

INSTITUTUL DE CHIMIE

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 546.3-32.057:547.587.11(043.2)

GORINCIOI VIORINA

**SINTEZA ȘI STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE
POLINUCLEARE ALE METALELOR -s ȘI -d CU ACIDUL
SALICILIC ȘI DERIVAȚII LUI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2022

Teza a fost elaborată în laboratorul Chimie Bioanorganică și Nanocompozite al Institutului de Chimie

Conducător științific:

TURTĂ Constantin academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar

Consultant științific:

LOZAN Vasile doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie

Referenți oficiali:

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

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

Componenta Consiliului Științific Specializat:

- 1. BULHAC Ion** **președinte**, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător;
- 2. COCU Maria** **secretar științific**, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător;
- 3. GULEA Aurelian** academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar;
- 4. BÎRCĂ Maria** doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
- 5. ȘOVA Sergiu** doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
- 6. CEPOI Liliana** doctor în științe biologice, conferențiar cercetător.

Susținerea va avea loc la 9 noiembrie 2022, ora 14⁰⁰ (sala mică a Institutului de Chimie), în ședința Consiliului științific specializat **D 141.01-22-24** din cadrul Institutului de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova. Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică (Institut) "Andrei Lupan" str. Academiei, 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova și pe pagina web a ANACEC (<http://www.cnaa.md>).

Rezumatul a fost expediat la ,, " octombrie 2022

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

Consultant științific,
LOZAN Vasile, dr. hab. în științe chimice, conf. cerc.

Autor:
GORINCIOI Viorina

(© Gorincioi Viorina, 2022)

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....	4
CONȚINUTUL TEZEI.....	6
1. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ALE METALELOR 2s ȘI 3d CU ACIDUL SALICILIC ȘI DERIVAȚII SĂI.....	7
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE.....	7
3. SINTEZA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SALICILAȚILOR HOMO- ȘI HETERONUCLEARI AI FIERULUI(III) ȘI CUPRULUI(II) CU UNELE METALE 2s ȘI 3d.....	7
3.1. Sinteza, structura și proprietățile complexelor heteronucleari ai fierului (III) cu metale de tip 2s cu anioni salicilat	7
3.2. Combinații coordinative heteronucleare ale ionilor metalelor 3d cu anioni salicilat.....	9
3.3. Combinații coordinative homonucleare ale fierului(III) cu anioni salicilat.....	12
3.4 Sinteza, structura și proprietățile complexelor cuprului(II) cu acidul salicilic și derivații săi.....	15
4. SINTEZA NANOPARTICULELOR (NP) OXIZILOR DE FIER OBTINUTE DIN PRECURSORI POLINUCLEARI AI FIERULUI(III). INVESTIGAȚII BIOLOGICE ȘI ANTICOROZIVE ALE COMPUȘILOR SINTETIZAȚI.....	19
4.1. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor oxizilor de fier(III) obținute din salicilații polinucleari.....	19
4.1.1. Efectul nanoparticulelor oxidice în bază de fier, Fe–Cu, Fe–Zn asupra creșterii micromicetelor din genul <i>Aspergillus</i> , <i>Penicillium</i> și <i>Trichoderma</i>	20
4.1.2. Efectul nanoparticulelor oxidice în bază de fier, Fe–Cu, Fe–Zn asupra activității antifungice a micromicetelor.....	20
4.1.3. Influența nanoparticulelor utilizate în procesul de liofilizare asupra viabilității fungilor din genul <i>Aspergillus</i> și <i>Trichoderma</i>	21
4.2. Complecșii homo- și heteronucleari ai fierului(III) și cuprului(II) cu acidul salicilic și 5–metilsalicilic în calitate de inhibitori și biostimulatori.....	21
4.2.1. Acțiunile salicilaților heterotrinerari ai fierului(III) asupra biosintezei catalazei la tulpinile <i>Penicillium piceum</i> F–648 A3 și <i>Penicillium funiculosum</i> CNMN FD.....	21
4.2.2. Utilizarea heterocompușilor coordinativi $[\text{CuSr}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ și $\{[\text{CuSr}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ la cultivarea cianobacteriei <i>Spirulina platensis</i>	22
4.2.3. Inhibitori al proliferării fungilor din specia <i>Cryptococcus neoformans</i> în baza complexelor $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ și $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$	22
4.2.4. Studiul compusului coordinativ $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (3a) în calitate de inhibitor al coroziunii oțelurilor în apă.....	23
4.2.5. Caracterizarea produselor coroziunii (PC).....	23
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	24
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE.....	26
ADNOTARE.....	32
АННОТАЦИЯ.....	33
ANNOTATION.....	34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate

Carboxilații metalelor de tranziție, ce conțin unitatea $\mu_3\text{-oxo}$ $[\text{M}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{L})_3]^{n+}$, reprezintă o clasă interesantă de compuși, datorită particularităților lor structurale și utilizării variate ale acestora în diferite domenii științifice. Chimia carboxilaților homo- și heteropolinucleari ai fierului(III) prezintă un interes deosebit, deoarece aceasta oferă oportunitatea de a investiga și a extinde cunoștințele despre caracteristicile interacțiunilor magnetice dintre ionii paramagnetici, posibilitatea folosirii lor pentru crearea magneților moleculari, senzorilor magnetici, compușilor cu proprietăți electronice și utilizării lor ca precursori pentru obținerea nanoparticulelor cu proprietăți magnetice utile. Interesul studierii clusterilor metalelor de tranziție se datorează și arhitecturii structurilor moleculare și cristaline, naturii legăturilor chimice în complecși, posibilității de autoasamblare în cristal, proprietăților luminescente, catalitice, biologice, utilizarea ca agenți fiziologic activi.

Carboxilații poliatomici, care conțin în calitate de nucleu ioni de fier(III) sau fier(II), sunt folosiți cu succes pentru modelarea centrelor active a fiero-proteinelor, precum este hemeritina, monooxigenaza, ribonucleotid reductaza, promovând dezvoltarea chimiei bioanorganice. Domeniul clusterilor carboxilici de fier homo- și heteropolinucleari este de actualitate, deoarece ei pot servi ca blocuri moleculare versatile pentru proiectarea materialelor metal-organice (MOF), care pot fi supuse unor strategii de inginerie a cristalelor, precum și utilizarea lor în calitate de blocuri structurale în construcția sistemelor de tip 1D, 2D, 3D și de tip MOFs. Combinațiile complexe ce conțin grupa carboxilică sunt pe larg studiate datorită abilității grupei carboxilice de coordonare la ionul metalic în diferite moduri, cum ar fi monodentat, bidentat și de tip punte. Structura compușilor în care sunt prezente multe din aceste moduri de coordonare a fost confirmată prin analiza difracției cu raze X pe monocristal.

Scopul lucrării

Cercetările din prezenta teză de doctor s-au orientat spre identificarea, ajustarea și perfectarea metodelor de sinteză, precum și studiul prin diverse metode fizico-chimice al unor compuși coordinativi homo- și heteropolinucleari noi de tip $\mu\text{-oxocarboxilați}$ de fier(III) și cupru(II) cu elemente de tip $2s$ și $3d$ cu acidul salicilic și derivații lui.

Stabilirea obiectivelor de cercetare este justificată și puternic influențată de potențialul biologic și farmaceutic ridicat al acidului salicilic, precum și obținerea unor compuși coordinativi noi cu potențialul biologic-activ. Soluționarea acestor probleme a impus stabilirea următoarelor **obiective**: Optimizarea metodelor de sinteză a carboxilaților și obținerea noilor clusteri homo- și

heteronucleari în baza fierului(III) și cuprului(II), metalelor de tip *s* (Mg^{II} , Ca^{II} , Sr^{II} și Ba^{II}), metalelor de tip *3d* (Cr^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II}) conținând fragmentele $\{FeM_2\}$ și $\{Fe_2MO\}$, $\{CuM\}$ cu acidul salicilic, 5-metilsalicilic și 5-clorsalicilic; Stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline, elucidarea corelațiilor dintre structura și proprietățile compușilor coordinativi obținuți în fază cristalină cu ajutorul metodelor moderne de cercetare (analiza elementală, spectroscopia IR, analiza termică, difracția cu raze X pe monocristal, spectroscopia Mössbauer, spectroscopia RES, magnetochimia; microscopia electronică de transmisie); Investigarea influenței naturii ionilor de metal și a liganzilor asupra compoziției și proprietăților compușilor coordinativi sintetizați; Obținerea prin procedee chimice a oxizilor de fier și oxizilor de fier micști în baza clusterilor homo- și heteronucleari sintetizați.

Ipoteza de cercetare. Analiza literaturii de specialitate presupune, că la interacțiunea ionilor metalelor tranziționale cu ioni salicilat se pot genera noi clusteri homo- și heteronucleari ai fierului(III) și cuprului(II) de diferită compoziție, care ulterior ar putea servi în calitate de precursori pentru sinteza nanoparticulelor de fier.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese. Pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse a fost definită metodologia de cercetare. În studiul și interpretarea datelor cristalografice au fost folosite programele complexe utilizate în Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului "T. Malinovski" din cadrul Institutului de Fizică Aplicată și Institutul de Chimie Macromoleculară "P. Poni" din Iași (România), iar pentru cercetarea proprietăților biologice – metodologia elaborată în Laboratorul Colecția Națională de Microorganisme Neapatogene al Institutului de Microbiologie și Biotehnologie.

Studiul structural și al proprietăților compușilor coordinativi sintetizați a fost efectuat cu ajutorul unui set de metode moderne de cercetare, precum analiza elementală, spectroscopia IR, RES, spectroscopia Mössbauer, difracția cu raze X pe monocristal, analiza termogravimetrică, microscopia electronică de transmisie, analiza proprietăților magnetice, metode de determinare a proprietăților biologice și anticorozive. Pentru interpretarea rezultatelor experimentale s-a utilizat baza de date teoretico-științifică recunoscută și materialele publicate în literatura de specialitate.

Problema științifică soluționată constă în stabilirea parametrilor condițiilor de sinteză a complexilor fierului(III) și cuprului(II) homo- și heteronucleari cu acizii salicilic, 5-metilsalicilic sau 5-clorsalicilic și identificarea condițiilor favorabile de obținere a nanoparticulelor (NP) utilizând ca precursori clusteri ai Fe(III).

Semnificația teoretică: au fost obținuți clusteri homo- și heteronucleari ai fierului(III) cu Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și cuprului(II) cu Ca(II), Sr(II), Ba(II). A fost stabilită structura clusterilor în stare solidă și au fost determinate

proprietățile fizico-chimice și biologice ale compușilor coordinativi sintetizați precum și ale NP oxizilor de Fe(III).

Valoarea aplicativă: constă în sinteza noilor combinații coordinative homo– și heteronucleare ale fierului(III) și cuprului(II) cu unele metale 2s și 3d în baza acidului salicilic și derivaților săi, care manifestă proprietăți anticorozive, antiproliferative și biostimulatoare; sinteza nanoparticulelor în baza salicilaților homo– și heteronucleari ai fierului(III) care contribuie la creșterea biomasei micromicetelor și la stimularea rezistenței fungilor, totodată nanoparticulele pot fi folosite la conservarea tulpinilor de fungi.

Implementarea rezultatelor științifice: a fost demonstrată activitatea salicilaților heterotrinerari ai Fe(III) asupra biosintezei catalazei la tulpinile *Penicillium piceum* F-648 A3 și *Penicillium funiculosum* CNMN FD; proprietățile inhibitoare ale compușilor $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ și $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ de proliferare a fungilor din specia *Cryptococcus Neoformans*; proprietățile anticorozive ale compusului $\{\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2\text{NO}_3(\text{DMA})_4\}_n$; activitatea biostimulatoare a NP asupra micromicetelor din genurile *Aspergillus*, *Penicillium* și *Trichoderma*.

Publicații la tema tezei. Rezultatele prezentate în lucrare au constituit obiectul a 45 publicații științifice, inclusiv 16 articole, dintre care 4 în reviste cu factor de impact, 6 brevete de invenție, precum și 23 rezumate la conferințe naționale și internaționale în domeniul chimiei. La Saloane internaționale de invenție brevetele au fost apreciate cu 7 medalii: ”EUROINVENT” (România, Iași) - 3 medalii de Argint (1- 2016 și 2- 2020); ”TRAIAN VUIA” - 1 medalie de Aur (2020); ”PRO INVENT” ediția XVIII-a - 1 medalie de Aur (2020), ”Inventica-2020” - 1 medalie de Aur (2020), ”INFOINVENT” - 1 medalie de Bronz (2021).

Structura tezei. Teza de doctor este structurată în următoarele compartimente: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, referințe bibliografice din 332 surse științifice citate, adnotările tezei în limbile română, rusă și engleză. Materialul tezei este expus pe 217 pagini (135 pagini text de bază) și conține 73 figuri, 15 tabele și 13 anexe.

Cuvinte cheie: oxo-carboxilați ai Fe(III) și Cu(II), clusteri heteropolinucleari, acid salicilic, metale 3d, spectroscopia Mössbauer, nanoparticule (NP), activitate biologică.

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** sunt descrise actualitatea și importanța problemei abordate, scopul lucrării, obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare utilizate, sumarul capitolelor tezei.

1. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ALE METALELOR 2s ȘI 3d CU ACIDUL SALICILIC ȘI DERIVAȚII SĂI

Capitolul dat reprezintă un reviu al literaturii de specialitate dedicată sintezei, proprietăților utile și studiul activității biologice a combinațiilor coordinative în baza acidului salicilic și derivații săi cu metale de tip 2s și 3d, precum și analiza complexelor în calitate de precursori pentru obținerea nanoparticulelor.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

În capitolul doi este descrisă partea experimentală a lucrării, în care sunt prezentate metodele de sinteză a 22 compuși coordinativi noi homo- și heteronucleari și 13 probe de nanoparticule, precum și metodele fizico-chimice folosite la investigare. În calitate de ligand a fost folosit acidul salicilic și derivații săi (5-metil și 5-clorsalicilic).

