

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

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:

TURTĂ Constantin

academician,
doctor habilitat în științe chimice,
profesor universitar

Consultant științific:

LOZAN Vasile

doctor habilitat în științe chimice,
conferențiar cercetător

Autor:

GORINCIOI Viorina

CHIȘINĂU, 2022

© Gorincioi Viorina, 2022

CUPRINS

ADNOTARE	6
АННОТАЦИЯ	7
ANNOTATION	8
LISTA ABREVIERILOR	9
LISTA TABELELOR	11
LISTA FIGURILOR	12
INTRODUCERE	16
1. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ALE METALELOR 2s ȘI 3d CU ACIDUL SALICILIC ȘI DERIVAȚII SĂI	21
1.1. Generalități. Combinații complexe ale metalelor de tip 2s cu acidul salicilic.....	21
1.2. Combinații complexe ale ionilor metalelor de tip 3d cu acidul salicilic.....	25
1.3. Combinații complexe homo– și heteronucleare ale metalelor de tip 3d cu derivații acidului salicilic. Compuși homo– și heteronucleari în calitate de precursori pentru obținerea nanoparticulelor. Proprietăți utile ale compușilor coordinativi cu anioni salicilat și diferiți ioni de metale.....	43
1.4. Concluzii la capitolul 1.....	51
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE	52
2.1. Metode generale de sinteză a combinațiilor complexe homo– și heteronucleare.....	52
2.2. Sinteza compușilor coordinativi carboxilici.....	52
2.3. Sinteza nanoparticulelor din salicilații homo– și heteronucleari.....	66
2.4. Metode de analiză și dispozitive utilizate în cercetare.....	69
2.5. Concluzii la capitolul 2.....	72
3. SINTEZA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SALICILAȚILOR HOMO– ȘI HETERONUCLEARI AI FIERULUI(III) ȘI CUPRULUI(II) CU UNELE METALE 2s ȘI 3d	73
3.1. Sinteza, structura și proprietățile complecșilor heteronucleari ai fierului (III) cu metale de tip 2s cu anioni salicilat.....	73
3.1.1. Studiul prin spectroscopia IR și analiza termogravimetrică.....	74
3.1.2. Analiza difracției cu raze X pe monocristal și spectroscopia Mössbauer.....	78
3.2. Combinații coordinative heteronucleare ale ionilor metalelor 3d cu anioni salicilat..	84

3.2.1. Sinteza, structura și proprietățile combinațiilor de tipul $[Fe_2MO(Sal)_6(Solv)_x] \cdot nSolv \cdot mH_2O$, unde $M = Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$	84
3.2.2. Studiul prin spectroscopia IR și analiza termogravimetrică.....	85
3.2.3. Analiza difracției cu raze X pe monocristal și spectroscopia Mössbauer.....	91
3.3. Combinații coordinative homonucleare ale fierului(III) cu anioni salicilat.....	97
3.3.1. Sinteza, structura și proprietățile complexelor homonucleari ai fierului(III) cu fragmentul $\{Fe_3O\}$	97
3.3.2. Studiul prin spectroscopia IR și analiza termogravimetrică.....	98
3.3.3. Analiza difracției cu raze X pe monocristal și spectroscopia Mössbauer.....	101
3.3.4. Compusul homotetranuclear $[Fe_4O_2(Sal)_4(H_2O)_6] \cdot 4DMA \cdot 0,75H_2O$	104
3.4 Sinteza, structura și proprietățile complexelor cuprului(II) cu acidul salicilic și derivații săi.....	107
3.4.1. Sinteza, structura și proprietățile complexelor heteronucleari ai cuprului(II) cu acidul salicilic.....	107
3.4.2. Sinteza, structura și proprietățile salicilaților heteronucleari ai cuprului(II) cu acidul 5–metilsalicilic.....	116
3.4.3. Sinteza, structura și proprietățile complexului heteronuclear ai cuprului(II) cu acidul 5–clorsalicilic.....	120
3.5. Concluzii la capitolul 3.....	122
4. SINTEZA NANOPARTICULELOR (NP) OXIZILOR DE FIER OBȚINUTE DIN PRECURSORI POLINUCLEARI AI FIERULUI(III). INVESTIGAȚII BIOLOGICE ȘI ANTICOROZIVE ALE COMPUȘILOR SINTETIZAȚI.....	123
4.1. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor oxizilor de fier(III) obținute din salicilații polinucleari.....	123
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>	129
4.1.2. Efectul nanoparticulelor oxidice în bază de fier, Fe–Cu, Fe–Zn asupra activității antifungice a micromicetelor.....	132
4.1.3. Influența nanoparticulelor utilizate în procesul de liofilizare asupra viabilității fungilor din genul <i>Aspergillus</i> și <i>Trichoderma</i>	134
4.2. Complecși homo– și heteronucleari ai fierului(III) și cuprului(II) cu acidul salicilic și 5–metilsalicilic în calitate de inhibitori și biostimulatori.....	136

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.....	136
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>	138
4.2.3. Inhibitori al proliferării fungilor din specia <i>Cryptococcus neoformans</i> în baza combinațiilor coordinative homo– și heteronucleare $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ și $[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$	141
4.2.4. Studiul compusului coordinativ $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ în calitate de inhibitor al coroziunii oțelurilor în apă.....	142
4.2.5. Caracterizarea produselor coroziunii (PC).....	145
4.3. Concluzii la capitolul 4.....	148
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	149
BIBLIOGRAFIE	152
ANEXE	190
Anexa 1. Brevete acordate.....	190
Anexa 2. Diplome de participare la expoziții.....	191
Anexa 3–11. Materiale suplimentare la capitolul 3.....	192
Anexa 12–13. Materiale suplimentare la capitolul 4.....	201
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	204
CURRICULUM VITAE	205
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE	209

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 biologic-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 Нанокмполитов. 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 Мессбауэр, наночастицы (НЧ), биологическая активность.

Цель работы сфокусирована на синтезе и исследовании различными физико-химическими методами полиядерных комплексов Fe(III) и некоторых металлов –s и –d 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: было выявлены 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, the Laboratory of Bioinorganic Chemistry and Nanocomposites. The dissertation is written in Romanian and comprises introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 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 of polynuclear coordination compounds of iron(III) and some *s*-, *d*-metals with salicylic acid and its derivatives, possessing properties applicable in practice by various physico-chemical methods.

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: developed optimal procedures for the 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 copper(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*.

LISTA ABREVIERILOR

H ₂ Sal	- acid salicilic
SalH ⁻	- ion hidrogenosalicilat
Sal ²⁻	- ion salicilat
NH ₄ SalH	- hidrogenosalicilat de amoniu
3-CH ₃ SalH ⁻	- anionul 3-metilsalicilat
4-CH ₃ SalH ⁻	- anionul 4-metilsalicilat
5-CH ₃ SalH ⁻	- anionul 5-metilsalicilat
5-ClSalH ⁻	- anionul 5-clorsalicilat
N.C.	- număr de coordinare
A.E.	- analiza elementală
IR	- infraroșu
DTA	- analiza termică diferențială
DTG	- analiza termică derivată
TGA	- analiza termogravimetrică
DRX	- analiza difracției cu raze X pe monocristal
SM	- spectrul Mössbauer
RES	- rezonanța electronică de spin
MET	- microscopie electronică de transmisie
NP	- nanoparticulă
PC	- produs al coroziei
δ_{Na^+}	- deplasarea izomerică
ΔE_Q	- despicare de cuadrupol
Γ	- lățimea picurilor în spectrul Mössbauer
ν	- vibrație de valență
δ	- vibrație de deformare în plan
i	- intens
f.i.	- foarte intens
s	- slab
f.s.	- foarte slab
CMI	- concentrația minimă de inhibare
CMF	- concentrația minimă fungicidă
AcOH	- acid acetic

AcO ⁻	- ion acetat
THF	- tetrahidrofuran
DMA	- dimetilacetamidă
DMF	- dimetilformamidă
DMSO	- dimetilsulfoxid
ASA	- acid acetilsalicilic
<i>dmap</i>	- 4-(dimetilamino)-piridina
<i>dena</i>	- N,N'-dietilnicotinamida
<i>bpmen</i>	- 5 N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)ethane-1,2-diamine
<i>deta</i>	- dietilenetriamină
<i>teta</i>	- trietilenetetramină
<i>na</i>	- nicotinamida
<i>im</i>	- imidazol
<i>pyz</i>	- pirazina
<i>py</i>	- piridina
<i>en</i>	- etilenediamina
<i>2, 2'-bipy</i>	- 2, 2' -bipiridină
<i>4, 4'-bipy</i>	- 4, 4' -bipiridină
<i>2Meim</i>	- 2-metilimidazol
<i>Mentb</i>	- tris(1-metil-1H-benzimidazol-2-ilmetil)amină
<i>Hpyca</i>	- piridin-2-carboxilic acid
<i>4-Mepy</i>	- 4 metilpiridină
<i>2-pyMe</i>	- 2 piridilmetanol
<i>3-pyMe</i>	- 3 piridilmetanol
<i>Phen</i>	- 1,10-fenantrolină
<i>2-pycar</i>	- 2-piridilcarboxil
<i>3-pycar</i>	- 3-piridilcarboxil
TMEDA	- N,N,N',N'-tetrametiletilediamina
<i>P.funiculosum</i>	- <i>Penicillium funiculosum</i>
<i>P.piceum</i>	- <i>Penicillium piceum</i>

LISTA TABELELOR

Tabelul 3.1.	Unele date (cm^{-1}) din spectrele IR ale H_2Sal și salicilaților heteronucleari ai fierului 1–4	p.76
Tabelul 3.2.	Datele stabilității termice ale combinațiilor heteronucleare 1, 3, 4	p.77
Tabelul 3.3.	Parametrii spectrelor Mössbauer pentru compușii heteronucleari 1 și 3	p.83
Tabelul 3.4.	Datele stabilității termice ale clusterului $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (8)	p.87
Tabelul 3.5.	Parametrii spectrelor Mössbauer pentru compușii heterotrinucleari μ_3 -oxosalicilați 5–11	p.95
Tabelul 3.6.	Datele analizei termice pentru compusul 12	p.100
Tabelul 3.7.	Parametrii spectrelor Mössbauer pentru compușii 12 (300 și 80 K) și 14 (la 300 K)	p.103
Tabelul 3.8.	Datele stabilității termice ale combinațiilor heteronucleare 20, 21	p.118
Tabelul 4.1.	Condițiile de reacție în sintezele de obținere a NP7–10	p.128
Tabelul 4.2.	Activitatea antifungică a tulpinilor din genul <i>Trichoderma</i> sub influența nanoparticulelor	p.133
Tabelul 4.3.	Activitatea antifungică a tulpinilor din genul <i>Penicillium</i> sub influența nanoparticulelor	p.134
Tabelul 4.4.	Influența combinațiilor coordinative ale fierului(III) asupra procesului de biosinteză a catalazei (% față de proba de referință)	p.137
Tabelul 4.5.	Concentrația minimă de inhibare (CMI) și concentrația minimă fungică (CMF) ($\mu\text{g}/\text{mL}$) a compușilor 12, 18 în comparație cu fluconazolul și analogul proxim	p.142
Tabelul 4.6.	Influența concentrației inhibitorului în electrolit asupra gradului de protecție a oțelului	p.144
Tabelul 4.7.	Parametrii spectrelor Mössbauer pentru produsele de corozie PC1–3	p.147

LISTA FIGURILOR

Figura 1.1.	Moduri de coordinare ale acidului salicilic la ioni metalici	p.22
Figura 1.2.	Structura ionică a compusului $[pyH][MoO_2(SalH)(Sal)]$	p.22
Figura 1.3.	Structura moleculară a compusului $[Ca_{1,5}(SalH)_2(AcO)(H_2O)_2(AcOH)]$	p.24
Figura 1.4.	(a) Structura moleculară a compusului coordinativ $[Cr_3O(SalH)_7(H_2O)_2]$ și (b) miezul entității trinucleare în complex	p.26
Figura 1.5.	Structura moleculară a combinației complexe $[Mn_2(H_2Sal)_2(SalH)_2(H_2O)_4]$	p.27
Figura 1.6.	Formula ionică a combinației $(2Meim)_2[Mn(Sal)_2(2Meim^-)_2]$ $[Mn(Sal)_2(CH_3OH)_2] \cdot 2CH_3OH$	p.30
Figura 1.7.	Structura moleculară a complexului $[Fe(Sal)(SalH)(H_2O)_2]$	p.31
Figura 1.8.	Structura ionică a compusului $[Fe^{III}(bpmen)(Sal)](ClO_4)$	p.31
Figura 1.9.	Structura moleculară a compusului $[Cu(SalH)(C_6H_6N_2O)(H_2O)_2]$	p.34
Figura 1.10.	(a) Structura bi-dimensională și (b) rețeaua rombică $[Cu^{II}-Sal]_n$ a compusului $[Cu_2(Sal)_2(pyoz)(MeOH)]_n$	p.34
Figura 1.11.	Două molecule care prezintă legături de hidrogen intra- și intermoleculare și conturul celulei unitate în complexul de zinc(II)	p.36
Figura 1.12.	(a) Structura moleculară și (b) spectrul RES al compusului $[Cu_2(SalH)(Sal)(2,2'-bipy)_2](ClO_4)$ la 77K	p.38
Figura 1.13.	Structura moleculară a compusului $[Cu(SalH)_2(C_{15}H_{14}N_4O)_2]$	p.39
Figura 1.14.	Structura ionică a compusului $[Cu(SalH)(Mentb)]ClO_4 \cdot 2DMF$	p.39
Figura 1.15.	Structura moleculară a compusului $[Zn(SalH)_2(C_{10}H_8N_2)]$	p.41
Figura 1.16.	Formulele de structură ale combinațiilor coordinative ($[Cu(HL)_2(SalH)_2]$, $[Ni(HL)_2(SalH)_2]$, $[Zn(HL)_2(SalH)_2]$, $[Co(HL)L_2(SalH)_2]$, $[Fe(HL)L_2(SalH)_2]$) cu repartizarea probabilă a legăturilor	p.43
Figura 1.17.	Schema de formare a titanatelor microsferice folosind ca precursor acidul salicilic	p.48
Figura 1.18.	(a) Structura $[{Fe(Sal)_2(2,2'-bipy)}]_2Ce(NO_3)(H_2O)_3 \cdot EtOH$ și (b) structura compusului $[{Fe(Sal)_2(2,2'-bipy)}]_4Ce_2(H_2O)_{11} [SalH]_2 \cdot EtOH \cdot 3H_2O$	p.50
Figura 3.1.	Schema sintezei salicilaților heteronucleari 1–4	p.74
Figura 3.2.	Spectrele IR ale acidului H_2Sal și compușilor 1–4	p.75

Figura 3.3.	Structura moleculară a compusului	
	$[\text{Fe}_2\text{MgO}(\text{SalH})_6(\text{DMA})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}] \cdot 4\text{DMA}$ (1)	p.79
Figura 3.4.	Un fragment al polimerului coordinativ	
	$\{[\text{FeCa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2)	p.80
Figura 3.5.	Structura moleculară a compusului	
	$\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (3)	p.81
Figura 3.6.	Structura moleculară a compusului	
	$\{[\text{FeBa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (4)	p.82
Figura 3.7.	Spectrul Mössbauer (^{57}Fe) al complexului 1 la 80 K	p.83
Figura 3.8.	Schema sintezei compușilor heteronucleari 5–11	p.84
Figura 3.9.	Spectrele IR ale acidului H_2Sal și compușilor 5–11	p.86
Figura 3.10.	Curbele termooanalitice (TG/DTG/DTA) pentru complexul	
	$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF}$ (8) înregistrate în aer	p.87
Figura 3.11.	Curbele termooanalitice (TG/DTG/DTA) pentru compușii 5, 6, 9–11	
	înregistrate în aer și atmosferă inertă	p.90
Figura 3.12.	(a) Structura unității trinucleare și (b) fragmentul împachetării în	
	$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (7a)	p.92
Figura 3.13.	(a) Structura moleculară și (b) fragmentul din structura cristalină a	
	complexului $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (8)	p.93
Figura 3.14.	(a) Clusterul trinuclear $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{SalH})_6(\text{EtOH})(\text{MeOH})_2]$ în 6, 9, 10, 11	
	cu numerotarea parțială. (b) Volumul porilor în structura cristalină generată după excluderea solvenților, atomii de H sunt omiși pentru claritate	p.94
Figura 3.15.	Spectrele Mössbauer (^{57}Fe) ale compușilor 5, 7a, 8 la 300 K și 6, 7a, 9–11 la 80 K	p.96
Figura 3.16.	Schema metodei de sinteză a combinațiilor coordinative 12, 13	p.98
Figura 3.17.	Spectrul IR al combinației coordinative 12	p.99
Figura 3.18.	Termograma procesului de descompunere a complexului 12	p.100
Figura 3.19.	Structurile moleculare ale clusterilor:	
	(a) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (12) și	
	(b) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (13)	p.101
Figura 3.20.	Spectrele Mössbauer ale complexului	
	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (12)	

	la: (a) 300 K și (b) 80 K	p.102
Figura 3.21.	Spectrele IR ale acidului H ₂ Sal și complexului [Fe ₄ O ₂ (Sal) ₄ (H ₂ O) ₆]·4DMA·0,75H ₂ O (15)	p.105
Figura 3.22.	(a) Structura moleculară a compusului [Fe ₄ O ₂ (Sal) ₄ (H ₂ O) ₆]·4DMA·0,75H ₂ O (15) b) structura unității [Fe ₄ O ₆] ⁶⁺ ce include distanța dintre atomi Fe–O	p.106
Figura 3.23.	Schema reacțiilor de obținere a complecșilor heteronucleari cu fragmentul {Cu–M} (16–18)	p.107
Figura 3.24.	Spectrele IR ale acidului H ₂ Sal și compușilor 16–19	p.108
Figura 3.25.	Structura moleculară a compusului tetranuclear {[Ca ₃ Cu(Sal) ₂ (SalH) ₄ (DMA) ₄]} _n (16): (a) Formarea lanțului polimeric de-a lungul axei <i>c</i> . (b) Unitatea asimetrică. (c) Împachetarea de-a lungul axei <i>b</i> .	p.109
Figura 3.26.	Structurile moleculare ale complecșilor 17(a) și 19(b)	p.111
Figura 3.27.	(a) Linia unică RES a compusului 16 pentru vectorul inducției magnetice B în planul XOY cu unghiul de 135° față de axa X. (b) Spectrul RES al compusului 16 pentru orientarea vectorului B în planul ZOY în direcție opusă axei Z	p.113
Figura 3.28.	Spectrul RES al complexului 17	p.114
Figura 3.29.	(a) Linia unică RES a compusului 18 pentru vectorul inducției magnetice B în planul YOZ cu unghiul de 45° față de axa Y. (b) Spectrul RES al compusului 18 pentru orientarea vectorului B în planul ZOY în direcție la 45° față de axa Z	p.115
Figura 3.30.	Spectrul RES al complexului 19	p.115
Figura 3.31.	Schema de obținere a metilsalicilaților heteronucleari ai cuprului(II) (20–21)	p.116
Figura 3.32.	Spectrele IR ale acidului 5–CH ₃ SalH ₂ și compușilor 20–21	p.117
Figura 3.33.	Curbele termoanalitice (TG/DTG/DTA) pentru compușii 20–21	p.117
Figura 3.34.	Structura moleculară a compusului {[CuSr(5–CH ₃ SalH) ₄ (DMA) ₂ (CH ₃ OH)]} _n 20	p.119
Figura 3.35.	Structura moleculară a polimerului heteronuclear {[CuBa(5–CH ₃ SalH) ₄ (DMA) ₃]} _n 21	p.120
Figura 3.36.	Spectrele IR ale acidului 5–ClSalH ₂ și compusului 22	p.121

Figura 3.37.	Structura moleculară a complexului $\{[\text{CuBa}(5\text{-ClSalH})_4(\text{DMA})_4]\}_n$ (22)	p.121
Figura 4.1.	Schema sintezei nanoparticulelor	p.124
Figura 4.2.	Spectrele FTIR ale probelor de NP1–6 și ale agenților de stabilizare utilizați (acid oleic și dodecilamina)	p.125
Figura 4.3.	(a) Imaginea MET și difracția de electroni, (b) spectrul EDX ale probei NP1	p.126
Figura 4.4.	Imagini MET și histogramele distribuției particulelor după dimensiune pentru probele NP2 (a) și NP3 (b)	p.126
Figura. 4.5.	Imagini MET ale nanoparticulelor NP4–6	p.127
Figura 4.6.	Histograma de distribuție a dimensiunilor particulelor NP4 obținută prin analiza imaginilor MET	p.128
Figura 4.7.	Imaginile MET ale NP11 (a) și NP13 (b)	p.129
Figura 4.8.	Biomasa acumulată la cultivarea tulpinilor din genul <i>Aspergillus</i> în prezența NP11–13	p.130
Figura 4.9.	Biomasa acumulată la cultivarea tulpinilor din genul <i>Trichoderma</i> în mediul Czapek suplimentat cu NP11–13	p.131
Figura 4.10.	Biomasa acumulată la cultivarea tulpinilor din genul <i>Penicillium</i> în mediul Czapek suplimentat cu NP11–13	p.132
Figura 4.11.	Viabilitatea tulpinilor din genul <i>Aspergillus</i> liofilizate în prezența NP11	p.135
Figura 4.12.	Viabilitatea tulpinilor de micromicete din genul <i>Trichoderma</i> liofilizate în prezența NP13	p.135
Figura 4.13.	Dinamica productivității cianobacteriei <i>Spirulina platensis</i> la cultivare în prezența heterocompușilor coordinativi 17 (a) și 20 (b)	p.139
Figura 4.14.	Conținutul de cupru și stronțiu acumulat în biomasa de <i>Spirulină</i> la cultivare în prezența compușilor coordinativi 17 (a) și 20 (b)	p.140
Figura 4.15.	Conținutul de fier acumulat în biomasa de <i>Spirulină</i> la cultivare în prezența combinațiilor coordinative (17) și (20)	p.140
Figura 4.16.	Influența concentrației inhibitorului în electrolit asupra gradului de protecție a oțelului	p.143
Figura 4.17.	Spectrele IR ale acidului H_2Sal , compusului 3a și produselor de coroziune PC1–3	p.145
Figura 4.18.	Spectrele MS pentru proba PC3 înregistrate la 300 K (a) și 7 K (b)	p.147

INTRODUCERE

Chimia combinațiilor complexe polinucleare a cunoscut în ultimii ani o dezvoltare de amploare prin aplicațiile teoretice și practice. Combinațiile coordinative sunt un domeniu de studiu foarte solicitat grație proprietăților interesante în domeniul științelor biologice. În special, combinațiile complexe ale metalelor 3d sunt foarte bine cunoscute ca stimulatori ai acțiunii medicamentelor, deoarece eficacitatea medicamentului organic, de regulă, crește la coordinare cu un ion metalic. Natura ionului metalic, precum și tipul de ligand, joacă un rol crucial în activitatea farmacologică a combinațiilor complexe datorită posibilităților variate de a spori proprietățile biologice ale liganzilor prin intermediul coordinării la ioni metalici.

