușilor **39** și **40** nu sunt prezentate, analog cazului sintezei complecșilor **37** și **38**.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3382 s, 3075 s, 2336 s, 2053 s, 1655 m, 1580 m, 1558 s, 1495 i, 1460 m, 1409 s, 1369 f.i, 1316 m, 1260 s, 1193 s, 1162 m, 1094 m, 1052 m, 1031 m, 927 s, 910 s, 814 m, 737 m, 715 s, 699 m, 672 s, 638 m, 618 m, 603 m, 501 s, 486 s, 459 s, 430 s, 405 s.

41. [Cu₄(HL²)₄(OH)₂](NO₃)₂·5.872H₂O

La soluția formată din Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,06 g, 0,25 mmol) dizolvat în 9 mL apă-etanol în raport de volum 1:1,25 s-a adăugat soluțiile obținute la dizolvarea 2,6-diacetilpiridinei (0,04 g, 0,25 mmol) în 4 mL metanol și hidrazidei acidului nicotinic (0,07 g, 0,51 mmol) în 10 mL metanol. Amestecul reactant a fost refluxat timp de 4 ore, apoi filtrat și lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. În 4 zile în filtrat s-au format cristale de culoare brună în formă de cuburi. Masa produsului cristalin - 0,09 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 4%.

Analiza elementală pentru $C_{84}H_{87,50}Cu_4N_{30}O_{22,75}$.

Calculat, %: C 47,15; H 4,14; N 19,64; Cu 11,88.

Găsit, %: C 47,20; H 4,16; N 19,20; Cu 11,75.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3380 s, 3248 s, 1751 s, 1667 m, 1629 s, 1610 s, 1596 s, 1560 s, 1534 m, 1507 m, 1474 s, 1369 f.i, 1323 f.i, 1297 f.i, 1260 m, 1201 s, 1164 m, 1147 m, 1130 m, 1164 m, 1032 s, 1007 s, 992 s, 925 s, 909 s, 822 m, 748 s, 732 m, 699 m, 677 s, 620 s, 573 s, 540 s, 509 s, 482 s, 469 s, 452 s, 440 s, 407 s.

Sinteza polimerilor coordinativi în baza zincului(II) 42. $\{[Zn_3(L^1)_2(H_2O)_6](HSO_4)_2 \cdot 2C_2H_5OH \cdot 1.5H_2O\}_n$

Au fost pregătite separat soluțiile de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,07 g, 0,24 mmol) dizolvat în 9 mL amestec apă-etanol (1:1,25) și baza Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă)) (0,1 g, 0,25 mmol) dizolvată în 24 mL amestec dimetilformamidă-metanol (5:1). Soluțiile au fost adăugate la amestecul reactant și refluxat timp de 4 ore, apoi filtrat. Filtratul a fost lăsat pentru evaporare la temperatura camerei. În 30 de zile s-au format cristale pătrate de culoare galbenă cu masa de 0,10 g. Randamentul (ŋ) calculat după sarea metalului constituie 10%. Analiza elementală (%) pentru $C_{46}H_{57}Zn_3N_{14}O_{21,50}S_2$.

Calculat, %: C 38,95; H 4,05; N 13,83; Zn 13,83.

Găsit, %: C 38,90; H 4,15; N 13,80; Zn 13,75.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3083 m, 1644 m, 1617 m, 1594 s, 1570 s, 1542 m, 1494 i, 1436 m, 1417 s, 1366 m, 1307 m, 1272 s, 1223 s, 1223 s, 1207 s, 1171 m, 1082 i, 1051 f.i, 1019 i, 969 m, 910 s, 888 s, 858 s, 813 s, 758 s, 700 m, 677 s, 645 s, 608 s, 574 s, 545 s, 528 s, 474 s, 460 s, 448 s, 434 s, 425 s, 414 s.

43. $\{[Zn(L^1)]: 0.2C_2H_5OH: 0.4H_2O\}_n$

Amestecul reactant constituit din Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,017 g, 0,06 mmol) și baza Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă)) (0,038 g, 0,1 mmol), 5 mL de dimetilformamidă și 3 mL de metanol a fost pus în autoclavă din teflon (10 mL), închisă ermetic și încălzită până la 120°C în cuptorul cu programare de tip LSIK/VC 55, timp de 48 de ore. La răcire până la temperatura camerei în autoclavă s-au depistat cristale de culoare galbenă, aciforme cu masa de 0,025 g. Cristalele au fost filtrate și uscate la aer. Randamentul (η) calculat după sarea de metal constituie 86%.

Analiza elementală pentru C_{21,40}H₁₉ZnN₇O_{2,60}.

Calculat, %: C 52,23; H 3,97; N 20,31; Zn 13,55.

Găsit, %: C 52,13; H 4,02; N 20,25; Zn 13,45.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 1732 s, 1671 m, 1610 s, 1568 m, 1522 m, 1491 m, 1436 m, 1408 m, 1384 s, 1367 m, 1350 f.i, 1327 m, 1305 m, 1260 s, 1255 m, 1230 m, 1199 s, 1165 m, 1142 s, 1080 m, 1051 m, 991 s, 909 s, 892 s, 881 s, 909 s, 855 m, 809 m, 766 m, 745 s, 710 m, 700 m, 690 m, 680 m, 665 s, 642 s, 553 s, 541 s, 521 s, 499 s, 462 s, 448 s, 425 s, 406 s.

44. $\{[Zn(L^2)] \cdot 0.5 dmf \cdot H_2O\}_n$

Amestecul reactant constituit din Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,017 g, 0,06 mmol) și baza Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona)) (0,038 g, 0,1 mmol), 5 mL de dimetilformamidă și 3 mL de metanol a fost pus într-o autoclavă din teflon (10 cm³), închisă ermetic și încălzită până la 120°C în cuptorul cu programare de tip LSIK/VC 55, timp de 48 de ore. Ca rezultat, la răcire în autoclavă s-au sedimentat cristale de culoare galbenă sub formă de cuburi. Cristalele au fost separate prin filtrare și uscate la aer. Masa cristalelor - 0,029 g. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 94%.

Analiza elementală pentru $C_{22,50}H_{22,50}ZnN_{7,50}O_{3,50}$.

Calculat, %: C 51,07; H 4,29; N 20,72; Zn 12,09.

Găsit, %: C 51,09; H 4,30; N 20,62; Zn 12,00.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 1670 i, 1597 m, 1583 m, 1553 m, 1532 i, 1499 m, 1476 s, 1432 s, 1406 s, 1386 s, 1364 f.i, 1325 m, 1308 i, 1258 s, 1195 s, 1166 i, 1157 i, 1140 m, 1097 m, 1050 i, 1034 i, 988 m, 957 s, 920 s, 905 s, 839 s, 817 m, 756 m, 746 m, 703 m, 676 m, 660 s, 639 s, 567 s, 538 s, 477 s, 439 s, 419 s.

Sinteza compușilor complecși macrociclici ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridinei și dihidrazidelor unor acizi dicarboxilici

Compușii coordinativi ai ionului de Co(II) cu structură macrociclică au fost sintetizați conform ecuațiilor generale din Figura 2.1.



Fig. 2.1. Etapele sintezei compușilor coordinativi macrociclici ai Co(II) 45-48

45. $\{[Co(H_2L^5)(NCS)_2] \cdot 2H_2O\}_n (n = 4)$

Amestecul reactant constituit din $Co(NCS)_2 \cdot 3H_2O(0,23 \text{ g}, 1 \text{ mmol})$, 2,6-diacetilpiridină (0,16 g, 1 mmol), dihidrazida acidului oxalic (0,12 g, 1 mmol) și 18 mL de metanol a fost refluxat timp de 3 ore. Sedimentul cristalin de culoare verde intens, cu masa 0,41 g a fost izolat prin filtrare și uscat. Randamentul (η) calculat după sarea metalului constituie 89%.

Analiza elementală pentru $C_{13}H_{15}CoN_7O_4S_2$.

Calculat, %: C 34,21; H 3,31; N 21,48; Co 12,9.

Găsit, %: C 34,22; H 3,63; N 20,90; Co 15,1.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3392 m, 3183 m, 2729 s, 2061 f.i, 1630 m, 1567 m, 1525 i, 1433 m, 1376 m, 1333 s, 1271 m,1207 i, 1164 s, 1061 s, 1019 m, 998 s, 917 s, 858 m, 808 i, 739 m, 671 s, 597 s, 534 m, 480 s, 452 s.

46. {[Co(HL⁵)(NCS)(H₂O)₂]·3H₂O}_n (n = 4)

Complexul **45** a fost tratat cu soluție amoniacală de 25% (~ 6 mL) până la apariția mirosului permanent de amoniac, după care a fost refluxat încă 1,5 ore. S-a format un produs de

culoare cărămizie. Sedimentul cristalin a fost filtrat, spălat cu metanol, eter dietilic și uscat la aer. S-a obținut 0,46 g. Randamentul (η) calculat după complexul **45** constituie 94%.

Analiza elementală pentru $C_{12}H_{18}CoN_6O_6S$.

Calculat, %: C 33,26; H 4,19; N 19,40; Co 13,6.

Găsit, %: C 33,95; H 4,47; N 19,50; Co 18,1.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3176 m, 2988 m, 2064 i, 1583 u, 1555 i, 1500 i, 1420 m, 1371 m, 1315 m, 1268 f.i, 1198 m, 1144 m, 1049 m, 1019 m, 997 m, 864 s, 804 m, 739 s, 722 s, 681 s, 645 s, 619 s, 572 s, 540 s, 455 s, 417 s.

47. {[$Co(H_2L^6)(NCS)_2$]·2H₂O}_n (n = 3, 4)

Amestecul reactant constituit din $Co(NCS)_2 \cdot 3H_2O(0,23 \text{ g}, 1 \text{ mmol})$, 2,6-diacetilpiridină (0,16 g, 1 mmol), dihidrazida acidului malonic (0,13 g, 1 mmol) și 20 mL de metanol a fost refluxat timp de 3 ore. Sedimentul cristalin de culoare verde intens a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și eter dietilic și uscat la aer. Masa produsului - 0,40 g. Randamentul (η) calulat după sarea metalului constituie 85%.

Analiza elementală pentru $C_{14}H_{17}CoN_7O_4S_2$.

Calculat, %: C 35,75; H 3,64; N 20,84; Co 12,5.

Găsit, %: C 35,65; H 3,50; N 20,58; Co 12,5.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3155 m, 2924 m, 2338 s, 2065 f.i, 2055 f.i, 1631 i, 1522 i, 1516 i, 1508 i, 1461 m, 1435 i, 1370 i, 1336 m, 1325 m, 1272 m, 1172 i, 1117 m, 1085 m, 1021 m, 998 u, 967 s, 942 s, 931 s, 882 s, 867 s, 860 s, 841 s, 835 s, 807 m, 786 u, 740 m, 722 s, 695 s, 667 s, 641 s, 613 s, 598 s, 540 s, 514 s, 477 s, 461 s.

48. {[Co(HL⁶)(NCS)(H₂O)₂]·4H₂O}_n (n = 3, 4)

Compusul coordinativ **47** a fost tratat cu soluția amoniacală de 25% (~ 6 mL) până la apariția mirosului permanent de amoniac, după care a fost refluxat o oră. Produsul cristalin, cărămiziu, a fost spălat cu metanol și eter dietilic și uscat la aer. Masa produsului - 0,20 g. Randamentul (η) calculat după complexul **47** constituie 47%.

Analiza elementală pentru $C_{13}H_{18}CoN_6O_5S$.

Calculat, %: C 36,37; H 4,23; N 19,58; Co 13,7.

Găsit, %: C 36,52; H 4,35; N 19,85; Co 14,6.

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3182 m, 2990 m, 2058 m, 1631 m, 1586 u, 1527 f.i, 1432 m, 1371 i, 1325 i, 1267 m, 1199 m, 1145 i, 1067 m, 1020 m, 1003 m, 891 s, 804 m, 742 s, 675 s, 646 s, 573 s, 546 s.

Tratarea compuşilor **46** și **48** cu acizi minerali în mediu de metanol a condus la formarea cantităților foarte mici de monocristale. Compuşii **49-53** au fost studiați utilizând metoda difracției cu raze X pe monocristal. Deoarece randamentul obținerii monocristalelor a fost foarte mic, difracția cu raze X pe monocristal, spectroscopia IR și analiza cantitativă a metalului (absorbție atomică) au fost unicele metode aplicate în cercetarea acestora.

49. [Co₄(DapDO)₄(H₂O)₈](HSO₄)₈

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3214 m, 1637 i, 1571 s, 1522 i, 1464 s, 1439 m, 1378 s, 1321 s, 1271 m, 1206 f.i, 1167 f.i, 1093 f.i, 1075 f.i, 1049 f.i, 1019 i, 979 u, 919 s, 855 m, 815 m, 779 s, 744 s, 722 m, 673 s, 634 u, 609 m, 587 m, 532 s, 449 s. Determinarea metalului pentru $C_{44}H_{65}Co_4N_{20}O_{54}S_8$. Calculat, %: 10,57. Găsit, %: 10,65.

50. [Co₃(DapDM)₃(H₂O)₆](ClO₄)₆·12H₂O

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3474 m, 3228 m, 2988 m, 2974 m, 2902 m, 1631 i, 1523 i, 1464 s, 1437 s, 1417 s, 1393 s, 1378 s, 1302 s, 1272 m, 1210 m, 1176 m,1072 i, 1066 i, 1057 i, 1050 i, 925 m, 850 s, 809 m, 738 m, 722 m, 670 s, 622 i, 512 s, 455 s. Determinarea metalului pentru $C_{36}H_{75}Co_3N_{15}O_{48}Cl_6$. Calculat, %: 9,43. Găsit, %: 9,07.

51. [Co₃(DapDM)₃(H₂O)₂Cl₄]Cl₂·18H₂O

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3194 m, 2929 m, 1652 u, 1632 i, 1576 m, 1527 i, 1522 i, 1436 m, 1371 m, 1324 m, 1296 s, 1272 m, 1243 s, 1208 m, 1168 i, 1133 m, 1123 m, 1081 i, 1073 m, 1022 m, 1003 s, 937 s, 869 s, 862 s, 810 m, 793 s, 737 s, 721 s, 667 s, 539 s, 455 s.

Determinarea metalului pentru C₃₆H₇₉Co₃N₁₅O₂₆Cl₆.

Calculat, %: 11,57.

Găsit, %: 11,65.

52. [Co₄(DapDM)₄(H₂O)₅Br₃]Br₅·4H₂O

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3289 m, 3192 m, 2988 m, 2972 m, 2928 m, 2913 m, 1652 u, 1631 i, 1521 i, 1463 u, 1437 m, 1414 u, 1394 m, 1374 m, 1325 m, 1297 s, 1272 m, 1241 s, 1207 m, 1169 i,

1122 m, 1113 m, 1083 i, 1023 m, 976 s, 966 s, 868 s, 847 s, 809 m, 741 s, 712 s, 707 s, 668 s, 602 s, 506 s, 493 s, 457 s.
Determinarea metalului pentru C₄₈H₇₄Co₄N₂₀O₁₉Br₈.
Calculat, %: 11,37.
Găsit, %: 11,10.

53. [Co₄(DapDM)₄(H₂O)₈](BF₄)₈·8H₂O

Spectrul IR (v, cm⁻¹): 3505 m, 3219 m, 2988 m, 2974 m, 1632 i, 1534 i, 1464 u, 1440 m, 1380 m, 1328 s, 1211 m, 1177 m, 1066 f.i, 1052 f.i, 1027 f.i, 811 m, 730 i, 643 s, 521 s, 476 s, 461 s, 417 s.

Determinarea metalului pentru C₄₈H₈₈Co₄N₂₀O₂₆B₈F₃₂.

Calculat, %: 10,5.

Găsit, %: 10,4.

2.2. Metode de analiză și cercetare a complecșilor investigați

Determinarea azotului, carbonului și hidrogenului

Conținutul azotului, carbonului și hidrogenului în complecșii investigați au fost determinate cu ajutorul analizatorului elemental Elementar Analysen systeme GmbH Vario El III. Azotul a fost determinat în unii compuși după metoda lui Diuma [127], iar carbonul și hidrogenul în formă de CO_2 și H₂O după metoda lui Korshun [128] - în cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie.

Determinarea metalelor

În compușii coordinativi sintetizați determinarea metalelor a fost efectuată conform metodei elaborate de către dna Mitina Tatiana [129]. La spectrometrul de absorbție atomică AAS-1N au fost determinate metalele - V (λ = 318,4 nm), Fe (λ = 248,3 nm), Co (λ = 240,7 nm), iar Cu, Zn la spectrometrul AAS-1, Cu (λ = 324,7 nm) și Zn (λ = 213,8 nm), în cadrul Centrului Chimie Ecologică și Protecție a Mediului Ambiant al Institutului de Chimie.

Spectrele IR

Spectrele IR au fost înregistrate la spectrometrul FTIR Spectrum-100 Perkin-Elmer, în intervalul 400-4000 cm⁻¹ în formă de suspensie în ulei de vaselină și 650-4000 cm⁻¹ utilizând metoda ATR, în cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie.

Analiza termogravimetrică (TGA-DTA)

Analiza termogravimetrică (TGA-DTA) pentru bazele Schiff H_2L^1/H_2L^2 , compușii coordinativi 5, 8, 11, 12, 34, 35, 43 și 44 a fost efectuată la derivatograful Q-1500 în intervalul

de temperaturi 25-1100°C în aer, viteza de încălzire a probei fiind de 10°C/min, din cadrul Centrului Chimie Ecologică și Protecție a Mediului Ambiant al Institutului de Chimie.

Adsorbția gazelor

Izotermele de adsobție-desorbție a N₂ pentru compușii **33**, **34**, **43** și **44** au fost măsurate la instalația Autosorb 1-MP la 77 K, fiind preventiv degazate timp de 24 ore, din cadrul Centrului Chimie Ecologică și Protecție a Mediului Ambiant al Institutului de Chimie.

Spectrele de luminescență

Spectrele de luminescență ale monocristalelor compușilor **42-44** au fost înregistrate la temperatura camerei la instalația Exitation YAG dotată cu laser de Nd3+, λ = 355 nm, durata = 10 ns, timpul de repetare = 10 Hz, în Laboratorul Fizica Compușilor Ternari și Multinari al Institutului de Fizică Aplicată.

Măsurarea susceptibilității magnetice și calculul momentului magnetic efectiv

Variația susceptibilității magnetice de temperatură și studiul magnetizării pentru compușii **36** și **41** au fost înregistrate la magnetometru de tip Quantum Design MPMS-XL SQUID în cadrul Laboratorului de Câmpuri Magnetice Intense al Centrului Național Francez de Cercetări Științifice (CNRS), Grenoble, Franța. Magnetizarea a fost măsurată în intervalul de temperatură de 2 - 300K.

Studiul cu raze X

Difracția razelor X pe pulbere pentru compusul **34** a fost efectuată la temperatura camerei la difractometrul DRON-UM-1, cu sursa de radiație Fe-K α cu $\lambda = 1,93604$ Å în cadrul Institutului de Fizică Aplicată. Difracția razelor X pe monocristalele tuturor compușilor coordinativi investigați a fost efectuată cu ajutorul difractometrului X Calibur E echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație MoK α din Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului "T.I. Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată.

Testări microbiologice

Acțiunea antibacteriană a agenților de coordinare (H_2L^1/H_2L^2) testați pe culturile *Bacillus cereus* și *Pseudomonas fluorescens*, a fost studiată în cadrul Centrului Chimie Ecologică și Protecție a Mediului Ambiant al Institutului de Chimie.

Evaluarea efectului biologic al compușilor coordinativi 5, 6, 9 și 10 în calitate de mediu nutritiv în cultivarea tulpinii cianobacteriei *Nostoc linckia*, microalgei *Porphyridium cruentum*, micromicetelor *Aspergillus niger* și *Fusarium gibbosum* a fost efectuată în cadrul Laboratorului Enzimologie și a Laboratorului Ficobiotehnologie ale Institutului de Microbiologie și Biotehnologie.

2.3. Concluzii la capitolul 2

Utilizând metodele de sinteză prezentate în acest capitol, au fost obținuți 53 compuși coordinativi noi ai V(II), V(IV), Fe(III), Co(II), Cu(II) și Zn(II), utilizând ca precursori compuși carbonilici aromatici și hidrazide ale acizilor carboxilici. Complecșii au fost sintetizați prin metodele solvotermală și de refluxare, iar aplicarea metodelor de cercetare contemporane a permis stabilirea compoziției, structurii și proprietăților utile ale compușilor coordinativi noi sintetizați.

Reeșind din rezultatele reflectate în acest capitol se poate concluziona:

- complecşii V(II), V(IV), Fe(III), Co(II), Cu(II) şi Zn(II) cu bazele Schiff 2,6diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone) pot fi obținuți prin interacțiunea directă a sărurilor metalelor respective cu 2,6-diacetilpiridina şi hidrazidele acizilor carboxilici, cât şi prin utilizarea directă a bazelor Schiff obținute în prealabil;
- utilizarea metodei de refluxare conduce la sinteza compuşilor coordinativi de tipul electroliților, cât şi neelectroliților, pe când în condiții solvotermale s-a reuşit obținerea doar a combinațiilor complexe de tipul neelectroliților;
- aplicarea spectroscopiei IR este eficientă în cercetarea compuşilor coordinativi în baza agenților de coordinare utilizați, deoarece oscilațiile grupelor N-H şi C=O responsabile de starea bazelor Schiff în complecşi sunt bine vizibile în spectrele IR;
- de evidențiat faptul că conținutul metalelor în compuşii coordinativi poate fi determinat utilizând metoda spectrometriei absorbției atomice, care s-a dovedit a fi efectivă, deoarece necesită timp relativ mai scurt pentru analize şi cantități mici de complex cercetat.

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)

Bazele Schiff aromatice reprezintă substanțe organice, afirmate prin versatilitate, flexibilitate, capacitate și modalitate variată de coordinare și sunt utilizate pe larg în calitate de agenți de coordinare pentru unele metalele tranziționale, generând combinații complexe cu geometrie și arhitectură originale.

Hidrazonele cercetate au fost obținute prin condensarea 2,6-diacetilpiridinei (*dap*) cu hidrazidele acizilor izonicotinic (H_2L^1) și nicotinic (H_2L^2), precum și 2,6-diformil-4-metil fenolului (*dfp*) cu hidrazidele acizilor izonicotinic (H_2L^3) și nicotinic (H_2L^4) în raport molar de 1:2, la refluxare în mediu de metanol. Acestea au fost utilizate în continuare în calitate de agenți de coordinare pentru obținerea compușilor coordinativi noi ai unor metale tranziționale de tip 3d, păstrând raportul molar metal-ligand constant (1:1).

O analiză a Bazei de Date Structurale Cambridge (BDSC) [130] a evidențiat faptul că combinații complexe ale metalelor de tranziție cu liganzii H_2L^1/H_2L^2 există în număr redus, specificând doar doi compuși coordinativi în baza 2,6-diacetilpiridinei bis(izonicotinoilhidrazona) (H_2L^1) cu staniu(II) [34] și mangan(II) [91]. Pe când în baza 2,6-diacetilpiridinei bis(nicotinoilhidrazona) (H_2L^2) toți complecșii sunt noi.

Pot fi evidențiați compușii coordinativi ai unor metale tranziționale cu hidrazone ale *dap*, în care inelele piridinice terminale de origine hidrazidică sunt înlocuite cu radicali precum: fenil [4, 5, 31, 101], amino [44, 82, 115], 2-aminofenil [78, 91], 2-hidroxifenil [39, 67, 68, 89], tienil [122] etc.

Pentru determinarea compoziției, structurii și unor proprietăți ale hidrazonelor cercetate au fost utilizate spectroscopia IR și analiza termică combinată (TG-DTG-DTA).

În spectrele IR ale bazelor Schiff (H_2L^1/H_2L^2) (Figura A1.1) pot fi ușor identificate benzile de absorbție la 3186/3187 cm⁻¹, care sunt caracteristice oscilațiilor de valență ale grupelor NH, iar benzile de absobție la 1672/1668 cm⁻¹ sunt atribuite oscilațiilor de valență ale grupelor carbonilice (v(C=O), amid I). Benzile caracteristice inelului piridinic sunt identificate la 1620/1619, 1495/1486 și 786/793 cm⁻¹ [131, pp. 31, 32, 142], iar cele de intensitate medie la 1601/1591 cm⁻¹ pot fi atribuite oscilațiilor de valență ale grupelor azometinice v(C=N) și v(C=C) aromatice. Caracteristic acestor compuși organici este prezența benzilor de intensitate mare, în spectrele IR, la 1569/1568 cm⁻¹, care corespund oscilațiilor de valență ale grupelor amid II (δ (NH)+v(CN)), iar cele de o intensitate medie - 1258/1258 cm⁻¹ - grupelor amid III [34].

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

Utilizând două metode de sinteză, la interacțiunea dintre sulfatul de vanadil(IV) cu 2,6diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) au fost obținuți doi compuși coordinativi mononucleari noi ai V(II) și V(IV)) (Figura 3.1), caracterizați prin compoziție și structura lor moleculară:

$$VOSO_{4} \cdot 3H_{2}O + H_{2}L^{2} \xrightarrow[extrms]{\text{Metoda}} [V^{II}(L^{2})(H_{2}O)_{2}] \cdot 3.25H_{2}O \quad (1)$$

$$\stackrel{\text{Notormală}}{\underset{0,06^{\circ}C/\text{min}}{\text{Refluxare}}} [V^{IV}(=O)(H_{2}L^{2})(SO_{4})] \cdot 5H_{2}O \quad (2)$$

Fig. 3.1. Metodele de sinteză ale compușilor coordinativi ai V(II) și V(IV) cu H_2L^2

În spectrul IR al complexului **1**, benzile 3361 și 3199 cm⁻¹ pot fi atribuite oscilațiilor de valență v(OH) din moleculele de apă de solvatare asociate. Banda de absorbție de intensitate medie la 3081 cm⁻¹ este atribuită oscilațiilor de valență v(OH) în moleculele de apă coordinate și asociate.

În spectrul IR al complexului **2** benzile de absorbție în această regiune (3600-3100 cm⁻¹) constituie o absorbție intensă atribuită oscilațiilor de valență v(OH) în moleculele de apă de solvatare și asociate. Prezența benzilor late în regiunile 2700-2300 cm⁻¹ pot fi atribuite v(PyH⁺).

Caracteristic compuşilor coordinativi **1** și **2** este faptul că benzile atribuite legăturii azometinice (v(C=N_{azomet}.)) nu pot fi observate, deoarece în aceeași regiune (1639/1633 cm⁻¹) se manifestă benzile specifice oscilațiilor de valență v(C=O) coordinată și v(C=C) aromatică. Oscilațiile de deformare ale δ (C-H) în afara planului în inelele aromatice caracterizează tipul de substituție în aceste inele. Astfel, oscilațiile δ (C-H) pentru trei hidrogeni alăturați (tipul de substituție 1,3-) sunt exprimate prin benzile la 732 cm⁻¹ (1) și 720 cm⁻¹ (2), iar δ (C-H) pentru un hidrogen izolat (același tip de substituție) - 811 cm⁻¹ (1) și 815 cm⁻¹ (2). Benzile de intensitate mare la 1388 cm⁻¹ (1) și 1374 cm⁻¹ (2) pot fi atribuite oscilațiilor de deformare a grupei metilice (δ_s (CH₃)), iar cele de la 1483 cm⁻¹ (1) și 1476 cm⁻¹ (2) - δ_{as} (CH₃).

Spectrul IR al complexului **2** se deosebește prin prezența grupei V=O, care este confirmată prin banda de absorbție de o intensitate foarte înaltă la 939 cm⁻¹, iar benzile de la 1107, 1045, 999, 982, 642 și 599 cm⁻¹ se datorează absorbției specifice anionului anorganic SO_4^{2-} monocoordinat.

În complexul 1 ligandul coordinează dublu deprotonat, pentacoordinat (N_3O_2) , iar în pozițiile apicale coordinează două molecule de apă, în calitate de liganzi monodentați.

Compusului coordinativ **1** cristalizează în grupul spațial $I4_1/a$ al singoniei tetragonale. Poliedrul de coordinare al ionului vanadiu(II) constituie o bipiramidă pentagonală centrosimetrică (Figura 3.2, a). Distanțele interatomice în poliedrul coordinativ al ionului metalic din **1** sunt: [V(1)-O(1) = 2,022(8); V(1)-N(3) = 2,137(10); V(1)-N(4) = 2,097(14), iar V(1)-O(1w) = 2,034(7) Å]. Valoarea unghiului CNC al N(1) constituie 114,28°.