3. SINTEZA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SALICILAȚILOR HOMO- ȘI HETERONUCLEARI AI FIERULUI(III) ȘI CUPRULUI(II) CU UNELE METALE 2s ȘI 3d

Interesul tot mai mare dedicat sintezelor complexelor polinucleari de fier se datorează descoperirii centrelor catalitice ale mai multor proteine de Fe non-hemice, care conțin unități de fier(II) cu punți oxo- sau hidroxo- și agregate de oxo-fier(II,III) cu miezul feritinic. S-a demonstrat că carboxilații polinucleari care conțin centre de fier(III) îndeplinesc funcții biologice importante în mai multe proteine, cum ar fi stocarea și transportul oxigenului (hemoglobina, mioglobina), stocarea fierului (feritina, hemosiderina), transportul fierului (transferina), etc.

3.1. Sinteza, structura și proprietățile complexelor heteronucleari ai fierului(III) cu metale de tip 2s cu anioni salicilat (1-4)

La interacțiunea directă a salicilaților ionilor metalelor 2s (Mg, Ca, Sr, Ba) cu nitratul de fier(III) în amestecul de solvenți metanol-dimetilacetamidă-tetrahidrofuran au fost izolați 4 compuși coordinativi heteronucleari noi: $[\text{Fe}_2\text{MgO}(\text{SalH})_6(\text{DMA})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}] \cdot 4\text{DMA}$ (**1**), $\{[\text{FeCa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMA})] \cdot 2\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3**), $\{[\text{FeBa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**4**). Spectrele IR ale combinațiilor coordinative **1-4** sunt asemănătoare și conțin benzile $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ la 1565 – 1511 cm^{-1} și $\nu_s(\text{COO}^-)$ la 1398 – 1386 cm^{-1} caracteristice carboxilaților, precum și benzile de absorbție în regiunea 624 – 429 cm^{-1} , care pot fi atribuite vibrațiilor de valență $\nu(\text{FeO})$, $\nu(\text{MgO})$, $\nu(\text{CaO})$, $\nu(\text{SrO})$ și $\nu(\text{BaO})$.

Analiza termogravimetrică a salicilaților **1**, **3** și **4** indică că procesul de descompunere termică începe în intervalul de temperatură 40 – 50 °C și are loc în câteva etape similare pentru toți trei compuși, cu unele particularități individuale. Conform datelor TG și DTG în compusul **1**

produsul final de descompunere constituie ~ 13 % din masa inițială, ce corespunde oxidului mixt Fe_2MgO_4 . Produsele de descompunere finale ale compușilor **3** și **4** corespund la $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SrCO}_3$ (24,0%; valoarea teoretică 24,2%) și $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaCO}_3$ (27,5%; valoarea teoretică 28,0%).

Analiza și descrierea structurilor cristaline. Datele difracției cu raze X pe monocristal demonstrează că în cristalul complexului **1** se realizează geometria tipică a triunghiului $\text{M}_3(\mu_3\text{-O})$ (Figura 3.1, a). Analiza parametrilor geometrici nu permite determinarea exactă a pozițiilor ocupate M1–M3 de către cationii Fe^{3+} și Mg^{2+} . Fiecare ion de metal are o înconjurare octaedrică O_6 ușor distorsionată. Înlocuind salicilatul de magneziu cu salicilații altor metale 2s, s-au obținut compușii **2–4**. Compușul **2** aparține grupe spațiale triclinice $P\bar{1}$, unde ionii de Fe cristalografic independenți sunt localizați pe centrele de inversie, pe când ionii de Ca(II) ocupă două poziții generale (Figura 3.1, b). În structura moleculară, ionii de metal, moleculele coordinate de H_2O și

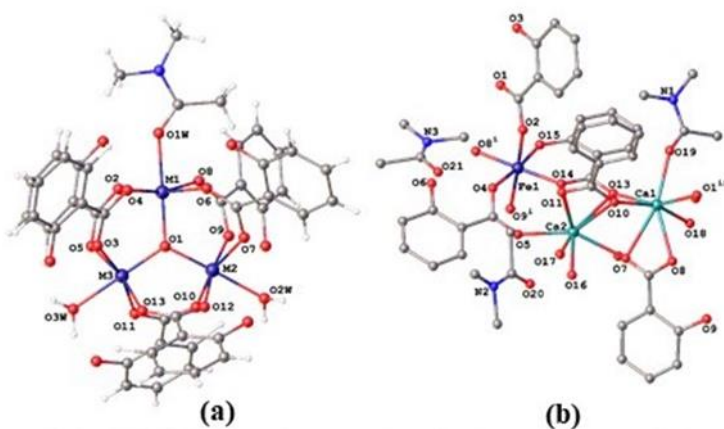


Fig. 3.1. (a) Structura moleculară a compusului 1;
(b) Un fragment al polimerului coordinativ 2

DMA sunt unite în doi polimeri coordinativi independenți de tip 1D. Ionul Ca1 are numărul de coordinare opt, iar ionul Ca2 are numărul de coordinare șapte. Anionii salicilat joacă rolul de liganzi punte și coordinează în trei moduri diferite, astfel grupa carboxilică formează punți între ionii Ca1–Ca2, coordinare $\mu_2:\eta^1:\eta^2$ (SalH⁻); între ionii de Ca–Fe, coordinare $\mu_2:\eta^1:\eta^1$ (SalH⁻)₂; între ionii Fe–Ca–Ca, coordinare $\mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^2$ (Sal²⁻)₂ anionul fiind bideprotonat. În celula elementară independentă a compusului **3** se conține un ion de fier(III) și doi ioni de stronțiu(II) (Figura 3.2, a). Ionul de fier(III) are numărul de coordinare șase, care este generat de șase atomi de oxigen ce provin de la anionii salicilat cristalografic independenți. Ionul de fier(III) coordinează toți anionii salicilat. Doi anioni (Sal²⁻) se unesc prin legătură de tip bidentat-chelat la ionul de fier(III) cu atomii de oxigen a grupei carboxilat și grupei hidroxile deprotonate (Fe–O 1,952÷1,979 Å). Ionii de Sr1 și Sr2 coordinează cu opt și șapte atomi de oxigen respectiv. Grupa NO₃⁻ în structura compusului **3** coordinează în mod bidentat-chelat. Doi anioni de acid (SalH⁻) monodeprotonați ce coordinează în mod bidentat formează între ionii de fier(III) și stronțiu punți *sin–sin* (Fe1–Sr1 3,602; Fe1–Sr2 3,636 Å). Cei doi anioni de acid bideprotonați (Sal²⁻) sunt pentadentați. În structura compusului **4** (Figura 3.2, b) ionii Fe1 și Fe2 ocupă două poziții individuale în centrul de inversie, iar octaedrul de coordinare al ionilor Fe1 și Fe2 format din atomii de oxigen a patru grupe

carboxilice și două grupe hidroxil ale acidului salicilic este ușor deformat. Un atom de oxigen al ionului salicilat este unit la ionul de fier(III) în mod bidentat-chelat cu formarea metalociclului din șase atomi (Figura 3.2, b). Poliedrele de coordinare ale ionilor Ba1 și Ba2 sunt formate din șapte atomi de oxigen. În cristalul **4** sunt cinci anioni de acid salicilic: doi bideprotonați (Sal^{2-}) și trei monodeprotonați numai la grupa carboxilică (SalH^-). În anionii de acid salicilic monodeprotonați (SalH^-), care conțin atomii din inelul benzenic C11–C16, C31–C36 și

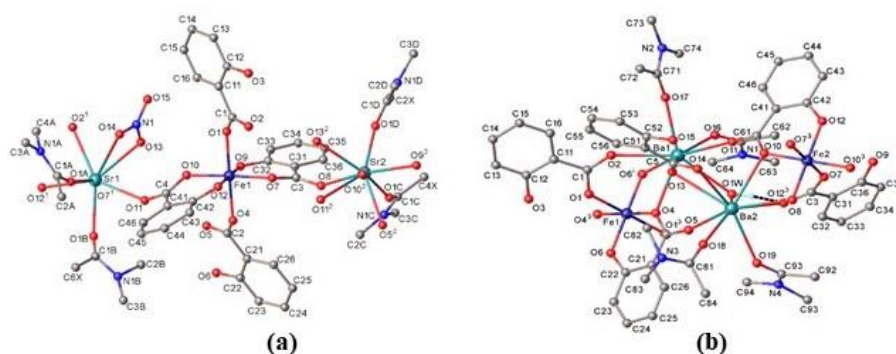


Fig. 3.2. Structurile moleculare ale compușilor 3 (a) și 4 (b)

C51–C56, două grupe carboxilice SalH^- conectate la atomii C1 și C3, ce îndeplinesc funcția de punte *sin–sin* bidentată, unesc ionii de bariu și fier. Grupa carboxilică tridentată

chelatat-punte de lângă atomul C5 unește doi ioni de Ba. Ligandul bideprotonat (Sal^{2-}) tetradentat este elementul principal ce organizează polimerul de coordinare în cristal.

Studiul combinațiilor coordinative **1** și **3** cu ajutorul *spectroscopiei de rezonanță gama* (SM) s-a efectuat la 300 și 80 K. Spectrele au fost fitate ca un singur dublet cu picuri asimetrice (Figura 3.3). Micșorarea temperaturii până la 80 K nu schimbă forma spectrelor SM, parametrii

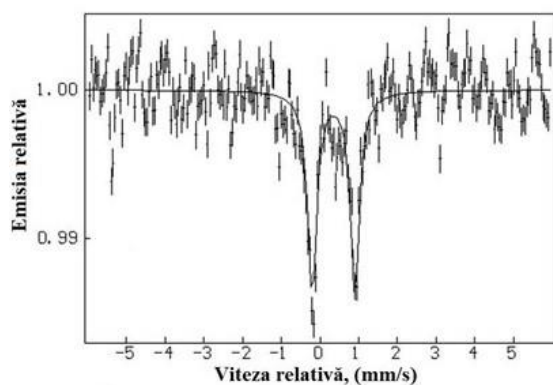


Fig. 3.3. Spectrul Mössbauer (^{57}Fe) al complexului 1 la 80 K

electronici ai cărora (deplasarea izomerică δ_{Na^+} , desplicarea de cuadropol ΔE_Q) sunt tipici pentru compușii fierului(III) cu spin înalt ($S=5/2$). Analiza valorilor deplasării de izomer, la temperaturile 300 K și 80 K demonstrează, că natura liganzilor monodentați, precum și cea a anionilor și moleculelor solventului din sfera externă, nu influențează densitatea sumară a electronilor de tip *s* pe nucleu. Valoarea

momentului magnetic efectiv pentru fier a compusului **1** ($\mu_{\text{eff}}^{\text{min}}= 5,61 \mu_B$ și $\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}= 6,03 \mu_B$), **3** ($5,88 \mu_B$) și **4** ($6,63 \mu_B$) corespunde ionului de fier(III) cu spinul $S = 5/2$.

3.2. Combinații coordinative heteronucleare ale ionilor metalelor 3d cu anioni salicilat

Sinteza și studiul clusterilor de fier homo– și heterometalici trinucleari este un domeniu de cercetare bine studiat, iar numărul acestor compuși este în continuă creștere. Atenția dedicată

clusterilor trinucleari centrați pe oxigen se datorează spectrului larg de proprietăți, care se manifestă ca urmare a interacțiunilor de bază ale ionilor metalici din clusteri.

3.2.1. Sinteza, structura și proprietățile combinațiilor de tipul $[Fe_2MO(Sal)_6(Solv)_x] \cdot nSolv \cdot mH_2O$, unde $M = Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$ (5–11)

Combinațiile coordinative heterotrinucleare ale fierului cu acidul salicilic pot fi obținute la interacțiunea soluțiilor metanolice sau etanolice de salicilat de amoniu, săruri de metale 3d și nitrat de fier(III), în amestec de solvenți DMA–THF sau DMF–THF. Combinațiile coordinative sintetizate 5–11 conțin miezul $\{Fe^{III}_2M^{II}\mu_3-O\}$, unde $M = Cr^{3+}(5), Mn^{2+}(6), Co^{2+}(7a, b), Ni^{2+}(8, 9), Cu^{2+}(10), Zn^{2+}(11)$.

3.2.2. Studiul prin spectroscopia IR și analiza termogravimetrică

În spectrele IR ale compușilor 5–11 sunt prezente frecvențele caracteristice pentru liganzii carboxilici ν_{as} și ν_s ale oscilațiilor de valență ale grupelor COO^- în regiunile $1599 - 1586\text{ cm}^{-1}$ și $1392 - 1386\text{ cm}^{-1}$, precum și benzi în domeniul $\sim 1243\text{ cm}^{-1}$, care se atribuie frecvențelor de întindere $\nu(C-OH)$ al grupelor fenolice protonate, ceea ce indică că grupa OH nu participă la coordinare.

Studiul termogravimetric. Procesul de termoliză al complexului 8 la aer are loc în intervalul 37,5 și 500 °C cu eliminarea tuturor moleculelor de solvent și descompunerea ligandului organic. Conform datelor DTG, produsul rămas după descompunere constituie $\sim 18,0\%$ din masa produsului inițial și corespunde oxidului mixt Fe_2NiO_4 (calculat: 18,94%). Curbele termoanalitice ale combinațiilor coordinative 5, 6, 9–11 (înregistrate în aer și atmosferă inertă) demonstrează, că toți compușii sunt termic instabili începând de la temperaturi joase. Instabilitatea termică a compușilor coordinativi la 45 – 50 °C (în atmosferă de aer) și la 30 – 35 °C (în flux de azot) poate fi explicată prin particularitățile structurale ale compușilor. Procesul de descompunere începe cu eliminarea moleculelor de solvent din sfera externă, apoi are loc eliminarea moleculelor de solvent coordonate. Produsele finale ale descompunerii corespund oxizilor micști de fier cu compoziția $Fe_2CrO_{4,5}$ (5) și Fe_2MO_4 , unde $M(II) = Mn(6), Ni(8), Cu(10), Zn(11)$.