Clusterii metalelor de tranziție cu acizi carboxilici în calitate de liganzi manifestă un interes științific deosebit atât teoretic, cât și practic. Dezvoltarea fără precedent pe care a cunoscut-o domeniul dat a adus contribuții importante la completarea teoriilor legăturilor chimice și structurii moleculare, la evidențierea proprietăților optice și magnetice ale compușilor coordinativi.

Domeniul carboxilaților homo- și hetero- μ_3 -oxo este una dintre direcțiile cu cea mai rapidă dezvoltare a chimiei coordinative.

Actualitatea și importanța problemei abordate

Carboxilații metalelor de tranziție, ce conțin unitatea μ_3 -oxo $[M_3O(RCOO)_6(L)_3]^{n+}$, reprezintă o clasă interesantă de compuși, datorită particularităților lor structurale și utilizării variate ale acestora în diferite domenii științifice. Chimia carboxilaților homo- și heteronucleari 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 [1], posibilitatea folosirii lor pentru crearea magneților moleculari [2, pp. 291-307], senzorilor magnetici [3,4], compușilor cu proprietăți electronice [5] și utilizării lor ca precursori pentru obținerea nanoparticulelor cu proprietăți magnetice utile [6-9]. Interesul studierii clusterilor metalelor de tranziție se datorează și arhitecturii structurilor moleculare și cristaline, naturii legăturilor chimice în complecși [10, pp. 3-29], posibilității de autoasamblare în cristal, proprietăților luminescente [11, p. 3049, 12], catalitice [13], biologice [14, pp. 1467-1468, 15, pp. 171-172], utilizarea ca agenți fiziologic activi [16, p. 29-30, 17, p. 58-61].

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 [18], monooxigenaza [19, 20], ribonucleotid reductaza [21, pp. 110-118], promovând dezvoltarea chimiei bioanorganice [22, 23]. 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 [24], precum și utilizarea lor în calitate de blocuri în construcția sistemelor de tip 1D, 2D, 3D și de tip MOFs [25]. Până la începutul secolului XXI, complexii metalici de tip μ_3 -oxo erau studiați îndeosebi în baza acidului acetic monobazic [3, 26] și derivaților halogenați ai acestuia [27-30]. Combinațiile complexe ce conțin grupa carboxilică sunt pe larg studiate datorită abilității grupei carboxilice de coordinare la ionul metalic în diferite moduri, cum ar fi monodentat, bidentat și de tip punte [31, 32]. Structura compușilor în care sunt prezente multe din aceste moduri de coordinare a fost confirmată prin difracția cu raze X pe monocristal.

În Laboratorul Chimie Bioanorganică și Nanocompozite al Institutului de Chimie a Republicii Moldova pe parcursul ultimelor decenii, au fost sintetizați și studiați un șir de compuși coordinativi polinucleari de tip μ_3 -oxo cu diferiți liganzi polidentati [29, 30, 33-35], dintre care o serie de compuși homo– și heteronucleari ai fierului(III) ce conțin în calitate de ligand ionul salicilat [36-42].

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 μ -oxocarboxilați de fier(III) și cupru(II) cu elemente de tip $2s$ și $3d$ cu acidul salicilic și derivații lui.

Obiectivele cercetării

Stabilirea obiectivelor de cercetare este justificată și puternic influențată de potențialul biologic și farmaceutic avansat al acidului salicilic [43-45], 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 și utilizată experiența acumulată de către colaboratorii Laboratorului Chimie Bioanorganică și Nanocompozite al Institutului de Chimie. 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 Nepatogene 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 a lucrării 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.

În urma sintezelor efectuate au fost obținuți și cercetați 22 noi compuși coordinațivi homo- și heteronucleari de tip $s-d$ și $d-d$, precum și 13 probe de oxizi metalici. Pentru toți compușii au fost obținute monocristale la care au fost înregistrate structurile în fază cristalină. Importanța practică a lucrării constă în evidențierea proprietăților compușilor sintetizați și aplicarea lor în calitate de agenți antibacterieni, anticorozivi și catalitici.

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*.

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 (Anexa 1), 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 medalie (2016) și 2 medalii (2020); salonul internațional de invenții și inovații "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) (Anexa 2).

Sumarul capitolelor tezei

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

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

Capitolul 1 "Combinății complexe polinucleare ale metalelor 2s și 3d cu acidul salicilic și derivații săi" al lucrării este structurat pe 4 subcapitole în care sunt prezentate cercetări științifice referitor la sinteză, structură, proprietățile fizico-chimice și biologice ale compușilor coordinațivi ai metalelor s și d cu acidul salicilic și derivații săi.

Capitolul 2 ”*Metode de sinteză, analiză și cercetare*”, conține o descriere a metodelor de sinteză și izolare a compușilor coordinativi ai fierului(III) și cuprului(II), rezultatele analizelor elementale, metodologia de stabilire a structurii și proprietăților, precum și o descriere informativă a echipamentului și tehnicilor utilizate în procesul de studiu.

Capitolul 3 ”*Sinteza, structura și proprietățile salicilaților homo– și heteronucleari ai fierului(III) și cuprului(II) cu unele metale 2s și 3d*” include sinteza și caracterizarea proceselor de formare a compușilor coordinativi homo– și heteronucleari ai fierului(III) și cuprului(II) cu metalele 2s și 3d în baza acidului salicilic și a derivaților lui, precum și caracterizarea spectroscopică FTIR, RES, Mössbauer, descrierea structurii și descompunerii termice a complexelor sintetizați.

Capitolul 4 ”*Sinteza nanoparticulelor (NP) oxizilor de fier obținute din precursori polinucleari ai fierului(III). Investigații biologice și anticorozive ale compușilor sintetizați*” este dedicat sintezei nanoparticulelor și prezentării rezultatelor experimentale originale obținute în urma investigațiilor biologice și tehnologice ale noilor combinații coordinative pe baza acidului salicilic, derivaților săi precum și a nanomaterialelor.

Fiecare capitol al lucrării este urmat de concluzii.

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

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

1.1. Generalități. Combinații complexe ale metalelor de tip 2s cu acidul salicilic

La începutul secolului trecut Weiland ș.a. (1908) au pus bazele studiului chimiei compușilor bazici polinucleari de crom și fier de tipul $\text{homo-} 2\text{Fe}(\text{AcO})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [46, 47] și heteronucleari $2\text{X}^{\text{III}}(\text{AcO})_3 \cdot \text{Z}^{\text{III}}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{X}_2\text{Z} = \text{Fe}_2\text{Cr}, \text{Cr}_2\text{Fe}$ [48], precum și $2\text{Fe}(\text{AcO})_3 \cdot \text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$ [49], dar lipsa posibilității de determinare în mod experimental a structurii compușilor a dus la faptul că formulele chimice erau determinate incorect. Numărul de grupe OH varia de la un compus la altul fiind înlocuită și cu anioni $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{NCS}^-, \text{RCOO}^-$. Proprietățile magnetice ale sărurilor polinucleare cristaline de Fe(III) și Cr(III) investigate [50] au fost interpretate prin dipolul magnetic intramolecular între ionii paramagnetici ai clusterilor. Apoi, de către autorii [51] a fost postulată o explicație mecanico-cuantică presupunând formarea de grupuri triunghiulare a ionilor paramagnetici cu schimb antiferomagnetic, care mai târziu, prin utilizarea metodei difracției cu raze X, s-a confirmat că ionii se aranjează în jurul unui atom de oxigen central triplu coordinat, formând un triunghi echilateral [52, 53].

Ca rezultat al sintezelor efectuate, au fost izolați un șir de compuși coordinativi izostructurali cu formula generală $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{MeCO}_2)_6\text{py}_3]\text{py}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$ și Zn) [54] și compușii trinucleari cu valență mixtă de tip $[\text{M}_3\text{O}(\text{MeCO}_2)_6\text{py}_3]\text{py}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ sau Fe). Important este faptul că proprietățile magnetice ale carboxilaților trinucleari oferă noi informații despre mecanismele de transfer de electroni în compușii sintetizați [54]. Compuși cu grad de oxidare mixt cu structură triunghiulară analogică au fost obținuți pentru complecși homotrinucleari cu formula generală $[\text{Cr}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{H})_6\text{L}_3] \cdot (\text{solvent})$ [55] și mai târziu compuși heteronucleari pentru $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Zn}$ [56, 57].

Trebuie menționat faptul, că în literatura de specialitate un interes sporit este dedicat nu doar compușilor coordinativi ai acidului salicilic și derivaților acestuia cu metale tranziționale, dar și compușilor heteronucleari ce conțin metale de tip 2s și 3d. Acidul salicilic (H_2Sal) din punct de vedere al coordinării este un ligand versatil, deoarece oferă două centre donore puternice și este capabil de a coordina la ionii metalici printr-o varietate de moduri (Figura 1.1), ceea ce duce la formarea de compuși de coordinare cu o nuclearitate diferită și la mărirea spectrului potențialelor proprietăți [58, 59]. Datele privind sinteza și studiul compușilor coordinativi ai elementelor s, p, d

și *f* cu acidul salicilic descrise în literatură [60] indică faptul, că acidul salicilic în soluții poate fi parțial (SalH^-) (Figura 1.1 (I–V)) sau complet deprotonat (Sal^{2-}) (Figura 1.1 (VI–IX)), prin urmare, poate acționa versatil ca un un ligand monodentat, bidentat-chelat sau punte.

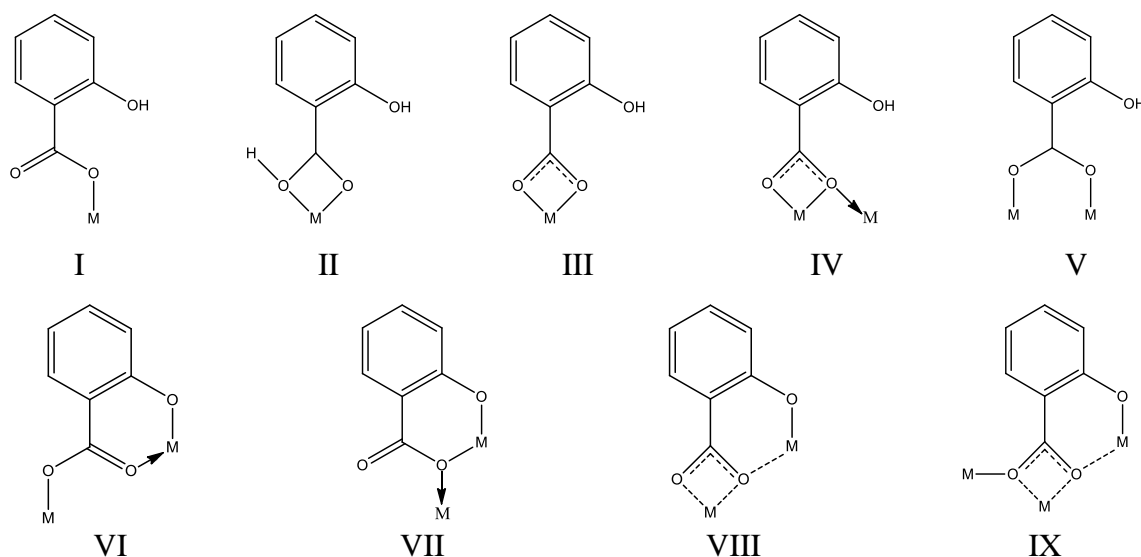


Fig. 1.1. Moduri de coordonare ale acidului salicilic la ioni metalici

Datorită faptului că acidul salicilic poate participa la coordonare prin una sau ambele grupe funcționale: $-\text{COOH}$ și $-\text{OH}$ se cunosc un șir de compuși coordinativi unde ligandul poate coordina în moduri diferite [61-65]: monodentat [66], bidentat chelat prin grupa carboxil [67], chelat-bidentat folosind un oxigen carboxilat și un oxigen de la grupa hidroxil [$\text{Cu}(\text{SalH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] [68-70], ligand bidentat punte [71-73] și coordonare de tip punte- μ_3 și chelat [74-79]. Mai rar sunt întâlnite combinații coordinative ale acidului salicilic în care ionul hidroxil al grupei carboxilice rămâne nedeprotonat, un exemplu este compusul [pyH][$\text{MoO}_2(\text{SalH})(\text{Sal})$] (Figura 1.2) [80].

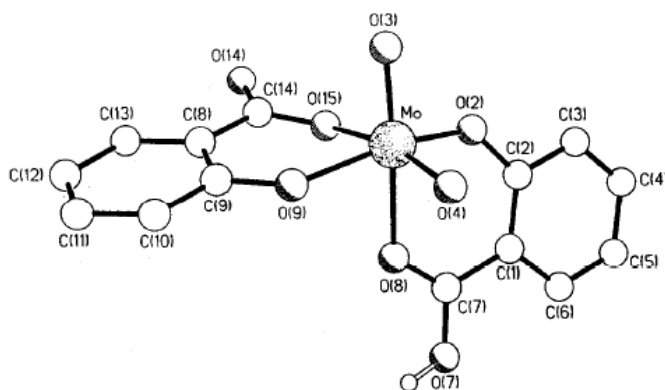


Fig. 1.2. Structura ionică a compusului [pyH][$\text{MoO}_2(\text{SalH})(\text{Sal})$] [80]

Prezența unui singur cation per anion a complexului de molibden în rețeaua cristalină crează necesitatea prezenței unui proton suplimentar pentru compensarea sarcinilor în complex.

Grupa hidroxilică în ligandul salicilat favorizează formarea legăturii de hidrogen intermoleculară și participă la formarea ansamblurilor multidimensionale [80-82].

Drake ș.a [83] au inițiat studiul chimiei coordinative a metalelor alcalino-pământoase (Mg, Ca, Sr și Ba) atât în mediu apos, cât și cel organic. Atât Mg, cât și Ca sunt elemente chimice esențiale pentru formele de viață, din punct de vedere biologic făcând parte din macroelemente care se găsesc în cantități relativ mari în organismele vii atât sub formă de specii anorganice cât și organice [84]. Rolul de reglare a unor procese fiziologice de către aceste două metale constă în modificarea reacțiilor metabolice care se desfășoară în interiorul și în afara celulei se poate datora razelor atomice și sarcinii atomilor, ceea ce duce la stabilitatea octaedrului $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ prezent în mulți compuși coordinativi ai magneziului. Acest lucru se observă și în cazul ionului de calciu care are în compușii săi un N.C. mai mare de 6 (adesea cu stereochimie distorsionată).

Studiile salicilaților metalelor din grupa IIA au arătat, că beriliul formează un complex monomeric tetraedric $\text{Be}(\text{Sal})(\text{H}_2\text{O})_2$ [85], în timp ce metalele calciu și stronțiu formează compuși izostructurali de tip $\text{M}(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, în care ionii de Ca(II) și Sr(II) au N.C. 8 [86]. În industria farmaceutică se pune accent pe selectarea sării-contraion ce conține ioni activi pentru procese biologice. Se preferă sărurile solide, astfel în chimia solidului se pune problema manipulării diferitor interacțiuni intermoleculare dintre perechile de ioni pentru a obține solubilitatea necesară, viteza de dizolvare, punctul de topire, forma anumită a particulei sau altă proprietate dorită. Această problemă a putut fi soluționată odată cu progresul științific, datorită dezvoltării difracției cu raze X, ce a generat posibilitatea determinării structurilor cristalografice pentru un număr mare de compuși coordinativi și a studiului particularităților acestora. Studiile relevante au demonstrat că solubilitatea în apă a formelor organice cristaline este mai mică decât în cazul formelor anhidre, solubilitatea sărurilor în apă scade odată cu creșterea hidratării, iar solubilitatea în apă a sărurilor metalelor de tip *s* al anumitor carboxilați (ce conțin molecula H_2Sal) prezenți în componența diferitor medicamente crește odată cu creșterea sarcinii și scade cu creșterea dimensiunii ionului.

Jean-Baptiste Arlin ș.a. [87] au studiat relația dintre structură și proprietăți pentru 36 combinații coordinative în faze apoase specifice. Sărurile fiind derivați ai patru cationi M^{2+} (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) și nouă anioni benzoați substituiți. S-a constatat, că solubilitatea intrinsecă a acidului liber are un caracter major contribuind la solubilitatea sării, și pare să existe o mică corelație între solubilitate și polaritatea ionilor organici, cu mărimea cationilor, sau cu starea de hidratare. Prin urmare, rețelele intermoleculare tridimensionale (formate cu legături de hidrogen, interacțiuni $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ și $\text{M}-\text{N}-\text{M}$ și interacțiuni $\text{M}-\text{X}$, unde X = ion halogenură) în soluții apoase au solubilități mai scăzute decât rețelele cu dimensionalitate inferioară. Datele difracției cu raze X pe monocristal a zece monocristale izostructurale ale sărurilor cationice mixte Ca/Sr cu compoziția

$[\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, unde $x = 0; 0,041; 0,083; 0,165; 0,306; 0,529; 0,632; 0,789; 0,835$ și 1 , și compusul Sr/Ba, $[\text{Sr}_{0,729}\text{Ba}_{0,271}(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ au fost prezentate în [88]. Structurile Ca/Sr formează o serie în care odată cu creșterea conținutului ionului de Sr(II), celula elementară se extinde în ambele direcții cristalografice a și c (cu 1,80 și 3,18 % respectiv), iar în direcția axei b (– 0,31 %). Această expansiune structurală este asociată cu mărirea lungimii legăturii M–O. Valorile solubilității compușilor în soluții a arătat că acestea cresc odată cu creșterea conținutului de Sr(II).

La interacțiunea acetatului de Ca(II) cu acidul acetilsalicilic în metanol, au fost obținute monocristale cu compoziția $[\text{Ca}_{1,5}(\text{SalH})_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcOH})]$ [89]. Ioni de calciu au diferite numere de coordinare și anume un ion de calciu are N.C. = 6, iar alt ion are N.C. = 7. În Figura 1.3 se observă varietatea modurilor de coordinare a grupei carboxilice la ioni de calciu(II).

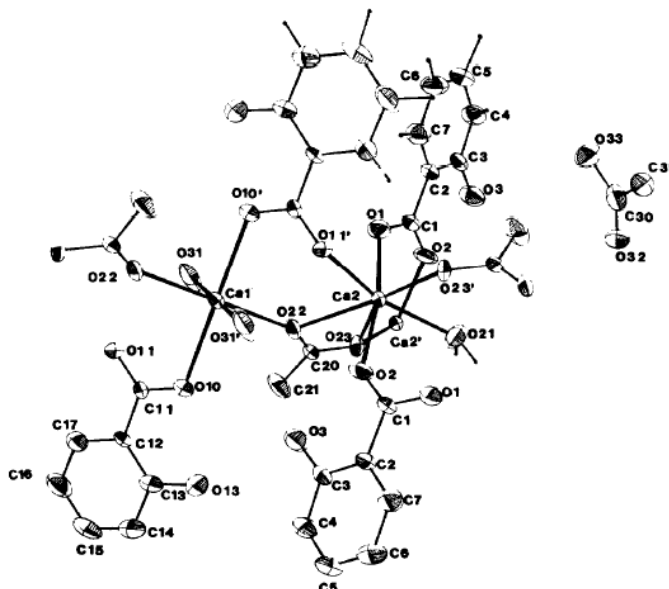


Fig. 1.3. Structura moleculară a compusului $[\text{Ca}_{1,5}(\text{SalH})_2(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcOH})]$ [91]

O serie de clusteri ai acidului salicilic $[\text{Mg}(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ și derivații lui cu metale alcaline $[\text{Na}(p\text{-aminoSalH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ și alcalino-pământoase $[\text{Ca}(p\text{-aminoSalH})(\text{acetat})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}(p\text{-aminoSalH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ și $[\text{Mg}(2,6\text{-piridindicarboxilic})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au fost sintetizați și caracterizați [90].