Poliedrul de coordinare al ionului metalic este analog și în cristalele complexului 2, care constau din complecsi moleculari $[V^{IV}(=O)(H_2L^2)(SO_4)]$ si molecule de apă de solvatare [132], în raport molar de 1:5. Ligandul neutru pentadentat constituie baza unei bipiramide pentagonale (N_3O_2) , iar în poziție apicală sunt coordinați doi atomi de oxigen: oxoligandul (O^{2-}) si un atom de oxigen al anionului sulfat coordinat monodentat (Figura 3.2, b). Distanțele interatomice, în planul ecuatorial al bipiramidei pentagonale sunt: [V-O(1) = 1,985(3); V-O(2) = 1,971(3); V-N(3) = 2,125(4); V-N(4) = 2.129(4); V-N(5) = 2.122(4) Å, iar în poziție apicală, valorile lungimilor legăturilor chimice sunt: [V-O(3) = 2,094(3) și V-O(7) = 1,594(3) Å], analog complecsilor descrisi în [133-135]. Ca rezultat al coordinării ligandului 2,6-diacetilpiridina bis(nicotinoilhidrazona) la ionii de vanadiu(II) și vanadiu(IV) se formează patru metalocicluri planare, două alcătuite din atomii OCNNV, iar celelalte două - NCCNV (Figura 3.2). În metalocicluri lungimea legăturilor C-O au valori intermediare între legătura ordinară și cea dublă (1,289 Å în 1 și 1,287, 1,290 Å în 2). Studiul structurii demonstrează că doar într-un fragment al ligandului de tip bază Schiff are loc migrarea protonului de la atomul de azot amidic către cel piridinic terminal, de la N(2) la N(1). Acest fapt este confirmat de unghiurile CNC din inelele piridinice de origine hidrazidică. Valoarea unghiului CNC al N(1) constituie 122,34°, iar al N(7) - 116,73°. Pe când, în compusul coordinativ 1 valoarea unghiului CNC al N(1) constituie 114,28°.



cu numerotarea parțială a atomilor

Utilizând refluxarea au fost obținuți opt complecși mononucleari ai fierului(III), în care bazele Schiff cercetate coordinează la ionul Fe(III) ca liganzi neutri (H₂L), mono- și dublu deprotonați ((HL)⁻/(L)²⁻). Cu 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) au fost sintetizați și cercetați patru compuși coordinativi mononucleari ai Fe(III) (**5-8**) (Figura 3.3):

$$FeX_{3} + H_{2}L^{1} \xrightarrow{\qquad} [Fe(H_{2}L^{1})(H_{2}O)_{2}](NO_{3})_{3} \cdot 1.5H_{2}O \quad (5)$$

$$X = NO_{3}^{-} \qquad [Fe(H_{2}L^{1})(H_{2}O)_{1.5}(CH_{3}OH)_{0.5}](CIO_{4})_{3} \cdot 1.75H_{2}O \quad (6)$$

$$X = CIO_{4}^{-} \qquad [Fe(L^{1})(H_{2}O)(N_{3})] \cdot H_{2}O \quad (7)$$

$$X = NO_{3}^{-} \qquad [Fe(L^{1})(H_{2}O)(N_{3})] \cdot H_{2}O \quad (7)$$

$$NH_{4}NCS \qquad [Fe(HL^{1})(NCS)_{2}] \cdot 0.25H_{2}O \quad (8)$$

Fig. 3.3. Schema de sinteză a compușilor coordinativi ai Fe(III) cu 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona)

Analog au fost obținuți patru compuși coordinativi ai fierului(III) (**9-12**) cu 2,6diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă) (Figura 3.4).

FeX₃ + H₂L²

$$K=NO_3^{-}$$
 [Fe(H₂L²)(H₂O)₂](NO₃)₃·5H₂O (**9**)
 $X=NO_3^{-}$ [Fe(H₂L²)(H₂O)₂](ClO₄)₃·H₂O (**10**)
 $X=ClO_4^{-}$ [Fe(H₂L²)(H₂O)₂](ClO₄)₃·H₂O (**10**)
 $X=NO_3^{-}$ [Fe(L²)(OH)(H₂O)]·5H₂O (**11**)
 NH_4NCS [Fe(HL²)(NCS)₂]·2.33H₂O (**12**)
Fig. 3.4. Schema de sinteză a complecșilor Fe(III) cu
2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona)

Au fost sintetizați și cercetați compușii coordinativi cu formulele generale $[Fe(H_2L^{1,2})(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot nH_2O$, $(H_2L^1 = 2,6$ -diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona), n = 1,5 în compusul coordinativ **5** și $H_2L^2 = 2,6$ -diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona), n = 5 în complexul **9**) [136].

Spectrele IR ale complecșilor **5** și **9** demonstrează că liganzii H_2L^1/H_2L^2 coordinează la ionii Fe(III), prin prezența benzilor caracteristice: v(C=O) = 1637, 1630 cm⁻¹; δ (NH) = 1570-1555 cm⁻¹; v(NO₃⁻) = 1324-1290 cm⁻¹. Deplasarea benzii v(C=O) spre frecvențe mai joase față de

spectrul bazelor Schiff necoordinate (1667-1664 cm⁻¹) se explică prin participarea acestor grupe la coordinare. Oscilațiile v(NH) nu au putut fi identificate deoarece în regiunea 3300-3100 cm⁻¹, în care se observă acestea, se manifestă și oscilațiile v(OH), precum și benzile de absorbție formate în rezultatul asocierii grupelor NH și OH. Intervalul destul de larg al v(NO₃⁻) este cauzat de multifuncționalitatea acestor anioni, care se manifestă prin participarea lor la formarea unei rețele variate de legături de hidrogen.

Ca rezultat al determinării structurii compușilor coordinativi **5** și **9** a fost stabilit, că acestea sunt de natură ionică, formați dintr-un cation complex ($[Fe(H_2L^{1, 2})(H_2O)_2]^{3+}$, anioni NO₃⁻ și molecule de apă de cristalizare în sfera externă (Figura 3.5).



cu numerotarea parțială a atomilor

În complecșii fierului(III) liganzii de tip baze Schiff coordinează pentadentați prin setul de atomi donori de electroni N₃O₂ cu o geometrie de bipiramidă pentagonală.

Caracteristic acestor complecşi este numărul de coordinare mai puțin obișnuit al ionului fierului(III) din cationii complecşi - 7, precum și geometria poliedrului acestuia, formată din ligandul organic și două molecule de apă coordinate în poziții apicale. Distanțele interatomice metal-ligand (H_2L^1 / H_2L^2), în planul ecuatorial al bipiramidei pentagonale al compușilor coordinativi **5** și **9** sunt: [Fe(1)-O(1) = 2,033(2)/2,087(3); Fe(1)-O(2) = 2,029(2)/2,043(3); Fe(1)-N(3) = 2,194(3)/2,176(3); Fe(1)-N(4) = 2,188(3)/2,203(3); Fe(1)-N(5) = 2,194(3)/2,187(3) Å]; metal-liganzii apicali: [Fe(1)-O(1w) = 2,036(2)/2,035(3) și Fe(1)-O(2w) = 2,035(2)/2,028(3) Å].
Analiza geometriei liganzilor de tip baze Schiff (H_2L^1/H_2L^2) din complecșii **5** și **9** demonstrează că aceștea sunt planari și în rezultatul coordinării la ionii metalici formează patru cicluri din câte cinci atomi, două dintre acestea fiind constituite din setul de atomi OCNNFe, iar celelalte două - din NCCNFe. În metalocicluri lungimea legăturilor C^{...}O au valori intermediare între legătura ordinară și cea dublă (1,290 și 1,301 Å în complexul **5** și 1,273 Å în **9**). Datele structurale referitor la poziționarea atomilor de hidrogen din H_2L^1/H_2L^2 au evidențiat transferul de protoni de la grupele NH la atomii de azot heterociclici terminali. Acest fapt este confirmat de unghiurile CNC din inelele piridinice de origine hidrazidică. Valoarea unghiului CNC al N(1) este 121,97° și al N(7) - 123,03° în compusul coordinativ **5**, iar în complexul **9** valoare unghiului CNC al N(1) și al N(7) constituie 122,38°.

În baza ambilor agenți de coordinare (H_2L^1/H_2L^2) și percloratului de fier(III) au fost sintetizați doi compuși coordinativi: $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_{1.5}(CH_3OH)_{0.5}](ClO_4)_3 \cdot 1.75H_2O$ (6) și $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ (10), în metanol prin agitarea la încălzire a substanțelor reactante până la dizolvarea completă a bazelor Schiff. Studiul cu ajutorul spectroscopiei IR demonstrează că liganzii H_2L^1/H_2L^2 coordinează la ionii Fe(III) prin apariția benzilor de absorbție: v(C=O) la 1639/1633 cm⁻¹, iar prezența anionilor perclorat este demonstrată de benzile înregistrate în regiunile 1074-1057 cm⁻¹ (v(ClO₄⁻)).

Combinațiile complexe **6** și **10** sunt de natură ionică și sunt formate din cationi complecși $[Fe(H_2L^{1, 2})(H_2O)_2]^{3+}$, anioni ClO_4^- și molecule de apă de solvatare în sfera externă.

Complecşii **6** şi **10** cristalizează în grupul spațial centrosimetric *P*-1 al singoniei triclinice. Poliedrul de coordinare al ionului metalic din **6** se deosebește de cel din complexul **10** prin coordinarea în poziție apicală a moleculelor de metanol în calitate de ligand monodentat, iar lungimea legăturilor fiind: [Fe(1)-O(CH₃OH) = 2,090(18); Fe(1)-O(w) = 1,94(2) - 2,050(3); Fe(1)-O(1) = 2,071(3); Fe(1)-O(2) = 2,055(3) Å şi Fe(1)-N = 2,175(4); 2,180(4); 2,197(4) Å]. Pentru compusul coordinativ **10** distanțele interatomice din poliedrul fierului(III) sunt următoarele: [Fe(1)-O(w) = 2,025(4) - 2,0632(14); Fe(1)-O(1) 2,065(3); Fe(1) = O(2) 2,057(3) Å şi Fe(1)-N = 2,173(4); 2,180(4); 2,184(4) Å]. Studiul structural demonstrează că analog complecșilor precedenți lungimea legăturilor C^{...}O au valori intermediare: 1,298, 1,281 Å în **6** şi 1,289, 1,290 Å în **10**.

Complecșii $[Fe(L^1)(H_2O)(N_3)] \cdot H_2O$ (7) și $[Fe(L^2)(OH)(H_2O)] \cdot 5H_2O$ (11) au fost sintetizați în metanol prin agitarea la încălzire a substanțelor reactante până la dizolvarea completă a agenților de coordinare, în prezența NaN₃.

În spectrele IR ale acestor complecși, benzile frecvențelor de vibrație v(C=O) și v(C=N) azometinică apar deplasate semnificativ spre valori mai mici, ceea ce permite să se admită o

coordinare a ligandului prin azotul azometinic și prin oxigenul carbonilic. Spectrul IR al compusului coordinativ 7 este caracterizat printr-o banda intensă specifică oscilațiilor de valență $v(N_3)$, la 2045 cm⁻¹.

Studiul structural a stabilit că complexul **7** cristalizează în grupul spațial $P2_1/n$ al singoniei monoclinice, iar **11** cristalizează în grupul spațial $I4_1/a$ al singoniei tetragonale. După cum se observă din Figura 3.6, ionii fier(III) sunt heptacoordinați. Pozițiile de coordinare ecuatoriale sunt ocupate de liganzii pentadentați H_2L^1/H_2L^2 , *bis*-deprotonați prin atomul de azot piridinic central cu distanțele de 2,205(4)/2,170(6) Å, atomii de azot azometinici (distanțele Fe-N constituind 2,183(4) și 2,200(4) Å în **7**, iar în **11** - 2,180(5) Å) și atomii de oxigen de origine cetonică (cu distanțele Fe-O - 2,044(3) și 2,049(3) Å în **7**, iar în **11** 2,028(4) Å). Bazele Schiff formează cu ionul metalic inele chelate din cinci membri, analog complecșilor anteriori. Valoarea unghiului CNC din inelele piridinice de origine hidrazidică constituie 116,51° (N1), 116,24° N(7) în complexul **7**, iar în complexul **11** valoare unghiului CNC al N(1) este 117,16°.



rig. 3.6. Structura compusuiui coordinativ 7 (a) și complexului molecular [Fe(L^2)(OH)(H₂O)] în 11 (b) cu numerotarea parțială a atomilor

La interacțiunea Fe(NO₃)₃·9H₂O, 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazona) (H₂L¹/ H₂L²) și NH₄NCS au fost obținuți doi complecși - [Fe(HL¹)(NCS)₂]·0.25H₂O (**8**) și [Fe(HL²)(NCS)₂]·2.33H₂O (**12**). Prin evaporare lentă s-a reușit obținerea compușilor în formă de monocristale și în consecință s-a determinat structura prin difracția razelor X pe monocristal. Spectrele IR ale compușilor coordinativi se caracterizează prin prezența benzilor late în regiunea 2700-2400 cm⁻¹, care pot fi atribuite oscilațiilor v(PyH⁺), ca rezultat al protonării azotului heterociclic al componentei hidrazidice. Cele mai intense benzi de absorbție se manifestă în intervalul 2050-2040 cm⁻¹ și sunt atribuite oscilațiilor v(C≡N) în cazul în care grupa NCS⁻ este coordinată la ionul metalic prin intermediul atomului de azot. Benzile de intensitate medie 817-815 cm⁻¹ sunt atribuite v(CS), iar cele de intensitate relativ slabă la 480 cm⁻¹ - oscilațiilor de deformare $\delta_{(NCS)}$ la același mod de coordinare al grupei NCS⁻. Oscilațiile v(C=N)_{azomet} se manifestă în intervalul 1636-1629 cm⁻¹, pe când benzile de intensitate medie din regiunea 600-480 cm⁻¹ sunt atribuite oscilațiilor v(Fe-N) și v(Fe-O).

Structurile complecşilor **8** şi **12** au fost determinate cu ajutorul metodei difracției razelor X. În compusul coordinativ **8** lungimea legăturilor în poliedrul de coordinare al Fe(III) sunt: [Fe(1)-O(1) = 2,045(2); Fe(1)-N(3) = 2,209(3); Fe(1)-N(4) = 2,224(4); Fe(1)-N(5) = 2,039(4) Å]. Celula elementară a compusului **12** conține doi complecși cristalografic independenți și identici după compoziție, dintre care unul este simetric. Distanțele interatomice constituie: [Fe(1)-O(1A) = 2,062(5); Fe(1)-O(2A) = 2,054(4); Fe(1)-N(3A) = 2,202(5); Fe(1)-N(4A) = 2,193(6); Fe(1)-N(5A) = 2,190(6); Fe(1)-N(8A) = 2,044(6); Fe(1)-N(9A) = 2,036(7); Fe(2)-O(1B) = 2,084(4); Fe(2)-N(3B) = 2,197(5); Fe(2)-N(4B) = 2,197(7); Fe(2)-N(8B) = 2,028(6) Å] (Figura 3.7.).



Fig. 3.7. Structura complexului molecular A (a) și complexului molecular B (b) în 12

Rezultatele studiului structural arată că lungimea legăturilor C[…]O au valori intermediare: 1,273 Å în complexul **8** și 1,265 - 1,290 Å în compusul coordinativ **12**. Poliedrele de coordinare ale ionilor de metal în **8** și **12** sunt similare celor din compușii **5-7**, **9-11** și formate din setul de atomi donori N₅O₂, primind forma unei bipiramide pentagonale. Ca urmare, în planul ecuatorial al poliedrului de coordinare sunt situați liganzii organici monodeprotonați $(HL^{1})^{-}$ și $(HL^{2})^{-}$, iar în poziții apicale - anionii NCS⁻, coordinați prin atomii de azot.

Datele structurale referitor la poziționarea atomilor de hidrogen au evidențiat transferul de protoni de la N(6A) la N(7A). Acest fapt este confirmat de unghiurile CNC din inelele

piridinice de origine hidrazidică. Valoarea unghiului CNC al N(7A) în complexul **12** este 121,11° și al N(1A) constituie 118,89°

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

În scopul completării și extinderii informației referitor la structurile cristaline ale complecșilor Co(II) cu liganzi de tip baze Schiff aromatice [137] au fost sintetizați 20 compuși coordinativi noi mononucleari. Compușii **13-29** au fost sintetizați *in situ*, ca rezultat al reacției dintre Co(SCN)₂·3H₂O, *dap* și hidrazidele acizilor izonicotinic și nicotinic. Numărul de coordinare al ionului metalic este șapte. Bazele Schiff aranjate aproximativ planar coordinează la metal în formă cetonică, de regulă ca liganzi pentadentați cu setul de atomi donori N₃O₂: atomul de azot al heterociclului piridinic central, doi atomi de azot azometinici și doi atomi de oxigen amidici. Poliedrele de coordinare ale ionilor Co(II) reprezintă bipiramide pentagonale, partea ecuatorială a acestora o constituie liganzii coordinați în formă moleculară (H₂L) în complecșii **13**, **16**, **18-20**, **23-28**, **30** și *bis*-protonată (H₄L)²⁺ în - **14**, **15**, **21**, **22** și **29**. În pozițiile apicale ale bipiramidei sunt situate molecule neutre de solvenți, precum H₂O și CH₃OH, dar și anioni anorganici, NCS⁻ și SO₄²⁻, coordinați monodentat și în combinații diferite. Sfera externă o constituie atât anionii anorganici, cât și anionii complecși [Co(NCS)₄]²⁻.

La interacțiunea $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ cu H_2L^1 au fost obținuți complecșii **13-22** (Figura 3.8):

$$\begin{array}{c} \text{Co(NCS)}_{2} \cdot 3\text{H}_{2}\text{O} & (13) \\ & + \\ dap \\ & + \\ \text{hidrazida acidului} \\ \text{izonicotinic} & \text{[Co(H}_{4}\text{L}^{1})(\text{NCS})_{2}](\text{NO}_{3})_{2} \cdot 2\text{H}_{2}\text{O} & (14) \\ & \bullet & [\text{Co(H}_{4}\text{L}^{1})(\text{NCS})_{2}](\text{Co(NCS)}_{4}] \cdot 0.75\text{H}_{2}\text{O} & (15) \\ & \bullet & [\text{Co(H}_{2}\text{L}^{1})(\text{H}_{2}\text{O})_{2}](\text{NCS})_{2} & (16) \\ & & \downarrow + \text{NH}_{4}\text{OH} \\ & [\text{Co(L}^{1})(\text{H}_{2}\text{O})_{2}] & (17) \longrightarrow (18 - 22) \end{array}$$

Fig. 3.8. Etapele de sinteză ale compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonei)

În spectrele IR ale tuturor complecșilor Co(II) nu poate fi identificată banda de absorbție v(NH) datorită prezenței benzilor de absorbție v(OH), atribuite CH₃OH și H₂O, dar și probabil suprapunerii oscilațiilor grupelor funcționale =NH și -OH. În spectrele compușilor **13-15** la 2082, 2096 și 2063 cm⁻¹ sunt înregistrate benzi unice, intense caracteristice oscilațiilor v(C=N) atribuite anionului NCS⁻ coordinat la ionul Co(II) prin intermediul atomului de azot. Benzile foarte intense ce apar la 1633, 1638 și 1625 cm⁻¹ (**13-15**) corespund oscilațiilor v(C=O), ce

demonstrează coordinarea ligandului în formă cetonică. Prezența anionilor NO_3^- în **14** în sfera externă este demonstrată prin intermediul vibrațiilor caracteristice v(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 (PyH⁺). Specific compusului **15** este cordinarea grupelor NCS⁻ în două moduri: în cation și în anion complex, aceasta ne indică prezența benzilor de absorbție foarte intense în regiunea 2095-2063 cm⁻¹.

În compusul **13** unitatea structurală de bază o constituie complexul neutru $[Co(H_2L^1)(NCS)_2]$, dar și moleculele de apă din sfera externă în raport molar de 1:2,25. A fost stabilit că compusul **13** cristalizează în grupul spațial *C2/c* al singoniei monoclinice. Ionul metalic are o configurație de bipiramidă pentagonală. Apical coordinează monodentat doi anioni NCS⁻ prin intermediul atomilor de azot. Celula elementară a compusului **13** constă din doi complecși structural diferiți, complexul **A** și comlpexul **B**, în care lungimea legăturilor în poliedrele de coordinare sunt egale, dar se deosebesc prin orientarea anionilor NCS⁻ față de planul ecuatorial $[CoN_3O_2]$ (în **13A** unghiurile diedre constituie 92,2° și 45,5°, iar în **13B** - 79,4°) (Figura 3.9). Lungimea de legătură în poliedrele de coordinare ale ionului metalic sunt: [Co(1)-O(1) = 2,212(2)-2,267(2); Co(1)-O(2) = 2,205(2); Co(1)-N(3) = 2,218(2)/2,220(2); Co(1)-N(4) = 2,175(2)/2,162(3); Co(1)-N(5) = 2,214(2); Co(1)-N(8) = 2,115(3)/2,055(3); Co(1)-N(9) = 2,095(3) Å]. Rezultatele studiului structural demonstrează coordinarea ligandului în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O constituie: 1,224 și 1,231 Å în complexul**A**și 1,237 Å în complexul**B**ai compusului coordinativ**13**.



Fig. 3.9. Structura complecșilor A (a) și B (b) în compusul coordinativ 13

Combinațiile complexe 14 și 15 au o structură cristalină ionică, cationul complex $[Co(H_4L^1)(NCS)_2]^{2+}$ este caracteristic ambilor compuși coordinativi, în care ligandul coordinează *bis*-protonat. Datele structurale referitor la poziționarea atomilor de hidrogen au evidențiat

transferul de protoni de la N(2) la N(1) în **14** și de la N(2), N(6) la N(1), N(7) în **15**, unghiurile CNC din inelele piridinice de origine hidrazidică având valorile: CNC al N(1) în complexul **14** este 122,20°, iar CNC al N(1), în **15** constituie 118,89° și respectiv al N(7) - 124,33°. Studiul structural confirmă coordinarea liganzilor în **14** și **15** în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O fiind următoarele: 1,219 Å în **14** și 1,228, 1,222 Å în **15**. Grupele NCS⁻ din cationul complex al complecșilor **14** și **15** coordinate apical sunt orientate aproape perpendicular față de planul ecuatorial al poliedrului de coordinare în formă de bipiramidă pentagonală, constituind respectiv 84,6° (**14**), 85,3° și 56,7° (**15**). Distanțele interatomice în compusul **14** au următoarele valori: [Co(1)-O(1) = 2,208(2); Co(1)-N(3) = 2,217(3); Co(1)-N(4) = 2,177(4); Co(1)-N(8) = 2,072(3) Å], iar în complexul **15** lungimea de legătură în poliedrul de coordinare al Co(II) sunt: [Co(1)-O(1) = 2,211(3); Co(1)-O(2) = 2,234(3); Co(1)-N(3) = 2,199(3); Co(1)-N(4) = 2,170(4); Co(1)-N(5) 2,184(3); Co(1)-N(8) 2,102(4); Co(1)-N(9) 2,079(4) Å] (Figura 3.10). În sfera externă a compusului coordinativ **14** se situează anionul anorganic NO₃⁻, iar în **15** - anionul complex [Co(NCS)₄]²⁻ și moleculele de apă în raport molar de 1:2:2 și respectiv 1:1:0,75.



Fig. 3.10. Structura cationului complex $[Co(H_4L^1)(NCS)_2]^{2+}$ și anionului complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ în compusul coordinativ 15

La refluxarea amestecului format din Co(SCN)₂·3H₂O, 2,6-diacetilpiridină și hidrazida acidului izonicotinic în rapot molar de 1:1:2 în metanol a fost sintetizat compusul coordinativ $[Co(H_2L^1)(H_2O)_2](NCS)_2$ (16). La tratarea acestuia cu soluție amoniacală (25%) în exces a condus la formarea complexului molecular $[Co(L^1)(H_2O)_2]$ (17). Astfel, a fost utilizată în realizarea sintezelor, 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). Complexul 17 a servit drept precursor pentru obținerea monocristalelor compușilor coordinativi mononucleari 18-22. Conform spectroscopiei IR ligandul coordinează în formă cetonică: v(C=O) 1639 cm⁻¹ (**18**), 1633 cm⁻¹ (**21**), 1627 cm⁻¹ (**22**) și *bis*-protonat, v(PyH⁺) 2608, 2467 cm⁻¹ (**21**), 2615-2605, 2472-2460 cm⁻¹ pentru compusul **22**. Prezența ionilor anorganici este demonstrată prin prezența benzilor înregistrate în regiunile: 1162-1007 cm⁻¹ pentru anionul ClO_4^- în **18**, 1172-1019 cm⁻¹ pentru anionul HSO₄⁻ în **21** (Figura 3.11) și în regiunea 1187-1019 cm⁻¹ - anionul SO₄²⁻ în **22**.



Fig. 3.11. Structura complecșilor 18 (a) și 21 (b) și localizarea anionilor ClO₄⁻ și HSO₄⁻ în structură

Studiul cu raze X a confirmat, că în complecșii **18-22** liganzii *bis*-protonați coordinează în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O fiind: 1,228, 1,234 Å în **18**, 1,229 Å în **19**, 1,230 Å în **20**, 1,222, 1,225 Å în **21**, 1,224 și 1,233 Å în **22**. Valoarile unghiurilor CNC al N(1) și N(7) în complecșii **21** și **22**, mai mari de 120° demonstrează protonarea atomilor de azot piridinici terminali. Datele cristalografice și parametrii de structură sunt prezentate în Tabelul 3.1, iar valorile lungimilor legăturilor metal-ligand pentru compușii coordinativi **18-22** - în Tabelul 3.2.

Compusul	18	19	20	21	22
Formula empirică	$C_{21}H_{23}Cl_2CoN_7O_{12}$	$C_{21}H_{29}Cl_2CoN_7O_7$	$C_{21}H_{28}Br_2CoN_7O_{6,50}$	$C_{21}H_{29}CoN_7O_{20}S_4$	$C_{21}H_{28}CoN_7O_{13,5}S_2$
Singonia	monoclinică	monoclinică	monoclinică	monoclinică	ortorombică
Grupul spațial	$P2_{1}/n$	C2/c	C2/c	$P2_{1}/c$	$Pna2_1$
<i>a</i> , Å	8,2408(3)	13,579(5)	13,7221(17)	10,7016(9)	15,1072(7)
<i>b</i> , Å	34,0508(11)	15,643(5)	15,7658(18)	15,689(2)	15,5407(6
<i>c</i> , Å	10,2658(3)	14,208(5)	14,1792(12)	20,4860(17)	11,4437(5)
α, °	90	90	90	90	90
<i>β</i> , °	107,779(3)	117,820(5)	117,266(12)	98,190(6)	90
γ, °	90	90	90	90	90
V, Å ³	2743,08(14)	2669,2(16)	2726,7(5)	3404,4(7)	2686,7(2)
Z	4	4	4	4	4

Tabelul 3.1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii coordinativi 18-22

Tabelul 3.2. Distanțele interatomice în poliedrele de coordinare ale ionulor Co(II) pentru combinațiile complexe 18-22

Logăturo		Distanța, Å								
Legatura	18	19	20	21	22					
Co(1)-O(1)	2,190(3)	2,178(3)	2,184(2)	2,200(3)	2,246(4)					
Co(1)-O(2)	2,168(3)	2,178(3)	2,184(2)	2,188(3)	2,151(4)					
Co(1)-N(3)	2,205(4)	2,180(4)	2,186(2)	2,191(3)	2,212(5)					
Co(1)-N(4)	2,174(4)	2,159(5)	2,160(3)	2,184(3)	2,172(5)					
Co(1)-N(5)	2,185(4)	2,180(4)	2,186(2)	2,192(3)	2,154(5)					
Co(1)-O(1w)	2,097(3)	2,139(4)	2,133(2)	2,108(3)	2,112(5)					
Co(1)-O(2w)	2,112(4)	2,139(4)	2,133(2)	2,126(3)						
Co(1)-O(1S)					2,130(5)					

La interacțiunea Co(SCN)₂·3H₂O cu 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) au fost sintetizați complecșii **23-29** (Figura 3.12).