3.2.3. Analiza difracției cu raze X pe monocristal și spectroscopia Mössbauer

Compușii 6, 7a, 8–11 cristalizează în sistemul monoclinic, în grupa spațială $C2/c$. Combinațiile coordinative trinucleare conțin doi ioni de fier(III) și un ion de metal de tranziție bivalent legat printr-un atom de oxigen μ_3 și șase liganzi salicilat monodeprotonați. Compușii au structură tipică μ_3 -oxo trinucleară. Înconjurările octaedrice ale metalelor sunt completate în

pozițiile apicale de două molecule de metanol și una de etanol în poziție *trans*, coordonate cu metalul la atomul μ_3 -oxo în cazul compușilor (**6**, **9**, **10** și **11**), de două molecule metanol și o moleculă de apă (**7a**) și câte o moleculă de metanol, DMF și apă (**8**). În sfera internă a

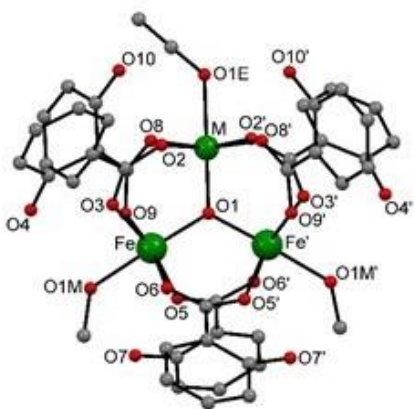


Fig. 3.4. Clusterul trinuclear în 6, 9-11 cu numerotarea parțială.

compusului **7a** doi ioni de Fe(III) și ionul Co(II) sunt distribuiți static și se află în vârfurile unui triunghi isoscel (M1–M2 3,271; M2–M3 3,287 Å). În structura combinației coordinative **8** doi ioni Fe³⁺ și unul Ni²⁺ ocupă vârfurile unui triunghi aproximativ echilateral, distanțele Fe···Fe și Ni···Fe sunt egale cu 3,277 (2) Å și 3,261 (1) Å, respectiv. Analiza difracției cu raze X pe monocristal a compușilor **6**, **9–11** a demonstrat, că aceștia sunt izostructurali și diferă numai prin

moleculele de solvent co-cristalizate. Structura lor cristalină este constituită din fragmente heterometallice trinucleare neutre, cu formula generală [Fe₂^{III}M^{II}O(SalH)₆(C₂H₅OH)(CH₃OH)₂], unde M = Mn²⁺(**6**), Ni²⁺(**9**), Cu²⁺(**10**) și Zn²⁺(**11**). În structura tuturor compușilor cei doi ioni de fier(III) și ionul de metal bivalent ocupă vârfurile unui triunghi aproximativ echilateral și sunt distribuiți statistic pe aceste trei poziții cu probabilitate aproximativ egală (Figura 3.4).

Spectrele Mössbauer pentru compușii **5**, **6**, **7a–11** reprezintă dublete cu două picuri asimetrice de intensități aproximativ egale, parametrii sunt prezentați în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Parametrii spectrelor Mössbauer pentru compușii heterotrinucleari μ_3 -oxosalicilați 5–11

Nr.	Combinăția coordinativă	T, K	mm/s		
			(δ_{Na^+}) , ($\pm 0,03$)	ΔE_Q , ($\pm 0,03$)	Γ , ($\pm 0,03$)
5	[Fe ₂ CrO(SalH) ₇ (CH ₃ OH) ₂] \cdot 2DMA	300	0,59	1,09	0,69
6	[Fe ₂ MnO(SalH) ₆ (C ₂ H ₅ OH)(CH ₃ OH) ₂] \cdot DMA \cdot C ₂ H ₅ OH \cdot 2CH ₃ OH \cdot H ₂ O	80	0,36	1,26	0,31
7a	[Fe ₂ CoO(SalH) ₆ (CH ₃ OH) ₂ (H ₂ O)] \cdot DMF \cdot 2,5H ₂ O	300	0,68	1,04	0,34
		80	0,81	1,09	0,32
8	[Fe ₂ NiO(SalH) ₆ (CH ₃ OH)(DMF)(H ₂ O)] \cdot DMF \cdot CH ₃ OH	300	0,45	1,08	0,32
9	[Fe ₂ NiO(SalH) ₆ (C ₂ H ₅ OH)(CH ₃ OH) ₂] \cdot DMA \cdot 2CH ₃ OH \cdot 1,5H ₂ O	80	0,39	1,24	0,32
10	[Fe ₂ CuO(SalH) ₆ (C ₂ H ₅ OH)(CH ₃ OH) ₂] \cdot DMA \cdot 4H ₂ O	80	0,38	1,00	0,41
11	[Fe ₂ ZnO(SalH) ₆ (C ₂ H ₅ OH)(CH ₃ OH) ₂] \cdot DMF \cdot 2CH ₃ OH \cdot 1,5H ₂ O	80	0,34	1,23	0,28

Micșorarea temperaturii până la 80 K nu schimbă forma spectrelor. Acești parametri au valori preconizate pentru speciile de fier(III) în stare de spin înalt (S = 5/2).

Analiza valorilor de deplasare a izomerilor (δ_{Na^+}) la 300 și 80 K indică faptul, că liganzii bidentați și moleculele de solvent din sfera externă nu influențează densitatea totală a s electronilor de pe nucleu. Înlocuirea unui ion de fier(III) în triunghi cu un ion de crom(III), mangan(II), cobalt(II), nichel(II), cupru(II), zinc(II) sau magneziu(II) crește valoarea despicării de cuadropol (ΔE_Q) de la 0,76 la 1,09 (la 300 K) și de la 0,60 la 1,26 (la 80 K) (**6–11**). Valorile momentelor magnetice efective pentru moleculele combinațiilor **6**, **7a**, **9–11** au fost calculate după formula $\mu_{eff} = \sqrt{8\chi_M T}$, (**6** (6,88 μ_B), **7a** (6,06 μ_B), **9** (4,81 μ_B), **10** (4,20 μ_B), **11** (4,49 μ_B)), care sunt cu mult mai mici față de valorile ”pure de spin”. Astfel, putem afirma, că în compușii studiați au loc interacțiuni antiferomagnetice între atomii de metal din sfera internă a complexului coordinativ.

3.3. Combinații coordinative homonucleare ale fierului(III) cu anioni salicilat

Compușii coordinativi metalici trinucleari oxo–centrați sunt cunoscuți de peste un secol. Structura primilor compuși de tipul $[M_3O(OOCR)_6L_3]$, (M= Cr, Mn, Fe) a fost confirmată prin difracția cu raze X pe monocristal și descrisă în 1965. Interesul științific față de cercetarea clusterilor $[M_3O]$ se datorează faptului că majoritatea din ei pot fi utilizați ca modele pentru investigațiile magnetice și electronice.

3.3.1. Sinteza, structura și proprietățile complexelor homonucleari ai fierului(III) cu fragmentul $\{Fe_3O\}$ (**12–14**)

O metoda de sinteză a μ_3 –oxo–salicilaților homonucleari ai fierului(III) constă în interacțiunea directă a salicilatului de amoniu cu nitratul de bariu(II) și nitratul de fier(III), utilizând amestec de solvenți. În rezultat au fost sintetizate două combinații homonucleare cu aceeași sferă internă de coordinare $[Fe_3O(SalH)_7(H_2O)_2] \cdot 2DMA \cdot CH_3OH \cdot 1,5THF \cdot 2,6H_2O$ (**12**) și $[Fe_3O(SalH)_7(H_2O)_2] \cdot 2DMA$ (**13**). Combinația coordinativă $[Fe_3O(SalH)_6(H_2O)_3]Cl \cdot DMA \cdot H_2O$ (**14**) a fost obținută la interacțiunea directă a clorurii de fier(III) cu salicilat de amoniu, folosind ca solvenți metanol, dimetilacetamidă și apă. Compușii **12–14** reprezintă substanțe cristaline de culoare roșie și roșie-brună, solubile în solvenți ca DMF, DMA, CH_3OH , C_2H_5OH , H_2O și $(C_2H_5)_2O$.

3.3.2. Studiul prin spectroscopia IR și analiza termogravimetrică

Cele mai reprezentative semnale sunt localizate în regiunea 1700 – 500 cm^{-1} . Spectrele compușilor **12–14** se caracterizează prin prezența a două benzi de absorbție intense ν_{as} și ν_s ale grupelor COO^- în regiunile 1586 – 1584 și 1389 – 1388 cm^{-1} , respectiv. Pentru identificarea oscilațiilor de valență ale fragmentului $\{Fe_3O\}$, a fost efectuat un studiu în intervalul de 700 – 400 cm^{-1} . Banda asimetrică $\nu_{as}(Fe_3O)$ este situată la $\sim 613 - 611 cm^{-1}$. Procesul de termoliză al

complexului **12** începe la 25 °C și implică mai multe etape. Curbele DTG și TG sugerează, că primul proces cuprins în intervalul 25 – 120 °C (I) este *endotermic* și corespunde unei pierderi în masă de ~ 3%, ceea ce poate fi atribuit procesului eliminării moleculelor de apă cristalizată (2,6H₂O). Procesele *exotermice* ulterioare în intervalele 100 – 280 (II), 280 – 320 (III), 320 – 380 (IV) și 380 – 440 (V) °C se datorează eliminării tuturor moleculelor de solvenți și descompunerii liganzilor organici rămași. Produsul final de termoliză constituie ~ 12% din masa inițială și corespunde oxidului de fier (Fe₂O₃).

3.3.3. Analiza difracției cu raze X pe monocristal și spectroscopia Mössbauer

Analiza prin difracție cu raze X pe monocristal indică asupra faptului, că compusul [Fe₃O(SalH)₇(H₂O)₂]·2DMA·CH₃OH·1,5THF·2,6H₂O (**12**) cristalizează în grupa spațială *P*-1 și se atribuie la sistemul triclinic, iar compusul [Fe₃O(SalH)₇(H₂O)₂]·2DMA (**13**) cristalizează în grupa spațială *P*2₁/n și aparține sistemului monoclinic de simetrie. Ambii compuși fac parte din familia combinațiilor coordinative cu structura tipică ce conține fragmentul central [M₃(μ₃-O)]⁷⁺ planar față de liganzii carboxilici, ce se află deasupra și sub planul ionilor metalici (Figura 3.5).

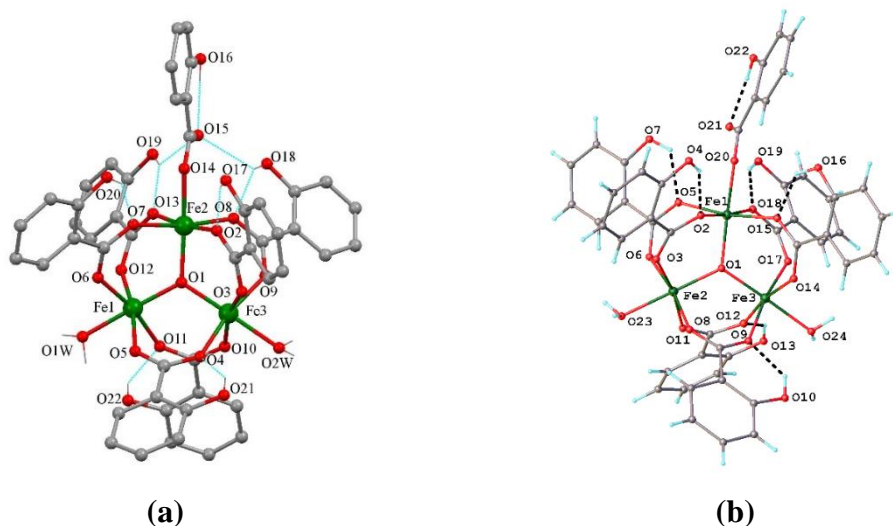


Fig. 3.5. Structurile moleculare ale clusterilor: (a) [Fe₃O(SalH)₇(H₂O)₂]·2DMA·CH₃OH·1,5THF·2,6H₂O (12**) și (b) [Fe₃O(SalH)₇(H₂O)₂]·2DMA (**13**)**

Sfera internă a ambilor compuși este identică, în care trei ioni de Fe³⁺ ocupă vârfurile unui triunghi isoscel. Compușii se deosebesc doar după sfera exterioară. Șase molecule de ligand SalH η¹:η¹:μ₂ servesc ca punți între ionii de metal. În combinațiile coordinative **12**, **13** fiecare ion de fier(III) are o geometrie octaedrică, completându-și pozițiile apicale cu ligandul monodentat SalH⁻ și două molecule de apă. Conformația liganzilor SalH⁻ în **12** este stabilită de către legăturile de hidrogen O–H···O. Grupele hidroxilice ale liganzilor SalH⁻, care leagă ionii Fe1 și Fe3 sunt orientate în sens opus, pe când celelalte două perechi de grupări hidroxil ale aceluiași ligand sunt orientate în aceeași direcție. Grupele hidroxilice ale celor doi liganzi cu atomii O18 și

O19 servesc drept punte și se află în apropierea ligandului apical monodentat, participând la bifurcarea legăturilor de hidrogen cu atomul O15 necoordinat.

Spectrele de rezonanță gama (Mössbauer) ale compusului **12** constau din mai multe dublete. Cea mai bună fitare a fost obținută în cazul când fiecărui spectru i s-au atribuit 2 dublete. Creșterea valorilor parametrului $\delta_{\text{Fe}^{+}}$ (0,08 – 0,12 mm/s) concomitent cu micșorarea temperaturii probei de la 300 K la 80 K se datorează efectului Doppler de gradul II. Parametrii electronici ai spectrelor Mössbauer, deplasarea izomerică ($\delta_{\text{Fe}^{+}}$ și $\delta_{\text{Na}^{+}}$) și despicarea de cuadropol (ΔE_Q), a combinațiilor coordinative studiate **12** și **14** indică prezența ionilor de Fe(III) în stare de spin înalt ($S = 5/2$). Valoarea $\chi_M T$ a compusului **14** este $5,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, ceea ce este mult mai joasă față de cea calculată teoretic pentru trei ioni de fier(III) necuplați ($3 \cdot 4,375 = 13,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), prin urmare putem confirma că în compusul **14** există interacțiuni antiferomagnetice intramoleculare puternice.