La interacțiunea acidului salicilic cu carbonații metalelor din grupa a IIA au fost preparați salicilații corespunzători, care fiind tratați cu 1,10-fenantrolină (*phen*) au dus la formarea compușilor coordinativi heteroleptici $[\text{Ca}(\text{SalH})_2(\text{phen})]_n$, $[\text{Sr}_2(\text{SalH})_4(\text{phen})_4]$ și $[\text{Ba}(\text{SalH})_2(\text{phen})_2]_n$, în timp ce derivații 4,4'-bipiridinei au pornit de la carbonați metalici corespunzători, acid salicilic (H_2Sal) și 4,4'-*bipy*, obținându-se $\{[\text{Ca}_3(\text{SalH})_6(\text{H}_2\text{O})_4](4,4'\text{-bipy})_2\}_n$, $\{[\text{Sr}(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_3](4,4'\text{-bipy})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ și $\{[\text{Ba}(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_3](4,4'\text{-bipy})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [91].

Structura moleculară pentru compuși a fost stabilită prin difracția cu raze X pe monocristal. Compusul $[\text{Sr}_2(\text{SalH})_4(\text{phen})_4]$ cristalizează ca un dimer discret, pe când ceilalți compuși sunt polimeri unidimensionali. În primii trei compuși grupa OH a ligandului salicilat nu participă direct la coordonare cu metalul, pe când în compușii 4,4'-bipiridinici coordonează cu ionii metalici sub formă neionizată. Moleculele *phen* intră în componența sferei de coordonare a metalului iar ligandii 4,4'-*bipy* nu coordonează direct cu metalul.

Reacția dintre acidul salicilic și carbonatul de stronțiu în raport de 1: 2, în mediu apos la 100 °C timp de 24 ore a condus la obținerea salicilatului $\text{Sr}(\text{SalH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [92]. Produsul obținut a fost caracterizat prin spectroscopia IR, difracția cu raze X, analiza termică. Pentru sinteza compusului $[\text{Sr}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, la soluția saturată de acid salicilic s-a adăugat carbonat de stronțiu, în raport echimolar la 40 °C, în rezultat la răcire s-a obținut compusul sub formă de precipitat cu un randament ridicat. S-a demonstrat, că acidul salicilic este bideprotonat și participă la coordonare prin grupele OH și COOH deprotonate, ionul de stronțiu are N.C. = 8 cu o configurație de antiprismă pătrată și formează lanțuri poliedrice $[\text{Sr}(\text{Sal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [93].

1.2. Combinații complexe ale ionilor metalelor de tip 3d cu acidul salicilic

Compușii polinucleari ai Fe(III) și Mn(III) au fost studiați intensiv datorită posibilității de aplicare a acestora în calitate de magneți moleculari [94-96], pe când magneți moleculari ce conțin Cr(III) sunt cunoscuți mai puțin [97]. Compușii trinucleari de Cr(III) au proprietăți magnetice anormale "frustrare de spin" [98] datorită faptului că cele trei interacțiuni între perechile de electroni ale ionilor metalici sunt antiferomagnetice. Starea de bază a acestor ansambluri trinucleare de Cr(III) are spinul total $S_T = 1/2$.

Grație proprietăților sale antiplachetare unice, acidul salicilic a fost ales pentru obținerea compușilor de Cr(III), știind că ionul de crom(III) posedă un efect terapeutic pronunțat în tratarea diabetului zaharat de gradul II. În acest scop a fost sintetizat compusul trinuclear $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$, care este primul compus de tip (μ_3 -oxo)-tricrom(III) ce a fost caracterizat structural [99]. În spectrul IR al compusului vibrația grupei OH libere a acidului H_2Sal se observă la 3285 cm^{-1} , ceea ce demonstrează că gruparea hidroxil a ligandului H_2Sal nu participă la coordonare. Structura compusului este neutră iar scheletul structural este tipic carboxilaților trinucleari ai Cr(III) [100]. Conform datelor cristalografice compusul de Cr(III) prezintă un triunghi echilateral ușor deformat (Figura 1.4, a). Compensarea sarcinilor în acest complex a fost explicată în urma analizei datelor cristalografice obținute, ce a dezvăluit o particularitate mai neobișnuită, și anume, coordonarea anionului SalH^- în poziția apicală a atomului Cr2 în triunghiul

echilateral $[\text{Cr}_3\text{O}]$ ușor deformat (Figura 1.4, b). Studiul susceptibilității magnetice la temperaturi variabile indică valoarea totală a spinului de $1/2$ (în starea fundamentală).

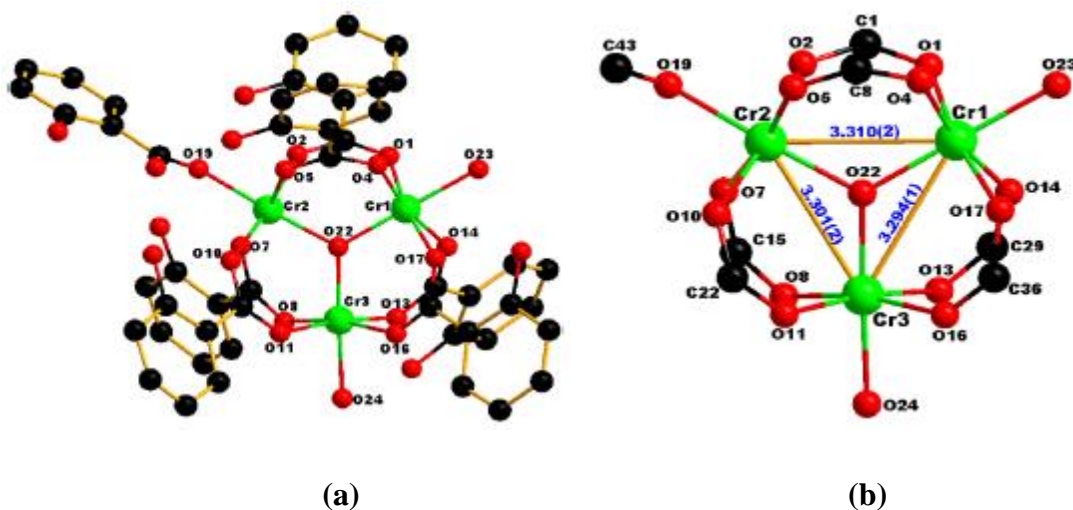


Fig. 1.4. (a) Structura moleculară a compusului coordinativ $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ și (b) miezul entității trinucleare în complex [100]

O atenție deosebită a fost acordată designului și sintezei clusterilor de mangan în baza acidului salicilic, în principal, datorită potențialului lor aplicativ în calitate de materiale magnetice și rolului important în metaloenzime. Acidul salicilic conține două grupe funcționale: hidroxil și carboxil. În cele din urmă protonii atât al grupelor hidroxil, cât și carboxil pot fi eliminați din acidul H_2Sal pentru a genera anionul dublu deprotonat Sal^{2-} , care poate fi chelat invariabil prin atomul de oxigen al grupării hidroxil și unul dintre atomii de oxigen al grupării carboxil, ca în complexul $[\text{Mn}(\text{Sal})_2(\text{bipy})][70]$, în care ionul de $\text{Mn}(\text{IV})$ este hexacoordinat iar rețeaua cristalină conține fragmentul octaedric $\text{Mn}(\text{IV})\text{-O}_4\text{N}_2$ distorsionat. Sinteza compusului dat reprezintă un pas important în dezvoltarea chimiei coordinative a manganului cu grad de oxidare înalt. Complexul nu are simetrie cristalografică definită și se apropie de simetria C_2 , cu axa de rotație care trece prin ionul de $\text{Mn}(\text{IV})$ și punctul intermediar al vectorului $\text{N}2\cdots\text{N}13$.

Comparația complexă $[\text{Mn}(\text{EtOH})_4][\text{Mn}_2(\text{Sal})_4(\text{py})_2]$ cristalizează în grupa spațială monoclinică $P2_1/n$ [101]. Anionul complexului este format din doi ioni de $\text{Mn}(\text{III})$ legați prin doi atomi de oxigen μ -fenolici de la grupele carboxilice. Fiecare ion de $\text{Mn}(\text{III})$ conține suplimentar un alt ion salicilat și piridină; dimerul posedă simetrie C_i unde fiecare ion de metal este înconjurat octaedric. Cationul este format dintr-un ion de $\text{Mn}(\text{II})$, sfera de coordonare a căruia este suplinită de patru molecule de ligand EtOH și anionul salicilat ce coordonează prin doi atomi de oxigen ai grupărilor carboxilat. Ionul de $\text{Mn}(\text{II})$ are configurația octaedrică și leagă dimerii anionici formând o rețea infinită în cristal. Acest compus este primul dimer de $\text{Mn}(\text{III})$ caracterizat prin difracția cu raze X ce conține punți fenolice. Valoarea momentului magnetic a fost măsurată în DMSO și

are valoarea de $3,14 \mu_B / \text{Mn(III)}$, indicând faptul că dimerul rămâne intact în soluție și că cei doi atomi de Mn(III) d^4 demonstrează o interacțiune antiferomagnetică.

Structura compusului coordinativ binuclear raportat în bază de mangan binuclear cu acidul salicilic $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [102] a fost stabilită prin difracția cu raze X și constă din două unități $[\text{MnO}_6]$ care conțin ioni de Mn(I) cu înconjurare octaedrică, fiecare fiind legat chelat cu ligandul (H_2Sal) și sunt uniți între ei prin punți salicilat (SalH^-). Manganol în compusul dat are gradul de oxidare +1 și este un exemplu rar al combinațiilor coordinative binucleare de Mn(I). Momentul magnetic efectiv pentru moleculele binucleare (μ_{eff}) la 27°C este $8,07 \mu_B$, care descrie starea de oxidare a manganului (+1) (Figura 1.5).

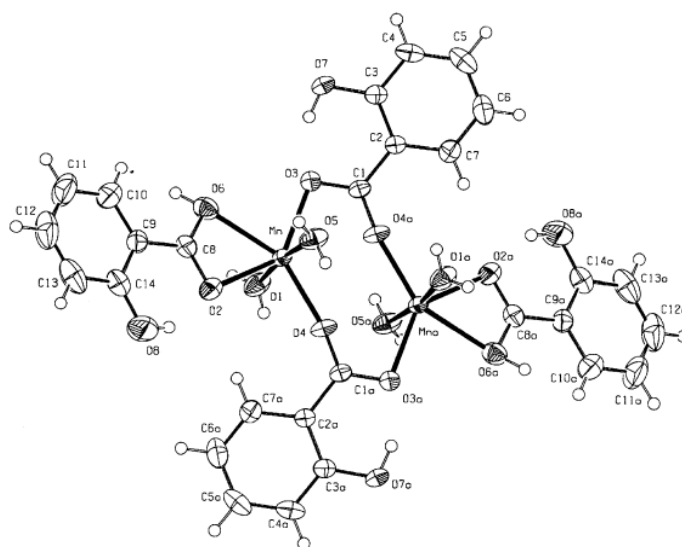


Fig. 1.5. Structura moleculară a combinației complexe $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [102]

În lucrarea [74] autorii descriu sinteza și caracterizează doi compuși coordinativi: $[\text{Mn}_2(\text{SalH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ și polimerul $\{[\text{Mn}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O}(\text{py})_4 \cdot 2\text{py})]\}_n$. Ambele structuri sunt diferite din punct de vedere structural comparativ cu compușii de mangan $[\text{Mn}_2(\text{Sal})_4(\text{py})_2]^{2-}$ obținuți de Christou și colegii săi [101] și complexul nonanuclear cu valență mixtă $[\text{Mn}_9\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{Sal})(\text{SalH})(\text{py})_4]$, unde O_2CPh = benzoat [103]. Momentele magnetice efective ale compusului 1 ($\mu_{\text{eff}} = 5,78 \mu_B$ la 300 K și $5,70 \mu_B$ la 80 K) dovedesc că între centrele metalice nu au loc interacțiuni semnificative; pentru compusul 2 momentul magnetic este $\mu_{\text{eff}} = 5,73 \mu_B$ la temperatura camerei.

Compusul $[\text{Mn}_2(\text{SalH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ descris în [74] în reacție cu un exces de $2,2'$ -bipy și o -phen formează combinațiile coordinative de mangan(II) $[\text{Mn}(\text{SalH})_2(2,2'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $[\text{Mn}(\text{SalH})_2(o\text{-phen})]$, respectiv. Datele analizei cu raze X arată că primul compus are structură cristalină polimerică, cu unitatea asimetrică $\{\text{Mn}_{0,5}(\text{SalH})(2,2'\text{-bipy})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}\}$ [104].

La interacțiunea clorurii de mangan(II) cu acidul salicilic și bazele corespunzătoare [105] au fost obținuți compuși liniari de tipul AB cu compoziția generală $(\text{cat})_2[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Sal})_2(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Sal})_2]$, $[\text{cat} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+]$. Valorile susceptibilității magnetice au fost măsurate la temperaturi variabile și s-a stabilit că $S = 2$, iar interacțiunea de schimb este slab antiferomagnetică. Studiul magnetic asupra acestor compuși arată, că modificări structurale aparent mici pot influența asupra proprietăților magnetice.

Compusul mononuclear $[\text{Mn}(\text{Sal})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [106] conține ionul de Mn(III) cu un anturaj octaedric, moleculele de apă ocupând pozițiile axiale. Planul ecuatorial este definit de doi atomi de O de la grupa salicilică Sal^{2-} și doi atomi de N de la $2,2'\text{-bipy}$ și aproape coincide cu planurile liganzilor Sal^{2-} și $2,2'\text{-bipy}$ și cu ionul metalic. Ionul de Mn(III) este hexacoordinat. Lungimea legăturilor ecuatoriale Mn–O11 și Mn–O12 este similară celor din complexul $[\text{Mn}(\text{EtOH})_4][\text{Mn}_2(\text{Sal})_4(\text{py})_2]$ [101].

Aceeași autori își extind cercetările propunându-și să obțină compuși coordinativi cu valență mixtă. În lucrările [107, 108] au fost descrise sintezele compusului de mangan cu valență mixtă $[\text{Mn}_4(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{py})_8]_n[\text{SalH}]_{2n} \cdot 4n\text{py}$ și dimerul de mangan(III) cu compoziția $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{Sal})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$. Din studiul prin difracția cu raze X a fost stabilit că compusul cu valență mixtă $[\text{Mn}_4(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{py})_8]_n[\text{SalH}]_{2n} \cdot 4n\text{py}$ constă dintr-un lanț infinit de unități tetranucleare repetate $[\text{Mn}_4(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{py})_8]_n^{2+}$, împreună cu $2n\text{SalH}^-$ și $4n\text{py}$. În structura lanțului toți ionii de Mn(II) și Mn(III) se unesc prin punți cu grupele carboxilice de la salicilat într-o configurație *sin-anti* și sunt hexacoordinate cu atomii O4N2. Atât Mn2 cât și Mn3 sunt amplasați în centrele simetrice. Grupa carboxilică punte mediază numai o interacțiune foarte slabă de schimb antiferomagnetic. Structura cristalină a dimerului $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{Sal})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ constă din doi ioni de Mn···Mn la distanța de 3,00 Å ce coordonează prin doi anioni $\mu\text{-OCH}_3$. Fiecare ion de Mn(II) adițional conține doi liganzi *trans*- CH_3OH și un ion salicilat bidentat. Valorile susceptibilității magnetice au fost măsurate în intervalul de temperatură 80 – 300 K și indică o interacțiune antiferomagnetică de schimb între doi ioni de Mn(III).

Autorii lucrării [109] își propun să obțină specii moleculare a manganului cu spin înalt. Astfel, ei reușesc să obțină primul complex cu valență mixtă a manganului(II,III) cu compoziția $\{[\text{Na}_2\text{Mn}_4(\text{Sal})_4(\text{pyca})_4(\text{MeOH})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, ce conține anionul Sal^{2-} și acidul piridin-2-carboxilic. Structura complexului constă din cationi $2n\text{Na}^+$, anionul $[\text{Mn}_4(\text{Sal})_4(\text{pyca})_4(\text{MeOH})_2]_n^{2n-}$ și $2n$ molecule H_2O de solvatare. Fiecare unitate de anion constă din doi ioni de Mn(III) hexacoordinați Mn1 și Mn2 localizați simetric în centru și doi Mn(II) hexacoordinați Mn3 și Mn3'. Ionii Mn1 și Mn3 (sau Mn2 și Mn3) sunt uniți prin grupa carboxilică

de la salicilat (sau piridin carboxilat) într-o configurație *syn-anti*, în timp ce Mn3 și Mn3' sunt legați prin punți cu doi atomi de oxigen de la două grupe piridin carboxilice.

Aceiași autori [110] au preparat și au caracterizat prin difracția cu raze X complexul mononuclear $[\text{Mn}(\text{Sal})(2,2'\text{-bipy})(\text{MeOH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$. Ionul de Mn(III) formează un octaedru deformat cu ionul de Cl^- și molecula de MeOH în pozițiile axiale, iar planul ecuatorial este definit prin doi atomi de O de la grupa Sal^{2-} și doi atomi de N al ligandului 2,2'-*bipy*. În structura cristalină a complexului, ionul central de Mn(III) are un aranjament distorsionat ca rezultat al efectului Jahn-Teller. Valoarea foarte mică a lui J ($-0,07 \text{ cm}^{-1}$) reflectă posibilitatea unei interacțiuni de schimb intermolecular antiferomagnetic slab și interacțiuni magnetice dipol-dipol. Valoarea medie a momentului magnetic al compusului la temperatura camerei, este aproape de valoarea spinului $S = 2$ ($4,89 \mu_B$).

La interacțiunea acidului H_2Sal cu acetat de mangan tetrahidrat și 4-*Mepy* (sau imidazol) în prezența NBu_4MnO_4 au fost obținuți complecși cu valență mixtă ai Mn(II,III) [111]. Toți ionii de Mn din compușii $[\text{Mn}_3(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-Mepy})_6]\cdot[\text{Mn}(\text{Sal})_2(4\text{-Mepy})_2]\cdot 2(4\text{-Mepy})$ și $[\{\text{Mn}_2(\text{Sal})_2(\text{im})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4\}_n][\text{Mn}(\text{Sal})_2(\text{py})_2]_2$ sunt hexacoordinați, iar fiecare grupă Sal^{2-} servește ca punte de tip $\mu\text{-}\eta^3\text{-Sal}^{2-}$. Comportamentul magnetic al acestor doi compuși coordinativi arată că punțile carboxilat ale salicilatului mediază o interacțiune de schimb slab antiferomagnetică.

La tratarea compusului trinuclear $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ cu acid salicilic în acetonitril [112], rezultă combinația coordinativă $\{[\text{HimH}]^+[\text{Mn}(\text{Sal})_2(\text{py})\text{H}_2\text{O}]^-\}_2$, unde $[\text{HimH}]^+$ este cation imidazolic. Structura compusului constă din cationi de imidazol și două tipuri de anioni complecși mononucleari Mn(III): $[\text{Mn}(1)(\text{Sal})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]^-$ și $[\text{Mn}(2)(\text{Sal})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]^-$. Ionul de mangan(III) formează o geometrie octaedrică alungită cu moleculele de apă și piridină în pozițiile axiale. Planul ecuatorial este definit de patru atomi de oxigen al liganzilor salicilați. Fiecare unitate complexă a Mn(III) este legată cu atomii vecini situați deasupra și dedesubtul planului, prin perechi de legături de hidrogen $\text{O}_w\text{-H}\cdots\text{O}$ între apă și doi oxigeni necoordinați ai grupei carboxilice a salicilaților (Sal^{2-}) a unităților adiacente Mn(III), ce formează un lanț infinit paralel cu axa cristalografică c .

Complexul 2D $[\text{Mn}_3\text{NaCa}(\text{Sal})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a fost obținut în rezultatul reacției între $\text{Ca}(\text{SalH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și NaN_3 în metanol, în condiții aerobe, la temperatura camerei [113]. Analiza difracției cu raze X pe monocristal a demonstrat că toți ionii de mangan au gradul de oxidare +3, trei liganzi salicilat adoptă o coordinare de tip $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\mu_3$ ce coordonează toți trei ioni de mangan. Studiul proprietăților magnetice demonstrează că între ionii de mangan(III) există interacțiuni antiferomagnetice cu parametrul de interacțiune $J = -0,438 \text{ cm}^{-1}$.

În compusul $(2Meim)_2[Mn(Sal)_2(2Meim)_2][Mn(Sal)_2(CH_3OH)_2] \cdot 2CH_3OH$, există doi ioni de Mn(III) independenți, fiecare dintre ei având centru de inversie propriu [114]. Ionii de Mn(III) presupun o geometrie octaedrică distorsionată, anionii complexului fiind uniți prin legătură de hidrogen cu cationul liber de metilimidazol și moleculele de solvent (Figura 1.6).