Fig. 3.12. Etapele sintezei compușilor coordinativi mononucleari ai Co(II) în baza 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona)

Conform spectroscopiei IR, ca și în cazul compușilor coordinativi ai Co(II) **18-22**, în spectrele compușilor **23-25**, **29** pot fi observate benzile de absorbție v(NH) și v(OH), atribuite H₂O coordinate. În acești complecși ligandul H₂L² coordinează la ionul cobalt(II) în formă cetonică, iar deplasarea benzii v(C=O) cu 24-31 cm⁻¹ spre frecvențe mai joase demonstrează participarea acestor grupe la coordinare (Tabelul 3.3). Benzile de absorbție foarte intense caracteristice grupelor NCS⁻ (v(C=N)) în regiunile mai joase de 2100 cm⁻¹, v(CS) 812-810 cm⁻¹ și δ (NCS) 472-461 cm⁻¹, demonstrează că grupa respectivă coordinează în acești complecși prin intermediul atomului de azot [138]. 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 coordinarea grupei NCS⁻ la ionul metalic cu atomul de azot. În spectrul compusului **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.

Compusul coordinativ	v(OH), v(N-H)	v(C=O), amid I	v(C=N) azomet.	v(CN) aromat.	amid II, δ _{NH+} v _{C-N}	amid III	v(C≡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

Tabelul 3.3. Unele frecvențe de oscilație în spectrele IR ale 23-25 și 29

Rezultatele studiului cristalografic, completând rezultatele studiului spectral, demonstrează coordinarea liganzilor neutri în complecșii **23-30**, în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O având valori 1,228 - 1,240 Å.

Compuşii coordinativi **23** şi **24** au structură cristalină ionică construită din cationii complecși $[Co(H_2L^2)(NCS)(H_2O)]^+$ și anioni NCS⁻ în sfera externă. Compusul coordinativ **23** cristalizează în grupul spațial *C2/c* al singoniei monoclinice. Planul ecuatorial în poliedrul coordinativ îl constituie ligandul neutru coordinat (N₃O₂), iar în poziție apicală coordinează o grupă NCS⁻ și o moleculă de apă. Ionul NCS⁻ este orientat aproape perpendicular (86,5°) față de planul ecuatorial al poliedrului coordinativ al ionului Co(II) (Figura 3.13, a). Lungimea legăturilor metal-ligand constituie: [Co(1)-O(1) = 2,203(2); Co(1)-O(2) = 2,179(2); Co(1)-N(3) =2,186(2); Co(1)-N(4) = 2,181(2); Co(1)-N(5) = 2,237(2); Co(1)-N(8) = 2,075(3); Co(1)-O(1w) = 2,123(2) Å].

Compusul **25** are o structură moleculară, unitatea structurală de bază o constituie complexul neutru $[Co(H_2L^2)(NCS)_2]$ (Figura 3.13, b), iar în calitate de molecule de solvatare sunt moleculele de metanol, în raport molar de 1:1.



a complexului molecular, $[Co(H_2L^2)(NCS)_2]$ în 25 (b)

Celula elementară a compusului coordinativ **24** conține doi complecși cristalografic independenți (Figura 3.14). Ionul Co(II) are o geometrie de bipiramidă pentagonală, cu un plan ecuatorial format de atomii donori ai ligadului (N₃O₂): [Co(1)-O(1) = 2,073; Co(1)-O(2) = 2,284; Co(1)-N(3) = 2,162; Co(1)-N(4) = 2,253; Co(1)-N(5) = 2,148 Å și Co(2)-O(4) = 2,221; Co(2)-O(5) = 2,317; Co(2)-N(11) = 2,257; Co(2)-N(12) = 2,147; Co(2)-N(5B) = 2,247 Å], doi liganzi aqua monodentați în poziție apicală [Co(1)-O(3w) = 1,987 și Co(2)-O(6w) = 2,172 Å] și

izotiocianat [Co(1)-N(8) = 1,914 şi Co(2)-N(16) = 2,166 Å]. Complecşii se deosebesc prin unghiurile diedre dintre planurile inelelor piridinice terminale față de planul bazal al poliedrului de coordinare al ionului Co(II), în primul complex constituie 27,26° şi 14,72°, pe când în cel deal doilea complex - 18,66° şi 30,49°.



Fig. 3.14. Structura cationului complex și a complecșilor cristalografic independenți în 24 (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate)

Compusul **25** cristalizează în grupul spațial *P*1 al singoniei triclinice. Numărul de coordinare al generatorului de complex este 7, iar poliedrul de coordinare este de tip bipiramidă pentagonală (N₅O₂). Ambele poziții apicale sunt ocupate de două grupe NCS⁻ coordinate monodentat prin intermediul atomului de azot (Figura 3.13, b). Distanțele interatomice din poliedrul de coordinare al ionului metalic din **25** sunt următoarele: [Co(1)-O(1) = 2,341(2); Co(1)-O(2) = 2,176(2); Co(1)-N(3) = 2,213(2); Co(1)-N(4) = 2,173(2); Co(1)-N(5) = 2,222(2); Co(1)-N(8) = 2,081(2); Co(1)-N(9) = 2,093(2) Å], iar unghiurile diedre între inelele piridinice terminale și planul bazal al bipiramidei pentagonale constituie 17,3°, 40,2° și 41,7°.

Complexul **25** a servit drept precursor pentru obținerea monocristalelor compușilor coordinativi **26**, **27** și **28** studiați cu ajutorul metodei difracției razelor X pe monocristal. Datele cristalografice, parametrii de structură și valorile lungimilor legăturilor metal-ligand pentru combinațiile complexe **26-28** sunt prezentate în Tabelele 3.4 și 3.5.

În cristalul triclinic $[Co(H_4L^2)(NCS)_2][Co(NCS)_4]\cdot 1.75H_2O$ (**29**), raportul între cationul complex $[Co(H_4L^2)(NCS)_2]^{2+}$, anionul complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ și molecule de apă de solvatare constituie 1:1:1,75. Datele spectroscopiei IR demonstrează coordinarea ligandului în formă cetonică (v(C=O) 1639 cm⁻¹), precum și oscilațiile de valență caracteristice legăturii azometinice (v(C=N)_{azomet.} 1605 cm⁻¹, inelului aromatic v(CN) 1588 cm⁻¹, amid II ($\delta_{NH}+v_{C-N}$) 1639 cm⁻¹ și

amid III la 1287 cm⁻¹). Benzile de absorbție de intensitate foarte puternică v(C \equiv N) în regiunile 2092 și 2068 cm⁻¹ pot confirma natura diferită a grupelor NCS coordinate monodentat în cationul complex și în anionul complex.

Complex	26	27	28
Formula empirică	$C_{21}H_{30,5}CoN_7O_{14,75}S_2$	C ₂₁ H _{27,50} Cl ₂ CoN ₇ O _{6,25}	$C_{21}H_{28,25}Br_2CoN_7O_{6,63}$
Singonia	monoclinică	monoclinică	monoclinică
Grupul spațial	$P2_{1}/c$	C2/c	C2/c
<i>a</i> , Å	8,4470(5)	22,2960(10)	22,1038(5)
<i>b</i> , Å	45,0289(12)	15,4810(10)	16,0409(3)
<i>c</i> , Å	7,6047(2)	7,4950(3)	7,81574(17)
<i>β</i> , °	95,109(4)	95,462(4)	95,680(2)
V, Å ³	2881,0(2)	2575,3(2)	2757,58
Ζ	4	4	4

Tabelul 3.4. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru complecșii 26-28

Tabelul 3.5. Distanțele interatomice în poliedrul coordinativ al ionului Co(II)în combinațiile complexe 26-28

Lazžánna	Distanța, Å						
Legatura	26	27	28				
Co(1)-O(1)	2,162(3)	2,134(2)	2,1480(2)				
Co(1)-O(2)	2,179(2)	2,134(2)	2,1480(2)				
Co(1)-N(3)	2,182(3)	2,182(2)	2,198(2)				
Co(1)-N(4)	2,159(3)	2,135(3)	2,156(3)				
Co(1)-N(5)	2,206(3)	2,182(2)	2,198(2)				
Co(1)-O(1w)	2,121(3)	2,149(2)	2,1385(2)				
Co(1)-O(2w)	2,166(3)	2,149(2)	2,1385(2)				

Ionul Co(II) adoptă o geometrie de bipiramidă pentagonală (N_5O_2), planul ecuatorial îl constituie ligandul pentacoordinat (N_3O_2), *bis*-protonat, fapt confirmat și de unghiurile CNC mai mari de 120° în inelele piridinice terminale, 121,9(6)° și 121,5(8)°. Ionii NCS⁻ poziționați axial formează unghiuri de 88,3° și 53,4° cu planul ecuatorial al poliedrului coordinativ al ionului Co(II) (Figura 3.15).

În spectrul IR al compusului coordinativ **30**, la 3551 și 3445 cm⁻¹ se observă benzile de absorbție v(NH) și v(OH). Ligandul coordinează în formă cetonică, ceea ce este confirmat prin prezența benzilor de absorbție în regiunea 1645, 1635 cm⁻¹, caracteristice grupei C=O coordinate. Banda v(C=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 coordinate, în cation și anion complex.



Fig. 3.15. Structura cationului complex $[Co(H_4L^2)(NCS)_2]^{2+}$ și anionului complex $[Co(NCS)_4]^{2-}$ în 29 cu numerotarea parțială a atomilor

Complexul $[Co(H_2L^2)(NCS)(CH_3OH)]_2[Co(NCS)_4] \cdot 2CH_3OH$ (**30**) are o structură ionică, constituită din cationi complecși $[Co(H_2L^2)(NCS)(CH_3OH)]^+$, anioni complecși $[Co(NCS)_4]^{2-}$ și molecule de metanol de solvatare, în raport molar de 2:1:2, care se asociază întro structură supramoleculară susținută prin legături de hidrogen cu participarea anionului complex și a moleculelor solvate de metanol (Figura 3.16).

Compusul coordinativ **30** cristalizează în grupul spațial C2/c al singoniei monoclinice. Pozițiile axiale în poliedrele de coordinare sunt ocupate de o moleculă de metanol și un anion liniar NCS⁻ (formează un unghi de 88,9° cu planul ecuatorial al cationului complex). Distanțele interatomice sunt: [Co(1)-O(1) = 2,206; Co(1)-O(2) = 2,191(3); Co(1)-N(3) = 2,227(4); Co(1)-N(4) = 2,190(4); Co(1)-N(5) = 2,210(4); Co(1)-N(8) = 2,064(5); Co(1)-O(3) = 2,111(4) Å].



Fig. 3.16. Fragment din structura cristalină a complexului [Co(H₂L²)(NCS)(CH₃OH)]₂[Co(NCS)₄]·2CH₃OH cu numerotarea parțială a atomilor

În spectrul IR al compusului Co(H₂L²)SO₄·CH₃OH·3H₂O (**31**) este prezentă banda lată cuprinsă în regiunea 3500-2800 cm⁻¹, care include oscilațiile de valență v(OH), v(NH) și v(CH_{arom.}). Ligandul coordinează la ionul metalic în formă cetonică, v(C=O) la 1643 cm⁻¹. Banda de intensitate medie la 1630 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilațiilor de valență ale grupei azometinice v(C=N) + v(C=C)_{arom.}. Benzile caracteristice inelului piridinic au fost identificate în regiunile 1599, 1583 și 1517 cm⁻¹, iar la 1440 cm⁻¹ (δ_{as} (CH₃)) și 1365 cm⁻¹ (δ_{s} (CH₃)). Multitudinea benzilor caracteristice oscilațiilor de valență: (v₃(SO₄²⁻)) - la 1170, 1097 și 1045 cm⁻¹; (v₁(SO₄²⁻)) - la 996 cm⁻¹; (v₄(SO₄²⁻)) - la 645, 599 și 586 cm⁻¹, iar (v₂(SO₄²⁻)) - la 456 cm⁻¹ confirmă cu probabilitate mare coordinarea bidentată a grupelor SO₄²⁻ în calitate de ligand-punte [139, pp. 275-279].

În spectrele IR ale bazelor Schiff 2,6-diformil-4-metilfenol bis(izonicotinoilhidrazona) (H₂L³) și 2,6-diformil-4-metilfenol bis(nicotinoilhidrazona) (H₂L⁴) (Figura A1.2) poate fi ușor identificată banda de absorbție în regiunea 3411 cm⁻¹ caracteristică pentru v(OH)_{fenol} asociate, 2841/2864 cm⁻¹ atribuite v(C-H)_{aldeh}, iar benzile la 3222/3239 cm⁻¹ - oscilațiilor de valență ale grupei NH. Benzile de absobție intense la 1654/1663 cm⁻¹ se atribuie oscilațiilor de valență caracteristice grupei carbonilice. Benzile 1619/1614 cm⁻¹ este caracteristică inelului piridinic, iar cele intensitate slabă la 1454/1459 cm⁻¹ pot fi atribuite oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei metilice δ_{as} (CH₃), iar cele de intensitate mare la 1373/1370 cm⁻¹ pot fi atribuite oscilațiilor de deformare în afara planului (δ (C-H)) în inelul aromatic. În spectrul bazei Schiff H₂L³ δ (C-H) neplanare pentru doi hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni alăturați sunt prezentate prin banda la 792 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidr

În spectrul complexului $[Co(H_2L^3)(NCS)_2] \cdot CH_3OH$ (**32**) pot fi observate oscilațiile de valență v(NH) + v(OH)_{asociate} - la 3179 cm⁻¹ și v(CH_{arom}.) la 2981 cm⁻¹. Oscilațiile de valență v(C=O) - la 1688, 1664 cm⁻¹, demonstrează coordinarea ligandului în formă cetonică. În spectrul complexului pot fi bine observate benzile oscilațiilor caracteristice inelului aromatic v(CN) la 1594 și 1478 cm⁻¹. Banda de intensitate slabă în regiunea 1459 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei metilice $\delta_{as}(CH_3)$, iar cea de intensitate mare în regiunea 1375 cm⁻¹ - oscilațiilor de deformare simetrice ale grupei metilice $(\delta_s(CH_3))$. În regiunile 2071, 816 și 484 cm⁻¹ sunt observate benzile caracteristice v(C=N) și δ (NCS), care demonstrează coordinarea grupei NCS prin intermediul atomului de azot. În formă de benzi de intensitate înaltă se

manifestă oscilațiile de deformare în afara planului (δ (C-H)) în inelul aromatic. În spectrul compusului **32**, oscilațiile δ (C-H) neplanare pentru atomii de hidrogen izolați sunt prezentate prin banda la 799 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru doi hidrogeni alăturați - la 841 cm⁻¹.

Ca rezultat al analizei datelor spectroscopiei în infraroșu ale compusului coordinativ $[Co(H_2L^3)(CH_3OH)(H_2O)][Co(NCS)_4]$ (**33**) sunt observate benzile de absorbție caracteristice oscilațiilor de valență v(OH) - la 3400 cm⁻¹, v(NH) - la 3174 cm⁻¹ și v(CH_{arom.}) - la 3012 cm⁻¹. Ligandul coordinează în formă cetonică (v(C=O) 1620 cm⁻¹). Benzile oscilațiilor caracteristice inelului aromatic v(CN) - la 1598, 1478 cm⁻¹, $\delta_{as}(CH_3)$ - la 1423 cm⁻¹; $\delta_s(CH_3)$ - la 1384, 1377 cm⁻¹ sunt bine vizibile. Benzile de absorbție atribuite oscilațiilor de valență v(C=N) în regiunile 2051 cm⁻¹ și $\delta(NCS)$ 478 cm⁻¹ - confirmă coordinarea grupei NCS cu atomul de azot. În spectrul compusului **33**, $\delta(C-H)$ neplanare pentru trei hidrogeni alăturați sunt descrise de banda de la 695 cm⁻¹, iar $\delta(C-H)$ pentru atomi de hidrogen izolați - la 815 cm⁻¹.

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 coordinare și al compușilor Fe(III)

A fost studiat comportamentul termic al agenților de coordinare (H_2L^1/H_2L^2) și al compușilor **5**, **8**, **11** și **12**. Descompunerea termică a bazelor Schiff (Figura 3.17, a și b), cât și a complecșilor fierului(III) cercetați se desfășoară în mai multe etape de degradare termică.

Termograma 2,6-diacetilpiridinei bis(izonicotinoilhidrazonei) (H_2L^1) se caracterizează prin patru etape de descompunere și două efecte endoterme fără pierdere de masă. Etapa I-a decurge în intervalul de temperatură 17,6-103°C cu efect endoterm și pierdere de masă de 6,48% (calc. 6,31%), fiind atribuită pierderii a 1,5 molecule de apă adsorbită și de cristalizare. Primul efect endoterm fără pierdere de masă are loc la 236°C și este atribuit topirii bazei Schiff după pierderea apei adsorbite și cristalizare sau altor transformări ale acesteea. A II-a etapă constă dintr-un efect compus din două efecte exoterme suprapuse, care decurge în intervalul de temperatură 236-443°C, cu pierdere de masă de 39,72% (calc. 39,52%). Al doilea efect endoterm fără pierdere de masă are loc la temperatura de 438°C și este atribuit topirii produsului interimar rămas după etapa a II-a, dar și altor transformări ale acestuia fără pierdere de masă. Etapa III-a este însoțită de un efect exoterm și decurge în intervalul de temperatură de 443-710°C, iar pierderea de masă constituie 43,19% (calc. 43,1%). Procesul de destrucție termică sfârșește la temperatura de 710°C cu pierderea totală de masă de 98,9%. Etapele II și III de descompunere termică, probabil reflectă procesul de destrucție termică a agentului de coordinare, H_2L^1 .

Datorită structurii similare, ambii agenți de coordinare, au un comportament asemănător la încălzire. Conturul curbelor termoanalitice ale termogramei H_2L^2 se aseamănă mult cu cel al termogramei H_2L^1 , cu mici deosebiri între valorile temperaturii, la care au loc efectele destrucției termice, maselor de produs eliminate și a reziduurilor finale.

În termograma 2,6-diacetilpiridinei bis(nicotinoilhidrazonei) (H_2L^2) , etapa I de descompunere este însoțită de un efect endoterm, care are loc până la temperatura de 89,3°C cu pierdere de masă de 5,21% (calc. 5,25%), ce corespunde eliminării a 1,25 molecule de apă. Efectul endoterm ce decurge la temperatura de 269°C, fără pierdere de masă este atribuit topirii H_2L^2 sau altor transformări ale acesteea, care decurge fără pierdere de masă. Etapele a II-a și a III-a decurg în intervalele de temperatură de 261-385°C cu pierderea a 43,19% din masă și respectiv în intervalul 457-699°C cu pierderea de masă de 40,9%. În curbele DTA ale ambelor probe, a fost observat un efect endoterm, pentru H_2L^2 - la temperatura 269°C, atribuit procesului de topire a produsului rămas după etapa a II-a de descompunere sau a altor procese ce decurg fără pierdere de masă. Faptul că pierderea totală de masă constituie 95,0% demonstrează că gradul de puritate al H_2L^2 este mai mic comparativ cu cel al H_2L^1 .

Combinațiile complexe **5**, **8**, **11**, **12** au un comportament diferit la încălzire, procesul de descompunere realizându-se în mai multe etape.

În compusul coordinativ **5**, comparativ cu agenții de coordinare, procesele termolizei decurg într-un interval de temperatură mai îngust. Destrucția complexului începe la 24°C și se încheie la 482°C, incluzând 5 etape. La I etapă - în intervalul de temperatură 24-95°C, cu efect endoterm, are loc pierderea masei de 15,36% (calc. 15,31%), ceea ce se poate atribui eliminării a 1,5 molecule apă de cristalizare, a unei molecule de apă coordinată și a unei molecule de acid azotic. În etapa a II-a de destrucție, în intervalul de temperatură 236-277°C, cu efect endoterm, iar pierderea de masă constituie 4,67% (calc. 5,10%), ceea ce corespunde eliminării celei de-a doua moleculă de apă de coordinare. Etapa a III-a are loc în intervalul de temperatură 277-330°C, cu un efect exoterm, pierderea de masă constituind 17,33% (calc. 17,84%), ceea ce corespunde eliminării a 2 molecule de acid azotic. Etapa a IV-a decurge în intervalul de temperatură 330-375°C și este cauzată de un proces exoterm cu o pierdere esențială de masă ce constituie 48,92%, care este atribuit termolizei ligandului organic. Etapa a V-a decurge în intervalul de temperatură 375-482°C cu un efect exoterm slab și cu pierdere de masă

neînsemnată. Reziduul obținut corespunde oxidului de fier(III) (Fe₂O₃), partea de masă a căruia constituie 13,90% (calc. 11,32%) (Figura A2.1).



Fig. 3.17. Curbele termoanalitice ale agenților de coordinare H_2L^1 (a) și H_2L^2 (b)

Pe curba DTG a termogramei complexului **8** până la temperatura 100°C este observat un efect endoterm slab și corespunde pierderii de masă de 0,48%, care poate fi atribuită eliminării resturilor de apă adsorbită și care pot fi neglijate. Etapa I de destrucție a complexului începe la temperatura de 197°C și durează până la 248°C cu efect exoterm, iar pierderea de masă de 20% (calc. 20,49%) corespunde eliminării a două molecule de HNCS. Etapa a II-a este complexă și are loc în intervalul de temperatură 248-448°C, pierderea sumară de masă fiind de 31%. Ultimele etape includ procesele de descompunere termică a ligandului organic și decurg în intervalul de temperatură 448-501°C. Masa reziduului (Fe₂O₃) obținut constituie 11,80% (calc. 13,79%) (Figura A2.1).

Termograma compusului coordinativ **11** (Figura A2.2) demonstrează că la temperaturi relativ joase se elimină apa de cristalizare în mai multe etape. Inițial, până la 60°C se elimină 0,25 molecule de apă cu o pierdere de masă de 0,82% (calc. 0,78%), apoi în intervalul de temperatură 60-114°C se elimină 1,5 molecule de apă. În intervalul de temperatură 179-243°C se elimină 4,25 molecule de apă, inclusiv și molecula de apă de coordinare, dar și grupa hidroxil coordinată monodentat împreună cu o parte din ligandul organic, proces însoțit de un efect exoterm pronunțat, pierderea de masă constituind 50,44%. Restul de ligand organic se elimină în intervalul de temperatură 243-431°C, pierderea de masă constituind 31%, procesul fiind însoțit de un efect exoterm complex, care constă din cel puțin trei efecte. Partea de masă reziduului obținut (Fe₂O₃) constituie 13,00% (calc. 13,77%).

Descompunerea complexului **12** (Figura A2.2) începe în intervalul de temperatură 49-222°C, însoțită de două efecte endoterme slabe ce corespunde eliminării unei molecule de apă, pierderea de masă constituind 2,84% (calc. 2,93%). În intervalul de temperatură 222-333°C au loc trei procese exoterme suprapuse cu o pierdere de masă de 18,66% (calc. 18,33%), ce corespund eliminării a 1,33 molecule de apă și 1,5 HNCS. Efectul exoterm din intervalul de temperatură 333-403°C cu pierderea de masă de 11,30% este atribuit eliminării a 0,5 molecule de HNCS însoțită de pierderea unei mase din ligandul organic. Efectul exoterm pronunțat din intervalul de temperatură 438-527°C corespunde eliminării masei restului de ligand organic. Partea de masă a reziduului obținut este de 20,00% și corespunde Fe₂O₃ (calc. 13,00%).

3.4. Testări microbiologice ale bazelor Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo) nicotinoilhidrazone) și ale complecșilor acestora cu Fe(III) și Co(II)

Bazele Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone)-le (H_2L^1/H_2L^2) sunt utilizate pe scară largă în sinteza compușilor coordinativi. Atât acestea, cât și compleșii obținuți în baza lor s-au evidențiat prin activitate biologică [34, 35]. Acești compuși manifestă interes științific datorită prezenței inelului piridinic, deoarece complecșii 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-pozitivă *Bacillus cereus* CNMN-BB-07 (1,1 x 10⁸ UFC/mL) și gram-negativă *Pseudomonas fluorescens* CNMN-PFB-01 (4,8 x 10⁸ UFC/ml), fiind utilizată metoda diluțiilor succesive duble. În soluțiile substanțelor cercetate, cu descreșterea dublă a concentrației se însămânțează cantități identice de inoculum bacterian. Obiecte de studiu au constituit compușii organici de tip baze Schiff 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) (H_2L^1) și 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) (H_2L^2) cu concentația procentuală inițială de 0,1% și 0,02%, dizolvate în dimetilsulfoxid.

În calitate de mediu nutritiv pentru cultură s-a utilizat bulionul peptonat repartizat în 10 eprubete a câte 1 mL în fiecare eprubetă. În prima eprubetă s-a luat 1 mL de soluție cercetată, după omogenizare 1 mL s-a trecut în a doua eprubetă și așa mai departe până la a 10-a eprubetă din șir, de unde s-a îndepărtat 1 mL de soluție. În fiecare eprubetă s-a adăugat 0,1 mL de cultură testată cu concetrația de 1,1 x 10^8 UFC/mL (*Bacillus cereus*) și 4,8 x 10^8 UFC/ml (*Pseudomonas fluorescens*). Indicele de activitate s-a stabilit după o incubare la 35°C timp de 24 de ore. Ultima eprubetă transparentă în care nu se atestă o creștere vizibilă a culturii bacteriene s-a considerat a fi concentrația minimă inhibitorie (CMI) a preparatului. Conținutul eprubetei cu CMI și a celorlalte eprubete cu concentrații mai înalte ale preparatului s-a însămânțat pe mediu nutritiv agar peptonat din cutiile Petri. Concentrația preparatului care nu permite creșterea unei singure colonii bacteriene a constituit concentrația minimă bactericidă (CMB) a acestuia. Rezultatele testărilor au demonstrat că agenții de coordinare H₂L¹/H₂L² manifestă activitate antibacteriană în concentrație în Tabelul 3.6.

2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) (H ₂ L ¹) 0,1% (DMSO)									
`		Diluții	succesive	duble (%	, CMB)				
	0,05	0,025	0,0125	0,006	0,003	0,0015			
<i>B. cereus</i> (1,1 x 10 ⁸ UFC/mL)	-	-	-	-	+	+			
<i>P. fluorescens</i> (4,8 x 10 ⁸ UFC/mL)	-	-	-	-	+	+			
2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhio	lrazona)	(H_2L^2) 0,0	2% (DM	SO)				
		Diluții	succesive	duble (%	, CMB)				
	0,01	0,005	0,0025	0,0012	25 0,	,000625			
<i>B. cereus</i> (1,1 x 10 ⁸ UFC/mL)	-	-	-	-		+			
P. fluorescens (4,8 x 10 ⁸ UFC/mL)	-	-	-	-		+			

Tabelul 3.6. Concentrația minimă bactericidă a bazelor Schiff H_2L^1 și H_2L^2 pentru bacteriile *Bacillus cereus* si *Pseudomonas fluorescens*

Compușii coordinativi cu proprietăți biologice specifice pot fi utilizați în perfecționarea biotehnologiilor existente și în crearea unor tehnologii performante în cultivarea plantelor agricole [140], unor tulpini de micromicete și alge [141]. O clasă de complecși cu perspectivă în domeniul biotehnologiilor de cultivare a microorganismelor o reprezintă compușii coordinativi ai metalelor tranziționale cu baze Schiff.

Scopul acestui studiu a fost obținerea compușilor coordinativi noi ai ionului de Fe(III), stabilirea proprietăților spectrale și structurale, precum și cercetarea efectului complecșilor 5 și 9

asupra biosintezei celulazelor, xilanazelor și proteazelor la cultivarea tulpinelor de micromicete *Aspergillus niger* CNMN FD 10 și *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12.

Fierul este implicat în procesele de respirație, în metabolismul proteinelor, hidraților de carbon și lipidelor, fiind demonstrat că acest ion metalic catalizează procesele de transfer de electroni în mitocondrii.

Efectul biologic al compuşilor coordinativi **5** şi **9** ai fierului(III) cu liganzi ce conțin azot a fost evaluat după gradul de influență a biosintezei celulazelor (celobiohidrolaze, endoglucanaze, β -glucozidaze) și xilanazelor la tulpina de micromicete *Aspergillus niger* CNMN FD 10 [142], enzime cu rol important pentru biotehnologiile de procesare a substraturilor vegetale, larg utilizate în industria alimentară, farmaceutică și furajeră.

Celobiohidrolazele reprezintă enzime, care acționează la etapele inițiale ale hidrolizei celulozei, eliberând celobioza din capetele nesupuse reducerii ale catenelor polimerice. În varianta control (fără aplicarea complecșilor) în a 6-a zi de cultivare a producătorului activitatea enzimei a constituit 0,14 U/mL. Activitatea maximă a celobiohidrolazei s-a manifestat în ziua a 7-a de cultivare, constituind 0,18 U/mL. Compușii coordinativi **5** și **9** au exercitat efect inhibitoriu evident asupra biosintezei celobiohidrolazei (Tabelul 3.7).