3.3.4. Compusul homotetranuclear $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{DMA} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ (**15**)

Clasa compușilor tetranucleari de tip ”fluture” a fost bine studiată și a generat o gamă largă de date structurale, spectroscopice și fizice interesante. Primul complex tetranuclear $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_6]$ a fost raportat în anul 1984, urmat în scurt timp de un șir de compuși. Chimia carboxilaților tetranucleari ai fierului are o importanță semnificativă datorită proprietăților magnetice interesante. Sinteza complexului **15** a fost efectuată prin interacțiunea nitratului de fier(III) cu salicilatul de nichel(II), conform schemei:



Spectrul IR al compusului **15** se caracterizează prin benzile de absorbție care sunt caracteristice pentru vibrațiile asimetrice și simetrice ale grupei carboxilice ale anionului salicilat $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ la 1587 și 1388 cm^{-1} , respectiv. Banda la 1619 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la DMA. Benzile de intensitate medie la 560 și 537 cm^{-1} și cele două benzi intense la 489 și 427 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor ν_{as} și ν_{s} ale legăturilor $\text{Fe}^{\text{III}}-\mu_3\text{O}$.

Datele difracției cu raze X demonstrează, că combinația coordinativă **15** are o entitate tetranucleară de tip ”fluture” și cristalizează în grupa spațială monoclinică $P2_1/c$. Sfera de coordinare a fiecăruia din cei doi ioni centrali de fier(III) este generată de doi atomi de oxigen μ_3 -punte și patru atomi de oxigen furnizați de liganzii bideprotonați Sal^{2-} formând punți tridentate. Poliedrul de coordinare al fiecăruia dintre cei doi ioni de fier(III) implică trei atomi de oxigen de la trei molecule de apă, doi atomi de oxigen ai doi ioni salicilat și un atom de oxigen- μ_3 (Figura 3.6). Doi ioni simetrici de fier(III), Fe1 și Fe1ⁱ separați la distanța 5,395(6) Å, sunt situați de-a lungul ”corpului” ”fluturelui”, în timp ce alți doi ioni de Fe2 și Fe2ⁱ separați la

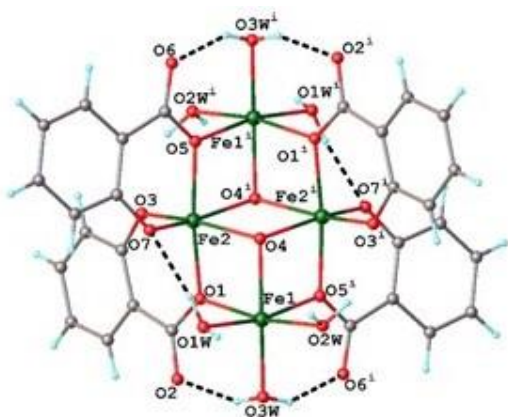


Fig. 3.6. Structura moleculară a compusului 15

3,224(6) Å sunt poziționați la vârful "aripilor" formând punți de legătură cu atomul de oxigen- μ_3 (O4, O4ⁱ). Toți liganzii salicilat sunt bideprotonați și se comportă ca liganzi de legătură coordinând în modul $\mu_2-\eta^2:\eta^1$. Geometria octaedrică O_6 pentru ionii Fe2 și Fe2ⁱ este ușor distorsionată de către doi atomi de oxigen μ_3 , de două grupe carboxilice monodentate punte și doi atomi de oxigen de la grupele hidroxile deprotonate, în timp ce pentru ceilalți doi ioni (Fe1 și Fe1ⁱ), geometria octaedrică este generată de un atom

de oxigen μ_3 , două grupe carboxilice punte monodentate și trei molecule de apă.

3.4. Sinteza, structura și proprietățile complexelor cuprului(II) cu acidul salicilic și derivații săi

Specificul acidului salicilic și derivaților săi constă în aceea, că la coordinare în formarea de complecși pot participa una sau ambele grupe funcționale ale acizilor: $-\text{COOH}$ și $-\text{OH}$. Astfel se pot obține salicilați mono-, bi-, tri- și polidentati. Printre primii complecși ai cuprului(II) cu acidul salicilic descriși în literatură, sunt cunoscuți doi dimeri cu următoarea compoziție: $[\text{Cu}_2(\text{SalH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ și $[\text{Cu}_2(\text{SalH})_4(\text{EtOH})]$.

3.4.1. Sinteza, structura și proprietățile complexelor heteronucleare ai cuprului(II) cu acidul salicilic (16–19)

Pentru prima dată au fost sintetizați complecși heteronucleari cu compoziția: $\{[\text{Ca}_3\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4]\}_n$ (16), $[\text{CuSr}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (17) și $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (18). La interacțiunea compusului 18 cu sulfatul de vanadil au fost izolate cristale ale complexului $[\text{Cu}_2(\text{SalH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (19).

Studiul complexelor 16–19 cu *spectroscopia IR* indică două benzi de absorbție intense la $1599 - 1594 \text{ cm}^{-1}$ și $1391 - 1376 \text{ cm}^{-1}$, care sunt atribuite vibrațiilor de valență $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, respectiv. Prezența benzilor la $\sim 1256 - 1248 \text{ cm}^{-1}$ în spectrele IR ale compușilor 16–19 confirmă prezența grupei fenolice libere, necoordinate și nedisociate. Vibrațiile caracteristice pentru $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O})$ se regăsesc la $\sim 536 - 532 \text{ cm}^{-1}$, iar vibrațiile simetrice ν_{s} în domeniul $\sim 482 - 478 \text{ cm}^{-1}$.

Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 16–19. Compusul 16 aparține singoniei monoclinice ce cristalizează în grupa spațială $P2_1/n$, are o structură polimerică formată din lanțuri infinite în care cationii sunt uniți în formațiuni unidimensionale (Figura 3.7). În celula

elementară a compusului **16** se conține un ion de cupru(II) și trei ioni de calciu(II), șase contranioni de acid salicilic: dintre care doi cu grupe bideprotonate (Sal^{2-}) și patru cu grupe monodeprotonate (SalH^-). În calitate de liganzi neutri participă patru molecule de DMA, iar șase molecule de ligand salicilic îndeplinesc funcții de punte între cei patru ioni de metal. Anionul salicilat fiind un ligand versatil, joacă rolul de ligand punte și în cazul dat manifestă trei moduri de coordinare diferite, două dintre care sunt cu participarea doar a grupei carboxilice deprotonate și în al treilea la coordinare participă atât grupa carboxilică, cât și gruparea OH. Ionul de cupru în complex posedă o geometrie de tip plan-pătrat. În cazul liganzilor salicilat monodeprotonați, coordonarea are loc prin gruparea carboxilică în mod bidentat punte $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ pentru o moleculă și bidentat-chelat $\mu_2-\eta^2:\eta^1$ pentru cealaltă. În cazul ligandului salicilat bideprotonat, grupa carboxilică joacă rolul de punte între ionul de cupru și doi ioni de calciu $\mu_3-\eta^1:\eta^2$, iar atomul de oxigen al grupării hidroxil deprotonate joacă rolul de punte $\mu_2-\eta^2$ între ionii de cupru și calciu.

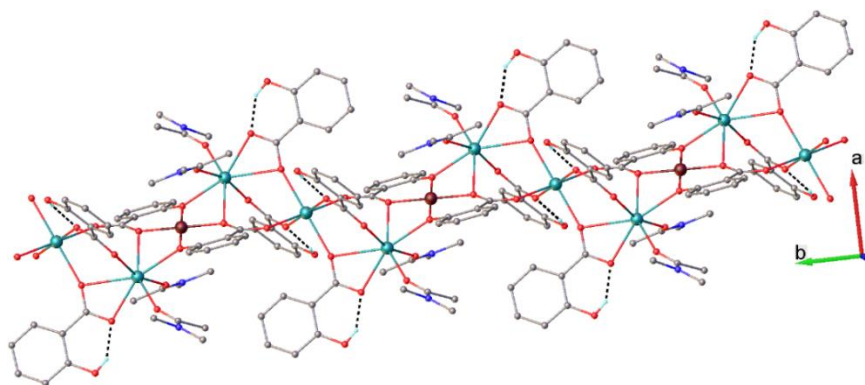


Fig. 3.7. Structura moleculară a compusului tetranuclear 16

Datele cristalografice ale compușilor **17–19** au demonstrat că toți trei compuși sunt dimeri cu structură de tip "felinar" (Figura 3.8, a,b) și se referă la două grupe de simetrie: grupa tetragonală $P4/n$ (**17** și **18**) sau grupa monoclinică $P-1$ (**19**). În compușii **17** și **18** moleculele de DMA coordonează cu elementele alcalino-pământoase, ce intră în componența dimerilor. Distanța dintre ionii de Cu–Sr și Cu–Ba în dimeri este 3,618 și 3,740 Å, respectiv. Ionul de cupru(II), se află într-o coordinare piramidal-pătrată cu distanța dintre atomi Cu–O(2) 1,952(1) Å și Cu–O(1 w) 2,334 Å. Coordonarea elementelor alcalino-pământoase se deosebește de coordonarea ionului de cupru(II), care are număr de coordinare 5. Numărul de coordinare al ionilor Sr(II) și Ba(II) este 8, iar poliedrul de coordinare piramidal tetragonal este format din patru atomi de oxigen de la patru grupe carboxilice (distanța M–O1 pentru **17**– 2,617(1) Å, **18**– 2,747(1) Å) și patru atomi de oxigen de la patru molecule de DMA– 2,640(1) și 2,790(1) Å, respectiv. Structura complexului **19** este alcătuită din dimeri centrosimetrici de tipul $[\text{Cu}_2(\text{SalH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ asociați prin legături de hidrogen cu ambele molecule de apă și

dimetilacetamidă (Figura 3.8, b). În structura complexului dimer de tip "felinar" patru grupe carboxilice se comportă ca punte și unesc doi ioni de cupru cu distanța de 2,638(1) Å. Coordinarea piramidală tetragonală a cuprului(II) este formată din atomii de oxigen de la patru grupe carboxilice, cu distanța medie Cu–O 1,967(1) Å, și atomul de oxigen de la H₂O cu distanța 2,126(1) Å. Grupele hidroxil sunt protonate, iar atomii lor de H sunt responsabili de formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare cu grupele carboxilice.

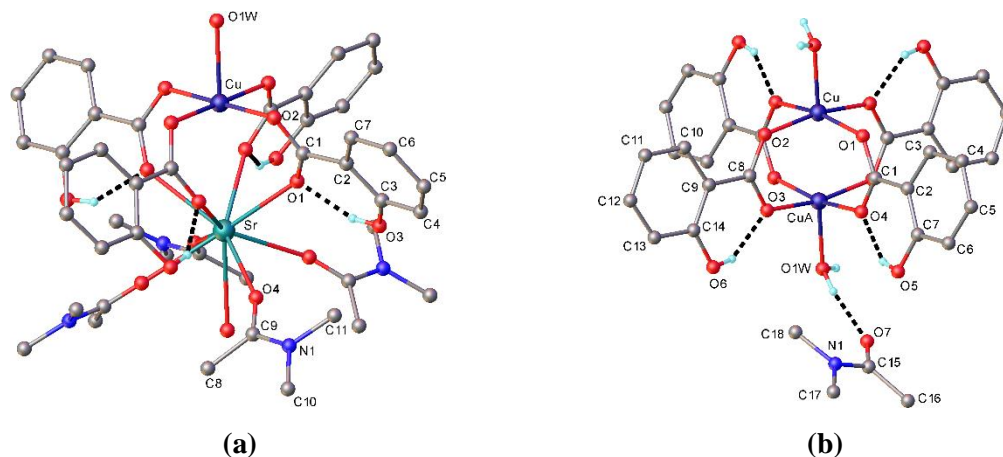


Fig. 3.8. Structurile moleculare ale complexelor 17(a) și 19(b)

În compusul **19** moleculele de DMA nu coordonează la metal, dar intră ca molecule solvate, jucând un rol esențial în organizarea structurii cristaline. Astfel, în combinațiile coordinative **17–19**, anionii de acid salicilic sunt aranjați în așa mod, încât grupele hidroxil static se află în pozițiile 2 și 6 ale inelului aromatic cu probabilitatea de ½. Rolul grupei OH constă în stabilizarea dimerului prin legături de hidrogen intermoleculare O–H···O cu atomii de oxigen carboxilici (Figura 3.8, b).

Spectroscopia RES. Pentru determinarea valorilor principale ale tensorilor $-g$ și $-a$ cristalele compușilor **16–19**, selectate individual, au fost rotite în trei planuri XOY, YOZ și ZOY. În funcție de orientarea axelor principale ale cristalului compusului față de câmpul magnetic, spectrul RES s-a schimbat de la o singură linie de rezonanță la un spectru cu patru componente datorită interacțiunii hiperfine dintre electronul 3d neîmperecheat al ionului de Cu²⁺ cu spinul nuclear $I = 3/2$. În rezultatul cercetării a fost detectată rezoluția spectrală a structurii hiperfine.

3.4.2. Sinteza, structura și proprietățile salicilaților heteronucleari ai Cu(II) cu acidul 5-metilsalicilic

Conform schemei reacțiilor prezentate în Figura 3.9 au fost obținute două combinații coordinative heteronucleare noi. Compușii **20, 21** au fost izolați sub formă de cristale, în ambele cazuri de culoare albastră, solubili în apă, alcool, acetonă, THF, DMF, DMA.

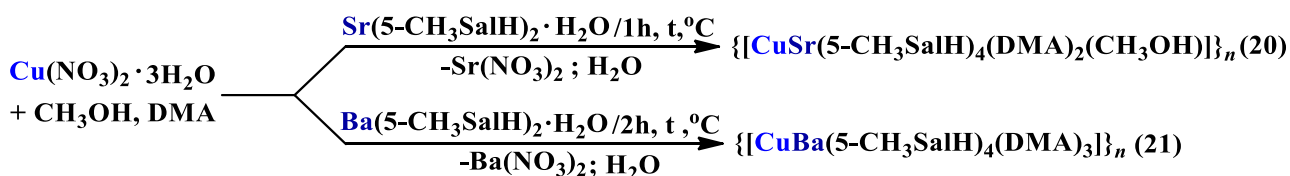


Fig. 3.9. Schema de obținere a metilsalicilaților heteronucleari ai cuprului(II) (20–21)

Studiul compușilor **20–21** prin spectroscopia IR indică prezența grupelor carboxilice, a inelului fenolic și DMA. Au fost identificate benzile caracteristice oscilațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{O})$ ale moleculelor de DMA în regiunea 1618 cm^{-1} și 1616 cm^{-1} ce confirmă coordinarea lor, iar oscilațiile de valență $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ se regăsesc ca două benzi de absorbție intense în regiunile $1584 - 1581 \text{ cm}^{-1}$ și $1371 - 1362 \text{ cm}^{-1}$.