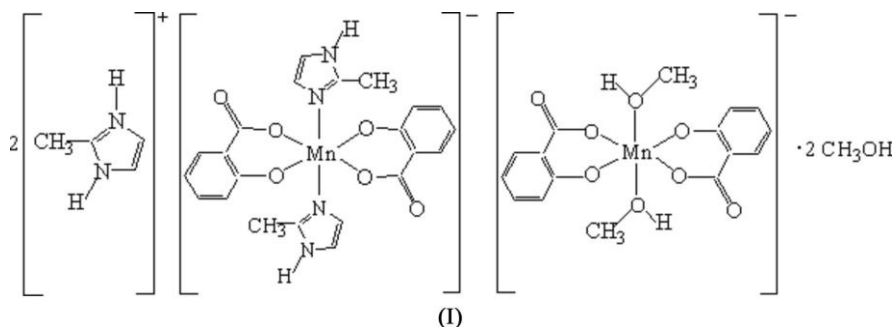


Fig. 1.6. Formula ionică a combinației



Datele susceptibilității magnetice indica că ambii ioni de mangan sunt în grade de oxidare +3. Mn1 este coordonat cu doi anioni salicilat bidentați Sal^{2-} și două molecule de $2Meim$, iar Mn2 este coordonat cu doi anioni Sal^{2-} și două molecule de metanol cu geometrie de coordonare similară.

Pornind de la $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$, H_2Sal , *o-phen* și Na_2CO_3 în soluție apă-etanol, la reflux timp de 5 ore a fost preparat și studiat prin difracția cu raze X complexul polimeric $[Mn(SalH)_2(phen)]_n$ [115]. Ionul de Mn(II) posedă o geometrie de coordonare octaedrică distorsionată, formată din patru anioni salicilați și o moleculă de *o-phen*. Anionii salicilați formează cu atomii de Mn(II) lanțuri polimerice unidimensionale. Distanță între planele paralele vecine de 3,352 (7) Å indică interacțiuni de tip $\pi-\pi$ între lanțurile polimerice.

Pe lângă proprietățile magnetice interesante, compușii manganului manifestă proprietăți biologice semnificative. În organismele vii, ionii de mangan joacă un rol important în transferul de electroni pentru desfășurarea proceselor redox sau pentru modificarea stării de oxidare a ionilor metalici în timpul diverselor procese biochimice. În compusul de mangan(II) pentacoordinat $[Mn(ntb)(SalH)][ClO_4]$ [116] manganul adoptă o geometrie de coordonare trigonal-bipiramidală distorsionată cu ligandul donor N_4O și structural se aseamănă cu centrul activ al superoxid dismutazei de mangan.

Clusterii fierului cu punți formate din acizi carboxilici mono- și bibazici au fost investigați pe larg. Cu toate acestea în literatură sunt puține publicații bazate pe sinteza și studiul compușilor coordinativi heteroatomici ai fierului cu acizi oxicarbonici, îndeosebi investigați prin metoda difracției cu raze X pe monocristal, în particular cu acidul salicilic (H_2Sal) și anionii săi ($SalH^-$,

Sal²⁻). Fierul(II), la fel ca și alte metale bivalente, formează două tipuri de compuși: Fe(SalH)₂ și Fe(Sal), în timp ce compușii fierului(III) au compoziția: Fe(SalH)₃, Fe(SalH)(Sal), Fe₂(Sal)₃ ș.a. Dacă în soluție sunt prezenți și alți liganzi de exemplu OH⁻, H₂O ș.a. se pot forma complecși cu liganzi micști [60, 65].

Ionii de fier au o semnificație primordială în organismele vii, îndeosebi în procesele de transportare și depozitare a oxigenului, stocarea energiei și biomineralizare. Iar studiul centrelor active a proteinelor ce participă în procesele biologice permit lărgirea spectrului de compuși coordianțivi biomimetici. Prima structură cristalină a salicilatului de fier(III) fără contraioni suplimentari a fost prezentată în [117]. Complexul octaedric conține doi liganzi SalH⁻ și două molecule de apă. Ionul de fier coordinează cu două molecule de salicilat și două molecule de apă. Un salicilat este mono-anionic, în timp ce celălalt este di-anionic (Figura 1.7.).

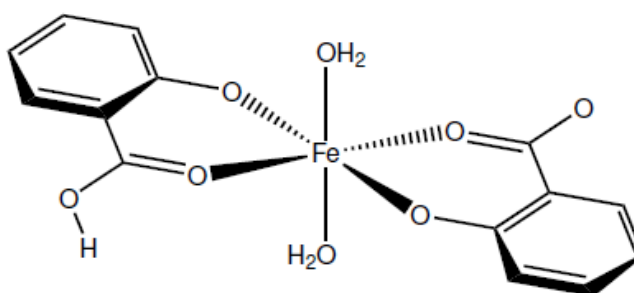


Fig. 1.7. Structura moleculară a complexului [Fe(Sal)(SalH)(H₂O)₂] [117]

Compusul, [Fe^{III}(*bpmen*)(Sal)](ClO₄) sintetizat și investigat prin difracția cu raze X [118] conține un cation monomeric de Fe(III) cu structura prezentată în Figura 1.8. Ionul de fier(III) este hexacoordinat, patru poziții fiind ocupate de atomii de azot din ligandul *bpmen* și două poziții ocupate de atomul de oxigen de la ligandul salicilat.

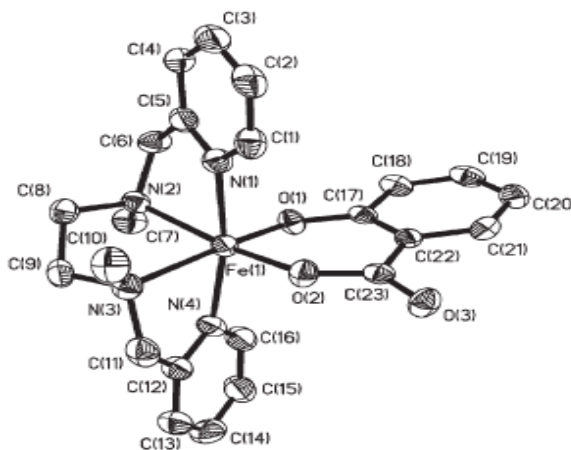


Fig. 1.8. Structura ionică a compusului [Fe^{III}(*bpmen*)(Sal)]ClO₄ [118]

Lungimea legăturii Fe–N este $2,13 \div 2,20$ Å ceea ce este caracteristic pentru compuși cu spin-înalt.

Complexul $[\text{Co}(\text{SalH})_2(\text{dena})_2(\text{H}_2\text{O})]$ a fost sintetizat în urma reacției dintre salicilatul de cobalt și *dena* în raport 1:2 în etanol [119]. Prin intermediul difracției cu raze X s-a stabilit că, compusul de cobalt(II) este centrosimetric de tip monomeric și conține două molecule de apă, 4 liganzi salicilici și doi liganzi *dena*. Patru atomi de oxigen, cei mai apropiați de ionul de Co(II) formează un plan-pătrat ușor distorsionat, cu coordinare completă octaedric distorsionată de atomii de azot piridinici a ligandului *dena*.

La interacțiunea carbonatului de cobalt(II) cu exces de acid salicilic la refluxare în soluție apoasă a fost obținut salicilatul de cobalt $[\text{Co}(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [120]. În spectrul IR benzile din domeniul $3480 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ se atribuie vibrațiilor $\nu(\text{H}_2\text{O})$ și $\nu(\text{OH})$ ale grupei fenolice al acidului salicilic. Vibrațiile de valență $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ și $\nu_s(\text{COO}^-)$ sunt deplasate considerabil și pot fi remarcate la 1385 și 1370 cm^{-1} respectiv, indicând că oxigenii de la grupa carboxilică participă la coordinare. Grupa fenolică OH se observă la 1388 cm^{-1} , ceea ce indică, că grupa fenolică OH nu participă la coordinare. Studiul termogravimetric arată că descompunerea compusului începe la $80 \text{ }^\circ\text{C}$ și se termină la $665 \text{ }^\circ\text{C}$ cu formarea oxidului Co_3O_4 , care a fost confirmată prin analiza Co ce se conținea în reziduu. Analiza difracției cu raze X a confirmat compoziția chimică precum și faptul că grupa OH fenolică este liberă și formează legături de hidrogen cu grupa carboxilică, iar moleculele de apă coordonează la ionul de cobalt(II). Ionul de cobalt(II) are o înconjurare octaedrică cu valoarea susceptibilității magnetice la temperatura camerei $\mu_{\text{eff}} = 5,27 \mu_{\text{B}}$.

Polimerul coordinativ $[\text{Co}_2(\text{SalH})_4(4,4'\text{-bipy})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ a fost sintetizat în condițiile mediului ambiant, la interacțiunea nitratului de cobalt(II) trihidrat, 4,4'-*bipy* și acid salicilic, în amestec de solvenți (apă și metanol). Unitatea asimetrică conține doi ioni Co(II) independenți, Co1 și Co2, cu o geometrie octaedrică distorsionată de tip cromofor $[\text{CoN}_2\text{O}_4]$ și $[\text{CoN}_2\text{O}_3\text{O}']$. Ionii de Co1 cu ligandul salicilat formează punți duble de tip *syn-anti*, generând unități dinucleare. Unitățile dinucleare și cromoforii Co2 mononucleari sunt conectați prin intermediul liganzilor bidentați 4,4'-*bipy*, formând polimeri unu-dimensionali cu structură de tip *zig-zag* [121].

Compusul $[\text{Co}(\text{SalH})(\text{Mentb})]\text{ClO}_4 \cdot 1,5\text{DMF}$ a fost sintetizat din soluție metanolică de *Mentb* în care a fost adăugat perclorat de cobalt și salicilat de sodiu, în raport 1:1:1. Produsul cristalin de culoare roșie a fost izolat după trei săptămâni. Datele analizei difracției cu raze X pe monocristal confirmă că ionul de cobalt(II) este pentacoordinat prin patru atomi de azot ai ligandului *Mentb* și un oxigen de la anionul salicilat într-o geometrie de coordinare bipiramidă trigonală distorsionată [122].

În baza metodei descrise în [62], autorii [123] au preparat compusul $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SalH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și au studiat proprietățile magnetice ale acestuia. S-au obținut două modifiții de cristale ce au

momente magnetice diferite (cristalele de culoare albastru-pal cu momentul magnetic $1,92 \mu_B$, și cristale de culoare albastru-verde cu momentul magnetic $1,45 \mu_B$). Existența a două modifi cații ale compusului $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SalH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a sugerat autorilor ideea posibilei formări a mai multor modifi cații, care ar putea să aibă proprietăți magnetice diferite. Astfel folosind diverse metode de sinteză autorii [123] au reușit să obțină salicilatul de cupru(II) anhidru sub formă de 3 modifi cații (cafeniu $\mu_{\text{eff}} = 1,87 \mu_B$, albastru-verde $\mu_{\text{eff}} = 1,41 \mu_B$, verde $\mu_{\text{eff}} = 1,44 \mu_B$). În cazul salicilaților de cupru albastru-pal $\mu_{\text{eff}} = 1,92 \mu_B$, iar în cazul celui anhidru de culoare maro cu $\mu_{\text{eff}} = 1,87 \mu_B$, momentul magnetic al ionului de cupru(II) este normal, în celelalte cazuri momentul magnetic este anormal, ceea ce sugerează prezența de amestecuri.

Primul dimer de cupru(II), cu compoziția $[\text{Cu}_2(\text{SalH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, descris în [72] conține doi ioni de cupru(II) Cu–Cu ce se află la distanța $2,64 \text{ \AA}$ și coordinează cu opt atomi de oxigen ai grupelor carboxilice provenite de la patru grupe salicilat, astfel ionul de cupru(II) este hexacoordinat. Iar compusul monomeric $[\text{Cu}(\text{SalH})_2(\text{TMEDA})]$, descris în [69] demonstrează, că acidul salicilic este ligand bidentat chelat. Poliedrul de coordinare în jurul ionului de metal este un octaedru puternic deformat. Ionul de Cu se află în plan cu doi atomi de N de la diamină $[\text{Cu}–\text{N}1 = 2,040 (10), \text{Cu}–\text{N}2 = 2,020 (9) \text{ \AA}]$ și doi atomi de O de la grupa carboxil $[\text{Cu}–\text{O}1 = 1,975 (8), \text{Cu}–\text{O}5 = 2,001 (8) \text{ \AA}]$ de la diferiți liganzi salicilat. Ceilalți doi atomi de O de la grupa carboxil sunt implicați în interacțiunile slabe cu atomul de metal $[\text{Cu}–\text{O}2 = 2,596 (9), \text{Cu}–\text{O}4 = 2,520 (8) \text{ \AA}]$. Aceiași autori [124] reieșind din soluție metanolică de salicilat de cupru și 2-amino-2-metil-1-propanol au obținut compusul dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2(\text{SalH})_2] \cdot 4\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, cu o structură polimerică unidimensională, în care un ion de Cu coordinează cu două grupe salicilat bidentate printr-un atom de O carboxilat și un atom de O de la grupa fenolică aranjați în mod plan-pătrat ușor deformat. Celălalt ion de Cu coordinează cu atomul de N și O de la aminoalcool în planul de coordonare și atomii de O carboxilați secundari ce se află la o distanță de $2,658 (4) \text{ \AA}$ de la ionul de Cu.

Monocristale de $[\text{Cu}(\text{Sal})_2(2\text{-pyMe})_2]$, (unde $2\text{-pyMe} = 2\text{-piridilmetanol}$) au fost preparate din soluție metanolică de salicilat de cupru(II) și 2-pyMe [125]. Ionul de cupru(II) este situat în centrul de simetrie și are o coordinare octaedrică distorsionată cu aranjarea în planul ecuatorial a doi atomi de azot de la două molecule de 2-pyMe și câte un atom de oxigen carboxilat de la doi anioni salicilici. Pozițiile axiale rămase sunt ocupate de atomii de oxigen metanolici de la doi liganzi 2-pyMe . Aceiași autori [126] repetă experimentul înlocuind 2-pyMe cu 3-pyMe și obțin combinația complexă cu compoziția $[\text{Cu}(\text{SalH})_2(3\text{-pyMe})_2]$. Poliedrul de coordinare al ionului de Cu(II) reprezintă un octaedru distorsionat format din patru legături scurte în planul ecuatorial. Atomii de O formează legături apicale aparținând la diferite molecule de 3-piridilmetanol .

Din salicilat de cupru(II) și nicotinamida [127], în raport molar de 1:2 a fost obținut compusul coordinativ $[\text{Cu}(\text{SalH})(na)(\text{H}_2\text{O})_2]$, unde na = nicotinamidă, ce face parte din grupa spațială monoclinică $P2_1$ cu $Z = 2$ (Figura 1.9).

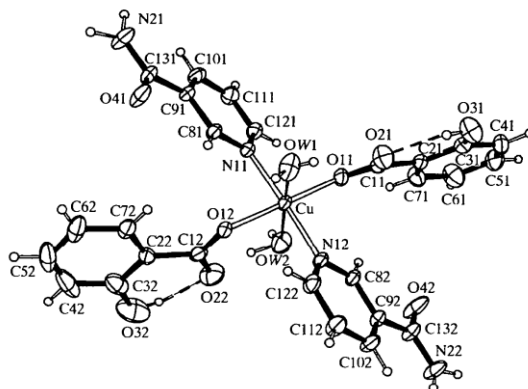


Fig. 1.9. Structura moleculară a compusului $[\text{Cu}(\text{SalH})(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [127]

Ionul de $\text{Cu}(\text{II})$ este coordonat octaedric prin atomii de N de la două molecule de nicotinamidă, atomii de O de la doi liganzi salicilici și două molecule de apă în poziția *trans*. Unitățile monomerice neutre sunt menținute împreună prin legăturile de hidrogen ale moleculelor de apă și atomii de N și O de la grupa CONH_2 a nicotinamidei și a grupelor carboxilice.

Prin metoda difuziei lente au fost sintetizate și caracterizate combinațiile complexe polimerice $[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(\text{pyz})(\text{MeOH})_2]_n$ [128] și $[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [129]. În ambele combinații complexe, fiecare ligand salicilat se unește cu cele trei centre de cupru din rețea și creează o nouă structură de rețea 2D, formând romburi bidimensionale (Figura 1.10, a).

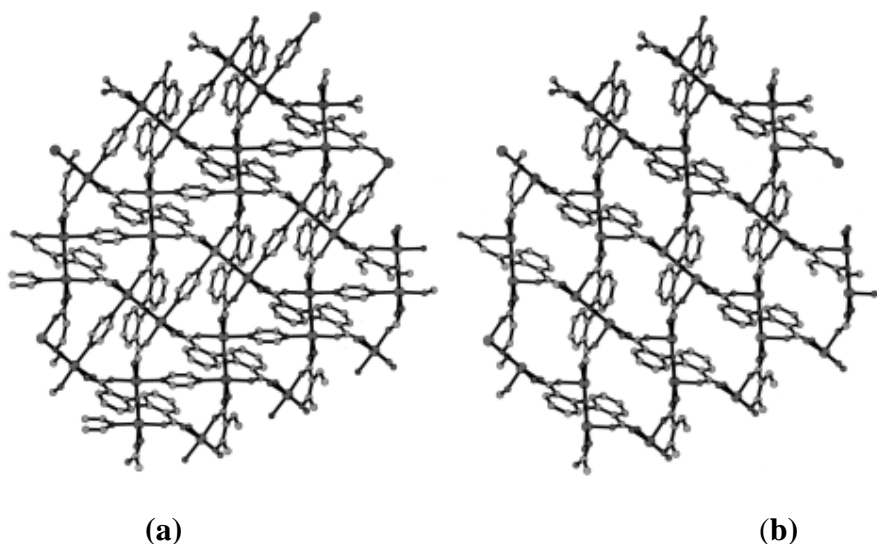


Fig. 1.10. (a) Structura bi-dimensională și (b) rețeaua rombică $\{[\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Sal}]\}_n$ a compusului $[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(\text{pyz})(\text{MeOH})_2]_n$ [128]

Moleculile de *pyz*, completează golurile rețelei și se leagă la ionul de Cu formând lanțuri de tip zig-zag $\{(\text{Cu}_2\text{O}_2\text{-pyz})\}_n$ (Figura 1.10, b). Caracteristica unică a acestui centru metalic este formarea miezului dimeric Cu_2O_2 de tip punte între doi atomi de oxigen fenolat. Distanța dintre atomii $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^*$ care sunt uniți cu atomul de O fenolic este de aproximativ 3,32 Å în $[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(\text{pyz})(\text{MeOH})_2]_n$ și 3,36 Å în $[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, distanța dintre doi ioni de cupru uniți cu pirazina este 6,88 Å în $[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(\text{pyz})(\text{MeOH})_2]_n$, distanța între ionii Cu–Cu cu grupa carboxilică este de aproximativ 4,92 Å în $[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Această direcție de sinteză prin intermediul metodei difuziei lente ar putea favoriza obținerea unui număr de compuși coordinativi noi și crearea noilor tipuri de rețele de coordinare. Structura cristalină a *trans*-di(salicilato)bis(1,3-diaminopropane-*N,N'*)cupru(II) [130] constă din unități complexe monomerice cu ionul central de cupru(II) ce ocupă centrul de simetrie. Poliedrul este descris ca un octaedru distorsionat axial cu lungimea legăturii Cu–O de 2,559 (3) Å indicând semi-coordinare. În molecula coordnată a 1,3-diaminopropanului, există o asimetrie notabilă care formează un inel chelat din șase atomi ce prezintă unghiuri Cu–N1–C1 și Cu–N2–C3 cu valorile 121,5(2) și respectiv 117,4(2)°. Această abatere poate fi corelată cu diferența legăturilor de hidrogen dintre grupele amino și atomii de oxigen necoordinați ai anionilor salicilat. Rezultatele sugerează o semi-coordinare ce se caracterizează în principal prin atragerea electrostatică concomitentă a sarcinilor la cationul central de cupru(II) și repulsia între o pereche electronică de un atom de ligand și perechea de electroni singuri la orbitalul atomic de cupru(II) $3d_z^2$.

Compuși coordinativi de tipul $[\text{Cu}(\text{im})_n(\text{Sal})_2]$ au fost preparați în urma reacției dintre imidazol și aspirinat de cupru(II) [131]. În compusul $[\text{Cu}(\text{im})_2(\text{Sal})_2]$ ionul de cupru(II) este coordinat într-o aranjare *trans* cu doi atomi de azot imidazolici și doi atomi de oxigen carboxilici de la ligandul salicilat. Al doilea atom de oxigen formează interacțiuni slabe cu ionul de cupru. Pentru compusul $[\text{Cu}(\text{im})_5(\text{Sal})_2]$ ionul de cupru(II) se află într-o înconjurare piramidal pătrată distorsionată formată din atomii de azot de la cinci liganzi imidazolici. Doi anioni salicilat servesc ca contraioni pentru compensarea sarcinilor în complex. În compusul $[\text{Cu}(\text{im})_6(\text{Sal})_2]$ cationul de cupru(II) are o înconjurare octaedrică formată din șase liganzi imidazol și doi contranioni salicilat.

Din soluția de hidroxid de sodiu și acidul salicilic a fost obținut NaSalH care în reacție cu ZnCl_2 anhidru produce precursorul $\text{Zn}(\text{SalH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [132]. Din soluție etanolică de $\text{Zn}(\text{SalH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și 2,2'-*bipy* a fost izolat compusul octaedric $[\text{Zn}(\text{SalH})_2(2,2'\text{-bipy})(\text{MeOH})]$, în care un ligand SalH^- coordinează prin grupa carboxilică în mod monodentat, iar al doilea ligand SalH^- coordinează bidentat-chelat.