Tabelul 3.7. Modificarea activității celobiohidrolazelor și β-glucozidazelor la micromiceta Aspergillus niger CNMN FD 10 sub influența compușilor 5 și 9

Communit			Celobiohidrolaze			β-Glucozidaze			
Compusui	C,				Zi	ua			
coorumativ	mg/L	a 6-a	a 7-a	a 8-a	a 9-a	a 6-a	a 7-a	a 8-a	a 9-a
	5	0,11	0,16	0,07	0,03	2,28	2,66	2,43	1,55
5	10	0,05	0,11	0,01	0,06	2,23	2,51	2,40	1,41
	15	0,03	0,11	0,00	0,01	2,21	2,55	2,28	1,25
	5	0,07	0,17	0,07	0,07	2,43	2,55	2,47	1,63
9	10	0,05	0,11	0,07	0,07	2,43	2,51	2,43	1,63
	15	0,04	0,12	0,07	0,06	2,36	2,39	2,28	1,36
Control	-	0,14	0,18	0,10	0,10	2,47	2,80	2,59	1,69

Procesul de inhibare este direct proporțional concentrației aplicate, crescând cu mărirea concentrației complecșilor de la 5 mg/L până la 15 mg/L. Astfel, în ziua de biosinteză maximă a celobiohidrolazei (ziua a 7-a), activitatea enzimatică în variantele experimentale cu utilizarea compușilor coordinativi **5** și **9** în concentrația de 5 mg/L, constitue 0,16-0,17 U/mL, ce este cu 11,1-12,5% mai joasă față de varianta control (0,18 U/mL). La concentrația complecșilor de 15 mg/L activitatea celobiohidrolazelor descrește până la 0,11-0,12 U/mL, fiind cu 39-40% sub nivelul controlului. În a 8-a zi activitatea celobiohidrolazei scade în varianta cu compusul **5** în

concentrație de 15 mg/L până la 0,01 U/mL, iar în cea cu complexul **9** - până la 0,07 U/mL, ceea ce constitue 94,4% și respectiv 61,0% față de control.

β-Glucozidazele acționează la etapele finale ale hidrolizei celulozei, scindând celobioza (formată după acțiunea celobiohidrolazei) până la glucoză. Aceste enzime au fost mai puțin afectate de includerea în mediul de cultivare a complecșilor **5** și **9** ai fierului(III). În a 6-a zi de cultivare activitatea β-glucozidazelor în varianta control constitue 2,47 U/mL. Activitatea maximă a β-glucozidazei s-a manifestat în a 7-a zi a procesului de cultivare, constituind 2,80 U/mL. În ziua a 8-a activitatea β-glucozidazei scade până la 2,59 U/mL, iar în a 9-a zi - până la 1,69 U/mL. La utilizarea complecșilor în concentrații mici (5 mg/L) activitatea β-glucozidazelor variază în limitele 2,28-2,43 U/mL (în ziua a 6-a), 2,55-2,66 U/mL (în ziua a 7-a), 2,43-2,47 U/mL (în ziua a 8-a) și 1,55-1,63 U/mL (în ziua a 9-a) în funcție de compoziția complecșilor.

Compararea rezultatelor cu varianta control, constată că efectul inhibitoriu nu a fost unul semnificativ. La concentrația de 15 mg/L activitatea β -glucozidazei descrește esențial, totuși activitatea enzimatică în cazul utilizării complecșilor **5** și **9** nu depășește 20%.

Endoglucanazele sunt enzime care scindează derivații celodextrinelor și ai celulozei de tipul carboximetilceluloza (CMC). În varianta control activitatea endoglucanazelor variază nesemnificativ, 5,55-5,66 U/mL în zilele a 7-a - a 9-a de cultivare cu activitate maximă în ziua a 8-a (5,66 U/mL) (Tabelul 3.8). Similar cazului celobiohidrolazelor și β-glucozidazelor, complecșii testați au demonstrat efect inhibitoriu asupra biosintezei endoglucanazelor, care sporește cu creșterea concentrației complecșilor. Astfel, în ziua de biosinteză maximă a endoglucanazelor (ziua a 8-a) diminuarea efectului este în dependență de natura complexului și de concentrația utilizată (5 mg/L...15 mg/L), variind în limitele 5,38-4,08 U/mL. În cazul utilizării complexului **5** activitatea enzimatică descrește de la 5,38 U/mL până la 5,14 U/mL,

Compusul	C		Endoglucanaze			Xilanaze			
continuativ	C, mg/I				Zi	ua			
cooumativ	mg/L	a 6-a	a 7-a	a 8-a	a 9-a	a 6-a	a 7-a	a 8-a	a 9-a
	5	4,73	5,06	5,38	4,49	35,90	69,63	50,00	39,17
5	10	4,73	5,06	5,14	4,24	31,55	68,54	46,78	27,20
	15	4,08	4,89	5,14	3,51	29,38	65,28	38,08	26,12
	5	3,92	4,57	4,73	4,41	29,38	65,28	65,28	22,85
9	10	3,75	4,41	4,73	4,08	21,76	60,92	54,40	21,76
	15	3,42	3,67	4,08	3,67	28,29	45,69	42,43	21,76
Control	-	4,98	5,55	5,66	5,55	53,31	78,33	77,25	43,88

Tabelul 3.8. Modificarea activității endoglucanazelor și xilanazelor micromiceteiAspergillus niger CNMN FD 10 sub influența compușilor 5 și 9

efectul inhibitoriu fiind mai slab comparativ cu cazul complexului 9 (4,73-4,08 U/mL).

Rezultate similare au fost obținute și pentru xilanaze, enzime care scindează hemiceluloza, unul dintre componentele principale ale membranei celulare a plantelor. În varianta control activitatea maximă a xilanazelor a fost înregistrată în zilele a 7-a și a 8-a, constituind 78,33 U/mL și respectiv 77,25 U/mL. În ziua a 9-a activitatea descrește până la 43,88 U/mL. Ca și în cazul celorlalte enzime analizate, efectul inhibitoriu al complecșilor sporește odată cu creșterea concentrației acestora în mediul nutritiv și este dependent de compoziția complecșilor. Astfel, la administrarea compusului coordinativ **5** în intervalul de concentrație 5...15% activitatea xilanazei variază în intervalul 69,63...65,28 U/mL (a 7-a zi de cultivare), iar în cazul suplimentării mediului nutritiv cu complexul **9** în aceleași concentrații, descreșterea activității xilanazice constitue de la 65,28 U/mL la 45,69 U/mL.

Evidențierea însușirilor compușilor coordinativi ai ionului de Fe(III) cu liganzi ce conțin azot de a inhiba biosinteza celulazelor și xilanazelor la micromiceta *Aspergillus niger* CNMN FD 10 sugerează posibilitatea utilizării acestor complecși ca agenți de protecție a plantelor contra bolilor cauzate de un număr mare de micromicete, reprezentanți ai genului *Aspergillus*.

Evaluarea efectului biologic al compuşilor coordinativi **5** şi **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, fapt ce permite extinderea sferei de aplicare a complexului enzimatic.

Pentru cultivarea tulpinilor fungice producătoare de enzime proteolitice se utilizează medii care conțin ca parte minerală diferite modificări ale mediului Czapek și inductori ai sintezei proteazelor (ingrediente naturale cu conținut înalt de proteine - făină de fasole, făină de porumb, tărâțe de grâu etc.) și, în dependență de particularitățile fiziologo-biochimice ale tulpinii, diferiți biostimulatori.

În calitate de martor s-a utilizat mediul nutritiv propus anterior pentru cultivarea submersă a tulpinii *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 cu următoarea componență, (%): făină de porumb - 2,0; făină de soia - 1,0; CaCO₃ - 0,2; (NH₄)₂SO₄ - 0,1; restul - apă de robinet, pH-ul inițial al mediului constituind 6,25. Ca o variantă nouă de mediu nutritiv suplimentar la componentele mediului proxim, în calitate de stimulator a fost inclus unul dintre compuşii coordinativi ai Fe(III): [Fe(H₂L¹)(H₂O)₂](NO₃)₃·1.5H₂O (**5**) sau [Fe(H₂L²)(H₂O)₂](NO₃)₃·5H₂O (**9**), în următorul raport cantitativ al compontelor, %: făină de porumb - 2,0; făină de soia - 1,0; CaCO₃ - 0,2; (NH₄)₂SO₄ - 0,1; compusul coordinativ [Fe(H₂L¹)(H₂O)₂](NO₃)₃·1.5H₂O (**5**) sau $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (9) - 0,0010...0,0015; restul apă potabilă, pH-ul inițial al mediului - 6,25.

Mediul nutritiv ce are la bază compușii **5** și **9** au contribuit la stimularea biosintezei 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, în funcție de scop, a duratei de cultivare a producătorului cu 24 de ore cu obținerea, în acest caz, a unui spor al activității enzimatice de 74,1% (**5**) și respectiv 181,5% (**9**) față de martor în ziua de biosinteză maximă.

În rezultatul cercetărilor a fost observat, că activitatea componentelor neproteolitice ale complexului enzimatic (xilanaze, β -glucozidaze) sintetizate de tulpina-producător *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 se păstrează la nivelul variantei martor. Efectul biostimulator mai pronunțat asupra proteazelor neutre al compușilor coordinativi **5** și **9** poate fi determinat de specificul structurii și activității agenților de coordinare (bazelor Schiff).

Tulpina *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 s-a cultivat în baloane Erlenmayer cu capacitatea de 0,75 L, care conțineau 0,2 L mediu nutritiv cu următoarea compoziție, %: făină de porumb - 2,0; făină de soia - 1,0; CaCO₃ - 0,2; (NH₄)₂SO₄ - 0,1; [Fe(H₂L¹)(H₂O)₂](NO₃)₃·1.5H₂O (**5**) - 0,0005...0,0015; restul - apă de robinet; pH-ul inițial al mediului 6,25. Mediul nutritiv se însămânțează cu suspensie de spori și miceliu în cantitate de 5% de volum, obținută prin spălare cu apă distilată sterilă a culturii de 12-14 zile, crescută pe suprafețe înclinate de malț-agar. Cultivarea s-a realizat în condiții de agitare continuă (180 rot.·min.⁻¹), timp de 144 ore, la temperatura de 28°C.

Activitatea maximă a proteazelor în variantele optimizate de mediu, determinată în lichidul cultural prin metoda Anson [143] după acțiunea asupra cazeinatului de sodiu la pH-ul 7, s-a înregistrat în ziua a 6-a de cultivare a producătorului, în varianta cu concentrația compusului coordinativ al Fe(III) de 0,0010%, constituind 109,4 U/mL față de 33,6 U/mL în varianta control, ce depășește proba de referință cu 225,6% (Tabelul 3.9), calculele sunt efectuate în raport cu maximumul de biosinteză al mediului proxim - ziua a 6-a de cultivare.

La aceeași concentrație a combinațiilor complexe $[Fe(H_2L^{1, 2})_2(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot nH_2O$ activitatea proteazelor în varianta experiment constituie 58,5 U/mL după 120 de ore de cultivare (ziua a 5-a) comparativ cu 33,6 U/mL în varianta prototip în ziua de biosinteză maximă (ziua a 6-a), depășind varianta proxim cu 74,1%, ceea ce face posibil, la preferință, reducerea ciclului de cultivare cu 24 de ore. Utilizând compusul coordinativ 9, în calitate de component al mediului nutritiv pentru cultivarea tulpinii de fungi *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 s-a cultivat în baloane Erlenmayer cu capacitatea de 0,5 L care conțineau 0,1 L mediu, la temperatura de 30°C, în restul condițiilor echivalente ca și în cazul compusului coordinativ 5.

	C	Activitatea proteolitică				
Compusul coordinativ		Ziua a 5-a		Ziua a 6-a		
_	UU %	U/mL	% f/m	U/mL	% f/m	
$(\mathbf{E}_{\mathbf{r}}(\mathbf{U},\mathbf{U}^{1})(\mathbf{U},\mathbf{O}),\mathbf{I}(\mathbf{N}\mathbf{O}),1(\mathbf{S}\mathbf{U},\mathbf{O}))$	0,0005	43,5	172,6	92,9	276,5	
$[Fe(H_2L)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$	0,0010	58,5	232,1	109,4	325,6	
(3)	0,0015	46,4	184,1	52,5	156,3	
$(E_{2}(1,1)^{2})(1,0) 1(NO) = 511.0$	0,0005	52,5	208,3	79,4	263,3	
	0,0010	58,5	232,1	95,9	285,4	
	0,0015	94,6	375,4	55,5	165,2	
Control	-	25,2	100	33,60	100	

Tabelul 3.9. Modificarea activității proteazelor neutre (pH 7,4) la cultivarea micromicetei *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 în prezența complecșilor 5 și 9

Activitatea maximă a proteazelor înregistrată în lichidul cultural al producătorului, în ziua a 6-a de cultivare, determinată la pH-ul 7,4 în varianta cu concentrația de 0,0010%, a constituit 95,9 U/mL în comparație cu 33,6 U/mL în varianta control (ziua a 6-a de cultivare), depășind varianta control cu 185,4%. La reducerea duratei de cultivare cu 24 de ore (a 5-a zi de cultivare), activitatea proteazelor în varianta optimizată constitue 94,6 U/mL (concentrația 0,0015%), depășind nivelul în varianta control (33,6 U/mL) în ziua a 6-a cu 181,5%.

Mediul nutritiv pentru cultivarea tulpinii de fungi *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 cu utilizarea, în calitate de biostimulator compusul coordinativ al Fe(III) **5** sau **9** sporește biosinteza proteazelor cu 325,6% (**5**) și 285,4 % (**9**) față de control în domeniul neutru de pH (7,4) și în posibilitatea de a reduce durata de cultivare a producătorului cu 24 de ore cu obținerea în acest caz, a unui spor de enzime de 74,1% (**5**) și 181,5% (**9**) față de control în ziua de biosinteză maximă (ziua a 6-a de cultivare).

Antioxidanții sunt compuși care micșorează intensitatea oxidării radicalice și neutralizează radicalii liberi, formează bariere succesive de protecție în dependență de tipul mecanismului lor de acțiune. În calitate de surse de antioxidanți sunt studiate unele cianobacterii și microalge precum cianobacteria *Nostoc linckia* și microalga *Porphyridium cruentum* [144]. Evaluarea efectului biologic al compușilor coordinativi **5**, **6**, **9** și **10** s-a realizat utilizând acești complecși în calitate de componente ale mediului nutritiv în cultivarea tulpinii cianobacteriei *Nostoc linckia* [145]. Această tulpină cianobacteriană constituie o sursă valoroasă de substanțe

biologic active. Rezultatele testărilor au demonstrat o corelare semnificativă în creșterea conținutului de ficobiliproteine și a modificării activității antioxidante de inhibiție ABTS'⁺ (acid 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonic).

Tulpina cianobacteriei *Nostoc linckia* s-a cultivat în baloane Erlenmayer (pH 6,8-7,2, temperatura 25-27°C), care conțineau 0,2 L mediu nutritiv cu următoarea compoziție: macroelemente (g/L) (KNO₃ - 0,5; K₂HPO₄ - 0,45; NaHCO₃ - 0,05; MgSO₄·7H₂O - 0,1; CaCl₂ - 0,11) și microelemente (mg/L) (ZnSO₄·7H₂O - 0,05; MnSO₄ - 2; H₃BO₃ - 0,85; (NH₄)₆Mo₇O₂₄ ·4H₂O - 2,25; FeSO₄·7H₂O - 4; Co(NO₃)₂·H₂O - 0,009; EDTA - 4,75), în condiții de agitare continuă.

Utilizând compusul coordinativ $[Fe^{III}(H_2L^1)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ (**5**), cele mai mari valori au fost obținute la concetrația de 15 mg/L, ce a determint o creștere a conținutului ficobiliproteinelor cu 132% față de proba - martor de biomasă, iar la concetrația de 5 mg/L - cu 60%. La aceeași concentrație a compusului **5** activitatea antioxidantă de inhibiție ABTS⁺⁺ crește cu 80% și respectiv cu 70% (Figura 3.18, a). În prezența compusului coordinativ $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2]$ (NO₃)₃·5H₂O (**9**), odată cu creșterea concentrației compusului **9** (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% (Figura 3.18, b).



Fig. 3.18. Conținutul de ficobiliproteine și corelarea cu valorile ABTS-ului a extrasului apos din biomasa cianobacteriei *Nostoc linckia* în prezența complecșilor 5 (a) și 9 (b)

Este evident faptul, că pentru compusul coordinativ $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_{1.5}(CH_3OH)_{0.5}]$ (ClO₄)₃·1.75H₂O (**6**), creșterea conținutului de ficobiliproteine a fost observată la concetrații 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 biomasa cianobacteriei cercetate, constituind un rezultat remarcant. Activitatea antioxidantă de inhibiție ABTS⁺ maximă pentru concentrații de 5 și 10 mg/L crește până la 77% (Figura 3. 19, a).

În cazul compusului $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ (**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%) (Figura 3.19, b).



Fig. 3.19. Conținutul de ficobiliproteine și corelarea cu valorile ABTS-ului a extrasului apos din biomasa cianobacteriei *Nostoc linckia* în prezența complecșilor 6 (a) și 10 (b)

Biomasa de *Porphyridium cruentum* conține componente cu proprietăți antioxidante: enzimele antioxidante, complexul glutationic, pigmenții ficobilinici și carotenoizii, polizaharidele sulfatate etc.

O tehnică eficientă în biotehnologia contemporană constituie substituirea sărurilor minerale ale metalelor cu compuşi coordinativi ai fierului, cobaltului, cuprului ş.a. Metalocomplecșii sunt importanți prin toxicitate redusă, biodisponibilitate mare, dar și integrare activă în activitatea biosintetică a algelor, astfel constituie drept factori de reglare (stimulatori sau inhibitori) ai proceselor oxidative la cultivarea microalgelor. Cercetările demonstrează că cobaltul este un element esențial în creșterea și dezvoltarea organismelor fotosintezatoare, iar compușii coordinativi ai Co(II) influențează direct productivitatea și activitatea antioxidantă în cultura *Haematococcus pluvialis* [146] și modifică producerea de biomasă și activitate biosintetică (sinteză de caratenoizi) a algei verzi *Haematococcus pluvialis* [147].

Efectul biologic al compuşilor coordinativi ai Co(II) **23**, **31** şi **32** a fost evaluat utilizând aceşti complecși în calitate de componente ale mediului nutritiv pentru cultivarea tulpinii microalgei *Porphyridium cruentum*. Biomasa microalgei *Porphyridium cruentum* reprezintă o

sursă de substanțe antioxidante, iată de ce sporul activității antioxidante a extractului etanolic, obținut în baza biomasei de porfiridium, crește valoarea ei în calitate de producător de substanțe antioxidante. Rezultatele testărilor microbiologice ale compușilor **23**, **31** și **32** au demonstrat majorarea activității antioxidante a extractului etanolic obținut din biomasa de porfiridium [148, 149]. Este cunoscut procedeul de cultivare a microalgei *Porphyridium cruentum* pe mediul nutritiv mineral ce conține, g/L: NaNO₃ - 5,0; NaCl - 7,0; KCl - 7,5; MgSO₄·7H₂O - 1,8; Ca(NO₃)₂·4H₂O - 0,15; KBr - 0,05; KI - 0,05; K₂HPO₄ - 0,2; FeCl₃·6H₂O - 0,00027; ZnSO₄ ·5H₂O - 0,00002; CuSO₄·5H₂O - 0,00005; MnSO₄·5H₂O - 0,0003; H₃BO₃ - 0,0006; MoO₃ - 0,00002; NaVO₃ - 0,00005 și apă distilată până la 1 L. Cultivarea s-a efectuat în baloane Erlenmayer a câte 100 mL cu 50 mL de suspensie în următoarele condiții: pH-ul 6,8-7,2; la temperatura de 23-25°C, iluminarea de 2000-3000 lx/cm², la agitare lentă periodică. La ziua a 10-a, biomasa de porfiridium s-a separat de lichidul cultural, s-a supus demineralizării și s-a preparat extractul etanolic în care s-a determinat activitatea antioxidantă cu aplicarea testului ABTS⁻⁺. Din biomasa obținută s-a preparat extractul etanolic.

Valoarea activității antioxidante a extractului etanolic este de 29% inhibiție ABTS⁺. 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**) (Tabelul 3.10).

Extractul etanolic	Concentrația compusului, g/L	Activitatea antioxidantă, % inhibiție ABTS ⁻⁺
mediu nutritiv mineral	-	29±0,14
22	0,021	32±0,81
23	0,023	33±0,12
21	0,021	37,7±1,04
31	0,023	39±0,82
22	0,021	40,7±1,04
32	0,023	43,8±084

Tabelul 3.10. Activitatea antioxidantă a extractului etanolic din biomasa microalgei *Porphyridium cruentum*, în prezența compușilor coordinativi 23, 31 și 32

3.5. Concluzii la capitolul 3

Au fost obținuți 2 compuși coordinativi mononucleari ai V(II), V(IV), 8 ai Fe(III) și 21 complecși ai Co(II) cu liganzi de tip bază Schiff. Analiza rezultatelor expuse în acest capitol conduce la următoarele concluzii:

- ionii V(II), V(IV), Fe(III) şi Co(II) cu bazele Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone) generează compuşi coordinativi mononucleari cu poliedre de coordinare ale ionilor metalici în formă de bipiramidă pentagonală, în care metalul manifestă număr de coordinare - 7, iar bazele Schiff coordinează ecuatorial pentadentat, prin intermediul setului de atomi donori N₃O₂, pozițiile apicale fiind ocupate cel mai des de molecule de apă, anioni NCS⁻, molecule de metanol şi foarte rar de anioni ai acizilor minerali oxigenați;
- bazele Schiff coordinează la ionii metalici ca molecule neutre (H₂L), monodeprotonate (HL)⁻, *bis*-deprotonate (L)²⁻ şi *bis*-protonate (H₄L)²⁺, ceea ce demonstrează diversificarea structurală a acestor complecşi;
- efectul protonării atomilor de azot heterociclici terminali a fost confirmat și cu ajutorul spectroscopiei IR prin manifestarea benzilor late de intensitate medie-slabă în regiunea 2700-2300 cm⁻¹;
- în cazul complecșilor Co(II), obținuți reieșind din Co(SCN)₂·3H₂O deseori are loc formarea anionul complex [Co(NCS)₄]²⁻, care pe lângă rolul de compensare a sarcinilor cationilor complecși mai îndeplinește și funcția de punte de legătură a acestora;
- în realizarea sintezelor a fost utilizată cu succes metoda deprotonare-protonare a ligandului, substituind în sfera externă variați anioni anorganici, în baza acestei metode s-a reuşit sinteza unui şir de complecşi noi ai Co(II);
- studiul termogravimetric al agenților de coordinare $(H_2L^1 \text{ şi } H_2L^2)$ şi compuşilor coordinativi în baza lor a demonstrat că destrucția termică a ultimilor are loc la o temperatură mai mică şi se desfășoară în mai multe etape de degradare termică;
- rezultatele cercetărilor microbiologice au demonstrat că agenții de coordinare (H₂L¹ şi H₂L²) în baza *dap* manifestă activitate antibacteriană, iar complecşii Co(II) şi Fe(III) se manifestă ca inhibitori ai activității celulazice şi xilanazice a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 10, stimulatori ai activității proteolitice a micromicetei *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 şi antioxidante a microalgelor *Nostoc linckia* şi *Porphyridium cruentum*.

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

Complexarea unor metale de tip 3d cu hidrazone în baza 2,6-diacetilpiridinei cu variate hidrazide ale acizilor piridincarboxilici generează complecși cu nuclearitate înaltă. Designul compușilor coordinativi sintetizați este funcție de natura metalului și a solvenților, cât și de metoda de sinteză aplicată.

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

Vanadiul(II) cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone)-le formează complecși cu structură dinucleară, $[V_2(H_2L^2)_2](NO_3)_4$ ·H₂O (**3**) și $[V_2(HL^1)_2](NO_3)_2$ ·3.25H₂O (**4**).

Conform spectrelor IR ale compuşilor coordinativi **3** şi **4**, în acestea lipseşte banda de absobție v(C=O), care în spectrul bazei Schiff necoordinate se manifestă la 1672 (H₂L¹) şi 1668 (H₂L²) cm⁻¹ şi este foarte intensivă. Banda de absorbție v(N-H) de asemenea nu a putut fi identificată. Din aceste date se poate presupune că baza Schiff nu coordinează în formă cetonică dar în cea enolică. Analizând lungimele legăturilor chimice în metalociclurile formate se poate presupune că în realitate în complecși este o formă intermediară între cele cetonică și enolică, şi anume are loc delocalizarea electronilor în metalocicluri (analog cu ciclurile aromatice), datorită cărui fapt în legăturile duble densitatea electronică scade și acestea devin mai lungi, iar în cele ordinare densitatea electronică crește și legăturile devin mai scurte, adică se formează metalocicluri pseudoaromatice. Formarea acestora ar explica lipsa în spectrele IR ale compușilor coordinativi **3** și **4** a benzilor v(C=O) și v(N-H) " *pure*" analog cu spectrele IR ale agenților de coordinare, H₂L¹ și H₂L².

Reeşind 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 v(PyH⁺), în regiunile 2800-2400 și 2200-1800 cm⁻¹ [150, p. 373] poate fi observată și în spectrul compusului coordinativ **4**. Benzile late de intensitate medie din regiunile 3373 și 3188 cm⁻¹ ale spectrului complexului **3** sunt atribuite oscilațiilor de valență v(OH) și v(N-H) specifice legăturilor de hidrogen N(Py)-H···O(NO₃⁻) formate. În spectrul IR al complexului **4** oscilațiile v(N-H) sunt dificil de determinat, deoarece în regiunea 3200-3100 cm⁻¹ absorb grupele v(OH) din moleculele de apă de cristalizare asociate. Banda de intensitate mare în regiunea 1374 (**3**) /1386 cm⁻¹ (**4**) poate fi atribuită oscilațiilor de deformare a grupei metilice

 $(\delta_s(CH_3))$. Această bandă se suprapune cu oscilațiile anionilor anorganici liberi NO₃⁻, ultimii caracterizându-se și de benzile de intensitate medie la 810 cm⁻¹ (**3**) și la 849 cm⁻¹ (**4**). Benzile de intensitate slabă la 1442 cm⁻¹ (**3**) și 1446 cm⁻¹(**4**) pot fi atribuite oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei metilice $\delta_{as}(CH_3)$. Apariția benzilor de absorbție noi în spectrul compusului coordinativ **3**, în regiunile 600-400 cm⁻¹ (v(V-N) - 553, 515 cm⁻¹ și v(V-O) - 467, 457 cm⁻¹), se datorează coordinării ligandului la ionul vanadiu(II).

Compuşii coordinativi **3** şi **4** au o structură cristalină ionică, formați din cationi complecşi $[V_{2}^{II}(H_{2}L^{2})_{2}]^{4+}/[V_{2}^{II}(HL^{1})_{2}]^{2+}$, anioni anorganici NO₃⁻ şi molecule de apă de solvatare. Cationii complecşi dinucleari $[V_{2}^{II}(H_{2}L^{2})_{2}]^{4+}$ şi $[V_{2}^{II}(HL^{1})_{2}]^{2+}$ au structură dublă elicoidală, în care două molecule de liganzi coordinează la ambii ioni vanadiu(II). Complecşii **3** şi **4** cristalizează în grupul spațial *C*2/*c* al singoniei monoclinice. Bazele Schiff cercetate coordinează pentadentat la ionii metalici, tridentat la V(1) cu setul de atomi donori N₂O şi bidentat - la V(1)^{*} cu setul de atomi NO. Poliedrele de coordinare ale ionilor V(II) în **3** şi **4** constituie piramide tetragonale cu nod coordinativ [VN₃O₂], baza căreea este formată din atomii O(1), N(3), N(4)/O(2), N(5), N(4) ce aparțin unui ligand şi N(5)*/N(3)*, care aparțin celuilalt ligand coordinat. Această formă a înconjurării ionului metalic este finisată de un atom de oxigen (O(2)*/O(1)*) - parte componentă a celui de-a doilea ligand (Figura 4.1).



a b Fig. 4.1. 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

Distanțele interatomice pentru o moleculă de ligand sunt: [V(1)-O(1) = 1,986(5); V(1)-N(3) = 1,916(6); V(1)-N(4) = 2,138(6); V(1)*-N(5) = 1,984(7) și V(1)*-O(2) = 2,150(6) Å] în**3**, iar în**4**au valorile: <math>[V(1)*-O(1) = 2,142(6); V(1)*-N(3) = 1,988(8); V(1)-N(4) = 2,140(6); V(1)-N(5) = 1,914(6) și V(1)-O(2) = 2,012(5) Å]. Distanța V(1)…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. În metalocicluri lungimea legăturilor C^{...}O au valori intermediare între legătura ordinară și cea dublă (1,278 și 1,290 Å), similar compusului VO(acac)₂, (*acac* = acetilacetona) [151]. Datele structurale referitor la poziționarea atomilor de hidrogen din ligand în compușii coordinativi dinucleari **3** și **4** au evidențiat transferul de protoni de la atomii de azot de origine amidică către atomii de azot piridinici terminali.