Analiza termică. Comportamentul termic al combinațiilor coordinative **20–21** a fost studiat în intervalul de temperatură $90 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, în atmosferă de aer. Descompunerea compusului **20** începe la $105 \text{ }^\circ\text{C}$ și se termină la $540 \text{ }^\circ\text{C}$. Reziduiul obținut corespunde $\text{CuO} \cdot \text{SrCO}_3$, partea de masă a căruia constituie $23,30 \%$. Curbele DTG și TG ale complexului **21** sugerează că descompunerea are loc în intervalul de temperatură $90 - 370 \text{ }^\circ\text{C}$ în care se produce eliminarea moleculelor de solvent și descompunerea liganzilor organici. Produsul final de termoliză constituie $\sim 21,82 \%$ din masa inițială și corespunde $\text{CuO} \cdot \text{BaCO}_3$ (calculat: $22,4 \%$).

Analiza difracției cu raze X pe monocristal. S-a demonstrat, că compușii heteronucleari **20** și **21** au structură moleculară dinucleară polimerică (Figura 3.10, a,b) și cristalizează în grupa spațială triclinică $P-1$.

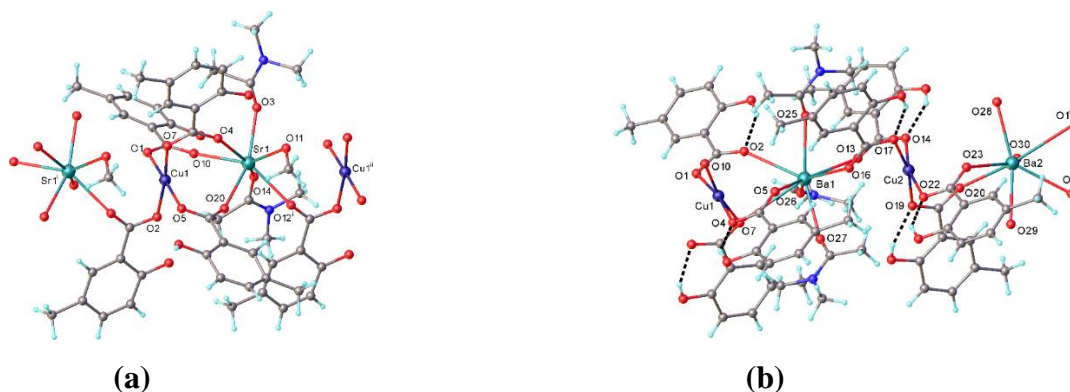


Fig. 3.10. Structura moleculară a polimerilor heteronucleari **20(a)** și **21(b)**

Numărul de coordinare al ionului de cupru este patru cu o înconjurare tetraedrică distorsionată, iar ionii de stronțiu și bariu au N.C. șapte. În compusul **20** la coordinare participă doar grupa carboxilică a ligandului 5-metilsalicilic prin legături *syn-syn*, iar grupa hidroxil rămâne protonată. Distanța între ionii Cu–Sr este $3,805(2) \text{ \AA}$. În compusul **21** structura polimerică 1D este formată din lanțului de ioni de cupru(II) și bariu uniți cu liganzii acidului

5-metilsalicilic monodeprotonați (Figura 3.10, b). Ionii de cupru și bariu sunt deplasați în mod alternativ de-a lungul lanțului polimeric, astfel, că fiecare ion de cupru(II) coordonează cu doi ioni de bariu(II) vecini prin intermediul a patru grupe carboxilice ale anionilor salicilat, ce coordonează diferit (trei grupe carboxilice coordonează punte bidentat $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ și o grupă carboxilică coordonează ca punte tridentată $\mu_3-\eta^1:\eta^2$), iar fiecare ion de bariu este coordonat cu trei molecule de DMA.

3.4.3 Sinteza, structura și proprietățile complexului heteronuclear al cuprului(II) cu acidul 5-clorsalicilic

Prin metoda solvotermală de sinteză din amestecul de solvenți $\text{CH}_3\text{OH}:\text{DMA}:\text{H}_2\text{O}$ au fost izolate monocristale de culoare albastră de $[\text{CuBa}(5\text{-ClSalH})_4(\text{DMA})_4]$ (**22**). *Spectrul IR* al complexului **22** conține benzile caracteristice vibrațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ la 1592 cm^{-1} și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ la 1361 cm^{-1} .

Analiza difracției cu raze X pe monocristal. În structura cristalină a compusului **22** ionii de cupru(II) și bariu(II) au numărul de coordinare 4 și 8, respectiv. Grupele carboxilice de la doi anioni 5-ClSalH^- formează punți $\mu_2-\eta^2$ între ionii de Cu și Ba. Înconjurarea tetraedrică a cuprului este formată de patru atomi de oxigen de la patru grupe carboxilice ale anionilor 5-ClSalH^- cu distanțele interatomice $\text{Cu}_2\text{-O}_{22}$ $1,946(3)\text{ \AA}$ și $\text{Cu}_2\text{-O}_{12}$ $1,951(3)\text{ \AA}$. Ionul de Ba este coordonat cu 4 liganzi 5-ClSalH^- și 4 molecule de DMA. Grupele carboxilice coordonează bidentat, iar grupa OH rămâne nedeprotonată și nu participă la coordonare.

4. SINTEZA NANOPARTICULELOR (NP) OXIZILOR DE FIER OBȚINUTE DIN PRECURSORI POLINUCLEARI AI FIERULUI(III). INVESTIGAȚII BIOLOGICE ȘI ANTICOROZIVE ALE COMPUȘILOR SINTETIZAȚI

Compușii coordinativi trinucleari Fe-M de tip $\mu_3\text{-oxo}$ au fost utilizați ca precursori pentru obținerea oxizilor micști de dimensiuni nanometrice, prin metoda de descompunere termică.

4.1. Sinteza și caracteristica nanoparticulelor oxizilor de fier(III) obținute din salicilații polinucleari

Nanoparticulele obținute (**NP1-6**) au fost dispersate în solvenți nepolari (hexan, toluen). În spectrele IR ale nanoparticulelor **NP1-6** pot fi observate atât benzi caracteristice pentru oxidul de fier ($600 - 400\text{ cm}^{-1}$) cât și benzi caracteristice pentru agenții de stabilizare $1576\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; $1377\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Probele de nanoparticule **NP1-6** au fost analizate prin microscopia electronică de transmisie și difracția de electroni (EDX). Geometria nanoparticulelor

NP1 poate fi aproximată ca cuburi cu dimensiuni variate, iar modelul de difracție electronică obținut ne dovedește că proba studiată este cristalină. Geometria nanoparticulelor **NP2** poate fi aproximată ca sfere cu mărimea medie cuprinsă între 10 – 30 nm, iar nanoparticulele **NP3** au dimensiuni de 7 – 16 nm. Nanoparticulele **NP4–6** au fost obținute după aceeași metodă de sinteză a **NP2**. Nanoparticulele **NP4** au formă cubică cu valoarea medie a laturii ~ 11 nm; **NP5** au forme neregulate de diferite dimensiuni; **NP6** au formă cubică cu dimensiuni cuprinse între 7 – 20 nm cu valoarea medie ~ 11 nm. Compusul **14** a fost folosit în calitate de precursor pentru sinteza nanoparticulelor **NP7–10**. S-a constatat, că nanoparticulele obținute au formă sferică cu tendința spre formă cubică cu dimensiuni cuprinse între 2 – 30 nm. Ulterior pentru efectuarea cercetărilor biologice au fost sintetizate trei probe de nanoparticule **NP11–13**, folosind aceeași metodă de sinteză.

4.1.1. Efectul nanoparticulelor oxidice în bază de fier, Fe–Cu, Fe–Zn asupra creșterii micromicetelor din genul *Aspergillus*, *Penicillium* și *Trichoderma*

La cultivarea micromicetelor în medii lichide suplimentate cu **NP11–13** au fost observate atât acumulări, cât și diminuări de biomasă a coloniilor cercetate. Cele mai importante acumulări de biomasă, la tulpinile din genul *Aspergillus*, au fost obținute în experimentele cu **NP11** și **NP13**. În prezența **NP11–13** în bază de Fe, Zn și Cu în mediul de cultivare, creșterea tulpinilor din genul *Trichoderma* a fost la nivelul variantei martor, iar în unele cazuri diminuată. O stimulare a creșterii biomasei de 11% a fost înregistrată numai în proba cu **NP13** a tulpinii *T.lignorum* CNMN FD 14. Nanoparticulele **NP11–13** au acționat mai benefic asupra creșterii și acumulării biomasei tulpinilor din genul *Penicillium*, îndeosebi la tulpina *Penicillium corylophilum* CNMN FD 20, valorile indicelui constituie 148,7% și respectiv 134,5% comparativ cu varianta martor.

4.1.2. Efectul nanoparticulelor oxizilor în bază de fier, Fe–Cu, Fe–Zn asupra activității antifungice a micromicetelor

Micromicetele din genul *Trichoderma* cultivate pe medii suplimentate cu **NP11–13** manifestă activitate antifungică, astfel, diametrul zonelor de inhibiție a unor fitopatogeni a variat în limitele 105 – 130% față de martor. Cele mai relevante rezultate au fost înregistrate în cazul utilizării **NP12** ce conține oxizi în bază de Fe–Cu. Suplimentarea mediului de cultivare cu **NP11–13** contribuie la stimularea semnificativă a activității antifungice a tulpinilor de *Penicillium* față de unii fitopatogeni. Zonele de inhibiție a unor patogeni depășesc varianta martor cu 5 – 29%, iar zonele de inhibiție a fitopatogenului *Alternaria alternata*, sub acțiunea metaboliților tulpinii *Penicillium funiculosum* CNMN FP 0,1 cultivată în prezența **NP12–13** constituie 153% și

respectiv 143% în comparație cu martorul. Rezultatele obținute demonstrează că probele suplimentate cu **NP13** manifestă activitate antifungică mai pronunțată.

4.1.3. Influența nanoparticulelor utilizate în procesul de liofilizare asupra viabilității fungilor din genul *Aspergillus* și *Trichoderma*

Nanoparticulele **NP11** și **NP13**, în concentrație de 5 mg/L, au fost introduse în mediul de protecție la liofilizarea tulpinilor de fungi din genul *Aspergillus* și *Trichoderma*. Tulpinile de fungi din genul *Aspergillus* suplimentate cu **NP11** au prezentat o viabilitate înaltă, atât după liofilizare, cât și după un an de păstrare. Viabilitatea tulpinilor de *Aspergillus* după liofilizare în varianta martor (M) a variat în limitele 71,3±2,1 – 85,6±4,2 %, iar în varianta M + 5mg/L NP11 în limitele 79,7±1,9 – 99,0±4,2%. După un an de păstrare în stare liofilizată viabilitatea acestor tulpini în varianta martor a constituit 67,4±0,7 – 81,4±2,5% iar în varianta M +5 mg/L NP11 în limitele 75,6±1,0 – 90,0±1,0%, cu 8,2 – 8,6% mai mult decât M. S-a constatat că, viabilitatea tulpinilor din genul *Trichoderma* după liofilizare în prezența **NP13** variază în limitele 67,0±1,3 – 80,2±3,2%, iar în varianta M + 5mg/L NP13 viabilitatea variază în limitele 77,0±1,8 – 91,5±5,7%, cu 10,0 – 11,3% mai mult decât în varianta martor, iar după 1 an de păstrare în stare liofilizată viabilitatea tulpinilor în varianta martor variază în limitele 62,8 ± 0,7 – 80,2 ± 0,2%, iar în varianta M +5 mg/L NP13 în limitele 76,3 ± 1,1 – 85,2 ± 1,0 (cu 5–13,5% mai mult decât în varianta martor).

4.2. Complecșii homo- și heteronucleari ai fierului(III) și cuprului(II) cu acidul salicilic și 5-metilsalicilic în calitate de inhibitori și biostimulatori

Salicilații metalelor 2s au fost aplicați pe scară largă atât ca antiseptici, cât și ca agenți medicamentoși, precum și în studiul salicilaților hidratați ai metalelor tranziționale.

4.2.1. Acțiunile salicilaților heterotrinerari ai fierului(III) asupra biosintezei catalazei la tulpinile *Penicillium piceum* F-648 A3 și *Penicillium funiculosum* CNMN FD

Introducerea clusterilor salicilați **1**, **2**, **3a** în mediul de cultură a contribuit la creșterea biomasei *Penicillium piceum* F-648 cu 1 – 20 %, dar a inhibat creșterea *Penicillium funiculosum* CNMN FD-11 cu 3 – 21%. Cea mai mare creștere a biomasei *Penicillium piceum* F-648 s-a obținut la introducerea în mediul de cultură a compusului **1** (10 – 35 mg/L) și anume la concentrația de 20 mg/L. În prezența compusului **2** cu concentrația de 5,0 mg/L acumularea biomasei *P.funiculosum* CNMN FD-11 a crescut cu 9 %. S-a stabilit, că în dependență de concentrație compuşii salicilați manifestă un efect stimulator asupra sintezei catalazei. Eficacitatea maximă de formare a catalazei *P.piceum* F-648 s-a observat în prezența compusului **1** și **3a** cu o concentrație de 20 mg/L în mediul de cultură, atingând valorile 31 și 38%, respectiv.