La interacțiunea $\text{Zn}(\text{SalH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ cu nicotinamidă (*na*) în raport molar de 2:1 în mediu apos a fost obținut compusul monomeric $[\text{Zn}(\text{Sal})(\text{na})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Sal}$ [133]. Un fragment salicilat nu

participă la coordinare dar este incorporat în matricea cristalului prin legături de hidrogen. Cu toate că ionul de zinc este pentacoordinat, faptul că distanța dintre atomul de Zn este foarte aproape de atomul O5 de la grupa carboxilică a acidului salicilic $Zn \cdots O5 = 2,687(6)\text{\AA}$ poate contribui la formarea sferei de coordinare hexadentate a ionului de Zn(II). Ionul de Zn(II) pentacoordinat poate fi descris ca o bipiramidă trigonală distorsionată.

Compusul $[Zn(Sal)_2(dena)_2(H_2O)_2]$ [134] cristalizează în grupa spațială triclinică $P-1$ cu $Z = 1$ ca molecule mononucleare centrosimetrice cu ionul de zinc octaedric coordinat. Legăturile de hidrogen intramoleculare unesc fiecare moleculă de apă și grupa hidroxil a acidului salicilic cu atomul de O carboxilat necoordinat al aceluiași ligand, influențând astfel alungirea legăturii C–O, astfel încât lungimea legăturii atomului necoordinat este similară cu cea a atomului de O coordinat. Legăturile de hidrogen intermoleculare dintre liganzii de apă și atomii de O carbonil ai ligandului *dena* unesc moleculele împreună în lanțuri (Figura 1.11).

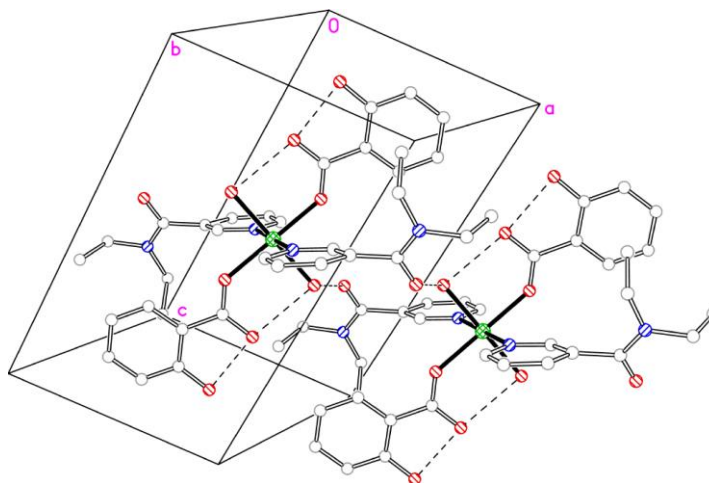


Fig. 1.11. Două molecule care prezintă legături de hidrogen intra- și intermoleculare și conturul celulei unitate în complexul de zinc(II) [134]

Odată cu dezvoltarea chimiei polimerilor mono-, bi- și tridimensionali, în domeniul ingineriei cristalului o atenție deosebită se acordă identificării liganzilor amino heterociclici ce pot servi drept liganzii bidentați de tip punte cu metalele de tranziție formând polimeri de coordinare. În acest scop au fost folosite amine ca *4,4'-bipiridina* și derivații ei. Astfel, prin difuzia a trei straturi de soluții diferite au fost obținute două tipuri de cristale: un dimer de culoare verde $[Cu_2(phen)(Sal)(SalH)_2]_n$ și un monomer de culoare albastră $[Cu(4,4'-bipy)(SalH)_2] \cdot 2H_2O$ [135]. Unitățile de bază a dimerului sunt fixate și extinse în rețeaua 1D prin liganzi salicilici. Grupele carboxilice ale acidului salicilic coordonează cu ionul central în trei moduri diferite: chelat, punte, chelat-punte. În cazul coordonării chelat-punte toți trei atomi de oxigen ai acidului salicilic sunt bidentat coordinați la atomul de cupru prin modul de coordinare $\mu_4-\eta^3$.

Combi-na-ții com-plexe $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{Sal})_2] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]\}$, $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{Sal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{SalH})]^+[\text{SalH}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ au fost sintetizate în urma reacției dintre salicilatul de cupru $[\text{Cu}(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ și 1,10-fenantrolină prin modificarea raportului molar [136]. Conform studiului difracției cu raze X pe monocristal, complexul $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{Sal})_2] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]\}$ este un dimer ce constă din doi ioni de Cu(II) pseudo-penta coordinați, legați punte cu doi liganzi salicilat bideprotonați cu lungimea legăturilor de 3,242(2) Å. Compusul $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{Sal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{SalH})]^+[\text{SalH}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ este mononuclear, fiecare ligand salicilat este monodeprotonat și unul din liganzi este legat în mod de chelatare asimetric. Compușii manifestă proprietăți anti-convulsive.

Prin metoda difuziei lente, din acidul salicilic și 4,4'-bipy în diferite sisteme de solvenți, au fost sintetizate și caracterizate prin metoda difracției cu raze X două combinații coordinative de cupru(II) $[\text{Cu}_2(\text{SalH})_4(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_2]$ și $\{[\text{Cu}(\text{SalH})_2(4,4'\text{-bipy})](\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{Sal})\}_n$ [137]. În ambele cazuri ionii de Cu(II) au geometria plan-pătrată. Primul compus este un dimer, în care moleculele de apă și DMF formează legături de hidrogen și se extind în rețea 1D. Al doilea compus are structură polimerică bidimensională. În lucrarea [138] sunt raportate sintezele dintre soluțiile în straturi de $\text{Cu}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,4'-bipy, acid salicilic și diferiți solvenți în rezultatul căruia au fost izolați trei compuși polimerici cu rețele unidimensionale 1D de tip zig-zag și liniare cu fragmentul comun $\{\text{Cu}(\text{SalH})_2(4,4'\text{-bipy})\}$. Distanțele dintre ionii de $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ separați prin 4,4'-bipy precum și conformațiile liganzilor 4,4'-bipy sunt diferite în toți acești trei compuși, ceea ce duce la o structură compactă în combinația $\{cis\text{-}[\text{Cu}(\text{SalH})_2(4,4'\text{-bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ și o extensie a structurii în combinația $\{[\text{Cu}_2(\text{SalH})_4(4,4'\text{-bipy})]\}_n$. În combinația coordinativă $\{trans\text{-}[\text{Cu}(\text{SalH})_2(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{DMF}\}_n$ se observă stivuirea salicilatului bidentat și a salicilatului punte dintr-o altă moleculă.

Din amestecul de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, acid salicilic, 2,2'-bipy în raport echimolar a fost izolat compusul $[\text{Cu}(\text{Sal})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Acidul salicilic este bideprotonat formând lanțuri 1D prin legături de hidrogen [139]. Ionul de cupru este pentacoordinat cu doi atomi de oxigen de la ligandul salicilat (Sal), doi atomi de azot de la 2,2'-bipy și o moleculă de apă.

Dimerul centrosimetric $[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{Sal}$ sintetizat [140] conține doi ioni de Cu(II) uniți punte cu doi atomi de O fenolat ai liganzilor salicilat. Fiecare ion de Cu(II) este coordonat cu doi atomi de N de la ligandul 2,2'-bipy cu un atom de O fenolat și atomii de O carboxilat de la doi liganzi salicilat. Coordinarea ionului de Cu se aseamănă cu coordinarea atomului de Zn din lucrarea [140]. Sfera de coordinare a ionului de Cu(II) este completată prin legătura cu un atom de O fenolat în direcția axială formând o geometrie piramidal-pătrată. Dimerul

este stabilizat prin interacțiuni puternice intermoleculare π - π care implică perechi de liganzi 2,2'-*bipy* și un inel salicilat.

Combinăția coordinativă dinucleară $[\text{Cu}_2(\text{Sal})(\text{SalH})(2,2'\text{-bipy})_2]\text{ClO}_4$ a fost sintetizată și caracterizată prin analiza elementală, spectroscopia IR, UV-Vis și spectroscopia de fluorescență [141]. Structura moleculară a complexului a fost determinată prin studiul difracției cu raze X și demonstrează prezența liganzilor salicilat parțial deprotonați (Figura 1.12, a). Legăturile de hidrogen intermoleculare și interacțiunile π - π aromatice joacă un rol important la formarea structurii polimerice 2D rigide. La temperatura camerei momentul magnetic este $\mu_{\text{eff}} = 1,714 \mu_{\text{B}}$, ceea ce indică că între ionii de Cu(II) a dimerului nu sunt interacțiuni magnetice, deși distanța dintre ionii de Cu-Cu este relativ scurtă și ar putea duce la o interacțiune magnetică de schimb între ioni metalici la temperaturi mai scăzute. Spectrul RES la temperatura de 77 K (Figura 1.12, b) este caracterizat prin valoarea factorului despicării spectroscopice $g = 2,098$ și o distorsiune pătrat piramidală ce este în concordanță cu [142] și indică starea de bază $d_{x^2-y^2}$ pentru ionul Cu(II).

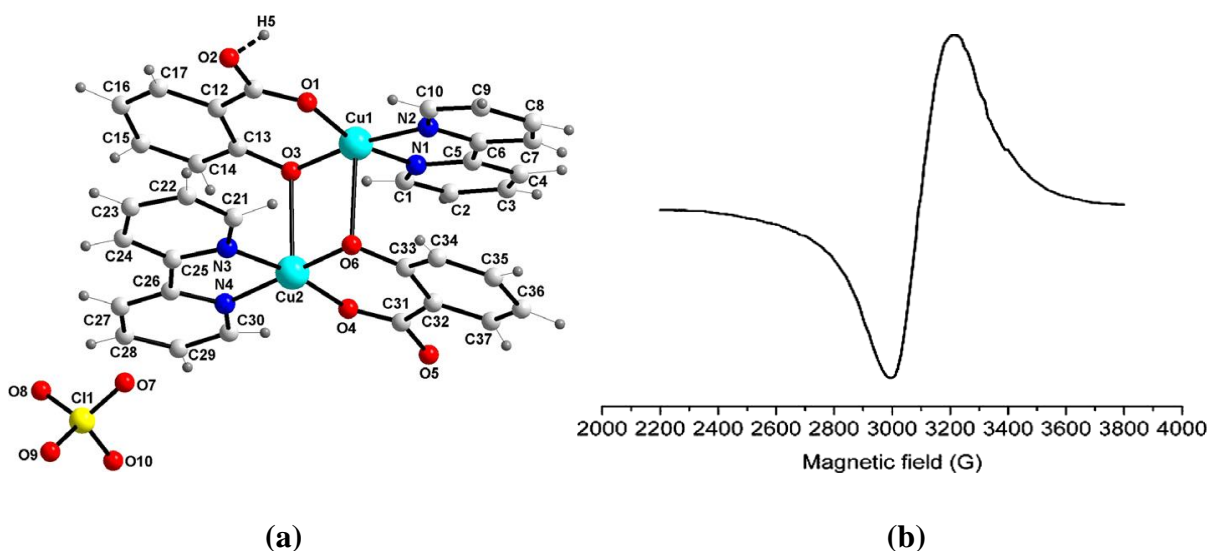


Fig. 1.12. (a) Structura moleculară și (b) spectrul RES al compusului $[\text{Cu}_2(\text{Sal})(\text{SalH})(2,2'\text{-bipy})_2]\text{ClO}_4$ la 77K [142]

Compusul $\{[\text{Cu}(\text{SalH})_2(\text{bzim})_2]\}_n$ este un complex polimeric unidimensional în care anioni salicilat joacă rol de punte [143]. Ionul de Cu(II) este înconjurat de trei molecule de ligand salicilat și două molecule de ligand benzimidazol (*bzim*), cu o geometrie octaedrică de coordinare. Lungimile legăturii Cu-O în direcțiile axiale sunt 2,6092 și 2,6834 Å. Între inelele benzimidazole și lanțurile învecinate ale complexului polimeric sunt prezente interacțiuni π - π .

Sinteza realizată între 3-metil-4-(*p*-metoxifenil)-5-(2-piridil)-1,2,4-triazol și salicilatul de cupru(II), în raport molar 2:1, a dus la obținerea compusului

$[\text{Cu}(\text{SalH})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. În complex cationul de Cu(II) este localizat în centrul de inversie și are o geometrie octaedrică distorsionată definită prin setul donator $\text{CuN}_2\text{N}'_2\text{O}_2$ (Figura 1.13) [144].

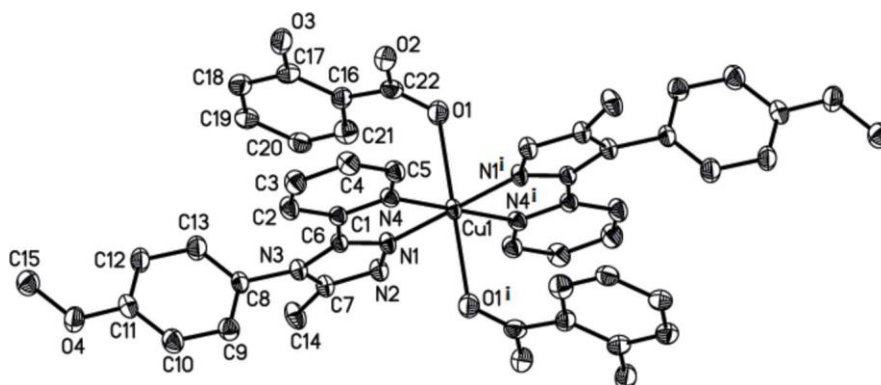


Fig. 1.13. Structura moleculara a compusului $[\text{Cu}(\text{SalH})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O})_2]$ [144]

În compusul $[\text{Cu}(\text{SalH})(\text{Mentb})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{DMF}$ (Figura 1.14) ionul de Cu(II) este coordonat cu cinci atomi de N de la ligandul *Mentb* și un atom de O al ligandului salicilat monodentat [145].

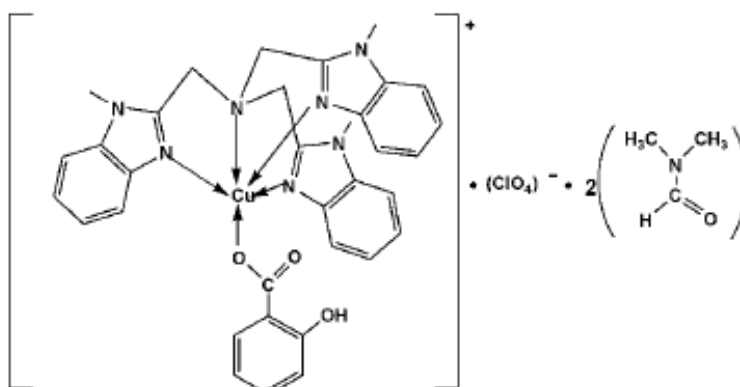


Fig. 1.14. Structura ionică a compusului $[\text{Cu}(\text{SalH})(\text{Mentb})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{DMF}$ [145]

Atomii donori N_4O definesc o geometrie de coordinare intermediară între pătrat-piramidală și trigonal-bipiramidală. Structura cristalină este stabilizată prin interacțiunile $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Atomii din inelul aromatic ai ligandului salicilat sunt dezordonați ocupând două poziții egale. Molecula de solvent este dezordonată parțial în două poziții.

Compusul polimeric bidimensional $\{[\text{Cu}(\text{SalH})_2(3\text{-pyMe})_2]\}_n$ a fost obținut conform metodei descrise în [126] modificând condițiile de reacție [146]. Poliedrul de coordinare al ionului de Cu(II) la 100 K reprezintă un octaedru distorsionat format din două legături alungite Cu–N și două legături mai scurte Cu–O ale ligandului 3-pyMe față de valorile obținute la temperatura camerei [126]. Atomii de O din pozițiile apicale, formează legături cu diferite molecule a

ligandului 3-*pyMe*. Planul ecuatorial cuprinde o pereche de liganzi SalH^- legați prin atomii de oxigen de la grupa carboxilică, o pereche de molecule neutre de 3-*pyMe* coordonate prin atomul de N al inelului piridinic. Pozițiile axiale sunt ocupate de doi atomi O de la grupa OH din 3-*pyMe*.

Autorii [147] descriu polimerul monodimensional al cuprului(II) cu ligandul etilendiamina $\{[\text{Cu}(\text{en})(\text{Sal})\text{Cl}]\}_n$. În structura polimerului se conțin ioni de Cu^{2+} cu două înconjurări octaedrice distorsionate: un fragment CuN_4Cl_2 extins axial care este formată dintr-o pereche de liganzi bidentați *en* și un fragment CuO_4Cl_2 care este format dintr-o pereche de anioni Sal^{2-} asimetrice coordonați. Ionii de clor leagă ionii de cupru(II) într-un lanț zig-zag care se propagă de-a lungul axei *c*. Structura este stabilizată prin legături de hidrogen $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ și $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ care generează o rețea stratificată.

Compusul de cupru(II) $\{[\text{Cu}_2(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ descris în [148] conține doi cationi în poziții speciale (unul pe o axă de rotație dublă și unul la un centru de inversie), iar ligandul salicilat este bideprotonat. Ionul de Cu_2 este tetracoordinat cu o configurație plan-pătrată cu atomi donori O2 de la grupa carboxilat și O3 de la grupa hidroxilă deprotonată, pe când ionul de Cu_1 este hexacoordinat cu șase atomi de oxigen.

La interacțiunea directă a soluțiilor apoase de CuCO_3 cu acidul acetilsalicilic (ASA) și H_2Sal la refluxare au fost obținuți doi compuși cristalini de culoare verde $[\text{Cu}(\text{ASA})_2]$ și $[\text{Cu}(\text{SalH})_2]$. Compușii au fost studiați și caracterizați cu spectroscopia UV-VIS și difracția cu raze X pe monocristal [149]. În soluțiile apoase, spectrul de absorbție al acidului ASA conține un maxim de absorbție la 275 nm, iar acidul salicilic conține două picuri de absorbție cu valorile 230 nm și 297 nm. În spectrul de absorbție UV-Vis al complexului $[\text{Cu}(\text{ASA})_2]$ maximul de absorbție apare la o lungime de undă mai mare 296 nm, iar în cazul compusului $[\text{Cu}(\text{SalH})_2]$ spectrul conține două maxime la 228 nm și 295 nm. Schimbările în spectrele de absorbție confirmă comportamentul diferit al compușilor față de liganzii inițiali. Aceste studii favorizează dezvoltarea metodelor ecologice de sinteză a compușilor metalici cu utilizarea solvenților netoxici (apa), astfel contribuind la promovarea dezvoltării chimiei verzi.

În lucrarea [150] se repetă sinteză descrisă în [145], înlocuind sarea de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. După două săptămâni de evaporare lentă au fost izolate monocristale cu compoziția $[\text{Zn}(\text{SalH})(\text{Mentb})]\text{ClO}_4\cdot 1,5\text{DMF}$. Ionul de $\text{Zn}(\text{II})$ este pentacoordinat cu setul de atomi N_4O . Ligandul *Mentb* pune la dispoziție patru atomi donori de N și un atom de O de la ligandul SalH^- completând sfera de coordonare. Geometria cristalului poate fi descrisă ca o bipiramidă-trigonal distorsionată.

Olczak-Kobza și coautorii [151] au sintetizat salicilați de zinc(II) cu imidazol și derivații lui. S-a stabilit, că compoziția compușilor salicilat de zinc cu imidazol depinde de raportul molar

al reagenților pe când compușii cu derivații imidazolului nu s-a observat această dependență. Descompunerea termică a compușilor micști are loc în mai multe etape și produsul final al termolizei tuturor compușilor este oxidul de zinc. Stabilitatea termică a compușilor descriși în lucrare [151] depinde de legătura metal–ligand.

Un nou compus $[Zn_3(SalH)_6(na)_4(H_2O)_8]$ a fost sintetizat și descris prin spectroscopia IR, temogravimetrie și analiza difracției cu raze X pe monocristal [152]. Datele structurale relatează că doi ioni Zn(II) sunt pentacoordinați, iar un ion Zn(II) este hexacoordinaat. Valoarea diferenței $\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ este 204 cm^{-1} indicând că grupele carboxilice a anionilor salicilat coordonează monodentat, fapt care a fost confirmat prin difracția cu raze X pe monocristal. Descompunerea termică a compusului are loc în trei etape: dehidratare, descompunerea ligandului *na* și a ligandului salicilat.

Combinând acidul salicilic cu un ligand neutru de chelatare, cum ar fi *2,2'-bipy*, se pot obține combinații interesante cu structuri variate. Ca exemplu, *2,2'-bipy* a fost folosit pe scară largă pentru a împiedica agregarea centrelor metalice, grație efectului de chelatare datorat modurilor diferite de coordinare ale ligandului [153]. Astfel aductul cu *2,2'-bipy* al disalicilatului de zinc există în două forme, o formă monomerică $[Zn(SalH)_2(2,2'-bipy)]$ [154] și forma ciclotetramerică $[Zn_4(Sal)_2(2,2'-bipy)] \cdot 10H_2O$ [155]. Ionul de Zn(II) în forma monomerică coordonează cu ligandul *2,2'-bipy* prin ambii atomi de N și doi anioni salicilați ($SalH^-$) într-un mod care implică o coordinare de tip bidentat-chelat al atomilor de O carboxilat (Figura 1.15).