Utilizând metoda de sinteză solvotermală în baza Co(II) în calitate de generator de complex au fost sintetizați și cercetați 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 spectrele IR ale compuşilor coordinativi **34** şi **35** pot fi uşor observate benzile de absorbție atribuite (v(C=O)+v(CN)) în regiunea 1663/1670 cm⁻¹, ce confirmă coordinarea liganzilor la ionii metalici. Banda de intensitate mare în regiunea 1375 cm⁻¹ (**34**)/1371 cm⁻¹ (**35**) poate fi atribuită oscilațiilor de deformare a grupei metilice (δ_s (CH₃)). Banda de intensitate slabă în regiunea 1451 cm⁻¹ (**34**)/1446 cm⁻¹(**35**) poate fi atribuită oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei metilice δ_{as} (CH₃). Oscilațiile de deformare în afara planului (δ (C-H)) în inelul aromatic, ce caracterizează tipul de substituție, se manifestă în formă de benzi de intensitate înaltă. În spectrul compusului coordinativ **34** oscilațiile de deformare δ (C-H) neplanare pentru trei hidrogeni alăturați este prezentă banda la 766 cm⁻¹, iar oscilațiile δ (C-H) pentru doi hidrogeni alăturați sunt descrise de banda la 755 cm⁻¹, iar oscilațiile δ (C-H) pentru un hidrogen izolat - de banda la 815 cm⁻¹.

În complecșii **34** și **35** metalul este heptacoordinat, geometria poliedrului de coordinare al ionului Co(II) este o bipiramidă pentagonală, nodul coordinativ fiind $[CoN_3N_2*O_2]$ (Figura 4.2), implicând la coordinare inclusiv și atomii de azot piridinici ai heterociclurilor terminali, manifestându-se ca liganzi *bis*-deprotonați, heptadentați (N₅O₂).

Polimerul coordinativ **34** cristalizează în sistemul trigonal, grupul spațial R-3, iar **35** cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial $P2_12_12$. Lungimele legăturilor chimice în poliedrele coordinative ale ionilor Co(II) în complecșii **34** și **35** sunt următoarele, Å: [Co(1)-O(1) = 2,163(2); Co(1)-O(2) = 2,229(2); Co(1)-N(3) = 2,176(3); Co(1)-N(4) = 2,182(3); Co(1)-N(5) = 2,198(3); Co(1)-N(1)* = 2,181(3); Co(1)-N(7)* = 2,210(3)] și [Co(1)-O(1) = 2,163(3); Co(1)-O(2) = 2,163(3); Co(1)-N(3) = 2,196(4); Co(1)-N(4) = 2,204(5); Co(1)-N(5) = 2,196(4); Co(1)-N(1)* = 2,219(3)]. Rezultatele studiului structural demonstrează că în polimerul coordinativ **34**,

lungimea legăturilor C^{...}O au valori intermediare între legătura ordinară și cea dublă, constituind 1,268 Å, iar în polimerul coordinativ **35** - 1,262 Å.



4.2. Fragmente are refereror coordinative SD in { $[Co(L_{j})] \cdot 5.75H_{2}O$ şi 2D în { $[Co(L^{2})] \cdot 0.7dmf \cdot 0.7H_{2}O$ }_n (b)

Împachetarea 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 4.3). Celelalte molecule de apă au coeficientul de ocupare $\leq 0,5$.



Fig. 4.3. Fragment al polimerului coordinativ 34 cu prezentarea clusterilor de apă

Împachetarea moleculelor polimerilor **34** și **35** în cristal conduce la formarea canalelor și golurilor (Figura 4.4), în care poate avea loc adsorbția moleculelor mici cum sunt, de exemplu, cele de azot.



a b Fig. 4.4. Împachetarea în cristal cu includerea în rețeaua cristalină a moleculelor de apă în 34 (a) și a moleculelor de apă și *dmf* în 35 (b)

Cuprul(II), în funcție de natura bazei Schiff și metoda de sinteză utilizată, generează compuși coordinativi cu structură dinucleară **36-40** sau tetranucleară **41**.

Utilizând metoda solvotermală și refluxarea au fost sintetizați cinci compuși coordinativi dinucleari **36-40**. Conform spectroscopiei IR, în spectrul compusului **36** dispariția benzilor din regiunile 3182, 1667, 1568 cm⁻¹ și apariția benzilor de absorbție noi în regiunile 2500-2325 și 2200-1800 cm⁻¹ atribuite oscilațiilor v(PyH⁺), 1636 cm⁻¹ - v(C=N_{azomet}), cu poziționarea atomilor de hidrogen în **36** de la atomii de azot amidici la cei piridinici terminali. Valoarea unghiului CNC în heterociclurile piridinice terminale constituie 122,1(7)°. Studiul structurii complexului **36** demonstrează că lungimea legăturilor C⁻⁻⁻O au valori intermediare între legătura ordinară și cea dublă, fiind egală cu 1,275(7) Å. Complexul **36** are o structură cristalină ionică formată din cationi complecși $[Cu_2(H_2L^1)_2]^{4+}$, anioni SO₄²⁻, molecule de apă de solvatare în raport molar 1:2:4 și cristalizează în grupul spațial *Ccca* al singoniei ortorombice. Distanțele interatomice în poliedrul de coordinare al ionului Cu(II) în **36** sunt: [Cu(1)-O(1) = 2,034(4); Cu(1)-N(3) = 1,929(6); Cu(1)-N(4) = 2,501(5) Å] (Figura 4.5).

Ceea ce caracterizează compușii 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)…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)*) coordinează atât la ionul Cu(1), cât și la ionul Cu(1)*. Astfel, ionii cupru(II) realizează o înconjurare octaedrică distorsionată cu nod coordinativ [CuN₄O₂]. 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 coordinează *bis*-deprotonați.

Conform spectroscopiei IR în compuşii coordinativi **37-40** obținuți prin metoda solvotermală, benzile de intensitate mare la 1655 cm⁻¹ pot fi atribuite v(C=O)_{coordinată}+v(CN). Absorbția în formă de bandă lată în regiunea 3411 cm⁻¹ pentru **37**, **38** şi 3382 cm⁻¹ pentru **39**, **40** poare fi atribuită oscilațiilor v(OH) ale apei de solvatare asociate. Banda de intensitate slabă în regiunea 1457/1460 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei metilice δ_{as} (CH₃), iar cea de intensitate mare în regiunea 1360/1369 cm⁻¹ - oscilațiilor de deformare simetrice ale grupei metilice (δ_s (CH₃)). În spectrul IR al compuşilor **37** şi **38** pot fi observate benzile atribuite oscilațiilor de deformare în afara planului inelului aromatic (δ (C-H)). Pentru trei hidrogeni alăturați este banda 759 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru doi hidrogeni alăturați - la 817 cm⁻¹. În spectrul combinațiilor complexe **39** şi **40**, δ (C-H) neplanare pentru trei hidrogeni alăturați sunt descrise de banda de la 737 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru un hidrogeni izolat - de cea de la 814 cm⁻¹.



Fig. 4.5. 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

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. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii **37-40** sunt prezentate în Tabelul 4.1, iar valorile lungimilor legăturilor metalligand pentru compușii **37-39** - în Tabelul 4.2.

Compusul	37	38	39	40
Singonia	monoclinică	ortorombică	monoclinică	triclinică
Grupul spațial	C2/c	Pban	C2/c	<i>P</i> -1
a, Å	24,4341(12)	15,4326(12)	22,500(5)	14,0736(8)
$b, \mathrm{\AA}$	14,3518(5)	14,1841(9)	16,017(5)	14,7059(10)
<i>c</i> , Å	15,4733(7)	13,9323(8)	15,519(5)	22,6625(11)
а, °	90	90	90	108,326(5)
<i>β</i> , °	114,108(4)	90	133,53(2)	90,609(4)
γ, °	90	90	90	110,675(6)
V, Å ³	4952,8(4)	3049,7(4)	4055(2)	4126,5(4)

Tabelul 4.1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 37-40

Tabelul 4.2. Distanțele interatomice în poliedrul de coordinare al ionului Cu(II) în 37-39

I	Distanța, Å						
Legatura	37	38	39				
Cu(1)-O(1)	1,996(3)	2,037(3)	2,006(9)				
Cu(1)-O(2)*	2,079(3)	2,037(3)	2,109(9)				
Cu(1)-N(3)	1,923(3)	1,934(4)	1,940(10)				
Cu(1)-N(4)	2,350(3)	2,451(4)	2,213(9)				
Cu(1)-N(4)*	2,567	2,451(4)	2,630				
Cu(1)-N(5)*	1,936(3)	1,934(4)	1,994(9)				

Celula elementară a compusului **40** conține doi complecși moleculari independenți, în care sunt patru atomi de cupru (Cu(1)-Cu(4)), care se deosebesc prin lungimea de legătură în poliedrele de coordinare ale Cu(II): pentru Cu(1), [Cu(1)-O(1A) = 2,147(3); Cu(1)-O(2B) = 1,982(4); Cu(1)-N(3A) = 1,962(4); Cu(1)-N(4A) = 2,687; Cu(1)-N(4B) = 2,176(5); Cu(1)-N(5B) = 1,921(4) Å]; pentru Cu(2), [Cu(2)-O(1B) = 2,135(3); Cu(2)-O(2A) = 1,985(4); Cu(2)-N(3B) = 1,962(4); Cu(2)-N(4A) = 2,230(4); Cu(2)-N(4B) = 2,712; Cu(2)-N(5A) = 1,921(4) Å]; pentru Cu(3), [Cu(3)-O(1C) = 1,999(4); Cu(3)-O(2D) = 2,136(3); Cu(3)-N(3C) = 1,922(4); Cu(3)-N(4C) = 2,275(4); Cu(3)-N(4D) = 2,640; Cu(3)-N(5D) = 1,958(4) Å], iar pentru Cu(4) sunt [Cu(4)-O(1D) = 1,998(3); Cu(4)-O(2C) = 2,060(3); Cu(4)-N(3D) = 1,916(4); Cu(4)-N(4C) = 2,700; Cu(4)-N(4D) = 2,330(5); Cu(4)-N(5C) = 1,959(4) Å].

Prin reacția hidrazonei 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) cu Cu(NO₃)₂·3H₂O, la refluxare se obține un compus coordinativ cu structură tetranucleară $[Cu_4(HL^2)_4(OH)_2](NO_3)_2$ ·5.872H₂O (**41**). Conform spectroscopiei IR bandă lată în regiunea 3380 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilațiilor de valență (v(OH)+v(NH)). Ligandul H₂L² coordinează în formă cetonică demonstrată prin prezența în regiunea 1667 cm⁻¹ a benzii atribuite v(C=O), cât și v(C=N)_{azomet}. în regiunea 1629 cm⁻¹. Banda de intensitate puternică în regiunea 1260-1380 cm⁻¹ este atribuită oscilațiilor de valență v(NO₃⁻), ceea ce confirmă prezența anionului NO₃⁻ în sfera

externă a complexului. Banda de intensitate slabă în regiunea 1474 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei metilice δ_{as} (CH₃), iar cea de intensitate mare în regiunea 1368 cm⁻¹ - oscilațiilor de deformare simetrice ale grupei metilice (δ_s (CH₃)). În spectrul IR al complexului tetranuclear **41** pot fi observate benzile atribuite oscilațiilor de deformare în afara planului inelului aromatic, (δ (C-H)) neplanare pentru trei hidrogeni alăturați este descrisă de banda de la 732 cm⁻¹, iar oscilațiile δ (C-H) pentru un hidrogen izolat - de cea de la 822 cm⁻¹.

Compusul coordinativ **41** cristalizează în sistemul monoclinic *C*2/*c*. Complexul tetranuclear are o structură ionică formată din cationi complecși $[Cu_4(HL^2)_4(OH)_2]^{2+}$ (Figura 4.6), anioni NO₃⁻ și molecule de apă de solvatare în raport molar de 1:2:5,872. În fiecare cation complex la patru ioni Cu(II) coordinează 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 N₃O₂. La un ion Cu(II) coordinează o moleculă de ligand cu setul de atomi donori N₂O, o altă moleculă de ligand coordinează prin intermediul atomului de azot piridinic al heterociclului terminal și un atom de oxigen al grupei hidroxil cu rol de ligand-punte. Distanțele interatomice în poliedrul de coordinare pentru Cu(1) în **41** sunt: [Cu(1)-O(1) = 2,309(5); Cu(1)-O(2A) = 1,967(5); Cu(1)-N(4A) = 2,068(6); Cu(1)-N(5A) = 1,921(6); Cu(1)-N(1B)^{*} = 1,991(6) Å], iar pentru Cu(2) sunt următoarele: [Cu(2)-O(1) = 2,304(5); Cu(2)-O(2B) = 1,987(6); Cu(2)-N(4B) = 2,071(7); Cu(2)-N(5B) = 1,915(6); Cu(2)-N(1A)^{*} = 1,978(6) Å].



Fig. 4.6. Structura cationului complex $[Cu_4(HL^2)_4(OH)_2]^{2+}$, în care atomii de hidrogen de la atomii de carbon au fost omiși pentru claritate

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**).
În spectrul IR al polimerului coordinativ **42**, obținut la refluxarea amestecului format din sulfat de zinc(II) și baza Schiff 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona), poate fi observată o bandă de intensitate medie la 1644 cm⁻¹ atribuită v(C=O)+v(CN). Absorbția în formă de bandă lată și de intensitate mare în regiunea 3600-2800 cm⁻¹ poare fi atribuită oscilațiilor v(OH) ale apei coordinate și de solvatare. Banda de intensitate slabă în regiunea 1436 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei metilice δ_{as} (CH₃). Banda de intensitate mare în regiunea 1366 cm⁻¹ poate fi atribuită oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei metilice δ_{as} (CH₃). Benzile de la 1171, 1082, 1051, 1019 cm⁻¹ se datorează absorbției specifice anionului anorganic HSO₄⁻ [152, p. 51]. Oscilațiile de deformare în afara planului în inelele aromatice (δ (C-H)) caracterizează tipul de substituție în aceste inele. Astfel, δ (C-H) pentru doi hidrogeni alăturați sunt exprimate de banda de la 759 cm⁻¹, iar δ (C-H) pentru doi hidrogeni alăturați - de cea de la 814 cm⁻¹.

Compusul coordinativ **42** cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $P2_1/c$, în care unitatea principală de construcție o constituie $[Zn_3(L^1)_2(H_2O)_6]$ (Figura 4.7, a). Unitatea trinucleară conține doi ioni Zn(II) cristalografic diferiți, care se deosebesc prin poliedrul de coordinare. Poliedrul coordinativ al ionului Zn(1) reprezintă o bipiramidă pentagonală, nodul coordinativ fiind $[ZnN_3N^*O_3]$, iar Zn(2) are o geometrie de bipiramidă tetragonală cu nod coordinativ - $[ZnNN^*O_4]$. Atomii de azot piridinici terminali (N și N*) ce participă la coordinare sunt de origine hidrazidică. Distanțele interatomice pentru Zn(1) constituie: [Zn(1)-O(1) = 2,175(18); Zn(1)-O(2) = 2,311(19); Zn(1)-N(3) = 2,17(2); Zn(1)-N(4) = 2,205(13); Zn(1)-N(5) = 2,34(2); Zn(1)-N(7)* = 2,20(3); Zn(1)-O(1w) = 2,166(14) Å], iar pentru Zn(2) sunt următoarele: <math>[Zn(2)-N(1) = 2,207(11); Zn(2)-O(2w) = 1,95(3); Zn(2)-O(3w) = 2,120(17) Å].



Fig. 4.7. Poliedrele de coordinare ale ionilor Zn(II) cu numerotarea parțială a atomilor (a) și fragment al lanțului polimeric 2D (b) în complexul 42

Datele studiului structural demonstrează că în polimerul coordinativ **42**, un fragment al ligandului (H_2L^1) coordinează în formă cetonică, lungimea legăturii C=O constituie 1,17(3) Å, pe când în al doilea fragment al ligandului coordinat, lungimea legăturii C^{...}O are valoare intermediară între legătura ordinară și cea dublă, constituind 1,26(3) Å.

Utilizând metoda solvotermală au fost sintetizați compușii coordinativi polimerici (43, 44) (Figura 4.8), în care ionul Zn(II) este heptacoordinat, nodul coordinativ fiind [ZnN₃N₂*O₂], implicând la coordinare bazele Schiff inclusiv și atomii de azot piridinici ai heterociclurilor terminale. Hidrazonele H_2L^1 / H_2L^2 joacă rol de ligand-punte, manifestându-se ca liganzi heptadentați cu setul de atomi donori N₅O₂. Cercetând datele structurale ale complecșilor 43 și 44, am constatat că lungimea legăturilor C^{...}O constituie valori intermediare între legătura ordinară și cea dublă, fiind egale cu 1,252(10), 1,286(10) Å în 43 și 1,259(5) Å în 44.



Fig. 4.8. Împachetarea în cristal cu includerea în rețeaua cristalină a moleculelor de solvent în 43 (a) și în 44 (b)

Polimerul coordinativ **43** cristalizează în sistemul trigonal, grupul spațial R-3, iar polimerul **44** - în sistemul ortorombic, grupul spațial $P2_12_12_12_2$, ca și în cazul complecșilor **34** și **35**. Lungimele legăturilor chimice în poliedrul de coordinare al ionului Zn(II) în **43** și **44** sunt următoarele, Å: [Zn(1)-O(1) = 2,199(6)/2,171(3); Zn(1)-O(2) = 2,242(6)/2,171(3); Zn(1)-N(3) = 2,259(7)/2,247(4); Zn(1)-N(4) = 2,292(6)/2,290(4); Zn(1)-N(5) = 2,254(7)/2,247(4); Zn(1)-N(1) = 2,196(7)/2,236(4), Zn(1)-N(7) = 2,210(3)/2,236(4)].

În spectrele IR ale complecșilor **43** și **44** pot fi observate benzi intense la 1671/1670 cm⁻¹ atribuite v(C=O), benzile de intensitate slabă la 1436/1432 cm⁻¹ pot fi atribuite oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupelor metilice (δ_{as} (CH₃)), iar cele de intensitate mare la 1351/1364 cm⁻¹ includ oscilațiile de deformare simetrice ale grupelor metilice (δ_{s} (CH₃)). În spectrul IR al

polimerului **43** pot fi observate benzi atribuite oscilațiilor de deformare în afara planului $(\delta(C-H))$, ce caracterizează tipul de substituție în inelele aromatice. Astfel, oscilațiile de deformare $\delta(C-H)$ neplanare pentru trei hidrogeni alăturați sunt descrise de banda la 761 cm⁻¹, iar $\delta(C-H)$ pentru doi hidrogeni alăturați - de banda la 811 cm⁻¹. În spectrul complexului **44**, oscilațiile $\delta(C-H)$ neplanare pentru trei hidrogeni alăturați sunt descrise de banda de la 756 cm⁻¹, iar oscilațiile $\delta(C-H)$ pentru un hidrogeni izolat - de banda de la 817 cm⁻¹.

4.2. Proprietăți fizico-chimice ale complecșilor în baza Co(II), Cu(II) și Zn(II) Comportamentul termic al complecșilor Co(II) și Zn(II)

Analiza termică combinată TG-DTG-DTA a compușilor coordinativi ai Co(II) și Zn(II), cu structură polinucleară și polimerică 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.

Descompunerea termică a polimerului coordinativ $\{[Co(L^1)]\cdot 5.75H_2O\}_n$ (**34**) începe cu două procese endoterme: primul sfârșește la 96,8°C și corespunde eliminării a 3,25 molecule de apă, cu pierdere de masă de 10,30% (calc. 10,42 %), iar cel de-al doilea proces decurge în intervalul de temperatură 97-232°C cu pierderea de masă de 8,90% (calc. 8,02%), ceea ce corespunde aproximativ eliminării restului de apă - 2,5 molecule. După care urmează un efect exoterm ce decurge într-un interval relativ îngust de temperatură 301-416°C și este însoțit cu o pierdere de masă de 63,20% (calculat 63,30%), ce constituie arderea ligandului organic. Pe la 970°C are loc un efect endoterm slab cu o pierdere neesențială de masă. Reziduul rămas corespunde Co₃O₄, partea de masă a căruia constituie 15,70% (calc. 14,28%) (Figura 4.9, a).

Compusul coordinativ { $[Co(L^2)] \cdot 0.7 dmf \cdot 0.7 H_2O$ }_n (**35**) practic nu pierde din masă până la temperatura de 289°C. În intervalul de temperatură 289-440°C au loc două procese exoterme suprapuse și greu de analizat cu exactitate fiecare în parte. Primul efect finisează aproximativ la temperatura de 377°C și finalizează cu pierdere de masă egală aproximativ cu 39,50%. Deoarece partea de masă a dimetilformamidei și apei de solvatare constituie 12,24%, reese că în intervalul de temperatură 289-377°C, pe lângă moleculele de solvatare (*dmf* și H₂O), se elimină și o parte din ligandul organic (27,26%). Cel de-al doilea efect exoterm începe aproximativ la 377°C, decurge cu o pierdere de masă de 50,00% și constituie degradarea termică a ligandului organic rămas. Rezultatul degradării termice corespunde Co₃O₄, cu partea de masă de 15,50% (calc. 15,38%) (Figura 4.9, b).



Fig. 4.9. Curbele termoanalitice ale compușilor 34 (a) și 35 (b)

Descompunerea termică a polimerului coordinativ 3D $\{[Zn(L^1)]\cdot 0.2C_2H_5OH\cdot 0.4H_2O\}_n$ (43) constă din două procese endoterme și trei procese exoterme. Compoziția polimerului policristalin se deosebește de cea stabilită cu metoda difracției razelor X și poate fi exprimată prin formula $\{[Zn(L^1)]\cdot 0.5C_2H_5OH\cdot 0.5H_2O\}_n$. Primul process endoterm decurge până la temperatura de 124°C cu o pierdere de masă de 4,90% (calc. 4,64%) și corespunde eliminării a 0,5 molecule etanol. În intervalul de temperatură 124-325°C are loc al doilea proces endoterm cu pierderea de masă de 1,50% (calc. 1,81%), ceea ce corespunde eliminării a 0,5 molecule H₂O. Procesele exoterme încep la temperatură de 325°C și exprimă destrucția termică a bazei Schiff. Primul efect exoterm începe la temperatura de 325°C și finalizează la 374 °C, decurgând cu o pierdere de masă de 11,70%. Al doilea proces, suprapus cu primul, este cuprins în intervalul de temperatură 374- 440°C, cu pierdere de masă de 27,60%. Cel de-al treilea proces exoterm are loc în intervalul de temperatură 440-563°C și decurge cu o pierdere de masă de 33,20%. În cazul acestui polimer destrucția termică a bazei Schiff are loc în trei etape. Se presupune că efectele exoterme suprapuse exprimă destrucția componentelor de natură hidrazidică a ligandului, iar cel din intervalul de temperatură 440-563°C - destrucția componentei carbonilice a agentului de coordinare. Masa reziduului (ZnO) constituie 21,10% (calc. 16,90%) (Figura 4.10, a).

În Figura 4.10, b este prezentată termograma compusului coordinativ polimeric $\{[Zn(L^2)] \cdot 0.5dmf \cdot H_2O\}_n$ (44). Componența stabilită din datele analizei cu raze X pe monocristal diferă după conținutul apei de solvatare din produsul policristalin, în cazul acestuia formula fiind $\{[Zn(L^2)] \cdot 0.5dmf \cdot 2.5H_2O\}_n$. Procesul de termoliză a polimerului policristalin constă din trei etape foarte bine prezentate, unul endoterm în intervalul de temperatură 247-310°C și două exoterme în intervalele de temperatură 310-469°C și respectiv 469-584°C. În procesul endoterm are loc eliminarea moleculelor de solvatare (0,5 $dmf + 2,5 H_2O$) cu o pierdere de masă de 15,70% (calc. 15,71%). Procesele exoterme reflectă destrucția termică a bazei Schiff, care decurge în două etape la diferite intervale de temperatură, pierderea de masă în prima constituind 36,60% și în a doua - 30,70%. Aceasta permite a presupune că în intervalul de temperatură 310-469°C are loc eliminarea componentelor de origine hidrazidică, iar în intervalul de temperatură 469-584°C - componentei de origine carbonilică ale ligandului. Degradarea termică finalizează cu formarea oxidului de zinc(II), iar partea de masă a reziduului format constituie 17,00% (calc. 15,67%).

Proprietățile adsorbtive ale unor complecși polimerici de Co(II) și Zn(II)

Polimerii coordinativi (PC) constituie o clasă aparte din domeniul chimiei coordinative [153, 154], în special datorită topologiei structurale, precum și posibilităților de aplicare în diferite domenii cum ar fi luminescența, adsorbția gazelor, optica neliniară, magnetism, cataliză, schimb de ioni ș.a.

Un rol important, în special în domeniul adsorbției gazelor, revine polimerilor coordinativi cu structură poroasă, așa numitele MOF-uri (*Metal-organic frameworks* din engleză - rețele metal-organice), care pot fi utilizate în depozitarea gazelor, cât și în separarea acestora

prin adsorbția selectivă a lor în funcție de dimensiunile moleculelor gazelor și mărimea porilor materialului poros.



Fig. 4.10. Curbele termoanalitice ale compuşilor coordinativi 43 (a) și 44 (b)

Polimerii coordinativi **34** și **35** conțin în rețeaua cristalină molecule de solvenți. Evaluarea golurilor accesibile din ambele structuri a fost efectuată în programul *Mercury* [155] și calculată în programul *PLATON* [156] după îndepărtarea moleculelor de solvent din structura cristalină. Dimensiunile golurilor constituie 5099,9 Å³ sau 40,1 % (**34**) și 304,1 Å³ sau 25,6 % (**35**), din volumul total al celulei elementare după evacuarea moleculelor oaspete. Fragmentele din structura complecșilor cu structură polimerică **34** și **35** cu distribuția golurilor accesibile sunt prezentate în Figura 4.11.



Fig. 4.11. Distribuirea golurilor calculate cu ajutorul programului *Mercury* după evacuarea moleculelor de apă în 34, apă și *dmf* în 35

Rezultatele studiului adsorbției azotului pe polimerul coordinativ **34** indică o structură microporoasă a complexului cu o repartizare îngustă a volumului porilor. Suprafața specifică calculată din ecuația BET (Brunauer-Emmett-Teller) constituie 841,00 m²/g, valoarea fiind apropiată de cea calculată din ecuația Langmuir, 878,00 m²/g. Izoterma, conform clasificației IUPAC, este de tipul I, caracteristic substanțelor microporoase, totodată se observă o buclă de histereză în domeniul de jos al presiunii relative, cauzată de prezența porilor cu o formă specifică (Figura 4.12, a). Cu excepția acestei regiuni, procesul de adsorbție-desorbție este complet reversibil. În domeniul presiunii relative joase o parte din azotul adsorbit ramâne în pori și procesul de desorbție este parțial ireversibil, fapt care poate fi explicat prin contractarea porilor și formarea capcanelor pentru moleculele de azot în interiorul compusului.

Pentru a demonstra schimbările apărute la cristalele **34** în rezultatul adsorbției-desorbției a fost efectuată difracția razelor X pe pulbere, iar rezultatele comparate cu simulările efectuate în programul *Mercury* sunt prezentate în Figura A 3.3. Datele experimentale obținute până și după desorbție demonstrează că nu au fost observate schimbări esențiale în rețelele cristaline.