Adăugarea în mediul de cultură a compusului **1** (5 mg/L) și **3a** (1 – 5 mg/L) a favorizat acumularea catalazei *P.funiculosum* CNMN FD–11, astfel productivitatea fermentului a crescut cu 11 și 31 – 34%, respectiv. Prin urmare, influența salicilaților de fier (**1–3a**) asupra creșterii și formării catalazei *P.piceum* F–648 și *P.funiculosum* CNMN FD–11 depinde nu numai de compoziție și concentrație, dar și de particularitățile structurale ale compușilor investigați. În compușii **2**, **3a** anionii salicilat coordonează cu ionii de metale prin diferite moduri: mono–, bi–, tri–, pentadentat (**2**) și mono–, tridentat (**3a**). La introducerea acestor compuși de calciu și stronțiu în mediul de cultură în primul rând disociază anionii salicilat monodentați, care aparent determină proprietățile inhibitoare ale compușilor.

4.2.2. Utilizarea heterocompușilor coordinativi $[CuSr(SalH)_4(DMA)_4(H_2O)]$ și $\{[CuSr(5-CH_3SalH)_4(DMA)_4(H_2O)]\}_n$ la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis*

A fost studiată influența compușilor $\{CuSr(SalH)_4(DMA)_4(H_2O)\}_n$ (**17**) și $\{[CuSr(5-CH_3SalH)_4(DMA)_4(H_2O)]\}_n$ (**20**) asupra productivității și acumulării cuprului și stronțiului în biomasa cianobacteriei *Spirulina platensis* CNM–CB–02. Rezultatele obținute demonstrează, că valorile productivității cianobacteriei *Spirulina platensis* variază în funcție de concentrația compusului coordinativ și crește odată cu perioada de cultivare. Cianobacteria *Spirulina platensis* a manifestat o creștere diferită, valorile maxime au fost atinse în ziua a 6-a, iar odată cu mărirea concentrației combinațiilor coordinative **17**, **20** ce depășește 6 mg/L, valorile productivității cianobacteriei au tendința să se micșoreze pentru ambele combinații. O acumulare mai accentuată a elementelor s-a obținut în cazul compusului **17**, atingând valorile maxime de 1,59 mg% Cu și 1,66 – 1,70 mg% Sr. Deși combinațiile coordinative testate nu conțin în componența sa fierul, s-a demonstrat că la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* în prezența combinațiilor coordinative **17** și **20** fierul din mediul de cultivare se acumulează mai eficient (până la 25 – 26,3 mg%), comparativ cu proba de referință (11,5 mg%Fe), fără adaos de compuși coordinativi.

4.2.3. Inhibitori al proliferării fungilor din specia *Cryptococcus neoformans* în baza complecșilor $[Fe_3O(SalH)_7(H_2O)_2] \cdot 2DMA \cdot CH_3OH \cdot 1,5THF \cdot 2,6H_2O$ și $[CuBa(SalH)_4(DMA)_4(H_2O)]$

Proprietățile antimicotice ale combinațiilor coordinative **12** și **18** au fost cercetate ”in vitro” pe tulpina de laborator de micete levuriforme *Cryptococcus neoformans*. Rezultatele cercetării au demonstrat, că compușii posedă activitate fungistatică și fungicidă față de micete levuriforme *Cryptococcus neoformans* în limitele concentrațiilor 0,08 – 0,16 μg/mL (**12**), 0,10 – 0,20 μg/mL (**18**) respectiv. Datele experimentale obținute confirmă selectivitatea activității

antifungice a combinațiilor coordinative **12**, **18** față de micete levuriforme *Cryptococcus neoformans*. Combinația homotrinucleară **12** are activitate antimicotică, ce depășește de 200 ori activitatea fluconazolului, utilizat în medicină și de 1,5 ori depășește activitatea prototipului, iar combinația heteronucleară **18** manifestă activitate antimicotică ce depășește de 160 ori activitatea fluconazolului, utilizat în medicină și de 1,2 ori depășește activitatea analogului proxim. Proprietățile lor prezintă un interes deosebit din punct de vedere al extinderii arsenalului de remedii antimicotice și permite utilizarea lor în cazul rezistenței fungilor față de medicamentele tradiționale.

4.2.4. Studiul compusului coordinativ $\{[FeSr_2(Sal)_2(SalH)_2(NO_3)(DMA)_4]\}_n$ (3a**) în calitate de inhibitor al coroziunii oțelurilor în apă**

Compusul heteronuclear $\{[FeSr_2(Sal)_2(SalH)_2NO_3(DMA)_4]\}_n$ (**3a**) a fost testat în calitate de inhibitor al coroziunii oțelului în apă. Pierderile de masă în urma coroziunii au fost înregistrate gravimetric. S-a constatat, că limita de jos a inhibitorului reprezintă concentrațiile 0,1 – 0,5 g/L, când timpul de cercetare atinge 240 ore, iar valorile coeficientului de frânare sunt 6,2; 5,1 și 5,7 respectiv. Cele mai bune rezultate se ating în cazul folosirii compusului **3a** la concentrația de 0,5 g/L la 24 și 72 ore de testări. Datorită absorbției inhibitorului pe suprafața oțelului, viteza de ionizare a metalului se reduce, ca urmare a interacțiunii în soluție a complexului și a produselor de degradare cu ionii de fier(III), astfel coroziunea oțelului s-a micșorat mai mult de 11,1 ori.

4.2.5. Caracterizarea produselor coroziunii (PC)

Spectrele IR ale probelor corodate **PC1–3** arată existența pe suprafața lor a unui strat superficial, care constă din oxihidroxizi amorfi Fe^{3+} : α -FeO(OH) și/sau γ -FeO(OH) și $Fe(OH)_3$. Comparând datele spectrelor IR ale probelor **PC1–3** cu spectrele IR ale oxihidroxizilor de Fe(III) s-a observat că benzile caracteristice oxihidroxizilor de fier se regăsesc și în spectrele **PC1–3**. Astfel benzile de absorbție din domeniul $3837 - 2011\text{ cm}^{-1}$ se atribuie vibrațiilor $\nu(O-H)$, benzile de la 892 până la 680 cm^{-1} se atribuie la vibrațiile de îndoire $\delta(Fe-O-H)$, benzile de la 667 până la 401 cm^{-1} se referă la vibrațiile de întindere $\nu(Fe-O)$ și se regăsesc în spectrele probelor experimentale.

Produsele de coroziune **PC1–3** au fost studiate prin spectroscopia Mössbauer. În Figura 4.1 sunt prezentate spectrele Mössbauer ale probei **PC3** FeO(OH) înregistrate în intervalul de temperaturi $7 - 300\text{ K}$. Spectrele prezintă o evoluție treptată de la trei dublete intense la 300 K la 3 sextete la 7 K . O fitare bună a rezultatelor obținute la 7 K a fost făcută la suprapunerea celor trei sextete cu parametri hiperfîni, caracteristici ionilor de fier în Fe_2O_3 amorf, unde deplasarea de izomer (δ_{Fe^+}) are valorile cuprinse între $0,436 - 0,492$, iar despicarea

de cuadрупол ΔE_Q are valorile 0,649 – 0,800 mm/s. Datele Mössbauer sunt tipice pentru compușii fierului(III) cu spinul înalt ($S = 5/2$) și sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate. Creșterea valorilor parametrilor δ_{Fe^+} (0,359 – 0,485 (PC1); 0,362 – 1,060 (PC2)) la micșorarea temperaturii probei de la 300 K la 80 K se datorează efectului Doppler de gradul doi. Din datele obținute putem conchide, că probele de coroziune obținute PC1, PC3 conțin un amestec de oxihidroxizi amorfi și Fe₂O₃ amorf.

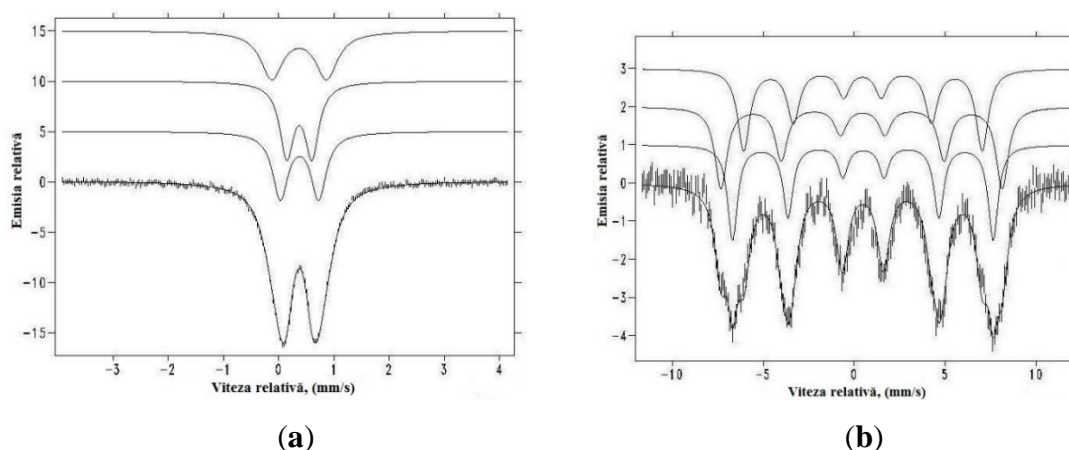


Fig. 4.1. Spectrele Mössbauer pentru proba PC3 înregistrate la 300 K (a) și 7 K (b).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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

1. În premieră, au fost sintetizate, izolate și caracterizate combinații complexe heteronucleare ale fierului(III) FeM₂ cu ion salicilat și unele metale de tip *s* (M(II) = Ca, Sr, Ba) și s-a demonstrat că în combinațiile obținute cationii sunt uniți în lanțuri unidimensionale. (*capitolul 3, subcapitolul 3.1, pp. 74–85*)
2. În combinațiile complexe cu miezul Fe₂M(μ_3 -O) ale elementelor 3*d* și *s* s-a demonstrat că înlocuirea unui ion de fier(III) cu un ion 3*d*, ion *s*, sau înlocuirea anionului acetat cu salicilat, duce la creșteri neesențiale în valorile parametrilor deplasării izomerice δ_{Fe^+} și despicerii de cuadрупол ΔE_Q . (*capitolul 3, subcapitolul 3.2, pp. 85–98*)
3. Pentru prima dată au fost sintetizate și caracterizate combinații complexe homotrinnucleare ale fierului(III) cu anionul salicilat, în care acesta joacă rolul de punte între ionii de metal, precum și ca ligand monodentat. (*capitolul 3, subcapitolele 3.3.1–3.3.3, pp. 98–105*)
4. În premieră, s-a sintetizat un complex tetranuclear al fierului(III) Fe₄O₂ cu ionul salicilat ce formează punți tridentate de tipul *scaun-fluture* a cărui topologie poate fi descrisă ca două subunități triunghiulare de partajare. (*capitolul 3, subcapitolul 3.3.4, pp. 105–107*)

5. În dimerii de cupru(II) cu ionul salicilat este posibilă realizarea structurilor heteronucleare cu diverși ioni de metale, diferiți după structura electronică și parametrii geometrici, ce oferă acestui domeniu științific o perspectivă pentru obținerea compușilor cu proprietăți magnetice neobișnuite. (*capitolul 3, subcapitolul 3.4, pp. 108–122*)
6. Pentru prima dată au fost sintetizate 13 probe de nanoparticule, reieșind din precursori homo– și heteronucleari ai fierului(III) cu compoziția prestabilită. (*capitolul 4, subcapitolul 4.1, pp. 124–130*)
7. S-a stabilit, că **NP11–13** pot modifica proprietățile biosintetice ale micromicetelor, stimulând activitatea antifungică. Sub influența acestor NP la majoritatea tulpinilor s-au înregistrat cantități sporite de biomasă comparativ cu varianta martor. **NP11–13** au acționat mai benefic asupra creșterii și acumulării biomasei tulpinilor din genul *Penicillium* având un indice cu valoarea medie de $\pm 15\%$ față de martor. (*capitolul 4, subcapitolele 4.1.1–4.1.2, pp. 130–135*)
8. Suplimentarea mediilor de protecție cu nanoparticule **NP11** și **NP13** contribuie la stimularea viabilității fungilor din genul *Aspergillus* și *Trichoderma*, atât după liofilizare, cât și după un an de păstrare în stare liofilizată. Viabilitatea tulpinilor de *Aspergillus* după liofilizare în varianta cu **NP11** a variat în limitele $79,7\pm 1,9 - 99,0\pm 4,2\%$, cu $8,4 - 13,4\%$ mai mult decât în varianta martor, iar după un an de păstrare în stare liofilizată viabilitatea acestor tulpini în varianta M +5 mg/L **NP11** a variat în limitele $75,6\pm 1,0 - 90,0\pm 1,0\%$, cu $8,2 - 8,6\%$ mai mult decât în varianta martor. (*capitolul 4, subcapitolul 4.1.3, pp. 135–137*)
9. S-a stabilit, că în dependență de concentrație, salicilații $[\text{Fe}_2\text{MgO}(\text{SalH})_6(\text{DMA})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}] \cdot 4\text{DMA}$ (**1**) și $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3a**) manifestă efecte stimulative asupra sintezei catalazei *P.funiculosum* CNMN FD–11, astfel productivitatea fermentului a crescut cu 11 și 31 – 34%, respectiv. (*capitolul 4, subcapitolul 4.2.1, pp. 137–139*)
10. Heterocompușii $[\text{CuSr}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (**17**) și $\{[\text{CuSr}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\}_n$ (**20**) influențează asupra productivității cianobacteriei *Spirulina platensis* și a acumulării în biomasă a stronțului, cuprului și fierului. În cazul compusului **17** valorile maxime de acumulare a elementelor constituie $1,59 \text{ mg}\%$ Cu și $1,66 - 1,70 \text{ mg}\%$ Sr. În prezența combinațiilor coordinative **17** și **20** fierul din mediul de cultivare se acumulează mai eficient (până la $25 - 26,3 \text{ mg}\%$), comparativ cu proba de referință ($11,5 \text{ mg}\%\text{Fe}$), fără adaos de compuși. (*capitolul 4, subcapitolul 4.2.2, pp. 139–142*)
11. Combinațiile coordinative $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (**12**) și $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (**18**) manifestă proprietăți antimicotice față de fungii din specia *Cryptococcus neoformans*. Complexul **12** are activitate antimicotică ce depășește de 200 ori

activitatea fluconazolului și de 1,5 ori depășește activitatea analogului proxim, iar complexul **18** manifestă activitate antimicotică ce depășește de 160 ori activitatea fluconazolului și de 1,2 ori depășește activitatea analogului proxim. (*capitolul 4, subcapitolul 4.2.3, pp. 142–143*)

12. S-a demonstrat, că clusterul $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3a**) manifestă proprietăți anticorozive micșorând viteza procesului de coroziune a oțelului de 11 ori. (*capitolul 4, subcapitolele 4.2.4–4.2.5, pp. 143–149*)

În baza cercetărilor efectuate putem recomanda:

- Aplicarea compușilor **NP11–13** în concentrație de 5 mg/L pentru implementarea lor în calitate de biostimulatori ai micromicetelor în biotehnologie.
- Compușii **NP11** și **NP13** în concentrație de 5 mg/L să fie utilizați pentru asigurarea unei viabilități sporite a fungilor din genul *Aspergillus* și *Trichoderma* supuși procesului de liofilizare.
- Aplicarea combinațiilor coordinative heteronucleare $[\text{Fe}_2\text{MgO}(\text{SalH})_6(\text{DMA})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}] \cdot 4\text{DMA}$ (**1**) și $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3a**) în concentrație de 5 mg/L pentru stimularea biosintezei catalazei și sporirii productivității fermentului.
- Utilizarea combinațiilor coordinative $[\text{CuSr}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (**17**) și $\{[\text{CuSr}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\}_n$ (**20**) în concentrații 1 – 9 mg/L pentru biostimularea producerii cianobacteriei *Spirulina platensis* și a acumulării în biomasă a elementelor stronțiu, cupru și fier.
- Compușii coordinativi $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (**12**) și $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (**18**), în concentrații 0,08 – 0,16 μg/mL și 0,10 – 0,20 μg/mL respectiv, se propun ca agenți antimicotici.
- Aplicarea clusterului $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3a**) în concentrație 0,5 mg/L pentru inhibarea coroziunii oțelului în apă.