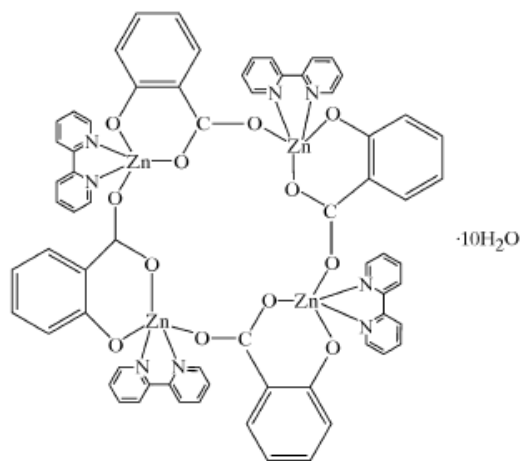


Fig. 1.15. Structura moleculară a compusului $[Zn_4(Sal)_2(C_{10}H_8N_2)]$ [155]

Complexul are o geometrie octaedrică distorsionată cu pozițiile apicale ocupate de unul dintre cei doi atomi de N ai ligandului bipyridil și un atom de O de la un ligand $SalH^-$. În compusul tetranuclear ciclic centrosimetric patru ioni de Zn(II) formează punți cu grupele carboxilice, cu configurația *sin-anti*. Fiecare ion de Zn(II) este legat cu doi atomi de N de la *2,2'-bipy*, trei atomi

de O de la două grupe carboxilice și o grupă hidroxil a doi liganzi salicilat. Compusul este stabilizat prin interacțiunile intermoleculare de tip π - π între perechile de inele biperidinice. Legăturile de hidrogen în rețea se formează prin intermediul moleculelor de apă.

Din soluție apoasă de H_2Sal și sulfați de metale tranzitionale la un $pH = 5,5$ în prezență de $NaOH$ au fost obținuți bis(salicilato) complecși [156]. În cazul ionilor de Co^{2+} , Ni^{2+} și Zn^{2+} , acidul salicilic a fost folosit în exces ($H_2Sal:MSO_4 = 1:0,33$), pe când pentru Mn^{2+} și Cu^{2+} raportul molar a fost 1:1. Coordinarea ionilor de M^{2+} este diferită pentru fiecare complex: Mn^{2+} are coordinare bipiramidă pentagonală, Ni^{2+} octaedrică și Cu^{2+} coordinare plan-pătrată, pe când Zn^{2+} are o coordinare octaedrică distorsionată formată din șase atomi de oxigen, patru legături $Zn-O$ mai scurte cu lungimea legăturii de 2,0 Å și două legături cu lungimi de 2,5 Å. Datele analizei termice indică că descompunerea termică a compușilor decurge în 3 etape: a) deshidratarea; b) eliminarea unei molecule de ligand $SalH^-$; c) eliminarea celei de a doua moleculă de ligand $SalH^-$ concomitent cu formarea oxizilor de metale. În toate cazurile deshidratarea are loc în intervalul de temperatură 80–150 °C. Modelul de fragmentare al liganzilor salicilat este diferit în cazul celor două etape.

Complecși hidrazinici *o*- și *p*-hidroxibenzoici ai unor metale 3d au fost sintetizați și studiați prin intermediul spectroscopiei IR și analizei termice [157]. Din datele obținute cu ajutorul spectroscopiei IR rezultă identificarea mai multor tipuri de coordinare: monodentată are loc prin grupa COO^- al hidroxibenzoaților, coordinare cu $N_2H_5^+$, punte bidentată cu N_2H_4 și coordinare cu molecula de H_2O în complexul ce conține Mn. Datele spectrale electronice și magnetice indică o coordinare octaedrică în jurul ionilor de Mn, Co și Ni, și o coordinare plan-pătrată în jurul ionilor de Cu(II). Complecșii formează oxizii metalici corespunzători la temperaturi joase 300–500 °C. Compușii de Ni(II) și Cu(II) se descompun exotermic complet, iar în descompunerea compușilor de Mn și Co sunt prezente procese *exo*- și *endotermice*. Este interesant că salicilații metalici de Co(II) și Ni(II) se supun proceselor de topire urmate de descompunerea ulterioară.

La interacțiunea soluției apoase de tiosemicarbazidă cu 3d-salicilați (Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II)) în raport (salicilat: tiosemicarbazidă=1:4) au fost obținute cinci combinații coordinative (Figura 1.16) [158]. În spectrele IR ale combinațiilor coordinative sintetizate sunt prezente benzile caracteristice la 1610 – 1550 și 1400 – 1300 $\nu_{as,s}(COO^-)$. Pentru toți compușii diferența dintre valorile ν_{as} și ν_s ale produselor de reacție și a salicilaților inițiali se obține negativă (de la –18 până la –55 cm^{-1}). Se presupune, că valoarea negativă rezultă în urma alungirii legăturii anionului salicilat datorită deplasării sale în sfera exterioară a complecșilor. În termograma tuturor complecșilor primele efecte sunt endotermice, doar în cazul complexului de Ni(II) acest efect nu este însoțit de pierdere de masă, care corespunde în mod evident cu topirea, ceea ce presupune că compușii de Ni(II) sunt mai termostabili.

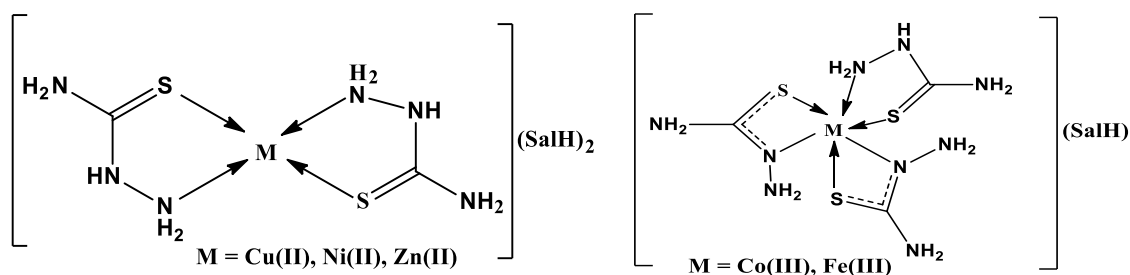


Fig. 1.16. Formulele de structură ale combinațiilor coordinative ([Cu(HL)₂(SalH)₂], [Ni(HL)₂(SalH)₂], [Zn(HL)₂(SalH)₂], [Co(HL)L₂(SalH)₂], [Fe(HL)L₂(SalH)₂]) cu repartizarea probabilă a legăturilor [158]

1.3. Combinații complexe homo- și heteronucleare ale metalelor de tip 3d cu derivații acidului salicilic. Compuși homo- și heteronucleari în calitate de precursori pentru obținerea nanoparticulelor. Proprietăți utile ale compușilor coordinativi cu anioni salicilat și diferiți ioni de metale

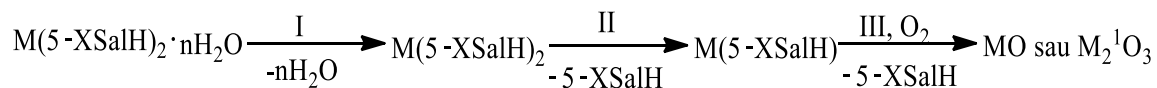
În dependență de condițiile reacțiilor efectuate la interacțiunea cuprului(II) cu acidul salicilic (sau derivații lui) se pot obține compuși mono-, di- și polinucleari [131, 159, 160]. S-a demonstrat că compușii de Cu(II) ai acidului salicilic cât și a derivaților săi ca liganzi de bază, posedă proprietăți farmacologice mult mai eficace și pot fi ulterior folosiți în tratamentul multor boli patologice.

Din seria carboxilaților de cupru(II) cu liganzi biologic interesanți, în [161] este descrisă structura polimerică a unui compus {[Cu(4-ClSalH)₂(3-pyMe)₂]}_n ce conține lanțuri bidimensionale poziționate paralel cu planul *ac*. Ionul de cupru(II) are o înconjurare octaedrică, fiind legat de două molecule 3-pyMe și cu câte un atom de O de la cei doi anioni 4-clorsalicilat. Pozițiile axiale sunt ocupate de 3-pyMe coordonate prin atomii de oxigen.

Combinații de tipul Cu(5-XSalH)₂·3H₂O (X=Cl, Br, I) și Cu(5-NO₂SalH)₂·2H₂O au fost preparate modificând procedura descrisă în literatură [162]. Sulfatul de cupru(II) a fost adăugat în soluții în raport molar de 1:2. În spectrele IR ale complexelor au fost observate benzile caracteristice halogenurilor la 790 – 650 cm⁻¹ (C-Cl), 730 – 600 cm⁻¹ (C-Br), 480 – 400 cm⁻¹ (C-I) și grupei (C-NO₂) la 1580 – 1550 cm⁻¹ și 1370 – 1300 cm⁻¹ [163]. Studiul proceselor de descompunere termică a tuturor compușilor a detectat că produsul final este CuO.

În lucrarea [164] au fost sintetizați și studiați prin intermediul analizei termice a compușilor de Cu(II), Fe(II), Zn(II), Mn(II) și Ni(II) cu acizii H₂Sal, 5-cloro, 5-bromo, 5-iodo și

5– nitrosalicilici. Descompunerea compușilor are loc în trei etape cu formarea oxizilor de metal, conform schemei:



X= H, Cl, Br, I, NO₂; M= Cu, Ni, Mn, Zn; M¹= Fe; n= 2, 3, 4

Reacțiile dintre 4'-fenil-terpiridin (L) și mai multe săruri de Cu(II) (p-toluensulfonat, benzoat și o-, m- sau p-hidroxibenzoat) au condus la formarea a cinci compuși coordinativi noi cu compoziția [Cu(p-SO₃C₆H₄CH₃)L(H₂O)₂](p-SO₃C₆H₄CH₃), [Cu(OCOPh)₂L], [Cu(o-OCOC₆H₄OH)₂L], [Cu(m-OCOC₆H₄OH)₂L] și [Cu(p-OCOC₆H₄OH)₂L], care au fost caracterizați prin A.E., termogravimetrie, spectrometrie de masă, spectroscopia IR și difracția cu raze X pe monocristal, precum și conductometrie [165]. În toate structurile ionii de Cu(II) au geometria de coordonare octaedrică N₃O₃, puternic distorsionată, ca urmare a modului de chelare-bidentat a unuia dintre liganzii carboxilat. Interacțiunile puternice ale legăturilor de hidrogen au condus la formarea unui șir infinit de lanțuri 1D (în primii patru compuși) și la o rețea infinită 2D (în [Cu(p-OCOC₆H₄OH)₂L]).

Compușii coordinativi de cupru(II) în baza derivaților acidului salicilic: metoxisalicilic, 3,5-dibromsalicilic, 5-metilsalicilic și 4-metilsalicilic au fost descriși în [166]. În funcție de condițiile de reacție au fost obținuți doi polimeri {[Cu(4-MeOSal)₂(μ-H₂O)₂]}_n și {[Cu(μ-3,5Br₂Sal)₂(H₂O)₂]}_n cu structuri supramoleculare 2D ce se datorează legăturilor de hidrogen O-H...O și doi dimeri [Cu(5-CH₃Sal)₂(MeOH)]₂·2MeOH și [Cu(4-CH₃Sal)₂(EtOH)₂]₂ care formează lanțuri supramoleculare 1D de tipul unităților "paddle wheel" și coordonează molecule de solvent. Aceeași autori prin interacțiunea acetatului de cupru(II) cu 2-aminometilpiridină și acizii 3,5-dinitrosalicilic sau 3-metoxisalicilic au obținut doi compuși coordinativi cu aceeași stoechiometrie cu compoziția [Cu(3,5-dnsal)₂(ampy)₂] și [Cu(3-MeOSal)₂(ampy)₂] unde ampy = 2-aminometil-piridina, 3,5-dnsal = 3,5-dinitrosalicilat și 3-MeOSal = 3-metoxisalicilat, cu diferite moduri de coordonare. Ambii compuși conțin două molecule de ligand ampy în poziție ecuatorială, însă pozițiile axiale ale poliedrelor de coordonare sunt ocupate de atomi de oxigen de la anioni individuali. Anionii 3,5-dinitrosalicilați în [Cu(3,5-dnsal)₂(ampy)₂] sunt coordinați ca anioni fenolați în timp ce anionii 3-metoxisalicilat din [Cu(3-MeOSal)₂(ampy)₂] sunt legați în mod "clasic" ca anioni carboxilați [167]. Cercetările ulterioare au dus la izolarea a patru combinații complexe ale cuprului(II) cu anioni X-metilsalicilat cu nicotinamida sau N-metilnicotinamidă cu structuri supramoleculare 1D și 2D [168]. În spectrele IR ale combinațiilor coordinative sintetizate se regăsesc benzile vibrațiilor de valență

$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ și $\nu_s(\text{COO}^-)$ la 1663 – 1604 și 1422 – 1402 cm^{-1} . Datele spectrale IR, ce presupuneau că în compușii $[\text{Cu}(5\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{nia})_2]$ și $[\text{Cu}(3\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{nia})_2]$ are loc coordinare de tip bidentat–chelate, iar în compușii $[\text{Cu}(4\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{mna})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$, $[\text{Cu}(5\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{mna})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ coordinare monodentată care au fost confirmate prin difracția cu raze X pe monocristal.

Cinci combinații coordinative polimerice $[\text{Cu}(\text{X-Sal})_2(\mu\text{-dena})(\text{H}_2\text{O})]_n$, unde X-Sal = 5–metilsalicilat, 3–metilsalicilat, 4–metoxisalicilat, 3,5–diclorsalicilat, 3,5–dibromsalicilat au fost sintetizați și caracterizați [169]. Unitatea structurală a primilor patru combinații conține un ion Cu(II) ce coordonează plan pătrat. Rezultatele calculelor magnetice sugerează implicarea grupelor carboxilice în interacțiunea magnetică în toți compușii investigați.

În lucrarea [170] sunt descrise șase combinații coordinative ale cuprului(II) cu derivații acidului salicilic, dintre care patru combinații sunt monomeri de tip $[\text{Cu}(\text{XSal})_2(\text{dena})_2(\text{H}_2\text{O})_x]$ (unde $x = 0$ pentru XSal = 3,5–diclorsalicilat; $x = 1$ pentru XSal = 5–metilsalicilat și $x = 2$ pentru XSal = 4–clorsalicilat și 3,5–diclorsalicilat, respectiv) iar două combinații sunt polimerice anhidre $[\text{Cu}(\text{XSal})_2(\text{dena})_2]_n$ (unde XSal = 5–bromosalicilat sau XSal = 4–metoxisalicilat). Complecșii monomerici formează lanțuri 1D și/sau rețea supramoleculară 2D. Cei polimerici constituie polimeri de coordonare 1D. Spectrele REP ale tuturor combinațiilor au fost măsurate la temperatura camerei. Valorile tensorului g , care au fost obținute din spectrele experimentale REP pentru ionii Cu(II) simetrice axial și care au fost rafinate în continuare prin simulare pe calculator, a îndeplinit o relație obișnuită de $g_{//} > g_{\perp} > 2,0023$, ceea ce este în concordanță cu starea electronică de bază $d_x^2 - y^2$ și care indică sfera de coordonare a simetriei tetragonale distorsionate pentru ionii centrali de cupru(II). Datele spectrale obținute sunt în acord cu informațiile structurale care confirmă diferite moduri de coordonare a anionilor salicilat.

Au fost sintetizați și caracterizați prin analiza elementală, spectroscopie IR, UV–Vis și REP șase compuși coordinativi noi ai cuprului(II) cu benzimidazol și derivați ai acidului salicilic [171]. Structurile cristaline au fost determinate prin difracția cu raze X pe pulbere pentru patru compuși și difracția pe monocristal pentru 2 compuși. Spectrele REP simetrice axial ale complecșilor pe pulbere Cu(II) au fost obținute la temperatura camerei. Valoarea factorilor g sunt comparabile cu valorile tensorilor g descriși în lucrarea [170].

La tratarea acizilor 3–metil, 4–metil și 5–metilsalicilic cu amestec format din acetat de cupru și derivați imidazolici au fost izolate patru noi combinații coordinative ale cuprului(II) cu formula $[\text{Cu}(4\text{-CH}_3\text{Sal})_2(2\text{-Meim})_2]$, $[\text{Cu}(4\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{im})_2]$, $[\text{Cu}(3\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{bzim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(5\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{im})_2]_n$, unde bzim = benzimidazol [172]. Analiza datelor difracției cu raze X pe monocristal ale metilsalicilaților a demonstrat că deși ionii de cupru în toți compușii au aceeași

înconjurare $\{\text{CuO}_2\text{N}_2\text{O}'_2\}$ structurile supramoleculare sunt diferite: $[\text{Cu}(4\text{-CH}_3\text{Sal})_2(2\text{-Meim})_2]$ are lanțuri supramoleculare 1D, $[\text{Cu}(4\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{im})_2]$ și $[\text{Cu}(3\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{bzim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formează rețele supramoleculare 2D iar $[\text{Cu}(5\text{-CH}_3\text{Sal})_2(\text{im})_2]_n$ este un polimer de coordonare 1D. Datele spectrale și magnetice în stare solidă a compușilor sunt în acord cu datele structurale.

În baza liganzilor micști (3-metil, 4-metil și 5-metilsalicilic cu piridina) au fost obținuți primii compuși heteroleptici de tip MOF ai manganului [173]. Studiile magnetice demonstrează că în toți compușii între ionii Mn(II)–Mn(III) există interacțiuni antiferomagnetice mediate de punțile carboxilice *sin-anti*. Sintezele dintre derivații acidului salicilic (4-metil și 5-metilsalicilic) cu amestecul de solvenți apă-etanol sau apă-acetonitril în raport de 1:1 sau 1:3, 4-piridilmetanol și acetat de cupru au condus la obținerea compușilor polimerici ai cuprului(II), în care 4-piridilmetanolul servește ca ligand punte [174]. Ionii de cupru(II) se află în centrul de simetrie, având o înconjurare octedrică distorsionată. Atomii metalici sunt uniți prin intermediul ligandului bidentat 4-piridilmetanol formând lanțuri infinite de tip 1D. În compușii cuprului(II) cu liganzi micști $[\text{Cu}(\text{XSal})_2(\text{dena})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [175], ionul de cupru(II) posedă stereochemie octaedrică, ce coordonează cu anionii X-salicilat cu un atom de oxigen de la grupa carboxilică și atomul de azot de la inelul piridinic.

La interacțiunea acizilor metilsalicilici (3-metil, 4-metil, 5-metilsalicilic) sau metoxi-salicilici (3-metoxi, 4-metoxisalicilic) cu soluție apoasă de acetat de cupru cu 2-piridilmetanol au fost sintetizate și caracterizate cinci combinații coordinative cu formula $[\text{Cu}(\text{X-Sal})_2(2\text{-pyMe})_2]$ [176]. Spectrele IR ale acestor compuși conțin benzile caracteristice grupelor funcționale. Vibrațiile de valență $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ se regăsesc la 1634 cm^{-1} și 1442 cm^{-1} , respectiv. Valoarea diferenței dintre vibrațiile asimetrice și simetrice ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) este mai mare decât cea a formei ionice. Aceasta corespunde modului de coordonare monodentat.

Investigarea constantelor de stabilitate a compușilor de fier(III) cu acizii salicilic, sulfosalicilic și 4-aminosalicilic la temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ în soluții de electrolit ($C = 0,5 \text{ M}$) [177] au demonstrat, că în condițiile date protonarea are loc doar în cazul compușilor aminosalicilici.

În ultimele decenii nanotehnologia (nanoparticulele NP și nanostructurile NS) a luat cu asalt practic toate domeniile științifice. Dezvoltarea nanotehnologiei a oferit oportunități extraordinare pentru diferite aplicații ale nanomaterialelor și nanocompozitelor datorită proprietăților fascinante și potențialului de aplicație, inclusiv noi tipuri de catalizatori foarte activi și selectivi, senzori chimici și biologici [178], agenți de transportare a medicamentelor [179, 180], dispozitive performante de stocare a informațiilor, dispozitive magneto- și optoelectronice [181], etc. Multe dintre proprietățile neobișnuite ale NP se datorează raportului înalt suprafață-volum. Materialele oxidice nanodimensionale își pot găsi întrebuințare și în electrotehnica

contemporană [182, 183], materiale feroelectrice [82, 184] precum și în calitate de catalizatori, în unele reacții chimice [185].

Cu toate că sunt cunoscute numeroase metode de sinteză a nanoparticulelor de oxizi de fier: descompunerea termică [8, 186], metoda hidrotermală [187, 188], metoda solvotermală [189], metoda electrochimică [190], co-precipitarea [191] ș.a., cercetătorii continuă să experimenteze cu scopul perfectării metodelor existente și pentru a crea noi metode de sinteză.

Metodele clasice de obținere a oxizilor nanodimensionali ai metalelor de tranziție sunt foarte costisitoare. În legătură cu aceasta una dintre tendințele cercetătorilor din domeniul nanotehnologiei constă în elaborarea metodelor originale de sinteză a acestor compuși [192].