Compusul **35** are o suprafață specifică joasă și constituie 13,62 m²/g, forma izotermei de adsorbție este de tipul IV, conform clasificației IUPAC. Izotermele au inel de histereză larg până în domeniul presiunii relativ joase (Figura 4.12, b). Constanta BET este 32. Pentru comparație datele sunt prezentate în Tabelul 4.3.



Fig. 4.12. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului la 77 K pentru 34 (a) și 35 (b)

Distribuția volumului porilor după rază indică prezența microporilor, volumul cărora este relativ mic. Creșterea bruscă a adsorbției la P/P_0 aproape de 1 poate fi explicată prin condensarea azotului pe suprafața particulelor.

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

Tabelul 4.3. Parametrii de adsorbție și structură ai polimerilor coordinativi 34 și 35

O analiză similară a structurii cristaline a polimerilor $\{[Zn(L^1)]\cdot 0.2C_2H_5OH\cdot 0.4H_2O\}_n$ (43) și $\{[Zn(L^2)]\cdot 0.5dmf\cdot H_2O\}_n$ (44) a stabilit că în cristal moleculele de apă și etanol în 43 și respectiv apă și *dmf* în 44 sunt situate în golurile mici (Figura 4.13).



Fig. 4.13. Distribuirea golurilor calculate cu ajutorul programului *Mercury* după evacuarea moleculelor de apă în 43, apă și *dmf* în 44

Pentru compusul coordinativ **43** volumul potențial pentru moleculele de solvent este 7101,2 Å³ ceea ce prezintă 48,7%, 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.

Compusul **43** are o suprafață specifică joasă și constituie 7,93 m²/g, forma izotermei de adsorbție este de tipul IV, conform clasificației IUPAC. Constanta BET constituie 4,69. Compusul **44** are o suprafață cu valoarea de 13,62 m²/g, conform clasificației IUPAC, forma izotermei de adsorbție fiind de tipul V. Izotermele complecșilor **43** și **44** au inele de histereză largi până în domeniul presiunii relativ joase (Figura 4.14). Pentru comparație datele sunt prezentate în Tabelul 4.4.

Analog complecșilor studiați precedent creșterea bruscă a adsorbției la P/P_0 aproape de 1 este explicată prin condensarea azotului pe suprafața particulelor.

Compusul	S_{BET} , m ² /g	$V_{\rm S}$, cm ³ /g	raza, Å	C _{BET}
43	7,93	0,0396	17,32	4,69
44	15,90	0,0260	16,83	-

Tabelul 4.4. Parametrii de adsorbție și structură ai polimerilor coordinativi 43 și 44



Fig. 4.14. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului la 77 K pentru 43 (a) și 44 (b)

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

Luminescența compușilor coordinativi polimerici, în special celora cu metalele tranziționale, este atractivă grație aplicațiilor potențiale ale acestor complecși în calitate de materiale fluorescente, precum diodele emițătoare de lumină sau LED-urile, datorită stabilității lor termice înalte și capacității de afectare a lungimii de undă a emisiei ligandului organic, în rezultatul coordinării la ionii metalici [105].

Studiul proprietăților luminescente ale liganzilor H_2L^1 și H_2L^2 , precum și ale complecșilor **42-44** în baza acestora a fost efectuat în stare solidă la temperatura camerei, λ_{exc} = 337 nm și a demonstrat că liganzii sunt potențiali emițători (Figura 4.15). Profilurile spectrelor agenților de coordinare sunt similare, iar maximurile de emitere se observă în domeniul 2,41 eV (430 nm). Modelarea spectrelor luminescenței ale bazelor Schiff prezintă patru benzi intense la 2,10; 2,41; 2,60 și 2,80 eV pentru H_2L^1 și respectiv 2,05; 2,41; 2,65 și 2,84 eV - pentru H_2L^2 . Spectrul ligandului H_2L^1 este caracterizat prin intensitatea benzii mult mai pronunțată comparativ cu intensitatea maximului de emisie caracteristic ligandului H_2L^2 .



Fig. 4.15. Spectrele luminescenței liganzilor 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) (H_2L^1) și 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) (H_2L^2) , $\lambda_{exc} = 337$ nm

Compararea proprietăților luminescente ale polimerilor coordinativi **42-44** cu cele ale agenților de coordinare demonstrează o reducere a intensității luminescenței pentru complecșii Zn(II) studiați. Atât în cazul bazelor Schiff, cât și în cazul complecșilor cercetați, spectrele luminescenței au o structură complexă, explicată prin suprapunerea mai multor maximuri de emisie. Astfel, în spectrul luminescenței al compusului coordinativ **42** sunt observate cinci maximuri caracteristice de emisie la 1,90; 2,10; 2,40; 2,70 și 3,00 eV, iar în cel al complexului **43** - patru maximuri de emisie (Figura 4.16).



Fig. 4.16. Emisiile luminescente ale agentului de coordinare H_2L^1 și ale complecșilor polimerici 42 și 43, $\lambda_{exc} = 337$ nm

În spectrul luminescenței al compusului **44** este observată de asemenea reducerea intensității luminescenței comparativ cu spectrul ligandului H_2L^2 , fiind constituit din cinci maximuri de emisie la 2,05; 2,30; 2,50; 2,73 și 3,10 eV (Figura 4.17).



Fig. 4.17. Emisiile luminescente ale agentului de coordinare H_2L^2 și ale polimerului coordinativ 44, $\lambda_{exc} = 337$ nm

Proprietățile magnetice ale unor complecși ai Cu(II)

În complecșii dinucleari ai Cu(II) **36-40**, agenții de coordinare, H_2L^1 și H_2L^2 joacă rol de liganzi-punte. Astfel de punte de legătură a fost raportată și în alți compuși coordinativi, precum cei de Co(II) [77], Ni(II) [78, 79], Cu(II) [157] și Zn(II) [23, 37, 74]. Manifestarea interacțiunii magnetice, și anume interacțiunea antiferomagnetică a fost menționată numai în cazul complexului nichelului(II) [79].

Datele măsurătorilor susceptibilității magnetice pentru compusul coordinativ dinuclear, $[Cu_2(H_2L^1)_2](SO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ (**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 de 2K în intervalul 0-5 T (Figura 4.18).



Fig. 4.18. Dependențele $\chi_{\rm M}$ T și $\chi_{\rm M}$ funcție de temperatură pentru compusul 36

Toate datele au fost corectate ținând cont de contribuția suportului eșantionului și de constantele Pascal. Constantele interacțiunilor magnetice și factorii g_{Cu} au fost obținute prin analiza dependenței $\chi_M T(T)$ și $\chi_M(T)$. Analiza a fost efectuată ținând cont de paramagnetismul nedependent de temperatură (PNT), contribuția impurităților paramagnetice (ρ), precum și de interacțiunile intermoleculare (zJ) conform expresiei:

$$\chi_{M}(T) = \frac{\chi_{d}(T)}{\left[1 - \frac{2zJ'\chi_{d}(T)}{Ng^{2}\beta^{2}}\right]} (1 - \rho) + \rho \frac{Ng^{2}\beta^{2}}{3kT} S(S + 1) + TIP,$$
(4.1)

În Figura 4.19 este prezentată evoluția susceptibilității magnetice cu temperatura pentru compusul **36**. La 300K produsul χT are valoarea de 0,94 cm³·K·mol⁻¹, care este în concordanță cu valoarea teoretică pentru doi atomi de Cu(II) (d⁹, *S* = 1/2) cu g = 2,24. Odată cu micșorarea temperaturii, produsul χT crește continuu, atingând valoarea maximală de 1,107 cm³·K·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 solida.



Fig. 4.19. Dependența $\chi_M T(T)$ de temperatură la H= 0,1T (a) și dependența susceptibilității magnetice de câmpul magnetic (b) în 41

Bazându-ne pe rezultatele studiului structural, comportamentul magnetic al compusului coordinativ **36** poate fi modelat în baza unui Hamiltonian izotropic, ce descrie interacțiunea dintre doi spini, $S_1 = S_1 = \frac{1}{2}$.

$$H = -2JS_1S_2, \tag{4.2}$$

Valorile teoretice ale susceptibilității magnetice pot fi definite prin următoarea soluție analitică redată prin expresia:

$$\chi_d = \frac{2Ng_{Cu}^2\beta^2}{Tk_B} \cdot \frac{1}{3 + e^{-2J/k_BT}},$$
(4.3)

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) cm⁻¹, g = 2,251(2), zJ = -

 $0,243(3) \text{ cm}^{-1}$ și $TIP = -6,49 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ K} \text{ mol}^{-1}$. Contribuția impurităților paramagnetice ia valori neglijabile și a fost fixată la zero cu scopul diminuării numărului parametrilor variabili.

Pentru compusul tetranuclear **41** măsurătorile susceptibilității magnetice la 0,1T și 1,0T în funcție de temperatură, precum și masurătorile în funcție de câmp magnetic indică o lipsă de interacțiune magnetică (o interacțiune neglijabilă) între ionii de cupru(II) (Figura 4.20).

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 cm³ K mol⁻¹ la 300K corespunde pentru patru ioni Cu(II) cu g = 2,13. Lipsa interacțiunii magnetice corelează cu distanțele mari (Cu(1)…Cu(2) = 4,298 Å) 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 4.20).



Fig. 4.20. Graficul Curie-Weiss pentru H = 0,1 T (violet) și H = 1,0 T (verde) (a) și dependența χ_M de temperatură la H = 0,1 T (violet) și H = 1,0 T (verde) (b) în 41

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

Strategia de sinteză a compușilor coordinativi macrociclici ai Co(II), adoptată pornește de la o serie de complecși cu liganzi de tip bază Schiff macrociclici obținuți *in situ* prin condensarea *dap* cu dihidrazidele acizilor oxalic (H₂L⁵) pe matrice de Co²⁺, {[Co(H₂L⁵)(NCS)₂]·2H₂O}_n (**45**) și malonic (H₂L⁶), {[Co(H₂L⁶)(NCS)₂]·2H₂O}_n (**47**), în raport molar 1:1:1, unde n = 3 și 4, reușind astfel obținerea complecșilor cu liganzi de tip *coroană*. După obținerea acestora, prin tratare cu soluție amoniacală (25%) au fost sintetizați complecșii $\{[Co(HL^5)(NCS)(H_2O)] \cdot 3H_2O\}_n$ (46) și $\{[Co(HL^6)(NCS)(H_2O)] \cdot 4H_2O\}_n$ (48). La tratarea în continuare a complecșilor 46 și 48 în mediu de metanol cu variați acizi minerali s-au obținut compușii coordinativi macrocilici 49-53.

În spectrul IR al compusului **45** în regiunea 3600-2600 cm⁻¹ pot fi observate benzile intensive și late atribuite v(OH)_{asociată} + v(NH). Banda foarte intensivă la 2061 cm⁻¹ este atribuită oscilațiilor de valență v(C=N). Coordinarea ligandului în formă cetonică este confirmată de banda la 1630 cm⁻¹, atribuită oscilațiilor de valență v(C=O)_{coordinată} + v(C=N)_{azomet}. + v(C=C)_{arom.}, iar benzile 1525, 1517, 1506 cm⁻¹ din spectrul complexului **45** - v(C=C)_{arom.}+ δ (NH). Frecvențele oscilațiilor de deformare ale grupei metilice în spectrul compusului **45** se observă la 1433 cm⁻¹ - δ_{as} (CH₃) și la 1376 cm⁻¹ - δ_{s} (CH₃). Vibrațiile de deformare δ (C-H) planare pentru trei hidrogeni alăturați, pot fi observate în regiunea 1164, 1158 cm⁻¹. În regiunea 807 cm⁻¹ se manifestă oscilațiile de deformare δ (C-H) neplanare pentru trei hidrogeni alăturați. Benzile de intensitate medie la 534 cm⁻¹ și 452 cm⁻¹ sunt atribuite oscilațiilor v(Co-N) și respectiv v(Co-O). Conturul spectrelor complecșilor **45** și **46** este asemănător, cu excepția benzii atribuită oscilațiilor de valență v(C=N), care se deosebește prin intensitate mai slabă, ceea ce confirmă că în **48** apical coordinează un anion NCS⁻.

Prin reacția compusului **46** cu soluția alcoolică de acid sulfuric s-a reușit sinteza complexului $[Co_4(DapDO)_4(H_2O)_8](HSO_4)_8$ (**49**) (Figura 4.21).



Fig. 4.21. Structura complexului macrociclic [Co4(DapDO)4(H2O)8](HSO4)8

În spectrul IR al acestui complex, în regiunea 3600-2800 cm⁻¹ se observă o bandă intensivă și lată, atribuită v(OH), v(NH) și v(CH). Banda intensivă și lată la 1637 cm⁻¹ demonstrează coordinarea ligandului în formă cetonică, care poate fi atribuită sumei oscilațiilor de valență v(C=O)_{coordinată} + v(C=N)_{azomet.} + v(C=C)_{arom.}. Banda lată de la 1522 cm⁻¹ poate fi atribuită sumei oscilațiilor v(C=C)_{arom.}+ δ (NH). Frecvențele oscilațiilor de deformare ale grupei CH₃ pot fi observate la 1439 cm⁻¹ - δ_{as} (CH₃), iar la 1378 cm⁻¹ - δ_{s} (CH₃). Din spectrul IR al complexului **49** pot fi observate în regiunea 1170-1040 cm⁻¹ un grup de benzi de o intensitate mare caracteristice v(HSO₄⁻). Oscilațiile de deformare δ (C-H) neplanare pentru trei hidrogeni alăturați sunt indicate de banda din regiunea 815 cm⁻¹, care demonstrează prezența inelului benzenic substituit 1,2,3. La 532 cm⁻¹ se manifestă o bandă de intensitate medie-slabă atribuită oscilațiilor v(Co-N), iar la 449 cm⁻¹ - v(Co-O).

Compusul coordinativ macrociclic **49** cristalizează în grupul spațial tetragonal $I-4_{2}m$ și are o structură cristalină ionică, constituită din cationi complecși $[Co_4(DapDO)_4(H_2O)_8]^{8+}$ și opt anioni hidrogenosulfat în sfera externă a complexului. Ionul Co(II) are o geometrie de bipiramidă pentagonală centrosimetrică, cu un plan ecuatorial format de atomii donori ai ligadului organic (N₃O₂): [Co(1)-O(1) = 2,202(5); Co(1)-N(3) = 2,171(10); Co(1)-N(2) =2,193(7) Å] și doi liganzi aqua în pozițiile apicale: [Co(1)-O(1w) = 2,123(9) și Co(1)-O(2w) = 2,088(11) Å]. Studiul structural confirmă coordinarea ligandului în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O având valorile 1,209(9) Å.

În spectrul IR al compusului **47** în regiunea 3600-2600 cm⁻¹ se observă două benzi intensive și late atribuite v(OH)+v(NH). Coordinarea anionilor NCS⁻ este confirmată de prezența benzilor foarte intense la 2065 și 2055 cm⁻¹. Coordinarea ligandului în formă cetonică este confirmată de banda la 1631 cm⁻¹, care este atribuită oscilațiilor de valență v(C=O)_{coordinată} + v(C=N)_{azomet.} + v(C=C)_{arom.}, iar benzile de la 1522, 1506 cm⁻¹ din spectrul complexului **47** v(C=C)_{arom.}+ δ (NH). Frecvențele oscilațiilor de deformare asimetrice ale grupei CH₃ în spectrul compusului **47** se manifestă la 1434 cm⁻¹, iar δ_{as} (CH₃) - la 1370 cm⁻¹. Vibrațiile de deformare δ (C-H) planare pentru tipul de substituție 1,2,3- hidrogeni alăturați, pot fi observate la 1168, 1081 și 1022 cm⁻¹. La 807 cm⁻¹ se manifestă oscilațiile de deformare δ (C-H) neplanare pentru trei hidrogeni alăturați în inelul aromatic. Benzile de intensitate medie-slabă la 514 cm⁻¹ și 461 cm⁻¹ sunt atribuite oscilațiilor v(Co-N) și respectiv v(Co-O).

Conturul spectrelor complecșilor 47 și 48 este asemănător, cu excepția benzii atribuită oscilațiilor de valență v(C \equiv N), care se deosebește prin intensitate mai slabă, ceea ce demonstrează că în 48 în poziție apicală coordinează un anion NCS⁻ și o moleculă de apă. În

regiunea 640-400 cm⁻¹ se observă benzile de absorbție, care pot fi atribuite oscilațiilor v(Co-N) și v(Co-O).

Prin reacția compusului **48** cu soluția alcoolică de acid percloric s-a reușit sinteza complexului $[Co_3(DapDM)_3(H_2O)_6](ClO_4)_6$ (**50**) (Figura 4.22, a), iar cu soluția alcoolică de acid clorhidric - $[Co_3(DapDM)_3(H_2O)_2Cl_4]Cl_2$ (**51**) (Figura 4.22, b). Complexul macrociclic **50** cristalizează în grupul spațial $P2_1/m$, ionul metalic este heptacoordinat, iar geometria poliedrului ionului Co(II) este o bipiramidă pentagonală centrosimetrică, nodul coordinativ fiind $[CoN_3O_4]$, implicând la coordinare ligandul de tip bază Schiff [Co(1)-O(1) = 2,236; Co(1)-O(2) = 2,170; Co(1)-N(2) = 2,191; Co(1)-N(3) = 2,179; Co(1)-N(4) = 2,196 Å; Co(2)-O(3) = 2,195; Co(2)-N(7) = 2,176; Co(2)-N(8) = 2,183 Å] și atomii de oxigen ai moleculelor de apă coordinate în poziție apicală <math>[Co(1)-O(1w) = 2,119; Co(1)-O(2w) = 2,139; Co(2)-O(3w) = 2,066; Co(2)-O(4w) = 2,168 Å]. Lungimea legăturilor C=O în**50**variază între 1,208 - 1,249 Å, care demonstrează coordinarea ligandului în formă cetonică.



Fig. 4.22. Structura cationilor complecși [Co₃(DapDM)₃(H₂O)₆]⁶⁺ (a) și [Co₃(DapDM)₃(H₂O)₂Cl₄]²⁺ (b) și poliedrele de coordinare ale ionilor Co(II)

Pentru complexul **50**, conform spectroscopiei IR, poate fi evidențiată banda de o intensitate medie și lată, la 3229 cm⁻¹ - v(OH) a apei de coordinare. Coordinarea ligandului în formă cetonică este prezentată de banda lată la 1631 cm⁻¹ ce conține v(C=O)_{coordinată} + v(C=N)_{azomet.} + v(C=C)_{arom.}. La 1523 cm⁻¹ se manifestă o bandă intensă și lată caracteristică sumei oscilațiilor v(C=C)_{arom.}+ δ (NH). Oscilațiile de deformare δ_{as} (CH₃) și δ_{s} (CH₃) se manifestă

la 1437 cm⁻¹ și respectiv la 1378 cm⁻¹. Cea mai intensă bandă în spectrul acestui complex macrociclic se manifestă în intervalul 1072-1050 cm⁻¹ și este atribuită oscilațiilor de valență caracteristice anionului perclorat ($v(ClO_4^{-})$). Oscilațiile de deformare $\delta(C-H)$ neplanare pentru trei hidrogeni alăturați sunt caracterizate de banda ce se manifestă la 809 cm⁻¹. Benzile de intensitate medie-slabă la 511 cm⁻¹ și 455 cm⁻¹ sunt atribuite oscilațiilor v(Co-N) și respectiv v(Co-O).

Complexul **51** cristalizează în grupul spațial $P2_1/c$, iar geometria poliedrului ionului metalic, analog complexului **50** este o bipiramidă pentagonală, nodul coordinativ pentru ionii Co(1) și Co(2) este [CoN₃O₃Cl], iar pentru Co(3) - [CoN₃O₂Cl₂], implicând la coordinare ligandul bază Schiff: [Co(1)-O(1) = 2,181; Co(1)-O(2) = 2,253; Co(1)-N(2) = 2,170; Co(1)-N(3) = 2,168; Co(1)-N(4) = 2,170 Å]; [Co(2)-O(3) = 2,187; Co(2)-O(4) = 2,210; Co(2)-N(7) = 2,190; Co(2)-N(8) = 2,169; Co(2)-N(9) = 2,173 Å]; [Co(3)-O(5) = 2,198; Co(3)-O(6) = 2,195; Co(3)-N(12) = 2,186; Co(3)-N(13) = 2,172; Co(3)-N(14) = 2,189 Å] și atomii de oxigen și Cl⁻ sau Cl⁻ ai liganzilor poziționați apical: [Co(1)-O(1*w*) = 2,153; Co(1)-Cl(1) = 2.454 Å]; [Co(2)-O(2*w*) = 2,130; Co(2)-Cl(2) = 2.460 Å]; [Co(3)-Cl(3) = 2,488 și Co(3)-Cl(4) = 2,445 Å]. În complexul macrociclic **51** trei molecule de ligand coordinează la ionii Co(II) în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O variază între 1,210 - 1,226 Å.

În spectrele IR ale compuşilor **51** şi **52** în regiunile 3600-2400 cm⁻¹ şi respectiv 3600-2600 cm⁻¹ pot fi observate două benzi intense şi late atribuite v(OH) + v(NH) + v(CH). Similar celorlalți complecși macrociclici, ligandul-*coroană* coordinează în formă cetonică, semnalele caracteristice oscilațiilor de valență v(C=O)_{coordinată} + v(C=N)_{azomet.} + v(C=C)_{arom.} Sunt prezentate de benzile late cu maximuri la 1632 cm⁻¹ în **51** şi 1631 cm⁻¹ în **52**. Benzile intensive şi late caracteristice sumelor oscilațiilor v(C=C)_{arom.}+ δ (NH) în **51** se manifestă la 1527 cm⁻¹ şi în **52** la 1521 cm⁻¹. Frecvențele oscilațiilor de deformare ale grupei CH₃ în spectrul compusului **51** pot fi observate la 1436 cm⁻¹ - δ_{as} (CH₃), şi la 1371cm⁻¹ - δ_{s} (CH₃), iar în **52** la 1437 cm⁻¹ δ_{as} (CH₃), şi la 1374cm⁻¹ - δ_{s} (CH₃). Vibrațiile de deformare δ (C-H) planare pentru trei hidrogeni alăturați demonstrează prezența inelului benzenic substituit 1,2,3 în inelul benzenic pot fi observate la 1168, 1081 şi 1022 cm⁻¹ în **51** şi la 1169, 1083 şi 1023 cm⁻¹ în **52**. La 810 cm⁻¹ (**51**) şi respectiv 809 cm⁻¹ (**52**) se manifestă oscilațiilor de deformare δ (C-H) neplanare pentru trei hidrogeni alăturați alăturați. Benzile de intensitate medie-slabă la 539 cm⁻¹ şi 455 cm⁻¹ sunt atribuite oscilațiilor v(Co-N) şi respectiv v(Co-O) în **51**, iar în **52** la 506 cm⁻¹ - v(Co-N) şi 457 cm⁻¹ - v(Co-O).

Prin reacția compusului **48** cu soluția alcoolică de acid bromhidric s-a reușit sinteza complexului macrociclic $[Co_4(DapDM)_4(H_2O)_5Br_3]Br_5\cdot 4H_2O$ (**52**), iar cu soluția alcoolică de acid tetrafluoroboric - $[Co_4(DapDM)_4(H_2O)_8](BF_4)_8\cdot 8H_2O$ (**53**) (Figura 4.23).

Compusul coordinativ **52** cristalizează în grupul spațial $P2_1/c$. Geometria poliedrului de coordinare al ionului Co(II) este o bipiramidă pentagonală, nodurile coordinative pentru Co(1), Co(2) și Co(3) sunt [CoN₃O₃Br], iar pentru Co(4) - [CoN₃O₄], implicând la coordinare ligandul bază Schiff în formă cetonică (lungimea legăturilor C=O variază între 1,200 - 1,237 Å) [Co(1)-O(1) = 2,150; Co(1)-O(2) = 2,184; Co(1)-N(2) = 2,175; Co(1)-N(3) = 2,161; Co(1)-N(4) = 2,218 Å; Co(2)-O(3) = 2,180; Co(2)-O(4) = 2,202; Co(2)-N(7) = 2,181; Co(2)-N(8) = 2,165; Co(2)-N(9) = 2,164 Å; Co(3)-O(5) = 2,159; Co(3)-O(6) = 2,180; Co(3)-N(12) = 2,182; Co(3)-N(13) = 2,170; Co(3)-N(14) = 2,183 Å; Co(4)-O(7) = 2,191; Co(4)-O(8) = 2,194; Co(4)-N(17) = 2,199; Co(4)-N(18) = 2,190; Co(4)-N(19) = 2,180 Å], atomii de oxigen și brom sau atomii de oxigen ai liganzilor coordinați în poziție apicală [Co(1)-O(1w) = 2,190; Co(1)-Br(1) = 2,600 Å; Co(2)-O(2w) = 2,176; Co(2)-Br(2) = 2,642 Å; Co(3)-O(3w) = 2,142 Å; Co(3)-O(6w) = 2,059; Co(4)-O(4w) = 2,172; Co(4)-O(7w) = 2,068 Å]. Diferențele structurale derivă din modul în care liganzii H₂O și Br⁻ sunt coordinați la ionii Co(II).



Fig. 4.23. Structura cationilor complecși $[Co_4(DapDM)_4(H_2O)_8Br_2]^{6+}$ (a), $[Co_4(DapDM)_4(H_2O)_8]^{8+}$ (b) și poliedrele de coordinare ale ionilor Co(II)

Compusul **53** cristalizează în grupul spațial $I4_1/a$, nodul coordinativ fiind [CoN₃O₄], implicând la coordinare ligandul organic [Co(1)-O(1) = 2,178; Co(1)-O(2) = 2,184; Co(1)-N(2)

= 2,207; Co(1)-N(3) = 2,194; Co(1)-N(4) = 2,152 Å] și atomii de oxigen ai moleculelor de apă coordinate în pozițiile apicale [Co(1)-O(1w) = 2,110 și Co(1)-O(2w) = 2,127 Å]. În complexul macrociclic **53** patru molecule de ligand coordinează la ionii Co(II) în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O constituie 1,235 și 1,247 Å.

În spectrele IR ale complecșilor **52** și **53** benzile late și intense la 1631 și1632 cm⁻¹ sunt atribuite oscilațiilor de vibrație $v(C=O)_{coordinata} + v(C=N)_{azomet.} + v(C=C)_{arom.}$, care demonstrează coordinarea ligandului în formă cetonică. La 1521/1534 cm⁻¹ se manifestă benzile intense și late caracteristice oscilațiilor $v(C=C)_{arom.} + \delta(NH)$. Oscilațiile de deformare $\delta_{as}(CH_3)$ și $\delta_s(CH_3)$ se manifestă la 1437/1440 cm⁻¹ și respectiv la 1374/1380 cm⁻¹.

În spectrul IR al complexului **53** o bandă intensă se manifestă în intervalul 1066-1026 cm⁻¹ și este atribuită oscilațiilor de valență caracteristice anionului tetrafluoroborat (v(BF₄⁻)). Oscilațiile de deformare δ (C-H) neplanare pentru trei hidrogeni alăturați sunt atribuite benzilor ce se manifestă în regiunile 811 și 730 cm⁻¹, iar benzile de intensitate medie slabă la 521 cm⁻¹ și 476 cm⁻¹ sunt atribuite oscilațiilor v(Co-N) și respectiv v(Co-O).

Făcând o analiză a structurii compușilor **49-53** se poate constata că la formarea sferei interne a acestora un rol decisiv îl joacă concurența între anionii acizilor și moleculelor de apă pentru ocuparea poziției apicale a poliedrelor coordinative ale ionului Co(II). În cazul anionilor acizilor anorganici, precum HSO_4^- , CIO_4^- și BF_4^- , în poziții apicale coordinează exclusiv molecule de apă, deoarece afinitatea de coordinare a acestora este mai mare decât cea a anionilor anorganici. În cazul compușilor **51** și **52** moleculele de apă și anionii Cl⁻, Br⁻ au aproximativ aceeași afinitate de coordinare la ionul Co(II) și coordinează apical în variate combinații.