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

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

1. Articole în diferite reviste științifice

1.1. în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS

1. **GORINCHOY, V.V., TURTE, K.I., SIMONOV, Y.A., SHOVA, S.G., LIPKOVSKII, Y., SHOFRANSKII, V.N.** Heteronuclear {Fe–Ba, Fe–Sr} salicylate complexes. Synthesis, structure, and physicochemical properties. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*,

- 2009, vol. 35, nr. 4, pp. 279–285. ISSN 1070–3284. Disponibil: <http://link.springer.com/10.1134/S1070328409040083>. (IF: 0,973)
2. **GORINCHOY, V.V., ZUBAREVA V.E., SHOVA, S.G., SZAFRANSKI, V.N., LIPKOVSKII, Y., STANICA, N., SIMONOV, Y., TURTA, C.** Homo- and heteronuclear iron complexes {Fe₂MO} with salicylic acid: Synthesis, structures, and physicochemical properties. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2009, vol. 35, nr. 10, pp. 731–739. ISSN 1070–3284. Disponibil: <http://link.springer.com/10.1134/S1070328409100042>. (IF: 0,973)
 3. **GORINCHOY, V.V., SIMONOV, Y.A., SHOVA, S.G., SHOFRANSKII, V.N., TURTE, K.I.** Crystal and molecular structures of binuclear complexes of salicylic {Cu–M} (M = Cu, Sr, Ba). In: *Journal of Structural Chemistry*, 2009, vol. 50, nr. 6, pp. 1143–1148. ISSN 00136–7463. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0167-z>. (IF: 0,314)
 4. **GORINCHOY, V., CUZAN-MUNTEANU, O., PETUHOV, O., MELNIC, E., KRAVTSOV, V. Ch., SHOVA, S.** Thermal analysis, synthesis and structural studies of hetherometallic {Fe₂MO} salicylate complexes. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, vol.138, nr. 4, pp. 2623–2633. ISSN 1388–6150. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08642-6>. (IF: 3,99)
 5. **GORINCHOY, V., SHOVA, S., MELNIC, E., KRAVTSOV, V., TURTA, C.** Homotrinnuclear Fe₃^{III}M – oxo salicylate cluster. Synthesis, structure and properties. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2013, vol. 8, nr. 2, pp. 83–89. ISSN 1857–1727. Disponibil: DOI: [https://dx.doi.org/10.19261/cjm.2013.08\(2\).10](https://dx.doi.org/10.19261/cjm.2013.08(2).10) (revistă națională Categoria A).
 6. **GORINCHOY, V., ZUBAREVA, V., MELNIC, E., KRAVTSOV, V.** Heterotrinnuclear [Fe₂^{III}Ni^{II}]₃–μ₃–oxo–cluster Based on Salicylic Acid. Synthesis, structure and physicochemical properties. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2018, vol. 13, nr. 1, pp. 46–53. ISSN 1857–1727. Disponibil: DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.483> (revistă națională Categoria A).
 7. **GORINCHOY, V.** Synthesis and structural characterization of the tetranuclear iron(III) cluster with salicylic acid. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2020, vol. 15, nr. 2, pp.62–68. ISSN 1857–1727. Disponibil: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2020.758>. (revistă națională Categoria A).
 8. **GORINCHOY, V., CUZAN, O., MELNIC, S., PETUHOV, O., SHOVA, S.** Synthesis and characterization of new {Fe₂CrO} heterotrinnuclear iron-chromium clusters. In: *Chem. J. Mold.* 2021, vol. 16, nr. 2, pp. 66–75. ISSN 1857–1727. Disponibil: DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.885> (revistă națională Categoria A).

1.2. în reviste din străinătate recunoscute

1. СЫРБУ, Т.Ф., ТУРТЭ, К.И., МИХАЙЛОВА, Р.В., МОРОЗОВ, И.В., ЛОБАНОК, А.Г., БУРЦЕВА, С.А., **ГОРИНЧОЙ, В.В.**, МЕЛНИК С.В. Влияние салицилатных и фууроатных комплексных соединений железа на образование каталазы грибами рода *Penicillium*. In: *Весци нациянальнай Акадэмии Навук Беларусі, Серыя Бялагічных навук*, 2011, nr. 3, pp. 57–61. ISSN 0002–3558.
2. СЫРБУ, Т., ТИМУШ, И., **ГОРИНЧОЙ, В.**, ПУШКАШУ, Б., МАСЛОБРОД, С. Изменение антифунгальной активности микромицетов в присутствии наночастиц. In: *Аграрная Наука. Защита растений*, 2019, vol. 2, pp. 110–114. ISSN 0869–8155. Disponibil: <https://doi.org/10.32634/0869-8155-2019-326-2-110-114>.

1.3. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil

- *Categoria B*

1. BULIMAGA, V., RUDIC, V., ZOSIM, L., LOZAN, V., **GORINCIOI, V.**, BULIMAGA, M-B., MACARI, M. Studiu comparativ asupra acumulării stronțului, cuprului și fierului la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis* în prezența unor heterocompuși coordinați. In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria "Științe reale ale naturii"*, 2019, vol. 121, nr.1, pp. 42–47. ISSN 1814-3237.
2. SÎRBU, T.; TIMUȘ, I.; ȚURCAN, O.; MOLDOVAN, C. **GORINCIOI, V.** Studiul influenței nanoparticulelor suplimentate în mediul de cultură asupra viabilității micromicetelor după liofilizare. *Buletinul AȘM. Științele vieții*, 2020, vol. 342, nr. 3, pp.151–158. ISSN 1857–064X.

- *Categoria C*

3. SÎRBU, T.; TIMUȘ, I.; ȚURCAN, O.; MOLDOVAN, C.; **GORINCIOI, V.** Evaluarea viabilității fungilor din genul *PENICILLIUM* liofilizați în prezența nanoparticulelor. In: *Intellectus*, 2020, nr. 3–4, pp.152–156. ISSN 1857–0496.

2. **Articole în culegeri științifice**

2.1. culegeri naționale

1. SÎRBU, T.; TIMUȘ, I.; **GORINCIOI, V.**; MASLOBROD, S. Efectul nanoparticulelor de Fe_2O_3 , Fe_2ZnO_4 și Fe_2CuO_4 asupra activității biosintetice a micromicetelor. In: *Eastern Partnership Territorial Cooperation Programme Moldova-Ukraine "Protecția Plantelor în Agricultură Convențională și Ecologică"*, 10 – 12 decembrie, 2018, Chișinău, Moldova, pp. 371–374. ISBN 978-9975-108-52-2.
2. SÎRBU, T., TIMUȘ, I., **GORINCIOI, V.**, MOLDOVAN, C., ȚURCAN, O. Impactul Nanoparticulelor de Fe_2CuO_4 și Fe_2ZnO_4 asupra micetelor din genul *Trichoderma*.

In: *Simpozionul Științific Internațional "Protecția plantelor – realizări și perspective"*, 27–28 octombrie, 2020, Chișinău, Moldova, pp. 35–39, participare online. ISBN 978-9975-3472-0-4.

3. SÎRBU, T.; GORINCHOY, V.; MOLDOVAN, C.; ȚURCAN, O.; TIMUȘ, I. Studiul viabilității tulpinilor de micromicete cultivate pe medii cu nanoparticule. In: *Conferința științifică națională cu participare internațională. Integrare prin cercetare și inovare. Universitatea de Stat*. 11–12 noiembrie, 2020, Chișinău, pp. 138–141. participare online. ISBN 978-9975-152-48-8.

3. Materiale/ teze la forurile științifice

3.1. conferințe internaționale (peste hotare)

1. ОЛЕДНИК, В.В., ТУРТЭ, К. И., СИМОНОВ, Ю., ШОВА, С.Г., ЛИПКОВСКИЙ, Я., ШОФРАНСКИЙ, В.Н. Синтез, физико-химическая характеристика и рентгеноструктурный анализ полимерного гетероядерного Fe–Sr₂ салицилата. În: *XXXIII Международная Чугаевская Конференция по координационной химии*, 04 – 07 сентября, 2007 года, Одесса, Украина, P.S. 331, p. 558, ISBN 966-594-948-9.
2. GORINCIOI, V.V., SHOVA, S.G., SHOFRA NSKY, V.N., SIRETEANU, I. S., GERU, I.I., TURTA, C. I. Synthesis, structure, IR and EPR spectra of [Cu₂(SalH)₄(H₂O)₂]₂(DMAA) complex. In: *XXX-th Romanian Chemistry Conference*. 08–10 october, 2008, Calimanesti-Caciulata, Valcea Romania, P.S.II.-25., p.148. ISBN 978-973-750-124-0.
3. GORINCIOI, V.V., Petrushca, E.I. Synthesis and investigation oh new heteronuclear complexes with salicylic acid. In: *XXIV Международная Чугаевская Конференция по Координационной химии и Молодежная Конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений»*. 15–19 июня, 2009, Санкт-Петербург, Россия, p.207. ISBN 5-85263-026-8.
4. GORINCHOI, V., SIRBU, T., BURTSEVA, S., STEPANOV, V., INDRICEAN, C., TURTA, C. Influence of the iron (III) salicylate coordination compound on catalase enzyme activity: synthesis and investigation. In: *FIGIPAS 10th. The 10th International Meeting in Inorganic Chemistry*, 1–4 July, 2009, Palermo, Italy, PO72.
5. GORINCHOY, V.; CUZAN-MUNTEAN, O.; SHOVA, S. Thermal analysis of hetherometallic complexes with salicylic acid. In: *The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry "ESTAC12"* 27–30 august, 2018, Brasov, Romania, PS2.170, p.536. ISBN 978-3-940237-50-7.
6. GORINCHOY, V.; PUSHCASHU, B.; SIRBU, T. TIMUSH, I.; MOLDOVAN, C. The action of Fe₂O₃, Fe₂ZnO₄ and Fe₂CuO₄ nanoparticles on micromycetes. In: *The 5th Central*

and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta 2019), 27–30 august, Roma, Italia, 2019, PS2.016, p.306. ISBN 978-3-940237-59-0.

4. Brevete de invenție

1. SÎRBU, Tamara, TURTĂ, Constantin, **GORINCIOI, Viorina**, MELNIC, Silvia, BURȚEVA, Svetlana, STEPANOV, Vitalie. *Mediu nutritiv pentru cultivarea tulpinii de fungi Penicillium funiculosum CNMN FD 11*. Brevet de invenție 4158 (13) B1. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei. Nr. depozit a 2011 0089. Data de depozit 12.10.2011. Publicat 31.03.2012. In BOPI. 2012, nr.3, pp. 29–30.
2. **GORINCIOI, Viorina**, TURTĂ, Constantin, PARȘUTIN, Vladimir, ȘOLTOIAN, Nicolae, COVALI, Alexandr, CERNÎȘEVA, Natalia. *Inhibitor de coroziune a oțelului în apă*. Brevet de invenție 4321 (13) B1. Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei. Nr. depozit a 2014 0007. Data depozit 21.01.2014. Publicat 31.01.2015. In: BOPI 2015, nr.1, pp. 35–36.
3. **GORINCIOI, Viorina**, LOZAN, Vasile, BURDUNIUC, Olga, BALAN Greta, ȚAPCOV, Victor, GULEA, Aurelian. *Utilizarea tetrasalicilatului de bariu-cupru în calitate de inhibitor al proliferării fungilor Cryptococcus neoformans*. Brevet de invenție 4712 (13) B1. Institutul de Chimie al MECC, Universitatea de Stat din Moldova. Nr. depozit a 2019 0081. Data depozit 13.11.2019. Publicat 30.09.2020. In: BOPI 2020, nr.9, pp. 52–53.
4. **GORINCIOI, Viorina**, LOZAN, Vasile, BURDUNIUC, Olga, BALAN Greta, ȚAPCOV, Victor, GULEA, Aurelian. *Utilizarea clusterului de oxohepta(salicilat)trifler(III)-polisolvat în calitate de inhibitor al proliferării fungilor din specia Cryptococcus neoformans*. Brevet de invenție 4742 (13) B1. Institutul de Chimie al MECC, Universitatea de Stat din Moldova. Nr. depozit a 2019 0082. Data depozit 15.11.2019. Publicat 28.02.2021. In: BOPI 2021, nr.2, pp. 38–39.
5. SÎRBU, Tamara, TIMUȘ, Ion, **GORINCIOI, Viorina**, ȚURCAN, Olga, MOLDOVAN, Cristina. *Mediu pentru liofilizarea tulpinilor de fungi din genul Aspergillus*. Brevet de invenție 1467 (13) Y. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie. Nr. depozit s 2020 0052. Data de depozit 21.05.2020. Publicat 30.11.2020. In BOPI. 2020, nr.11, pp. 61–62.
6. SÎRBU, Tamara, TIMUȘ, Ion, **GORINCIOI, Viorina**, MOLDOVAN, Cristina, ȚURCAN, Olga. *Mediu pentru liofilizarea tulpinilor de fungi din genul Trichoderma*. Brevet de invenție 1475 (13) Y. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie. Nr. depozit s 2020 0051. Data de depozit 21.05.2020. Publicat 31.12.2020. In BOPI. 2020, nr.12, pp. 66–67.