Pentru prepararea nanoparticulelor de oxid de fier cu formă și dimensiuni prestabilite, adesea se folosesc metode chimice, care sunt mai versatile în comparație cu celelalte metode [193]. De cele mai multe ori, drept precursori metalici pentru prepararea oxizilor de fier sau oxizilor micști se utilizează sărurile acestora. În lucrarea [194] prin piroliza carboxilaților de fier(III), în atmosferă de argon la temperatura de 320 °C, au fost obținute nanoparticule (Fe_3O_4 , magnetită) de dimensiunea de 6 – 30 nm cu o distribuție a dimensiunilor ($\sigma = 5 - 10\%$). În ultimele decenii, o atenție deosebită este acordată compușilor coordinativi datorită proprietăților ce contribuie la creșterea solubilității și/sau a volatilizării precursorului. În numeroase cercetări metoda de obținere a nanoparticulelor se referă la descompunerea termică a complecșilor metalici cu liganzi ce conțin oxigen precum acetati sau oleați [194-196]. În dependență de condițiile de reacție (temperatură, concentrație, valoarea pH-ului, durata de timp a sintezei) și raportul precursorilor se pot obține NP de diferite dimensiuni și forme [197].

Acidul salicilic a fost folosit în calitate de precursor pentru obținerea nanoparticulelor de titații microsferici. Titații microsferici s-au format prin coordinare, procese de polimerizare și agregare (Figura 1.17). Procedul de obținere al precursorilor a fost efectuat într-o autoclavă de teflon la 180 °C timp de 12 ore [198]. În rezultat au fost obținute microsferice în fază mixtă $\text{MgTiO}_3/\text{MgTiO}_5$. Microsferele s-au format prin procesele de coordinare, polimerizare, agregare și calcinare. Microsferele de MgTiO_5 preparate prin această metodă demonstrează o productivitate excelentă de hidrogen fotocatalitic de 2 și de 4 ori mai mare față de nanoparticulele cu fază mixtă și fază pură. Prin metoda descrisă [198] au fost preparate o serie de microsferice de titanat cu metale bivalente BaTiO_3 , ZnTiO_3 , CoTiO_3 , NiTiO_3 și CdTiO_3 .

Acesta este un exemplu de folosire a acidului salicilic în sinteza nanoparticulelor. Însă folosirea combinațiilor coordinative cu o compoziție determinată având în compoziția sa acidul salicilic și metale 3d rămâne a fi o problemă de viitor, începutul căreia a fost pus în această lucrare.

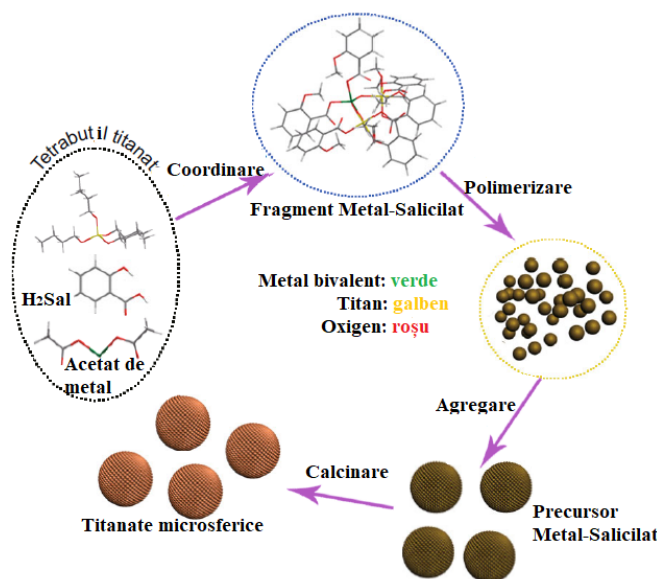


Fig. 1.17. Schema de formare a titanatelor microsferice folosind ca precursor acidul salicilic [198]

Acidul salicilic este un compus bine studiat, în principiu datorită proprietăților sale biologice [200-203] și este utilizat pe scară largă în diferite reacții chimice, medicină și cosmetologie. În chimia coordinativă un interes deosebit față de acidul salicilic se datorează grupei carboxilice care joacă un rol semnificativ la interacțiunea cu ionii metalici biologic importanți.

Compușii de cupru(II) ai acidului acetilsalicilic sunt cunoscuți prin varietatea activităților farmacologice mai eficiente decât medicamentele pe baza acidului acetilsalicilic [204]. Cuprul este bine cunoscut ca un element de tranziție biochimic esențial ce joacă un rol-cheie în reacțiile de transfer de electroni, datorită activităților sale cinetice și redox [205]. O serie de compuși carboxilați ai Cu(II) care incorporează liganzi: benzimidazol, 1,10-fenantrolina, acidul salicilic și bipyridina au fost sintetizați [74,206], structura cristalină a fost determinată prin metoda difracției cu raze X. Proprietățile antitumorale și influența lor asupra catalazei și superoxidismutazei (SOD) au demonstrat, că toți compușii au activitate biomimetică excelentă asupra SOD, iar doi derivați: $[\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{phen})]$ și $[\text{Cu}(\text{Sal})(\text{phen})]$ au un potențial de citotoxicitate *in vitro* împotriva hepatitei umane (Hep-G), renale (A-498) și linii de celule de cancer în plămâni (A-549).

În lucrarea [207] compușii sintetizați de Cu(II) au fost testați în activitățile antimicrobiene asupra bacteriilor Gram pozitive și Gram negative. Activitatea citotoxică a complexilor de Cu a fost investigată împotriva celulelor cancerigene carcinom pulmonar A549. Compușii din [208], au demonstrat o citotoxicitate ridicată *in vitro* față de carcinomul colorectal HCT116 și liniile celulare de carcinom hepatocelular HepG2.

Acidul salicilic (H_2Sal) de asemenea manifestă multe proprietăți biologice [209]. Salicilatul de cupru este un agent antioxidant puternic, antiinflamator, antiartritic, antiepileptic,

anticancer, antitumoral, anticonvulsivant [136, 204, 210] și posedă capacitatea de a preveni cancerul de piele indus chimic [211].

Salicilatul de cupru a fost studiat ca agent puternic antiinflamator [212]. În lucrarea [213] dimerul salicilat de cupru $[\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ este un puternic catalizator la oxidarea aerobă a N-ariltetrahydroizochinoloni pentru ionii de iminiu corespunzători, care ar putea fi prinși de o gamă largă de nucleofile pentru a forma produse cuplate. Catalizatorul de cupru binuclear oferă un nou instrument pentru reacțiile de cuplare oxidativă. Unele enzime sintetice, ca exemplu salicilat 1,2-dioxigenaza (SDO), catalizează scindarea oxidativă a compușilor aromatici monohidroxicilici, care în mod esențial este o nouă posibilitate mecanică de activare a O_2 [214].

Prin sinteza solvotermală au fost sintetizați doi compuși $[\text{Zn}(\mu\text{-bpp})_2(\text{Sal})_2]_n$ și $[\{\text{Zn}(\text{Sal})_2\}_2(\mu\text{-bpe})]_2$, unde (*bpp* = 1,3-bis(4-pyridil)propan, *bpe* = 1,2-bis(4-pyridil)etan) [215]. Din datele analizei structurale, complexul $[\text{Zn}(\mu\text{-bpp})_2(\text{Sal})_2]_n$ are o structură 1D, ligandul *bpp* este coordonat cu fiecare ion de Zn(II) într-o geometrie de coordinare tetraedrică, în timp ce compusul $[\{\text{Zn}(\text{Sal})_2\}_2(\mu\text{-bpe})]_2$ are o structură dinucleară, care în continuare este legat prin interacțiuni intermoleculare $\pi\text{-}\pi$ între inelele aromatice generând o structură supramoleculară. Ambii compuși posedă proprietăți fotoluminescente și manifestă capacitate de stingere pentru ioni de Cu^{2+} cu selectivitate și sensibilitate și totodată manifestă activități antibacteriene medii față de bacteriile *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* și *Pseudomonas aeruginosa*.

Proprietăți anticonvulsive au fost observate la combinațiile complexe ale Zn(II) cu acidul 3,5-diisopropilsalicilic, salicilic și acetilsalicilic [216]. S-a observat că compușii $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{aspirinate})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ și $[\text{Zn}(\text{SalH})_2(\text{phen})]$ manifestă activitate protectivă împotriva convulsiilor psihomotorii fără a provoca toxicitate Rotorod. S-a dovedit că activitatea acestor compuși și a altor compuși de Zn(II) al agenților antiinflamatorii sunt în concordanță cu binecunoscuții antiinflamatori a enzimelor dependente de Zn(II).

O serie de combinații coordinative ale Mn(II) și Cu(II) în baza acizilor salicilic (H_2Sal) și *cis*-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxilic (*norbH₂*) au fost testate ca inhibitori de creștere a drojdiei patogene *Candida albicans*. S-a constatat că un nivel ridicat de activitate *anti-Candida* manifestă compușii de mangan $[\text{Mn}(\text{SalH})_2(\text{phen})]$ și $[\text{Mn}(\text{norb})(\text{phen})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [217].

Compuși cu activitate catalitică ridicată au fost obținuți de către autorii [218]. Efectele farmacologice ale complecșilor de Cu(II) de tip salicilat se datorește activităților lor antioxidante împotriva speciilor reactive de oxigen, în special radicalului anion superoxid – O_2^- , care prezintă cauza multor boli [219]. În urma cercetărilor biologice s-a stabilit că salicilatul de cupru posedă proprietăți specifice antiinflamatorii și analgezice [220, 221], antivirale și citotoxice [221].

Este cunoscut faptul, că la inhibarea coroziunii metalelor cel mai des sunt folosiți cromații metalici care sunt toxici, ceea ce a dus la intensificarea cercetărilor în scopul obținerii agenților anticorozivi, cu o toxicitate redusă, în particular salicilatul de ceriu, care este un bun agent anticoroziv [222]. În acest scop au fost sintetizați și studiați prin difracția cu raze X compușii micști acetat/salicilat [223]. Cercetările din acest domeniu [224] au condus la obținerea salicilaților heteronucleari $[\{\text{Fe}(\text{Sal})_2(2,2'\text{-bipy})\}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{EtOH}$ (Figura 1.18, a) și $[\{\text{Fe}(\text{Sal})_2(2,2'\text{-bipy})\}_4\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SalH}]_2\cdot\text{EtOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1.18, b) ce posedă proprietăți de atenuare a coroziunii suprafețelor din oțel. Ambii compuși sunt formați din unități structurale $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal})_2(2,2'\text{-bipy})_2\}$, fiecare ion de fier are înconjurare octaedrică și este coordinat chelat cu un ligand $2,2'\text{-bipy}$ și doi anioni salicilat dublu deprotonați. Sfera de coordinare a ionului de Ce^{3+} este format din nouă atomi de oxigen. Se presupune că unitățile $\text{Fe}^{3+}\text{-Sal}^{2-}$ și legătura de tip punte Ce-OC(R)O-Fe contribuie la formarea straturilor de inhibitori de coroziune $[\text{Ce}(\text{SalH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ pe suprafețe de oțel.

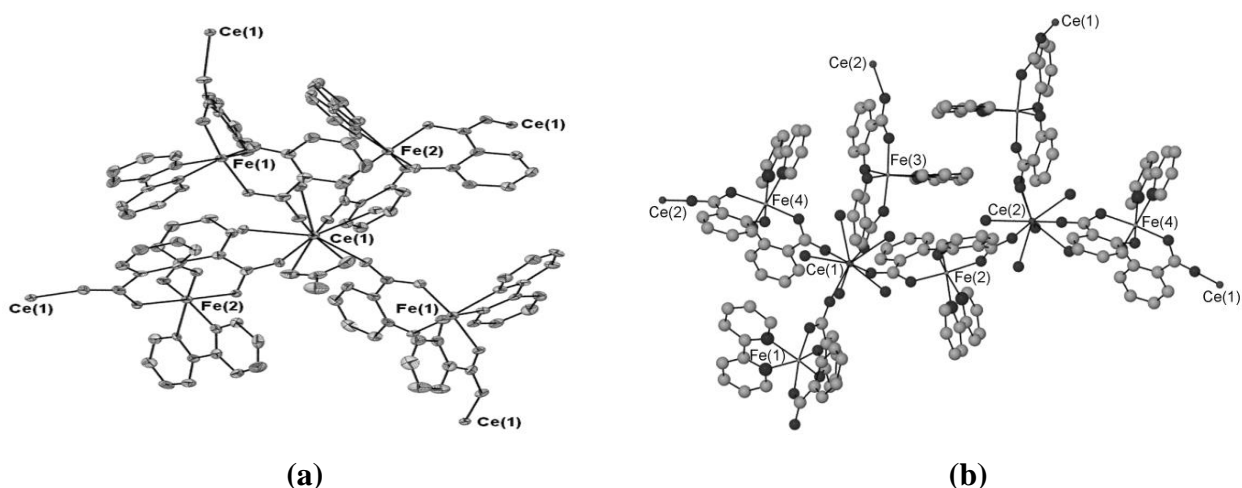


Fig. 1.18. (a) Structura $[\{\text{Fe}(\text{Sal})_2(2,2'\text{-bipy})\}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{EtOH}$ și (b) structura compusului $[\{\text{Fe}(\text{Sal})_2(2,2'\text{-bipy})\}_4\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SalH}]_2\cdot\text{EtOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [224]

Salicilații sintetizați $\text{M}(\text{SalH})_n$, unde $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ și $\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$, manifestă proprietăți antifungice [225]. S-a observat, că activitatea antifungică crește odată cu micșorarea razelor ionice a metalelor. Această cercetare a justificat utilizarea combinațiilor complexe ale metalelor de tranziție ca agenți terapeutici cu potențial antibiotic. Trebuie de menționat faptul că compușii coordinativi ai acidului salicilic cu diferite metale și-au găsit aplicații practice în diverse domenii. Ei sunt folosiți ca precursori în sinteza compușilor noi, în destrucția oxidativă a polistirenei inflamabile [226] precum și în căutarea de noi agenți biologic activi [227].

Prin metoda solvotermală au fost sintetizați doi compuși ai zincului(II) care au fost testați pentru activitatea lor antibacteriană prin metoda de difuzie in vitro față de *Staphylococcus aureus*,

Escherichia coli și *Pseudomonas aeruginosa*. Ambii compuși au prezentat activitate de inhibiție medie împotriva bacteriilor testate, însă studiul de detectare a ionilor metalici a arătat că ambii complecși ar putea fi aplicați ca senzori de fluorescență pentru detectarea ionului Cu^{2+} cu o bună sensibilitate și selectivitate [228].

La interacțiunea acidului acetilsalicilic cu acetatii de Mn(II), Co(II), Ni(II) și Zn(II) au fost obținuți salicilații metalelor respective sub formă de monocristale [229]. Salicilații $[\text{Zn}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ și $[\text{Co}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ reprezintă compuși mononucleari pe când compusul de mangan are structură polimerică 2D: $[\text{Mn}_3(\text{Sal})_4(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Datele spectrelor IR ale compușilor sintetizați confirmă prezența tuturor grupelor funcționale. Diferența Δ dintre frecvențele de întindere a grupei carboxilat asimetrică și simetrică are valori cuprinse între 237–214, indicând modul de coordinare monodentat, iar pentru compusul de mangan diferența Δ este 167 cm^{-1} ce este în concordanță cu coordonarea bidentat-chelat a grupei carboxilat. La toți patru compuși au fost evaluate activitățile biologice. Proprietățile terapeutice promițătoare ale compușilor îi fac potențiali candidați pentru dezvoltarea industriei medicamentelor.

1.4. Concluzii la capitolul 1

1. Analizând datele din literatura de specialitate consacrate acidului salicilic se poate concluziona, că compușii coordinativi ai metalelor de tip *s* și *d* cu acidul salicilic și derivații săi prezintă un interes sporit de cercetare datorită proprietăților fizico-chimice și biologice variate și interesante.
2. Acidul salicilic precum și derivații lui formează legături coordinative manifestându-se ca ligand mono– sau bidentat. Grupele carboxilice pot coordina la ionul de metal în mod diferit: monodentat, punte, chelat și punte-chelat. Ca rezultat, în baza acidului salicilic pot fi obținuți compuși cu structură mononucleară, dinucleară, tetranucleară și polinucleară.
3. Prezența anionilor acidului salicilic, cât și a derivaților lui, în componența combinațiilor complexe coordinative contribuie la creșterea activității biologice a compușilor supuși testării.
4. Analiza datelor bibliografice existente referitor la sinteza și studiul compușilor coordinativi ai fierului(III) cu acidul salicilic și derivații lui, denotă că acesta este un domeniu mai puțin investigat. Prin urmare elaborarea unor metode noi de sinteză a compușilor coordinativi ai metalelor *d* și *s*, precum și modificarea unora constituie o problemă actuală atât din punct de vedere teoretic, cât și în plan aplicativ.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

2.1. Metode generale de sinteză a combinațiilor complexe homo– și heteronucleare

Datorită cercetărilor intense în domeniul chimiei au fost elaborate o varietate de metode de sinteză a carboxilaților trinucleari. Unele procedee clasice de obținere a carboxilaților elementelor de tranziție *d* se bazează pe:

- interacțiunea sărurilor anorganice ale metalelor 3*d* cu soluție de acid carboxilic [230-231];
- reacția de substituție a anionului acidului acetic din complex cu exces de un alt acid [29, 30];
- reacția nitraților metalelor cu anhidrida acidului carboxilic în alcool etilic absolut [232];
- dizolvarea hidroxizilor proaspăt sedimentați ai metalelor în soluție concentrată de acid carboxilic [233].

Combinațiile coordinative polinucleare pot fi obținute conform metodelor enumerate mai sus, cu unele modificări, iar în calitate de amestec inițial se ia un amestec stoechiometric de cloruri sau nitrați ai metalelor [234-235].

În lucrarea de față au fost propuse procedee de obținere a salicilaților polinucleari ai fierului(III) și cuprului(II) folosind reacțiile:

- dintre nitratul de fier(III) și salicilații metalelor *s* în soluții metanolice;
- dintre salicilat de amoniu și nitrat de fier(III) cu cloruri sau nitrați de metale *d*;
- dintre salicilați de metale alcalino-pământoase cu nitrat de cupru(II);
- dintre sărurile acizilor 5–metilsalicilic și 5–clorsalicilic ale metalelor alcalino-pământoase cu nitrat de cupru(II).

2.2. Sinteza compușilor coordinativi carboxilici

În lucrarea dată au fost folosiți în calitate de liganzi acizii salicilic, 5–metil și 5–clorsalicilic, de calificare ”ppa” (pură pentru analiză) și salicilat de amoniu. Solvenții și reagenții au avut calificarea ”pură”.

Salicilații metalelor *s* (Mg, Ca, Sr, Ba) au fost sintetizați la interacțiunea soluției apoase de acid salicilic cu oxizii (MgO, CaO), carbonat (SrCO₃) și hidroxidul (Ba(OH)₂·8H₂O) în raport molar de 2:1 prin evaporare pe baia marină.

Salicilatul de amoniu a fost sintetizat în urma reacției între acid salicilic dizolvat în apă și soluție amoniacală (adăugată cu picătura până la pH neutru).

$^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a fost obținut printr-o serie de sinteze, pornind de la $^{57}\text{FeCl}_3$. Ulterior, prin metoda precipitării ionilor de $^{57}\text{Fe}(\text{III})$ din FeCl_3 , cu soluție NH_3 (10%), a fost obținut $^{57}\text{Fe}(\text{OH})_3$, care a fost spălat cu soluție de NH_4NO_3 (2%) până la înlăturarea ionilor de Cl^- , iar $^{57}\text{Fe}(\text{OH})_3$ obținut a fost dizolvat în HNO_3 de 10%. Soluția obținută a fost evaporată până la sec.

Aqua-(1/2,6)-N,N-dimetilacetamid(1/0,4)-hexakis- μ -salicilato- μ_3 -oxo-difer(III) magneziu(II) tetra(N,N-dimetilacetamid) solvat
[Fe₂MgO(SalH)₆(DMA)_{0,4}(H₂O)_{2,6}] \cdot 4DMA (1)

Combinăția coordinativă (1) a fost sintetizată în urma reacției dintre $\text{Mg}(\text{SalH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,49 g, 9,89 mmol) dizolvat în metanol (25,0 mL) la agitare continuă și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,00 g, 2,47 mmol). După o agitare timp de 30 minute, soluția obținută a fost filtrată și evaporată la baia marină (~ 70 °C) până la obținerea unei mase vâscoase. La produsul obținut a fost adăugat THF (18,0 mL) și DMA (7,0 mL). După o agitare timp de 20 minute la temperatura camerei, amestecul obținut a fost filtrat, iar din soluția obținută la temperatura camerei timp de 3 săptămâni se obțin prisme rectangulare microcristaline de culoare roșie-închisă de $[\text{Fe}_2\text{MgO}(\text{SalH})_6(\text{DMA})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}] \cdot 4\text{DMA}$ (1). Substanța microcristalină este solubilă în CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, THF, DMSO, DMA. Masa produsului cristalin – 2,72 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier constituie 69%.

Analiza elementală pentru $\text{C}_{59,6}\text{H}_{74,8}\text{N}_{4,4}\text{O}_{26}\text{Fe}_2\text{Mg}$

Calculat, %: C, 50,95; H, 5,36; N, 4,38.

Determinat, %: C, 50,78; H, 5,47; N, 4,43.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3396 i, 2934 fs, 1626 u, 1513 s, 1485 u, 1465 m, 1386 u, 1313 fs, 1253 fi, 1223 fs, 1194 s, 1160 u, 1146 m, 1031 i, 966 s, 865 m, 810 m, 762 i, 706 m, 667 m, 599 s, 561 s, 535 s, 487 m, 429 i.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^+} = 0,71$; $\Delta E_Q = 1,08$; $\Gamma = 0,26$ la 300 K și

$\delta_{\text{Fe}^+} = 0,76$; $\Delta E_Q = 1,28$; $\Gamma = 0,29$ la 80 K.