4.4. Concluzii la capitolul 4

- Ionii vanadiu(II) şi cupru(II) formează cu agenții de coordinare de tipul bazelor Schiff (H₂L¹ şi H₂L²) complecși dinucleari cu structură elicoidală, în care fiecare ligand coordinează la ambii ioni de metal, la un ion metalic cu setul de atomi donori de electroni N₂O şi la celălalt - bidentat cu setul de atomi NO, iar atomii de azot heterociclici centrali ai liganzilor joacă rol de punte de legătură, unind ionii de metal şi formând cu aceştea un patrulater. Cuprul(II) generează şi un complex tetranuclear, în care baza Schiff (H₂L²) coordinează cu totul specific, la un atom de cupru cu setul de atomi N₂O, iar la altul - cu un atom de azot heterociclic terminal;
- Ionii Co(II) şi Zn(II) generează polimeri coordinativi, în care bazele Schiff sunt heptadentate participând la coordinare şi cu atomii de azot heterociclici terminali la alți

ioni metalici, acești complecși au o structură poroasă și manifestă proprietăți adsorbtive, datorită căreea ar putea găsi implementare la depozitarea gazelor cu mase moleculare mici;

- S-a constatat că agenții de coordinare H₂L¹ şi H₂L², precum şi complecşii Zn(II) în baza acestora manifestă proprietăți luminescente, intensitatea luminescenței fiind mult mai pronunțată la liganzii organici, iar măsurătorile magnetice arată lipsa interacțiunilor magnetice în compuşii Cu(II) sau existența interacțiunilor antiferomagnetice foarte slabe;
- În compuşii sintetizați geometria ionilor metalici variază de la un complex la altul, nerespectând o legitate definită, astfel demonstrând versatilitatea acestor liganzi pentru ionii metalici tranziționali datorită capacității lor înalte şi variate de coordinare. Acest fapt a fost confirmat prin sinteza compuşilor coordinativi macrociclici tri- şi tetranucleari cu liganzi-*coroană* ai Co(II), remarcați prin designul structural;
- În cazul utilizării acizilor H₂SO₄, HClO₄ şi HBF₄, în poliedrele coordinative ale ionului Co(II) în poziție apicală coordinează exlusiv molecule de apă. Pe când la utilizarea acizilor HCl şi HBr, în poziție apicală coordinează atât molecule de apă, cât şi anioni Cl⁻ şi Br⁻, fapt care poate fi explicat prin afinitatea de coordinare variată a anionilor acizilor anorganici şi moleculele de apă la ionul Co(II).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

- Compuşii coordinativi noi ai V(II), V(IV) [132], Fe(III) [136], Co(II) [137], Cu(II) şi Zn(II) cu bazele Schiff 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone), de tipul electroliților şi neelectroliților, pot fi obținuți prin interacțiunea directă a sărurilor metalelor cu 2,6-diacetilpiridina şi hidrazidele acizilor carboxilici respectivi, cât şi prin utilizarea bazelor Schiff în sinteză;
- În complecșii noi sintetizați bazele Schiff coordinează la ionii metalici ca molecule neutre (H₂L), monodeprotonate (HL)⁻, *bis*-deprotonate (L)²⁻ și *bis*-protonate (H₄L)²⁺;
- Compoziția, proprietățile şi structura complecşilor obținuți au fost stabilite cu diverse metode fizico-chimice de analiză, precum: spectroscopia IR, spectrometria de absorbție atomică şi luminescentă, magnetochimia, termogravimetria şi difracția razelor X pe monocristal;
- 4. Spectroscopia IR este foarte eficientă în cercetarea complecşilor sintetizați, prin identificarea oscilațiilor caracteristice grupelor funcționale N-H şi C=O responsabile de formele tautomere ale liganzilor şi a efectului protonării atomilor de azot heterociclici terminali, iar spectrometria absorbției atomice - pentru analiza cantitativă a metalelor în compuşii coordinativi;
- 5. Studiul termogravimetric al agenților de coordinare şi compuşilor coordinativi obținuți în baza lor a demonstrat că destrucția termică a complecşilor 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 complecşilor;
- 6. Centrele de coordinare în complecşii V(II) (1), V(IV) (2), Fe(III) (5-12) şi Co(II) (13-30) cercetați generează compuşi mononucleari cu poliedre ale metalelor în formă de bipiramidă pentagonală, în care metalul manifestă număr de coordinare 7, bazele Schiff coordinează ecuatorial pentadentat (N₃O₂), în pozițiile axiale ale poliedrului de coordinare fiind situate molecule de apă, anioni şi molecule de solvent;
- 7. Ionii vanadiu(II) şi cupru(II) generează compuşi dinucleari (3, 4, 36-40) cu structură elicoidală, în care fiecare ligand coordinează la ambii ioni de metal bi- şi tridentat, iar atomii de azot heterociclici centrali ai liganzilor servesc drept punte de legătură între ionii de metal, formând cu aceştea un patrulater. În complexul tetranuclear (41) ionul Cu(II) are o geometrie de piramidă tetragonală şi baza Schiff, H₂L² coordinează tridentat (N₂O) la Cu(1) şi 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 adsorbtive a moleculelor de azot, proprietate datorită căreea polimerii respectivi ar putea fi implementați în depozitarea gazelor cu mase moleculare mici;
- 9. La condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu dihidrazidele acizilor oxalic şi malonic pe matrice de cobalt(II) au fost obținuți compuşi macrociclici tri- şi 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 N₃O₂ al ligandului, iar axial coordinează molecule de apă, anioni Cl⁻ şi Br⁻;
- Utilizarea în sinteză a acizilor anorganici H₂SO₄, HClO₄ şi HBF₄, 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⁻;
- Complecșii Fe(III) (5, 6, 9, 10) și Co(II) (30, 31, 32) manifestă proprietăți inhibitoare, stimulatoare și antioxidante asupra micromicetelor *Aspergillus niger* CNMN FD 10 [136], *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 și microalgelor *Nostoc linckia* și *Porphyridium cruentum* [148, 149].

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* [136], 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* [148, 149].

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

BIBLIOGRAFIE

- NASSAR, M.Y., MOHAMED, T.Y., AHMED, I.S. One-pot solvothermal synthesis of novel cobalt salicylaldimine-urea complexes: A new approach to Co₃O₄ nanoparticles. In: *Journal of Molecular Structure*. 2013, vol. 1050, pp. 81-87 DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.07.027.
- HUANG, Y., WANG, W.-X., ZHOU, X.-J. A binuclear zinc(II) Schiff base complex: crystal structure characterization, antitumor activity and cell apoptosis induction in BEL-7404 tumor cells. In: *Indian Journal of Chemistry*. 2014, vol. 53A, pp. 793-798. <u>http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/29063/1/IJCA%2053A%287%29%20793-798.pdf</u>
- JIN, S., CHEN, W. Synthesis, spectral and crystallographic characterization of manganese(II) coordination polymers based on aliphatic dicarboxylate and flexible bis(imidazolyl) derivatives. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2007, vol. 360, pp. 3756-3764. DOI: 10.1016/j.ica.2007.05.014.
- DEY, M., SARMA, B., GOGOI, N. Cyano bridged heterometallic Mn(II)-Fe(III) aggregates: Synthesis, structure and magnetic properties. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2018, vol. 469, pp. 20-24. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.048</u>
- BATCHELOR L.J. et al. Pentanuclear cyanide-bridged complexes based on highly anisotropic Co^{II} seven-coordinate building blocks: synthesis, structure, and magnetic behavior. In: *Inorganic Chemistry*. 2011, vol. 50, pp. 12045-12052. DOI: 10.1021/ic201534e.
- PEDRIDO, R. et al. Influence of the metal size in the structure of the complexes derived from a pentadentate [N₃O₂] hydrazine. In: *Dalton Transaction*. 2006, vol. 44, pp. 5304-5314. DOI: 10.1039/b610010d.
- BALUJA, S. et al. Sonochemical synthesis of some Schiff bases. In: *International Journal* of Chemical Sciences. 2009, vol. 7(2), pp. 976-980. ISSN 0972-768 X.
- FENG, H. et al. Hydrothermal synthesis of copper complexes of 4'-pyridyl terpyridine: From discrete monomer to zigzag chain polymer. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2006, vol. 359, pp. 4027-4035. DOI: 10.1016/j.ica.2006.04.035.
- YING, S.-M., HUANG, X.-H. Synthesis, crystal structures and characterizations of two Zn(II) coordination polymers base on a reduced Schiff-base ligand. In: *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2015, vol. 45(11), pp. 1668-1673. DOI: 10.1080/15533174.2013.862707.

- EMAMI, M. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic studies of linear and cubanetype tetranuclear Cu(II) complexes obtained by stoichiometric control of the reagents. In: *Polyhedron*. 2016, vol. 122, pp. 137-146. DOI: 10.1016/j.poly.2016.11.010.
- BIKAS, R. et al. Syntheses, crystal structures and magnetic studies of new 2D coordination polymers containing dinuclear manganese(II) repetitive units using a ditopic isonicotinhydrazone based N,N,O-donor ligand. *Polyhedron*. 2014, vol. 67, pp. 396-404. DOI: 10.1016/j.poly.2013.09.025.
- NOSHIRANZADEH, N. et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of a dinuclear oxidovanadium(IV) complex: magneto-structural DFT studies on the effects of out-of-plane -OCH₃ angle. In: *Polyhedron*. 2017, vol. 122, pp. 194-202. DOI: 10.1016/j.poly.2016.11.026.
- AL-ANBER, M. et al. A novel polymeric copper strain formed by helically terpyridylsurrounded Cu₂²⁺ units. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2004, vol. 7, pp. 799-802. DOI: 10.1016/j.inoche.2004.03.031.
- GALIĆ N. et al. Solution and solid-state studies of complexation of transition-metal cations and Al(III) by aroylhydrazones derived from nicotinic acid hydrazide. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2011, vol. 366, pp. 98-104. DOI: 10.1016/j.ica.2010.10.017.
- BACCHI, A. et al. Trinuclear copper(II) complexes of bis(acylhydrazone) ligands. Structural analysis and magnetic properties of a sulfato-bridged hexanuclear dimer. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2006, vol. 359, pp. 2275-2280. DOI: 10.1016/j.ica.2005.11.051.
- MAHMOUDI, G. et al. Solvent dependent nuclearity of manganese complexes with a polydentate hydrazone-based ligand and thiocyanate anions. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2017, vol. 458, pp. 68-76. DOI: 10.1016/j.ica.2016.10.028.
- SHAHABADI, N., GHASEMIAN, Z., HADIDI, S. Binding studies of a new water-soluble iron(III) Schiff base complex to DNA using multispectroscopic methods. In: *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2012, 9 p. DOI:10.1155/2012/126451.
- CACIC, M. et al. Synthesis and antimicrobial activity of some derivatives of (7-hydroxy-2oxo-2H-chromen-4-yl)-acetic acid hydrazide. In: *Molecules*. 2006, vol. 11, pp. 134-147. ISSN 1420-3049.
- RECIO DESPAIGNE, A. et al. Complexation of 2-acetylpyridine- and 2-benzoylpyridinederived hydrazones to copper(II) as an effective strategy for antimicrobial activity improvement. In: *Polyhedron*. 2012, vol. 38, pp. 285-290. DOI: 10.1016/j.poly.2012.03.017.

- GOLCU, A. et al. Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2005, vol. 358, pp. 1785-1797. DOI: 10.1016/j.ica.2004.11.026.
- PANJA, A. et al. Iron and cobalt complexes of 2,6-diacetylpyridine-bis(R-thiosemicarbazone) (R = H, phenyl) showing unprecedented ligand deviation from planarity. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2009, vol. 362, pp. 1348-1354. DOI: 10.1016/j.ica.2008.06.031.
- ZHANG, N. et al. Syntheses, crystal structures and anticancer activities of three novel transition metal complexes with Schiff base derived from 2-acetylpyridine and 1tryptophan. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2012, vol. 22, pp. 68-72. DOI:10.1016/j.inoche.2012.05.022.
- RODRIGUEZ-ARGÜELLES, M.C. et al. 2,6-Diacetylpyridine bis(thiosemicarbazones) zinc complexes: synthesis, structure, and biological activity. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1995, vol. 58, pp. 157-175. DOI: 10.1016/0162-0134(94)00043-A.
- EL-GAMMAL, O.A. Mononuclear and binuclear complexes derived from hydrazone Schiff base NON donor ligand: Synthesis, structure, theoretical and biological studies. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2015, vol. 435, pp. 73-81. DOI: 10.1016/j.ica.2015.06.009.
- AVAJI, P.G. et al. Synthesis, spectral characterization, in-vitro microbiological evaluation and cytotoxic activities of novel macrocyclic bis-hydrazone. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2009, vol. 44, pp. 3552-3559. DOI: 10.1016/j.ejmech.2009.03.032.
- SINHA, D. et al. Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2008, vol. 43(1), pp. 160-165. DOI: 10.1016/j.ejmech.2007.03.022.
- BUDHANI, P., IQBAL, S.A., BHATTACHARYA, S.M.M. Synthesis, characterization and spectroscopic studies of pyrazinamide metal complexes. In: *Journal of Saudi Chemical Society*. 2010, vol. 14, pp. 281-85. DOI: 10.1016/j.jscs.2010.02.009.
- SIDDIQUI, S.M., SALAHUDDIN, A., AZAM, A. Synthesis, characterization and antiamoebic activity of some hydrazone and azole derivatives bearing pyridyl moiety as a promising heterocyclic scaffold. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2012, vol. 49, pp. 411-416. DOI: 10.1016/j.ejmech.2012.01.030.
- NAIR, M.S., ARISH, D., JOSEYPHUS, R.S. Synthesis, characterization, antifungal, antibacterial and DNA cleavage studies of some heterocyclic Schiff base metal complexes. In: *Journal of Saudi Chemical Society*. 2012, vol. 16, pp. 83-88. DOI:

10.1016/j.jscs.2010.11.002.

- RODRÍGUEZ-ARGÜELLES, M.C. et al. Copper complexes of imidazole-2-, pyrrole-2and indol-3-carbaldehyde thiosemicarbazones: inhibitory activity against fungi and bacteria. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2005, vol. 99(11), pp. 2231-2239. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2005.07.018.
- NETO, B.A.D. et al. Condensed, solution and gas phase behaviour of mono- and dinuclear 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazone copper complexes probed by X-ray, mass spectrometry and theoretical calculations. In: *Dalton Transactions*. 2013, vol. 42(32), pp. 11497-11506. DOI: 10.1039/c3dt50594d.
- REFAT, M.S., EL-SAYED, M.Y., ADAM, A.M.A. Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new Schiff base ligand: Synthesis, thermal and spectroscopic characterizations. In: *Journal* of *Molecular Structure*. 2013, vol. 1038, pp. 62-72. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.01.059.
- AAZAM, E.S., EL-SAID, W.A. Synthesis of copper/nickel nanoparticles using newly synthesized Schiff-base metals complexes and their cytotoxicity/catalytic activities. In: *Bioorganic Chemistry*. 2014, vol. 57, pp. 5-12. DOI: 10.1016/j.bioorg.2014.07.004.
- 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.
- BOTTARI, B. et al. Nickel(II) 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazones) and bis(benzoylhydrazonate) complexes: structure and antimycobacterial evaluation. Part XI. In: *Bioorganic & Medical Chemistry*. 2001, vol. 9, pp. 2203-2211. DOI: 10.1016/S0968-0896(01)00133-X.
- 36. PELIZZI, C. et al. Investigation into aroylhydrazones as chelating agents. Synthesis and structural characterization of a Tin(IV) complex with 2,6-diacetylpyridine bis(salicyloylhydrazone). In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1980, vol. 0(10), pp. 1970-1973. DOI: 10.1039/DT9800001970.
- 37. LORENZINI, C. et al. Investigation into aroylhydrazones as chelating agents. Part 3. Synthesis and spectroscopic characterization of complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with 2,6-diacetylpyridine bis(benzoylhydrazone) and X- ray structure of aquachloro [2,6-diacetyl pyridine bis(benzoyl hydrazone)]manganese(II) chloride. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1983, vol. (4), pp. 721-727. DOI: 10.1039/DT9830000721.

- 38. LORENZINI, C. et al. Investigation into aroylhydrazones as chelating agents. Part 4. Synthesis and spectroscopic characterization of Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, and Zn^{II} complexes of 2,6-diacetylpyridine bis(2-thenoylhydrazone) and X-ray crystal structure of bis[2,6-diacetylpyridine bis(2-thenoyl hydrazonato)(2-)]dizinc(II). In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1983, vol. 0(10), pp. 2155-2158. DOI: 10.1039/DT9830002155.
- PELIZZI, C., PELIZZI, G., VITALI, F. Investigation into aroylhydrazones as chelating agents. Part 8. Synthesis and spectroscopic characterization of complexes of Co, Ni, Cu, Zn, and Cd with 2,6-diacetylpyridine bis(salicyloy1hydrazone); X-ray crystal structure of dichloro [2,6-diacetyl pyridine bis(salicyloylhydrazone)]cadmium(II)-chloroform-methanol(1/1/1). In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1987, vol. 0(1), pp. 177-181. DOI: 10.1039/DT9870000177.
- VENTURA, C., MARTINS, F. Application of quantitative structure-activity relationships to the modeling of antitubercular compounds. 1. The hydrazide family. In: *Journal of Medicinal Chemistry*. 2008, vol. 51, pp. 612-624. DOI: 10.1021/jm701048s.
- KAKIMOTO, S., YAMAMOTO, K. Studies on antitubercular compounds. Condensation products of aldehydes and acid hydrazides of pyridine group. In: *Pharmaceutical bulletin*. 1956, vol. 4(1), pp. 4-6. DOI: 10.1248/cpb1953.4.4.
- HEARN, M.J. et al. Preparation and antitubercular activities in vitro and in vivo of novel Schiff bases of isoniazid. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2009, vol. 44, pp. 4169-4178. DOI:10.1016/j.ejmech.2009.05.009.
- MACCARI, R. et al. In vitro advanced antimycobacterial screening of cobalt(II) and copper(II) complexes of fluorinated isonicotinoylhydrazones. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2004, vol. 14, pp. 5731-5733. DOI: 10.1016/j.bmcl.2004.09.052.
- MCRITCHIE, D.D., PALENIK, R.C., PALENIK, G.J. A pentagonal bipyramidal scandium(III) Complex: Synthesis and characterization of diaqua(2,6-diacetylpyridine bissemicarbazone) scandium(III) hydroxide dinitrate. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1976, vol. 20, pp. L27-L28. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)94066-0.
- SERVATI-GARGARI, M. et al. Solvent-controlled construction of manganese(II) complexes with 4-acetylpyridine nicotinoylhydrazone ligand. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2015, vol. 438, pp. 220-231. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.09.019</u>
- 46. MANGALAM, N.A. et al. Chemistry of molecular and supramolecular structures of vanadium(IV) and dioxygen-bridged V(V) complexes incorporating tridentate hydrazone

ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2009, vol. 362, pp. 4191-4197. DOI:10.1016/j.ica.2009.06.029.

- PAOLUCCI, G., MARANGONI, G. A pentaaza neutral complex of uranyl ion: [2,6diacetylpyridine-bis(2'-pyridylhydrazonato)NNNNN] dioxouranium(VI). In: *Inorganica Chimica Acta*. 1977, vol. 24, pp. L5-L6. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)93802-7.
- DINDA, R. et al. Alkali metal (Na⁺ and K⁺)-mediated supramolecular assembly of oxovanadium(V) complexes: synthesis and structural characterization. In: *Polyhedron*. 2010, vol. 29, pp. 248-253. DOI: 10.1016/j.poly.2009.08.008.
- 49. NAKAMOTO, K. Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. NEW YORK: WILEY, 1986. ISBN 9780470405840.
- 50. PUI, A., COZMA, D.-G. *Bazele chimiei compușilor coordinativi*. București: Matrix Rom, 2001, 268 p. ISBN: 973-685-334-9.
- 51. MARCU, G. *Chimia compușilor coordinativi*. București: EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA, 1984, p. 189.
- MAUTNER, F.A. et al. Synthesis and characterization of five new thiocyanato- and cyanato-metal(II) complexes with 4-azidopyridine as co-ligand. In: *Polyhedron*. 2015, vol. 85, pp. 20-26. DOI: 10.1016/j.poly.2014.08.031.
- MASSOUD, S.S. et al. Mononuclear, dinuclear and polymeric 1D thiocyanato- and dicyanamido-copper(II) complexes based on tridentate coligands. In: *Polyhedron*. 2013, vol. 54, pp. 26-33. DOI: 10.1016/j.poly.2013.01.033.
- THAKURTA, S. et al. Synthesis, structural aspects and magnetic properties of an unusual 2D thiocyanato-bridged cobalt(II)-Schiff base network. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2010, vol. 363, pp. 3981-3986. DOI: 10.1016/j.ica.2010.07.069.
- 55. MAITY, D. et al. Syntheses, characterization and X-ray crystal structures of a mono- and a penta-nuclear nickel(II) complex with oximato Schiff base ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2011, vol. 365, pp. 25-31. DOI:10.1016/j.ica.2010.07.029.
- BHOWMIK, P. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of mono- and di-nuclear nickel(II) thiocyanate complexes with tridentate N₃ donor Schiff bases. In: *Polyhedron*. 2010, vol. 29, pp. 2637-2642. DOI: 10.1016/j.poly.2010.06.014.
- HOU, L. et al. Ligand-controlled mixed-valence copper rectangular grid-type coordination polymers based on pyridylterpyridine. In: *Inorganic Chemistry*. 2005, vol. 44, pp. 7825-7832. DOI: 10.1021/ic050558d.

- PANJA, A. et al. The structure and magnetism of mono- and di-nuclear Ni(II) complexes derived from{N₃O}-donor Schiff base ligands. In: *New Journal of Chemistry*. 2017, vol. 41, pp. 3143-3153. DOI: 10.1039/c7nj00158d.
- BASAK, S. et al. Three new pseudohalide bridged dinuclear Zn(II) Schiff base complexes: Synthesis, crystal structures and fluorescence studies. In: *Polyhedron*. 2007, vol. 26, pp. 5104-5112. DOI: 10.1016/j.poly.2007.07.025.
- 60. HONG, Z. Synthesis and crystal structures of two dinuclear nickel(II) complexes derived from 2-ethoxy-6-[(2-phenylaminoethylimino)methyl]phenol. In: *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2010, vol. 40, pp. 601-605. DOI: 10.1080/15533174.2010.509297.
- DEPREE, C.V. et al. Monomeric, trimeric and polymeric assemblies of dicopper(II) complexes of a triazolate-containing Schiff-base macrocycle. In: *Dalton Transactions*. 2003, pp. 3071-3081. DOI: 10.1039/ b304658c.
- 62. LEGENDRE, A.O. et al. A 2D coordination polymer with brick-wall network topology based on the [Cu(NCS)₂(pn)] monomer. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2007, vol. 10, pp. 815-820. DOI: 10.1016/j.inoche.2007.04.005.
- 63. KHALAJI, A.D. Structural diversity on copper(I) Schiff base complexes. In: *Current Trends in X-Ray Crystallography*. 2011, pp. 161-190. ISBN 978-953-307-754-3.
- POPA, N. Etilendiamintetraacetați heterometalici Ln(III)-Bi(III) care conțin ioni NCS⁻. 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, Chişinău, vol. II, pp. 52-55. ISBN 978-9975-71-145-6.
- 65. KRAUTSCHEID, H. et al. Thiocyanato complexes of the coinage metals: synthesis and crystal structures of the polymeric pyridine complexes [Ag_xCu_y(SCN)_{x+y}(py)_z]. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1998, pp. 3071-3077. DOI: 10.1039/A803468K.
- 66. MONDAL, S. et al. Mononuclear and binuclear Cu(II) complexes of some tridentate aroyl hydrazones. X-ray crystal structures of a mononuclear and a binuclear complex. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2013, vol. 398, pp. 98-105. DOI: 10.1016/j.ica.2012.12.018.
- 67. BONARDI, A. et al. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of mono- and bi-nuclear iron(II) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis(acylhydrazones). In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1990, vol. 1, pp. 2771-2777. DOI:

10.1039/DT9900002771.

- BONARDI, A. et al. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of mono- and bi-nuclear iron(III) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis(acylhydrazones). In: *Journal* of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1991, vol. 1, pp. 1063-1069. DOI: 10.1039/DT9910001063.
- GINGHAM, A.G., BÖGGE, H., MÜLLER, A. Synthetic, spectroscopic, and X-ray crystallographic studies on binuclear copper(II) complexes with a tridentate NNS-bonding 2-formylpyridine thiosemicarbazone ligand. The characterization of both neutral and deprotonated co-ordinated ligand structures. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1987, vol. 1, pp. 493-499. DOI: 10.1039/DT9870000493.
- HOSSEINI-MONFARED, H. et al. Syntheses, crystal structures and magnetic studies of new copper(II) complexes of (E)-N'-(phenyl(pyridin-2-yl)methylene)isonicotino hydrazide containing azide and SCN anion. In: *Polyhedron*. 2013, vol. 63, pp. 74-82. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.055.
- HOLLÓ, B. et al. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity of bis(phthalazine-1-hydrazone)-2,6-diacetylpyridine and its complexes with Co^{III}, Ni^{II}, Cu^{II} and Zn^{II}. In: *Polyhedron*. 2014, vol. 80, pp. 142-150. DOI: 10.1016/j.poly.2014.03.007.
- CHISCA, D. et al. Tuning structures and emissive properties in a series of Zn(III) and Cd(III) coordination polymers containing dicarboxylic acids and nicotinamide pillars. In: *Crystal Engineering Communications*. 2018, vol. 20, pp. 432-447. DOI: 10.1039/c7ce01988b.
- BU, X.-H. et al. Novel homobinuclear lanthanide(III) complexes with isonicotinoyl hydrazone: synthesis and coordination chemistry. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2000, vol. 308(1-2), pp. 143-149. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)00215-2.
- BINO, A., COHEN, N. Several coordination modes of the pentadentate ligand 2,6diacetylpyridine bis(thiosemicarbazone). In: *Inorganica Chimica Acta*. 1993, vol. 210, pp. 11-16. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)82817-0.
- 75. ARPITA, J., SASANKASEKHAR, M. Syntheses, crystal structures, magnetochemistry and electrochemistry of macrocyclic dicopper(II) complexes: monodentate behavior of a potentially chelating ligand. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2013, vol. 405, pp. 265-273. DOI: 10.1016/j.ica.2013.05.039.
- 76. DAS, K. et al. Phenoxo bridged tetranuclear copper(II) and dinuclear zinc(II) complexes of 2,6-diformyl-4-methylphenol-di(benzoylhydrazone): synthesis, structure, spectra and

magnetism. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2014, vol. 413, pp. 194-202. DOI: 10.1016/j.ica.2014.01.013.

- 77. GLATZ, G., KEMPE, R. Crystal structure of bis-(N,N'-bis-(trimethylsilyl)-pyridine-2-amine-6-amido)-(*N*,*N*'-bis-(trimethylsilyl)-pyridine-2,6-diamido)-di-cobalt(II), Co₂(C₁₁H₂₂ N₃Si₂)₂C₁₁H₂₁N₃Si₂). In: *Zeitschrift für Kristallographie New Crystal Structures*. 2008, vol. 223(3), pp. 313-315. DOI: 10.1524/ncrs.2008.0135.
- 78. NASKAR, S. et al. Synthesis, characterization, and crystal structure of [Ni(dap(A)₂)]₂ (dap(AH)₂: 2,6-diacetylpyridine bis(anthraniloyl hydrazone))-a molecule possessing an infinite double helical chain in the solid state. In: *Structural Chemistry*. 2007, vol. 18(2), pp. 217-222. DOI 10.1007/s11224-006-9086-1.
- 79. PAOLUCCI, G. et al. Polynuclear transition metal complexes. The reactivity of the new potentially binucleating ligand 2,6-diacetylpyridine-bis(l'-phthalazinylhydrazone) towards Ni^{II}, Cu^{II} and Zn^{II} salts, and crystal and molecular structure of {bis[2,6-diacetylpyridine-bis(l'-phthalazinylhydrazonato)nickel(II)]} dimethylformamide and water solvate. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1992, vol. 193(1), pp. 57-75. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83797-4.
- MOHAN, M. et al. Metal complexes of 2,6-diacetylpyridine bis(thiosemicarbazone): their preparation, characterization and antitumour activity. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1986, vol. 125(1), pp. 9-15. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85476-6.
- AKBAR ALI, M. et al. Synthetic, spectroscopic, biological and X-ray crystallographic structural studies on a novel pyridine-nitrogen-bridged dimeric nickel(II) complex of a pentadentate N₃S₂ ligand. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2001, vol. 320(1-2), pp. 1-6. DOI: 10.1016/S0020-1693(01)00452-2.
- PALENIK, G.J. et al. Pentagonal-bipyramidal complexes. Synthesis and crystal structures of diaqua[2,6-diacetylpyridine bis(semicarbazone)] chromium(III) hydroxide dinitrate hydrate and dichloro[2,6-diacetylpyridine bis(semicarbazone)] iron(III) chloride dihydrate. In: *Inorganic Chemistry*. 1976, vol. 15(8), pp. 1814-1819. DOI: 10.1021/ic50162a016.
- PALENIK, G.J., WESTER, D.W. Pentagonal-bipyramidal complexes. Crystal and molecular structures of chloroaqua(2,6-diacetylpyridine bis(semicarbazone)) manganese(II), -iron(II), -cobalt(II), and -zinc(II) chloride dehydrates. In: *Inorganic Chemistry*. 1978, vol. 17(4), pp. 864-870. DOI: 10.1021/ic50182a014.
- 84. SECU, M. Unele legități de formare a structurii cristaline în compușii MnLX. 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. 55-56. ISBN 978-9975-71-145-6.