5. Materiale la saloanele de invenție

1. **GORINCIOI, V., TURTĂ, C., PARȘUTIN, V., ȘOLTOIAN, N., COVALI, A., CERNÎȘEVA, N.** Inhibitor of steel corrosion in water. In: EXPOZIȚIE EUROPEANĂ A CREATIVITĂȚII ȘI INOVĂRII "EUROINVENT 2016", 21 mai, 2016, România, Iași – 1 medalie de Argint.
2. **GORINCHOY, V., LOZAN, V., BURDUNIUC, O., BALAN, G., TSAPCOV, V., GULEA, A.** Inhibitor of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*. In: EXPOZIȚIE EUROPEANĂ A CREATIVITĂȚII ȘI INOVĂRII "EUROINVENT 2020", 23 mai, 2020, România, Iași – 1 medalie de Argint.
3. **GORINCHOY, V., LOZAN, V., BURDUNIUC, O., BALAN, G., TSAPCOV, V., GULEA, A.** Iron polynuclear salicylate complex as inhibitor of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*. In: EXPOZIȚIE EUROPEANĂ A CREATIVITĂȚII ȘI INOVĂRII "EUROINVENT 2020", 23 mai, 2020, România, Iași – 1 medalie de Argint.
4. **GULEA, A., GORINCHOY, V., BURDUNIUC, O., TSAPCOV, V., BALAN, G., LOZAN, V.** Inhibitors of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*. In: "INVENTICA-2020", 29-31 iulie, 2020, România, Iași – 1 medalie de Aur.
5. **GORINCHOY, V., LOZAN, V., BURDUNIUC, O., BALAN, G., TSAPCOV, V., GULEA, A.** Inhibitors of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*. In: SALONUL INTERNAȚIONAL DE INVENȚII INOVAȚII "TRAIAN VUIA", 15 octombrie, 2020, România, Timișoara – 1 medalie de Aur (2020);
6. **SÎRBU, T., TIMUȘ, I., GORINCIOI, V., ȚURCAN, O., MOLDOVAN, C.** SALONUL INTERNAȚIONAL AL CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE, INOVĂRII ȘI INVENTICII "PRO INVENT". Ediția XVIII, 18-20 noiembrie, 2020, România, Cluj-Napoca – 1 medalie de Aur.
7. **SÎRBU, T., TIMUȘ, I., GORINCIOI, V., MOLDOVAN, C., ȚURCAN, O., BOGDAN, N.** Expoziție Internațională Specializată "INFOINVENT". Ediția XVII-a, 17-20 noiembrie, 2021, Moldova, Chișinău – 1 medalie de Bronz.

ADNOTARE

Gorincioi Viorina, "Sinteza și studiul combinațiilor complexe polinucleare ale metalelor -s și -d cu acidul salicilic și derivații lui", teză de doctor în științe chimice, la specialitatea 141.01. Chimie anorganică, Chișinău, 2022.

Structura tezei: Teza a fost realizată în cadrul Institutului de Chimie, Laboratorul Chimie Bioanorganică și Nanocompozite. Lucrarea este scrisă în limba română și este structurată pe introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 332 de titluri, 135 pagini text de bază, 73 figuri, 15 tabele și 13 anexe. Rezultatele obținute au fost publicate în 45 lucrări științifice, inclusiv: 16 articole; 23 rezumate la conferințe; 6 brevete de invenție.

Cuvinte cheie: oxo-carboxilați ai Fe(III) și Cu(II), clusteri heteropolinucleari, acid salicilic, metale 3d, spectroscopia Mössbauer, nanoparticule (NP), activitate biologică.

Scopul lucrării a fost axat pe sinteza și cercetarea prin diverse metode fizico-chimice a combinațiilor complexe polinucleare ale unor metale *s* și *d* cu acidul salicilic și derivații lui cu proprietăți aplicabile în practică.

Obiectivele cercetării: sinteza compușilor homo- și heteronucleari noi de tip *s-d*, *d-d* în baza acidului salicilic și derivaților acestuia; obținerea combinațiilor coordinative cu potențial biologic activ; utilizarea salicilaților de Fe(III) noi sintetizați drept precursori în sinteza NP oxizilor de fier.

Noutatea și originalitatea științifică: sinteza a 22 complecși noi ai Fe(III) și Cu(II), obținerea a 13 probe de nanoparticule (NP) folosind ca precursori combinații complexe homo- și heteronucleare ale Fe(III) cu acidul salicilic. Au fost puse în evidență proprietățile biologice active ale unor compuși heteronucleari sintetizați, precum și a unor NP.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: stabilirea procedeele optime de sinteză a clusterilor homo- și heteronucleari de Fe(III) și Cu(II), elaborarea condițiilor favorabile de obținere a NP utilizând ca precursori clusteri ai Fe(III), studiul activității biologice și anticorozive a compușilor care au permis identificarea activităților biostimulatoare, antimicotice și anticorozive cu potențial aplicativ sporit.

Semnificația teoretică: au fost obținuți clusteri homo- și heteronucleari ai fierului (III) cu Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și cuprului(II) cu Ca(II), Sr(II), Ba(II). A fost stabilită structura clusterilor în stare solidă și au fost determinate proprietățile fizico-chimice și biologice ale compușilor coordinativi sintetizați precum și ale NP oxizilor de Fe(III).

Valoarea aplicativă: constă în utilizarea metodelor optimizate de sinteză a complecșilor ionilor de metale cu ioni salicilat pentru obținerea unor noi complecși cu proprietăți prestabilite; clusterii obținuți manifestă proprietăți anticorozive, antiproliferative și biostimulatoare.

Implementarea rezultatelor științifice: a fost demonstrată activitatea salicilaților heterotrinerari ai Fe(III) asupra biosintezei catalazei la tulpinile *Penicillium piceum* F-648 A3 și *Penicillium funiculosum* CNMN FD; proprietățile inhibitoare ale compușilor $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ și $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ de proliferare a fungilor din specia *Cryptococcus Neoformans*; proprietățile anticorozive ale compusului $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2\text{NO}_3(\text{DMA})_4]\}_n$; activitatea biostimulatoare a NP asupra micromicetelor din genurile *Aspergillus*, *Penicillium* și *Trichoderma*.

АННОТАЦИЯ

Горинчой Виорина, "Синтез и исследование полиядерных координационных соединений *s*- и *d*- металлов с салициловой кислотой и её производными", диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, специальность 141.01. Неорганическая химия, Кишинёв, 2022.

Структура диссертации: Диссертация выполнена в Институте химии, в лаборатории Бионеорганической химии и Нанокompозитов. Работа написана на румынском языке и состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 332 наименований, 135 страниц основного текста, 73 рисунков, 15 таблиц и 13 приложений. Полученные результаты опубликованы в 45 научных работах, в том числе: 16 статей; 23 тезиса, представленных на различных конференциях; 6 авторских свидетельств.

Ключевые слова: охo–карбоксилаты Fe(III) и Cu(II), гетерополиядерные кластеры, салициловая кислота, *3d*- металлы, спектроскопия Мёссбауэра, наночастицы (НЧ), биологическая активность.

Цель работы сфокусирована на синтезе и исследовании различными физико-химическими методами полиядерных комплексов Fe(III) и некоторых *s*- и *d*- металлов с салициловой кислотой и её производными, имеющими практическое применение.

Задачи исследования: синтез гомо- и гетероядерных соединений типа *s-d*, *d-d* на основе салициловой кислоты и ее производных; в получении координационных соединений с биологически активным потенциалом; в использовании новых синтезированных салицилатов Fe(III) в качестве прекурсоров в синтезе НЧ оксидов железа.

Научная новизна и оригинальность: состоит в синтезе 22 новых комплексов Fe(III) и Cu(II), получение 13 образцов НЧ с использованием в качестве прекурсоров новых гомо- и гетероядерных салицилатов железа(III). Выявлены биологически активные свойства некоторых синтезированных гетероядерных соединений и НЧ.

Результаты, способствующие решению важной научной задачи: сводится к разработке оптимальных условий синтеза гомо- и гетероядерных кластеров Fe(III) и Cu(II) и определению благоприятного режима для получения НЧ с использованием кластеров Fe(III) в качестве прекурсоров, изучение биологической и антикоррозионной активности соединений, что позволило выявить биостимулирующее, антимикотическое и антикоррозионное действия с повышенным потенциалом применения.

Теоретическая значимость: состоит в получении гомо- и гетероядерных кластеров железа(III) с Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), а так же кластеров меди(II) с Ca(II), Sr(II), Ba(II); в установлении структуры кластеров в кристаллическом виде, в определении химических, магнитных и биологических свойства комплексных соединений Fe(III), Cu(II), а также НЧ Fe(III).

Практическое значение: заключается в использовании разработанных методов синтеза комплексных салицилатов для получения новых соединений с предопределенными свойствами. Полученные кластеры проявляют антикоррозионные, антипролиферативные и биостимулирующие свойства.

Внедрение научных результатов: была выявлена активность гетеротрёхядерных салицилатов Fe(III) в отношении биосинтеза каталазы в штаммах *Penicillium piceum* F-648 A3 и *Penicillium funiculosum* CNMN FD, ингибирующие свойства соединений $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ в отношении грибковой пролиферации видов *Cryptococcus Neoformans*, антикоррозионные свойства соединения $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2\text{NO}_3(\text{DMA})_4]\}_n$, биостимулирующее действие НЧ на микромицеты родов *Aspergillus*, *Penicillium* и *Trichoderma*.

ANNOTATION

Gorinchoy Viorina, "Synthesis and study of polynuclear coordination compounds of *s*- and *d*-metals with salicylic acid and its derivatives", PhD thesis in chemistry, speciality 141.01. Inorganic chemistry, Chişinau, 2022.

Thesis structure: The thesis was performed at the Institute of Chemistry, in the Laboratory of Bioinorganic Chemistry and Nanocomposites. The dissertation is written in Romanian and comprises introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography with 332 titles, 135 pages of basic text, 73 figures, 15 tables and 13 annexes. The obtained results were published in 45 scientific papers, including: 16 articles; 23 abstracts at conferences; 6 patents.

Keywords: oxo-carboxylates of Fe(III) and Cu(II), heteropolynuclear clusters, salicylic acid, 3*d*-metals, Mössbauer spectroscopy, nanoparticles (NP), biological activity.

The aim of the thesis: it was focused on the synthesis and study by various physico-chemical methods of polynuclear coordination compounds of iron(III) and some *s*-, *d*-metals with salicylic acid and its derivatives, possessing properties applicable in practice.

Research objectives: Development of synthetic strategies of new homo- and heteronuclear complexes of *s-d*, *d-d* type based on salicylic acid and its derivatives; synthesis of coordination compounds with biologically active potential; the use of new synthesized Fe(III) salicylates as precursors for the synthesis of iron oxides nanoparticles.

Scientific novelty and originality: synthesis of 22 new Fe(III) and Cu(II) complexes, obtaining 13 NP samples using as precursors homo- and heteronuclear iron complexes of salicylic acid. It has been shown that salicylic acid is a versatile acid due to the achievement of different modes of coordination in the obtained systems. The biologically-active properties of some synthesized heteronuclear compounds as well as some NPs were highlighted.

The results obtained that contribute to solving an important scientific problem: optimal procedures for synthesis of homo- and heteronuclear Fe(III) and Cu(II) clusters were established, and favorable conditions for NP obtaining were identified using Fe(III) clusters as precursors, the study of the biological and anticorrosive activity of the compounds that allowed the identification of biostimulatory, antimycotic and anticorrosive activities with increased applicative potential.

Theoretical significance: homo- and heteronuclear clusters of iron(III) with Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and cooper(II) with Ca(II), Sr(II), Ba(II) were synthesised. The solid state cluster structure were established and the physico-chemical and biological properties of Fe(III), Cu(II) coordination compounds and Fe(III) oxide NP were determined.

Applicative value: consists in the use of developed methods for the synthesis of salicylates to obtain new complexes with predetermined properties; the obtained clusters show anticorrosive, antiproliferative and biostimulatory properties.

Implementation of scientific results: there were demonstrated activity of Fe(III) heterotrinnuclear salicylates on catalase biosynthesis in *Penicillium piceum* F-648 A3 and *Penicillium funiculosum* CNMN FD strains; the inhibitory properties of compounds $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ at fungal proliferation of *Cryptococcus Neoformans* species, the anticorrosive properties of compound $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2\text{NO}_3(\text{DMA})_4]\}_n$; the biostimulatory activity of NP on micromycetes of the genera *Aspergillus*, *Penicillium* and *Trichoderma*.

GORINCIOI VIORINA

**SINTEZA ȘI STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE
POLINUCLEARE ALE METALELOR -s ȘI -d CU ACIDUL
SALICILIC ȘI DERIVAȚII LUI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 03.10.2022	Formatul hârtiei 60×84 1/16
Hârtie ofset. Tipar ofset.	Tiraj 60 ex.
Coli de tipar.: 2,0 coli de autor	Comanda nr. 117/22

Centrul Editorial-Poligraf al Universității de Stat din Moldova

Str. Al. Mateevici, 60, MD-2009, Chișinău, Republica Moldova