- NITHYA, P., SIMPSON, J., GOVINDARAJAN, S. Syntheses, structural diversity and thermal behavior of first row transition metal complexes containing potential multidentate ligands based on 2,6-diacetylpyridine and benzyl carbazate. In: *Polyhedron*. 2018, vol. 141, 5-16 p. DOI: 10.1016/j.poly.2017.11.009.
- VOJINOVIĆ-JEŠIĆ, L.S. et al. Transition metal complexes with Girard reagent-based ligands. Part V. Synthesis, characterization and crystal structure of pentagonal-bipyramidal manganese(II) complex with 2,6-diacetylpyridine bis(Girard-T hydrazone). *Inorganic Chemistry Communications*. 2010, vol. 13, pp. 1085-1088. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.06.022.
- 87. PELIZZI, C. et al. Investigation into aroylhydrazones as chelating agents. Part 2. Neutral and deprotonated ligand behaviour of 2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazone) in complexes of Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, and Zn^{II} and X-Ray structure of diaqua[2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazonato)-(2-)] manganese(II). In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1982, 0(7), pp. 1349-1354. DOI: 10.1039/DT9820001349.
- SCHLEIFE, F. et al. Seven-coordinate Mn(II) and Co(II) complexes of the pentadentate ligand 2,6-diacetyl-4-carboxymethyl-pyridine bis(benzoylhydrazone): synthesis, crystal structure and magnetic properties. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2011, vol. 374, pp. 521-527. DOI: 10.1016/j.ica.2011.02.064.
- 89. BERMEJO, M.R. et al. Conformational rearrangement of 2,6-bis-(1-salicyloyl hydrazonoethyl)pyridine (H₄daps) on complexation. Synthesis and X-ray characterisation of H₄daps and its copper helicate complex [Cu(H₂daps)(H₂O)]₂·2CH₃CN. In: *New Journal of Chemistry*. 2003, vol. 27, pp. 1753-1759. DOI: 10.1039/b305354g.
- 90. NASKAR, S. et al. Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in stabilizing uncommon coordination geometries of Mn(II): synthesis, spectroscopic, magnetic and structural characterization. In: *Dalton Transactions*. 2005, vol. 14, pp. 2428-2435. DOI: 10.1039/b503891j.
- 91. NASKAR, S. et al. Versatility of 2,6-diacetylpyridine(dap) hydrazones in generating varied molecular architectures: synthesis and structural characterization of a binuclear double helical Zn(II) complex and a Mn(II) coordination polymer. In: *Dalton Transactions*. 2007, pp. 1150-1159. DOI: 10.1039/b615004g.

- 92. MANGALAM, N.A., SHEEJA, S.R., KURUP, M.R.P. Mn(II) complexes of some acylhydrazones with NNO donor sites: Syntheses, a spectroscopic view on their coordination possibilities and crystal structures. In: *Polyhedron*. 2010, vol. 29(18), pp. 3318-3323. DOI: 10.1016/j.poly.2010.09.007.
- 93. SHAABANI, B. et al. Crystal structure and topological ferrimagnetic behavior of a new 2D metal-organic hybrid manganese complex [Mn₃(N₃)₄(L)₂(H₂O)₂]_n· 0.6(C₂H₅OH)·1.4(H₂O) with the AF/AF/F alternating sequence (HL = N[']-((pyridine-2-yl)methylene)isonicotinohydrazide). In: *Polyhedron*. 2013, vol. 49(1), pp. 61-66. DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.083.
- 94. LIN, P.-H. et al. Synthesis, characterisation and computational studies on a novel onedimensional arrangement of Schiff-base Mn₃ single-molecule magnet. In: *Dalton Transactions*. 2010, vol. 39(33), pp. 7650-7658. DOI: 10.1039/C0DT00143K.
- 95. YAHSI, Y., KARA, H. Synthesis, structural analysis and magnetic properties of two novel doubly oxygen bridged binuclear manganese(III) and copper(II) complexes with ONO tridentate ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2013, vol. 397, pp. 110-116. DOI: 10.1016/j.ica.2012.11.029.
- 96. SUTRADHAR, M. et al. Synthesis, structural characterization and electrochemical activity of oxidovanadium(IV/V) complexes of a diprotic ONS chelating ligand. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2010, vol. 363, pp. 3376-3383. DOI: 10.1016/j.ica.2010.06.025.
- 97. CHEN, J.-T., LIAO, D.-Z., ZHANG, R.-H. et al. Studies on the synthesis and magnetism of binuclear oxovanadium(II) complexes of some isonicotinoyl hydrazones. In: *Polyhedron*. 1994, vol. 13(11), pp. 1701-1704. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)80100-X.
- HOSSEINI MONFARED, H. et al. A novel 2D vanadium(V)-isonicotinohydrazide coordination polymer, C₁₅H₁₆AgN₄O₈V: synthesis, structure, catalytic activity and DFT calculation. In: *Polyhedron*. 2011, vol. 30, pp. 1842-1848. DOI: 10.1016/j.poly.2011.04.043.
- 99. WESTER, D., PALENIK, G.J. Synthesis and characterization of novel pentagonal bipyramidal complexes of iron(II), cobalt(II), and zinc(II). In: *Journal of the American Chemical Society*. 1973, vol. 95(19), pp. 6505-6506. DOI: 10.1021/ja00800a086.
- 100. McMORAN, E.P. et. al. Synthesis and characterization of Cu(II), Zn(II) and Fe(II) complexes supported by pyridylamide ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2014, vol. 421, pp. 465-472. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2014.07.012</u>

- 101. ABBOUD, K.A., PALENIK, R.C., PALENIK, G.J. Aqua[2,6-diacetylpyridinedi(benzoic acid hydrazone)]nitratocobalt(II) nitrate at 173 K. In: *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. 1996, vol. 52(12), pp. 2994-2996. DOI: 10.1107/S0108270196011407.
- 102. KANDIL, F., CHEBANI, M.K., ZOUBI, W.A. Synthesis of macrocyclic bis-hydrazone and their use in metal cations extraction. In: *International Scholarly Research Network ISRN Organic Chemistry*. 2012, pp. 1-8. DOI: 10.5402/2012/208284.
- 103. SÖNMEZ, M., ÇELEBI, M., BERBER, I. Synthesis, spectroscopic and biological studies on the new symmetric Schiff base derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol with Naminopyrimidine. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2010, vol. 45(5), pp. 1935-1940. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.01.035.
- 104. KHLOOD, S.A.-M. Transition metal complexes of isonicotinic acid (2-hydroxy benzylidene) hydrazide. In: *Spectrochimica Acta, Part A.* 2008, vol. 70(1), pp. 162-170. DOI: 10.1016/j.saa.2007.07.023.
- 105. NASKAR, S. et al. Synthesis and spectroscopic properties of Ni(II) complexes of some aroyl hydrazone ligands with 2,6-diacetyl pyridine monooxime: X-ray crystal structure of the salicyloylhydrazone Ni(II) complex. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2010, vol. 363(14), pp. 3641-3646. DOI: 10.1016/j.ica.2010.05.009.
- 106. ESCUER, A. et al. First structural and magnetic studies of Ni clusters containing 2,6diacetylpyridine-dioxime as a ligand. In: *Inorganic Chemistry*. 2010, vol. 49, pp. 2259-2266. DOI: 10.1021/ic9020965.
- 107. GLYNN, C.W., TURNBULL, M.M. Complexes of 2,6-diacetylpyridine dioxime (dapdoH₂). Crystal structures of [M(dapdoH₂)₂](ClO₄)₂ (M = Cu and Mn). In: *Transition Metal Chemistry*. 2002, vol. 27(8), 822-831 p. DOI: 10.1023/A:102130951.
- GRADINARU, J. et al. Mononuclear nickel(II) and copper(II) complexes with Schiff base ligands derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol and S-methylisothiosemicarbazones. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2004, vol. 357(9), pp. 2728-2736. DOI: 10.1016/j.ica.2004.03.008.
- 109. SATHYADEVI, P. et al. Novel ONN pincer type copper(II) hydrazide complexes: An investigation on the effect of electronegativity and ring size of heterocyclic hydrazides towards nucleic acid/protein binding, free radical scavenging and cytotoxicity. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2014, vol. 409, pp. 185-194. DOI: 10.1016/j.ica.2013.09.015.
- 110. CHANG, H.-Q. et al. Syntheses, characterizations, antitumor activities and cell apoptosis induction of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with hydrazone Schiff base derived from isonicotinohydrazide. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2015, vol. 57, pp. 8-10. DOI: 10.1016/j.inoche.2015.04.010.
- 111. CHATTOPADHYAY, S. et al. Nickel(II) and copper(II) complexes of tetradentate unsymmetrical Schiff base ligands: First evidence of positional isomerism in such system.
 In: *Inorganica Chimica Acta*. 2006, vol. 359(5), pp. 1367-1375. DOI: 10.1016/j.ica.2005.12.011.
- 112. ANDJELKOVIĆ, K. et al. Synthesis and structure of aqua-2',2'''-(2,6pyridindiyldiethylidene)dioxamohydrazidecopper(II) hydrate. In: *Polyhedron*. 1997, vol. 16 (24), pp. 4221-4228. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00265-9.
- 113. MANGALAM, N.A. et al. Design and characterization of Cu(II) complexes from 2benzoylpyridine benzhydrazone: crystallographic evidence for coordination versatility. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010, vol. 75, pp. 686-692. DOI: 10.1016/j.saa.2009.11.040.
- 114. MANGALAM, N.A., KURUP, M.R.P. Versatile binding properties of a di-2-pyridyl ketone nicotinoylhydrazone ligand: crystal structure of a Cu(II) complex. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011, vol. 78(3), pp. 926-934. DOI:10.1016/j.saa.2010.11.032.
- 115. KOZIOL, A.E. et al. Structural studies of copper catalyzed hydroxylation reactions. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2006, vol. 359(8), pp. 2569-2574. DOI: 10.1016/j.ica.2006.01.042.
- 116. SINGH, V.P., SINGH, P., SINGH, A.K. Synthesis, structural and corrosion inhibition studies on cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with 2-acetylthiophene benzoylhydrazone. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2011, vol. 379(1), pp. 56-63. DOI: 10.1016/j.ica.2011.09.037.
- 117. LI, Y. et al. Syntheses, crystal structures and DNA-binding studies of Cu(II) and Zn(II) complexes bearing asymmetrical aroylhydrazone ligand. In: *Journal of Molecular Structure*. 2017, vol. 1130, pp. 818-828. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.10.092.
- 118. AKBAR ALI, M. et al. Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of sevencoordinate pentagonal-bipyramidal zinc(II), cadmium(II) and tin(IV) complexes of a pentadentate N₃S₂ thiosemicarbazone. In: *Polyhedron*. 2011, vol. 30(2), pp. 299-306. DOI: 10.1016/j.poly.2010.10.027.

- 119. SY, A. et al. Dichlorido {N'-[phenyl(pyridin-2-yl-kN)- methylidene]isonicotinohydrazidejkN',O}zinc. In: Acta Crystallographica Section E. 2013, E69, m108. DOI: 10.1107/S1600536813001281.
- 120. AFKHAMI, F.A. et al. New cadmium(II) and zinc(II) coordination polymers derived from a pyridine-hydrazone block: self-assembly generation, structural and topological features, and theoretical analysis. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2017, vol. 458, pp. 68-76. DOI: 10.1016/j.ica.2016.12.020.
- 121. BOTTARI, B. et al. Isoniazid-related copper(II) and nickel(II) complexes with antimycobacterial in vitro activity. Part 9. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2000, vol. 10(7), pp. 657-660. DOI: 10.1016/S0960-894X(00)00058-5.
- 122. CARCELLI, M. et al. Antimicrobial and genotoxic activity of 2,6-diacetylpyridine bis(acylhydrazones) and their complexes with some first transition series metal ions. X-ray crystal structure of a dinuclear copper(II) complex. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1995, vol. 57(1), pp 43-62. DOI: 10.1016/0162-0134(94)00004-T.
- 123. MURUKAN, B., MOHANAN, K. Synthesis, characterization and antibacterial properties of some trivalent metal complexes with [(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-3-isatin]bishydrazone. In: *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 2007, vol. 22(1), pp. 65-70. DOI: 10.1080/14756360601027373.
- 124. GARCIA, C.V. et al. Cobalt(III) complexes with 2-acetylpyridine derived Schiff bases: studies investigating ligand release upon reduction. In: *Polyhedron*. 2017, vol. 214, pp. 86-95. DOI: 10.1016/j.poly.2016.12.024.
- 125. SATHYADEVI, P. et al. Synthesis, crystal structure, electrochemistry and studies on protein binding, antioxidant and biocidal activities of Ni(II) and Co(II) hydrazone complexes. In: *Polyhedron*. 2012, vol. 31(1), pp. 294-306. DOI: 10.1016/j.poly.2011.09.021.
- 126. RUDI, L. et al. Toxicity assessment of xenobiotic compounds by the T-BARS assay in some strains of biotechnological interest. In: *Scientific International Conference on Microbial Biotechnology (2nd edition)*, October 9-10, 2014, Chişinău, Moldova, pp. 76-79. ISBN 978-9975-4432-8-9.
- 127. КЛИМОВА, В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Москва: Химия. 1967, 207 с.
- 128. ГУБЕН-ВЕЙЛЪ. Методы органической химии. Методы анализа. Москва: Химия. 1967, Т. II, 1032 с.

- 129. MITINA, T., BULHAC, I., BONDARENKO, N. Determination of iron and cobalt in coordination compounds by atomic absorption spectroscopy. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*, May 28-30, 2014, Chişinău, Moldova, 100 p. ISBN 978-9975-62-371-1.
- ALLEN, F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 2002, vol. B58(3-1), pp. 380-388. DOI: 10.1107/S0108768102003890.
- 131. НАКАНИСИ, К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. Москва: Мир, 1965, с. 31, 32, 142.
- 132. 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.
- 133. GAO, S. et al. (*N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxaminato-κ²O,O') (salicylaldehyde isonicotinoyl hydrazonato-κ³O,N,N') vanadium(IV) hexane hemisolvate. In: *Acta Crystallographica Section E Structure Report Online*. 2004, vol. 60(12), pp. m1757-m1758. DOI: 10.1107/S1600536804027497.
- 134. SUNDHEIM, A., THEERS, C., MATTES, R. Substituted hydrazines as ligands in vanadium(III), -(IV) and -(V) complexes. Synthesis and characterization of [V(dipic) (NH₂NHCOPh)(H₂O)₂][VO(dipic)(NHNCOPh)]2H₂O, [VO(dipic)(NHNHCO₂Me)], [VO (dipic)(NH₂NHCO₂Me)], [VO(dipic)(NHNHCSPh)] and [VO('ONO') (NHNHCOPh)]
 ·2H₂O. In: *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*. 1994, vol. 49b, pp. 176-185. http://zfn.mpdl.mpg.de/data/Reihe_B/49/ZNB-1994-49b-0176.pdf.
- 135. KOPKA, K. MATTES, R. Derivatives of hydrazine as ligands in vanadium (IV) and -(V) complexes. Synthesis and crystal structures of three dimeric complexes with hydrazido and hydrazonato ligands. In: *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*. 1995, vol. 50, pp. 1281-1286. <u>http://zfn.mpdl.mpg.de/data/Reihe_B/50/ZNB-1995-50b-1281.pdf</u>.
- 136. 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.
- 137. BULHAC, I. et al. Cobalt(II) complexes with pentadentate Schiff bases 2,6diacetylpyridine hydrazones: syntheses and structures. In: *Russian Journal of Coordination*

Chemistry. 2017, vol. 43(1), pp. 21-36. DOI: 10.1134/S1070328417010018.

- 138. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: J. Wiley & Sons, 1997. ISBN 0471194069.
- 139. НАКАМОТО, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1991, с. 275-279. ISBN 5-03-001749-6.
- 140. BULHAC, I., ŞTEFÎRŢĂ, A., COROPCEANU, E. Compuşi coordinativi şi compoziţii cu proprietăţi utile pentru biotehnologii agricole. In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria "Ştiinţe reale şi ale naturii"*. 2015, vol. 1(81), pp. 193-209. ISSN 1814-3237
- 141. BOUROSH, P.N. et al. New Co(III) dioximates with hexafluorophosphate ion as stimulators of the proteolytic activity of the micromycete *Fusarium gibbosum* CNMN FD
 12. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2013, vol. 39(11), pp. 77-786. DOI: 10.1134/S107032841311002X.
- 142. CILOCI, A. et al. Procedee noi de obținere a unor hidrolaze exocelulare de origine fungică.In: *Buletinul AŞM, seria Științele vieții*. 2011, nr. 3(315), pp. 118-128. ISSN: 1857-064X.
- 143. ГРАЧЁВА, И.М. и др. Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов. М.: Легкая и пищевая пром., 1982, 240 с.
- 144. RUDI, L. et al. Aprecierea activității antioxidante și antiradicalice a extractelor din *Porphyridium cruentum* prin aplicarea metodelor non-specifice. In: *Buletinul AŞM, seria Ştiințele vieții*. 2010, nr. 3(312), pp. 114-120. ISSN: 1857-064X.
- 145. VALUTA, A. et al. Phycobiliprotein accumulation in cyanobacterium Nostoc Linckia and modification of antioxidant activity. In: Analele Universității din Oradea, Fascicula Biologie. 2015, vol. XXII(1), pp. 13-19. ISSN: 1224-5119.
- 146. CEPOI, L. et al. Activitatea antioxidantă a *Haematococcus pluvialis* la diferite etape ale ciclului vital în prezența compușilor coordinativi ai Co cu bazele Schiff. In: *Buletinul AŞM*, *Ştiințele vieții*. 2013, nr. 1(319), pp. 126-136. ISSN: 1857-064X.
- 147. RUDI, L. et al. Producerea de biomasă și carotenoizi de către alga verde *Haematococcus pluvialis* pe durata ciclului vital sub influența metalocomplexelor Co(II) cu baze *Schiff*. In: *Buletinul AŞM, Ştiințele vieții*. 2014, nr. 2(323), pp. 163-171. ISSN: 1857-064X.
- 148. RUDIC, V. ş.a. Sulfato-bis(nicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridin-cobalt(II) monometanol trihidrat şi procedeu de cultivare a microalgei Porphyridium cruentum cu utilizarea acesteia. Brevet de invenţie MD nr. 4253 (13) C1, C07F 15/06, C07D 213/88, C12N 1/12, C12R 1/89. Institutul de Microbiologie şi Biotehnologie al Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Institutul de Chimie al Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Nr. depozit A2012

0099. Data depozit 05.11.2012. Publicat 31.10.2013. In: BOPI. 2013, nr. 10.

- 149. RUDIC, V. ş.a. Tetraizotiocianatocobaltat de bis(nicotinoil hidrazon)-2,6-diformil-4metilfenol (metanol)(acva)cobalt(II) şi 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 şi Biotehnologie al Academiei de Ştiințe a Moldovei. Institutul de Chimie al Academiei de Ştiințe a Moldovei. Nr. depozit A2012 0101. Data depozit 05.11.2012. Publicat 31.10.2013. In: BOPI. 2013, nr. 10.
- 150. BELAMI, L. IR spectra of complex molecules. Leningrad, «Foreighn Liter.», 1963, p. 373.
- 151. HOSHINO, M. et al. X-ray analysis of bond elongation in VO(acac)₂ at the Excited State.
 In: *Chemistry Letters*. 2005, vol. 34(9), pp. 1228-1229. DOI: 10.1246/cl.2005.1228.
- 152. ТАРАСЕВИЧ, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений [online]. Mocквa, 2012, p. 51. Disponibil: <u>http://inorg2013.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/</u> <u>Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf</u>
- 153. KITAGAWA, S., KITAURA, R., NORO, S.I. Functional porous coordination polymers. In: Angewandte Chemie. Coordination polymers. 2004, vol. 43(18), pp. 2334-2375. DOI: 10.1002/anie.200300610.
- 154. ROWSELL, J.L.C., YAGHI, O.M. Metall-orgaanic frameworks: a new class of porous materials. In: *Microporous Mesoporous Materials*. 2004, vol. 73(1-2), pp. 3-14. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034.
- 155. 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
- 156. SPEK, A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2003, vol. 36, pp. 7-13. Disponibil: <u>http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889802022112</u>
- 157. YANO, T. et al. Mononuclear-dinuclear helicate interconversion of dibromo{N,NA-bis[(S)-1-2-(pyridyl)ethyl]pyridine-2,6-dicarbox amidate}-copper(II) *via* a deprotonation-protonation process. In: *Chemical Communications*. 2002, pp. 1396-1397. DOI: 10.1039/b202700c.

ANEXE

Anexa 1. Spectrele IR ale bazelor Schiff H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 și H_2L^4



Fig. A 1.1. Spectrele IR ale bazelor Schiff H_2L^1 și H_2L^2



Fig. A1.2. Spectrele IR ale bazelor Schiff H_2L^3 și H_2L^4





Figura A2.1. Curbele termoanalitice ale complecșilor 5 și 8







Figura A2.2. Curbele termoanalitice ale complecșilor 11 și 12

Anexa 3. Difractogramele compusului coordinativ polimeric ${[Co(L^1)] \cdot 5.75H_2O}_n$



Figura A3. Datele experimentale până la desorbție (albastru), după desorbție (roșu) și simularea în programul Mercury a difracției razelor X pe pulbere pentru 34



Figura A4.1. Brevet de invenție MD nr. 4253, 2014.05.31



Figura A4.2. Brevet de invenție MD nr. 4255, 2014.05.31

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnata, 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.

Danilescu Olga

Daniluscer

02.05.2019

CURRICULUM VITAE



Nume și prenume:	Danilescu Olga	
Cetățenie:	MDA Sealer And	
Studii:		
2009-2018	Doctorat în chimie, Universitatea de Stat "Dimitrie Cantemir",	
	str. Academiei 3/1, MD-2028, Chişinău, R. Moldova;	
2001-2005	Licență în chimie, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău.	
1998-2001	Liceul teoretic "Hyperion", or. Anenii Noi.	
Stagii:		
2009-prezent	Cercetător științific, Institutul de Chimie, Chișinău;	
	Asistent universitar, Universitatea Agrară de Stat din Moldova,	
	Chișinău.	
2009-2018	Cercetător științific stagiar, Institutul de Chimie, Chișinău.	
2005-2009	Asistent universitar, Universitatea Agrară de Stat din Moldova,	
	Chişinău.	
Domenii de interes științific:		
	Compuși coordinativi ai unor metale tranziționale cu baze Schiff,	
	utilizând ca precursori dialdehide și dicetone aromatice.	
Participări în proiecte științifice (naționale și internaționale):		
06.408.031 A.	Obținerea a noi substanțe biologic active pentru medicină și	
	biotehnologie în baza compușilor organici și coordinativi mono- și	
	poli-nucleari;	
11.817.08.24A.	Sinteza și studiul complecșilor și nanoparticulelor în calitate de	
	substanțe biologic active, înalt poroase și puncte cuantice pentru	
	biologie, agricultură și sorbție;	
15.817.02.18A.	Asamblarea și studiul complecșilor metalelor tranziționale în baza	
	liganzilor polifuncționali și macrociclici utili pentru agricultură,	
	industria alimentară și biotehnologii avansate.	
Participări la manifestări științifice (naționale și internaționale):		
2010	The XXXI-nd Romanian Chemistry Conference (Râmnicu Vâlcea,	
	România); The International Conference of Young Researchers, VIII	
	edition (Chisinau, Moldova).	
2011	A XXIII-a Sesiune de comunicări științifice a I.C.M. "Petru Poni"	
	(Iași, România); The 25 th International Chugaev Conference on	
	Coordination Chemistry (Suzdali, Russia).	
2012	The XVII-th International Conference "Physical Methods in	
	Coordination and Supramolecular Chemistry" (Chisinau, Moldova);	
	The 6 th International Conference on Materials Science and	
	Condensed Matter Physics (MSCMP 2012) (Chisinau, Moldova);	

	The XXXII-nd Romanian Chemistry Conference (Călimănești-
	Căciulata, România).
2014	The International Conference dedicated to the 55 th anniversary from
	the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of
	Sciences of Moldova (Chisinau, Moldova); 7th International
	Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics
	(Chişinău, Moldova).
2017	The 4 th Central and Eastern European Conference on Thermal
	Analysis and Calorimetry (Chişinău, Moldova); Conferința
	Fizicienilor din Moldova (CFM-2017) (Chisinău, Moldova); A
	XXVI-a sesiune de comunicări stiintifice a I.C.M. "Petru Poni" (Iasi.
	România): The 27 th International Chugaev Conference on
	Coordination Chemistry (N. Novgorod, Russia).
2018	The 12 th European Symposium on Thermal Analysis and
2010	Calorimetry (ESTAC 12) (Brasov, Romania): The 9 th International
	Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics
	(MSCMP 2018) (Chisinau Moldova): A XXXV-a Conferintă
	Natională de Chimie (Călimănesti - Căciulata România)
Lucrări stiintifice și st	intifica-meadice nublicate:
Luci all ştillçilice şi şt	33 lucrări stiintifice dintre care
	- 2 articole în culegeri:
	- 2 articole în reviste nationale:
	- 2 articole în reviste internationale cu impact factor
	- 23 rezumate la conferinte nationale si internationale de profil:
	- 2 brevete de inventie si 2 cereri de brevet de inventie
Premii și mențiuni:	
2014	Medalie de argint Proceedings of the 6 th edition of EUROINVENT -
2011	European Exibition of Creativity and Innovation (Iasi România):
2016	Premiul Concursul pentru selectarea celor mai buni tineri cercetători ai
2010	Institutului de Chimie în baza rezultatelor stiintifice obtinute pe
	parcursul anului 2016":
2017	Premiul "Concursul pentru selectarea celor mai buni tineri cercetători ai
	Institutului de Chimie în baza rezultatelor științifice obținute pe
	parcursul anului 2017";
2018	Medalie de aur, Proceedings of the 10 th edition of EUROINVENT -
	European Exibition of Creativity and Innovation (Iași, România);
	Medalie de aur, SALONUL INTERNAȚIONAL DE INVENȚII ȘI
	INOVAȚII "TRAIAN VUIA" (Timișoara, România).
Date de contact de serv	viciu:
	Laboratorul Chimie Coordinativă, Institutului de Chimie,
	str. Academiei 3, MD-2028, Chisinău, R. Moldova:
	Telefon: +(373) 22 73 97 90:
	E-mail: olgadanilescu@mail.ru.

MULŢUMIRI

Pentru realizarea acestei lucrări exprim sincere și cele mai alese mulțumiri conducătorului științific dl **ION BULHAC**, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, șef interimar al laboratorului Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie, pentru îndrumarea, susținerea, ajutorul și sfaturile acordate în scopul obținerii rezultatelor relevante.

Adresez mulțumiri colectivului laboratorului Metode Fizice de Studiere a Solidului "T.I. Malinowski" pentru aportul mare în cercetarea structurii compușilor coordinativi sintetizați, în special dnei dr. **Paulina Bouroș**, dlui dr. **Victor Kravțov**, dnei dr. **Lilia Croitor**, dnei dr. **Marina Fonari**, dnei **Elena Melnic**.

Aduc mulțumiri pentru colaborare colectivului laboratorului Enzimologie al Institutului de Microbiologie și Biotehnologie, în special dnei dr. **Alexandra Deseatnic-Ciloci** și colectivului laboratorului Ficobiotehnologie al Institutului de Microbiologie și Biotehnologie, dnei dr. **Ludmila Rudi**, pentru studiul microbiologic al complecților.

Mulțumirile mele sunt adresate colectivului laboratorului Chimie Coordinativă, în special dlui dr. **Eduard Coropceanu** și dnei dr. **Maria Cocu**, cât și colegilor din Institutul de Chimie.

Mulțumesc din suflet familiei și prietenilor pentru susținerea acordată în perioada realizării acestei lucrări.

Cu deosebit respect, Olga Danilescu