DRX: $a = 43,3859(15)$ Å, $b = 15,3037(5)$ Å, $c = 20,8776(6)$ Å.

Catena-poli[tris aqua-(N,N-dimetilacetamid)-tris(μ -salicilato)-bis(μ -salicil)-dicalciu(II) fier(III)] {[FeCa₂(Sal)₂(SalH)₃(DMA)(H₂O)₃] \cdot 2DMA \cdot 2H₂O}_n (2)

Complexul (2) a fost obținut conform metodei prezentate pentru compusul 1, în urma reacției dintre $\text{Ca}(\text{SalH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6,56 g, 17,82 mmol) și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,80 g, 4,45 mmol). Soluția obținută a fost lăsată pentru cristalizare la aer. Peste 30 zile s-au obținut monocristale în formă de prisme hexagonale de culoare roșie-închisă. Cristalele au fost separate prin filtrare,

spălate cu amestecul de solvenți etanol: eter dietilic (1:1) și uscate la aer. Masa produsului cristalin – 1,02 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier constituie 20%.

Analiza elementală pentru $C_{47}H_{60}N_3O_{23}FeCa_2$

Calculat, %: C, 48,21; H, 5,16; N, 3,59.

Determinat, %: C, 48,14; H, 5,40; N, 3,67.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3609 m, 3062 s, 1618 u, 1599 m, 1557 s, 1511 m, 1484 u, 1458 fi, 1398 u, 1374 m, 1326 s, 1309 fs, 1248 i, 1192 fs, 1145 i, 1031 i, 967 s, 895 s, 872 u, 863 m, 838 s, 819 s, 760 fi, 703 i, 666 i, 600 s, 581 s, 536 m, 461 s, 434 m.

DRX: $a = 9,8380(7)$ Å, $b = 13,0110(11)$ Å, $c = 22,356(2)$ Å.

Catena–poli[tetra(N,N–dimetilacetamid)–nitrato–bis(μ –salicilato)–bis(μ –salicil)–distronțiu(II) fier(III)] {[FeSr₂(Sal)₂(SalH)₂(NO₃)(DMA)₄]}_n (3a**)**

Soluțiile de Sr(SalH)₂·3H₂O (3,76 g, 9,88 mmol) în metanol (25,0 mL) și Fe(NO₃)₃·9H₂O (1,00 g, 2,47 mmol) în metanol (10,0 mL) au fost amestecate la agitare permanentă timp de 30 min. Soluția obținută a fost filtrată și evaporată la baia marină. Compusul obținut a fost dizolvat în amestecul THF/DMA (2:1) la agitare timp de 30 minute, după care soluția roșie-închis obținută a fost filtrată și lăsată pentru cristalizare. Prismele monocristaline dreptunghiulare, formate timp de 4 săptămâni, au fost separate prin filtrare și uscate la aer. Masa produsului cristalin – 2,56 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier constituie 86%.

Analiza elementală pentru $C_{44}H_{54}N_5O_{19}FeSr_2$

Calculat, %: C, 44,48; H, 4,58; N, 5,89; Fe, 4,70; Sr, 14,75.

Determinat, %: C, 43,88; H, 4,55; N, 5,93; Fe, 4,88; Sr, 14,73.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 2934 fs, 1619 u, 1565 i, 1514 fs, 1484 u, 1469 u, 1452 i, 1418 fs, 1392 u, 1357 fi, 1311 m, 1247 i, 1220 fs, 1192 fs, 1145 i, 1099 fs, 1059 fs, 1031 u, 1020 m, 965 s, 863 m, 815 fs, 807 fs, 759 fi, 738 fs, 706 fi, 664 fi.

DRX: $a = 9,2180(2)$ Å, $b = 29,9710(12)$ Å, $c = 18,0210(6)$ Å.

Catena–poli[tetra(N,N–dimetilacetamid)–nitrato–bis(μ –salicilato)–bis(μ –salicil)–distronțiu(II) fier(III)] {[⁵⁷FeSr₂(Sal)₂(SalH)₂(NO₃)(DMA)₄]}_n (3b**)**

Comparația coordinativă (**3b**) a fost obținută cu scopul efectuării studiului prin spectroscopia Mössbauer, analog cu metoda de obținere a compusului **3a**. Amestecul format din ⁵⁷Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,17 g, 0,42 mmol) și Sr(SalH)₂·3H₂O (0,64 g, 1,69 mmol) în metanol (10,0 mL) a fost încălzit la agitare magnetică timp de 30 minute. Soluția a fost filtrată și încălzită la baia marină (~ 70 °C) până la formarea unei mase vâscoase. La aceasta a fost adăugat

THF (9,0 mL) și DMA (3,0 mL), iar după o agitare timp de 20 min la temperatura camerei, soluția obținută a fost filtrată. După 4 săptămâni s-au obținut monocristale roșii $\{[^{57}\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3b**). Cristalele au fost spălate cu metanol și eter dietilic. Masa produsului cristalin – 0,23 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier constituie 58%.

Analiza elementală pentru $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_5\text{O}_{19}^{57}\text{FeSr}_2$

Calculat, %: C, 44,48; H, 4,58; N, 5,89

Determinat, %: C, 43,93; H, 4,47; N, 5,64.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,71$; $\Delta E_{\text{Q}} = 1,08$; $\Gamma = 0,26$ la 300 K și
 $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,76$; $\Delta E_{\text{Q}} = 1,28$; $\Gamma = 0,29$ la 80 K.

**Catena–poli[aqua–tetra(N,N–dimetilacetamid)–tris(μ –salicilato)–bis(μ –salicil)–
dibariu(II) fier(III)] $\{[\text{FeBa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**4**)**

$\text{Ba}(\text{SalH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4,07 g, 9,88 mmol) a fost dizolvat complet în metanol (25,0 mL). Separat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,00 g, 2,47 mmol) a fost dizolvat în metanol (10,0 mL). Soluțiile obținute au fost amestecate la agitare permanentă timp de 30 minute. Amestecul obținut a fost filtrat și evaporat până la obținerea unei mase vâscoase. La compusul vâscos obținut s-a adăugat 21,0 mL amestec THF/DMA (2:1). Soluția obținută de culoare roșie-închisă a fost agitată timp de 30 minute, filtrată și păstrată pentru cristalizare. Peste 5 săptămâni s-au format prisme dreptunghiulare monocristaline, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer. Masa produsului cristalin – 0,81 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 76%.

Analiza elementală pentru $\text{C}_{51}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{FeBa}_2$

Calculat, %: C, 44,36; H, 4,45; N, 4,05.

Determinat, %: C, 44,57; H, 4,87; N, 3,69.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3434 i, 3060 fs, 2934s, 2990 s, 2940 s, 2880 u, 1622 fi, 1513 s, 1485 u, 1457 i, 1391 u, 1360 m, 1253 i, 1194 fs, 1144 m, 1031 m, 964 fs, 887 fs, 864 s, 831 fs, 761 i, 706 m, 667 m, 624 fs, 592 s, 538 s, 480 m.

DRX: $a = 19,3711(2)$ Å, $b = 16,8593(2)$ Å, $c = 18,5731(2)$ Å.

**Dimetanol–heptakis(μ_2 –salicilato)– μ_3 –oxo–difier(III) crom(III) di(N,N–
dimetilacetamid) solvat $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{SalH})_7(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (**5**)**

Sarea de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,97 g, 2,40 mmol) a fost dizolvată în metanol (10,0 mL). Separat, NH_4SalH (0,75 g, 4,80 mmol) a fost dizolvat în metanol (10,0 mL). Soluțiile obținute au fost agitate împreună timp de o oră la temperatura camerei, iar la amestecul reactant a fost adăugată soluția metanolică (10,0 mL) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,24 g, 0,60 mmol) și DMA (5,0 mL). S-a obținut o soluție roșie-violetă care a fost agitată timp de o oră la temperatura camerei. Soluția obținută a

fost păstrată la aer pentru cristalizare. Peste 5 săptămâni s-au format monocristale roșii-brune, care au fost separate prin filtrare, spălate cu eter și uscate la aer. Compusul e solubil în CH₃OH, C₂H₅OH, THF, DMSO, DMA. Masa produsului cristalin – 0,25 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 59%.

Analiza elementală pentru C₅₉H₆₀N₂O₂₆Fe₂Cr

Calculat, %: C, 51,46; H, 4,39; N, 2,03; Cr, 3,77; Fe, 8,11.

Determinat, %: C, 50,99; H, 4,47; N, 2,36; Cr, 3,63; Fe, 7,93.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3240 m, 2934 s, 1616 i, 1586 i, 1560 i, 1534 s, 1462 i, 1388 fi, 1358 i, 1325 m, 1309 m, 1247 i, 1210 m, 1146 m, 1095 s, 1032 m, 1017 m, 961 fs, 867 s, 812 s, 756 m, 705 m.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,59$; $\Delta E_{\text{Q}} = 1,09$; $\Gamma = 0,69$ la 300 K

Di(metanol)–etanol–hexakis(μ_2 –salicilato)– μ_3 –oxo–difier(III) mangan(II) aqua dimetanol etanol N,N–dimetilacetamid solvat
[Fe₂MnO(SalH)₆(C₂H₅OH)(CH₃OH)₂]·DMA·C₂H₅OH·2CH₃OH·H₂O (6)

Soluția obținută la dizolvarea MnCl₂·4H₂O (0,96 g, 4,83 mmol) în etanol (10,0 mL) a fost adăugată la soluția NH₄SalH (1,50 g, 9,66 mmol) în metanol (10,0 mL). Amestecul a fost agitat continuu o oră la temperatura camerei, după care a fost adăugat Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,49 g, 1,21 mmol) dizolvat în metanol (10,0 mL) și DMA (1,50 mL). Soluția obținută de culoare roșie-vișinie a fost agitată timp de o oră la temperatura camerei. Evaporarea lentă a soluției obținute conduce la formarea monocristalelor de culoare roșie. Masa produsului cristalin – 0,58 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 72%.

Analiza elementală pentru C₅₄H₆₉NO₂₇Fe₂Mn

Calculat, %: C, 48,73; H, 5,22; N, 1,05; Fe, 8,39; Mn, 4,12.

Determinat, %: C, 48,55; H, 5,38; N, 1,47; Fe, 8,30; Mn, 4,78.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3365 u, 3097 u, 2989 s, 1622 m, 1588 i, 1484 m, 1453 i, 1390 fi, 1336 s, 1313 fs, 1243 i, 1160 s, 1147 m, 1066 s, 1032 m, 959 s, 865 i, 808 i, 756 fi, 701 i, 666 fi.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,36$; $\Delta E_{\text{Q}} = 1,26$; $\Gamma = 0,31$ la 80 K.

DRX: $a = 13,6580(11)$ Å, $b = 21,0129(11)$ Å, $c = 21,4903(13)$ Å.

Aqua–di(metanol)–hexakis(μ_2 –salicilato)– μ_3 –oxo–difier(III) cobalt(II) aqua(1/2,5) N,N–dimetilformamid solvat [Fe₂CoO(SalH)₆(CH₃OH)₂(H₂O)]·DMF·2,5H₂O (7a)

La soluția de NH₄SalH (1,50 g, 9,68 mmol) în metanol (10,0 mL) a fost adăugată soluția de CoCl₂·6H₂O (1,15 g, 4,80 mmol) în metanol (10,0 mL). Amestecul a fost încălzit la reflux timp de o oră. La amestecul obținut s-a adăugat soluția de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,49 g, 1,20 mmol) în

metanol (10,0 mL). Agitarea s-a continuat până la dispariția fulgilor de culoare roză și după o oră la soluția obținută a fost adăugat 2,0 mL amestec DMF:THF (1:1) ce a dus la formarea compusului microcristalin, care la o agitare timp de o oră s-a dizolvat complet. Apoi soluția de culoare roșie-închis a fost transferată într-un pahar și lăsată pentru cristalizare. Peste o zi s-au format monocristale, care au fost separate prin filtrare, spălate cu amestec de solvenți metanol: eter dietilic (2,0 mL:2,0 mL) și uscate la aer. Monocristalele bune pentru difracția cu raze X au fost obținute prin recristalizarea compusului cristalin din metanol. Masa produsului cristalin – 0,49 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 68%.

Analiza elementală pentru $C_{47}H_{52}NO_{25,5}Fe_2Co$

Calculat, %: C, 46,67; H, 4,33; N, 1,15.

Determinat, %: C, 45,77; H, 4,20; N, 1,46.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3058 u, 2987 s, 1622 m, 1589 s, 1484 m, 1389 fi, 1323 u, 1312 m, 1243 i, 1220 u, 1160 m, 1147 m, 1032 m, 958 fs, 865 m, 809 m, 756 i, 720 s, 700 i, 598 s, 550 s, 487 m, 420 i.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{Fe^+} = 0,68$; $\Delta E_Q = 1,04$; $\Gamma = 0,34$ la 300 K și

$$\delta_{Fe^+} = 0,81; \Delta E_Q = 1,09; \Gamma = 0,32 \text{ la } 80 \text{ K.}$$

DRX: $a = 13,4150(3) \text{ \AA}$, $b = 21,0090(6) \text{ \AA}$, $c = 21,5450(5) \text{ \AA}$.

**Aqua–di(metanol)–hexakis(μ_2 –salicilato)– μ_3 –oxo–difier(III) cobalt(II) aqua(1/2,5)
N,N–dimetilacetamid solvat $[Fe_2CoO(SalH)_6(CH_3OH)_2(H_2O)] \cdot DMA \cdot 2,5H_2O$ (**7b**)**

Combinăția coordinativă **7b** a fost obținută exact ca și compusul **7a**, folosind aceleași substanțe inițiale: NH_4SalH (1,50 g, 9,68 mmol), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,15 g, 4,80 mmol) și $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,49 g, 1,20 mmol) în același raport molar, dar înlocuind solventul DMF cu DMA. Masa produsului cristalin – 0,53 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 74%.

Analiza elementală pentru $C_{48}H_{54}Fe_2CoNO_{25,5}$

Calculat, %: C, 47,11; H, 4,44; N, 1,14.

Determinat, %: C, 46,97; H, 4,21; N, 1,05.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3121 u, 2989 fs, 2945 u, 1622 u, 1591 i, 1483 s, 1450 fi, 1388 fi, 1334 u, 1312 s, 1242 i, 1223 u, 1159 u, 1146 m, 1096 fs, 1019 fi, 959 fs, 901 fs, 865 m, 810 m, 756 i, 721 s, 701 i, 664 i.

Aqua–N,N–dimetilformamid–metanol–hexakis(μ_2 –salicilato)– μ_3 –oxo–difier(III) nichel(II) dimetilformamid solvat

[Fe₂NiO(SalH)₆(CH₃OH)(DMF)(H₂O)]·DMF·CH₃OH (8)

La soluția de NiCl₂·6H₂O (1,15 g, 4,80 mmol) în metanol (12,0 mL) a fost adăugată NH₄SalH (1,50 g, 9,68 mmol) în metanol (10,0 mL). Amestecul reactant a fost refluxat timp de o oră, după care a fost adăugată soluția de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,49 g, 1,20 mmol) în amestecul de solvenți metanol (10,0 mL) și DMF (1,50 mL). Încălzirea și agitarea a fost continuată timp de o oră. Soluția roșie-brună a fost transferată într-un pahar și lăsat pentru cristalizare. În a zecea zi au fost separate monocristale, care au fost spălate cu eter și uscate la aer. Masa produsului cristalin – 0,59 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 77%.

Analiza elementală pentru C₅₀H₅₆N₂O₂₅Fe₂Ni

Calculat, %: C, 47,88; H, 4,50; N, 2,23; Ni, 4,67; Fe, 8,89.

Determinat, %: C, 47,69; H, 4,48; N, 2,10; Ni, 4,28; Fe, 8,31.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3467 u, 3094 fs, 3050 fs, 2988 s, 1659 m, 1627 i, 1599 i, 1484 fs, 1456 fi, 1410 fs, 1393 fi, 1378 s, 1312 s, 1247 fi, 1223 fs, 1160 m, 1148 m, 1113 i, 1062 s, 1032 i, 957 s, 865 i, 811 fi, 759 fi, 722 s, 702 i, 669 i, 604 i, 560 fi, 532 s, 494 i, 432 fi

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,45$; $\Delta E_Q = 1,08$; $\Gamma = 0,32$ la 300 K.

DRX: $a = 11,4358(13)$ Å, $b = 24,153(2)$ Å, $c = 22,064(2)$ Å.

Di(metanol)–etanol–hexakis(μ_2 –salicilato)– μ_3 –oxo–difier(III) nickel(II) aqua(1/1,5) di(metanol) N,N–dimetilacetamid solvat

[Fe₂NiO(SalH)₆(C₂H₅OH)(CH₃OH)₂]·DMA·2CH₃OH·1,5H₂O (9)

Soluția de NiCl₂·6H₂O (1,15 g, 4,83 mmol) în etanol (10 mL) a fost adăugată la soluția de NH₄SalH (1,50 g, 9,66 mmol) în metanol (10,0 mL). Amestecul reactant a fost refluxat o oră, după care a fost adăugată soluția de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,49 g, 1,21 mmol) în metanol (10,0 mL) și DMA (1,5 mL). Amestecul reactant a fost agitat adăugător o oră la temperatura camerei. Soluția roșie-brună a fost transferată într-un pahar și lăsată pentru cristalizare. După o lună au fost separate monocristale, care au fost spălate cu eter și uscate la aer. Masa produsului cristalin – 0,49 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 62 %.

Analiza elementală pentru C₅₂H₆₄NO_{26,5}Fe₂Ni

Calculat, %: C, 48,13; H, 4,97; N, 1,07; Fe, 8,60; Ni, 4,52.

Determinat, %: C, 47,88; H, 5,11; N, 1,38; Fe, 8,57; Ni, 4,02.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3194 u, 2942 s, 1617 fs, 1586 fi, 1515 s, 1482 m, 1454 fi, 1388 fi, 1332 u, 1313 fs, 1247 fi, 1220 fs, 1195 u, 1160 fs, 1145 m, 1096 fs, 1059 fs, 1031 m, 967 fs, 865 m, 810 m, 755 fi, 702 i, 664 i.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^+} = 0,39$; $\Delta E_Q = 1,24$; $\Gamma = 0,32$ la 80 K .

DRX: $a = 13,587(10)$ Å, $b = 20,927(2)$ Å, $c = 21,463(2)$ Å.

Di(metanol)–etanol–hexakis(μ_2 –salicilato)– μ_3 –oxo–difier(III) cupru(II) N,N–dimetil–acetamid tetraaqua solvat $[\text{Fe}_2\text{CuO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{DMA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10)

Soluția de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,17 g, 4,83 mmol) în etanol (10 mL) a fost adăugată la soluția de NH_4SalH (1,50 g, 9,66 mmol) în metanol (10,0 mL). Amestecul a fost agitat la temperatura camerei timp de o oră, după care a fost adăugat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,49 g, 1,21 mmol) dizolvat în amestecul de $\text{MeOH}:\text{DMA}$ (10,0 mL:1,5 mL). Amestecul reactant a fost agitat o oră la temperatura camerei. Soluția roșie-brună a fost transferată într-un pahar și lăsată pentru cristalizare. Peste 7 zile au fost separate monocristale, care au fost spălate cu eter și uscate la aer. Masa produsului cristalin – 0,38 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier constituie 50 %.

Analiza elementală pentru $\text{C}_{50}\text{H}_{61}\text{NO}_{27}\text{Fe}_2\text{Cu}$

Calculat, %: C, 46,80; H, 4,79; N, 1,09; Fe, 8,95; Cu, 5,09.

Determinat, %: C, 46,32; H, 4,77; N, 1,43; Fe, 9,12; Cu, 4,76.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3676 s, 3243 u, 2988 m, 2902 s, 1621 s, 1590 i, 1524 u, 1483 fs, 1460 i, 1386 fi, 1321 s, 1303 u, 1241 i, 1220 u, 1160 s, 1146 m, 1066 s, 1033 m, 956 s, 867 m, 828 u, 808 i, 755 fi, 702 m, 669 i.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^+} = 0,38$; $\Delta E_Q = 1,004$; $\Gamma = 0,41$ la 80 K.

DRX: $a = 13,349(11)$ Å, $b = 21,155(11)$ Å, $c = 21,646(13)$ Å.

Di(metanol)–etanol–hexakis(μ_2 –salicilato)– μ_3 –oxo–difier(III) zinc(II) aqua(1/1,5) di(metanol) N,N–dimetilformamid solvat $[\text{Fe}_2\text{ZnO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (11)

Combinăția coordinativă (11) a fost sintetizată conform metodei prezentate pentru compusul 10, în rezultatul reacției dintre $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,44 g, 4,83 mmol) în etanol (10,0 mL) și NH_4SalH (1,50 g, 9,66 mmol) în metanol (10,0 mL). Amestecul obținut a fost agitat la temperatura camerei timp de o oră, după care a fost adăugată soluția de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,49 g, 1,21 mmol) în metanol (10,0 mL) și DMF (1,5 mL). Amestecul reactant a fost agitat adăugător o oră la temperatura camerei. Soluția roșie-brună a fost transferată într-un pahar și lăsată pentru cristalizare. A treia zi au fost separate monocristale, care au fost spălate cu eter și uscate la aer.

Compusul este solubil în CH₃OH, C₂H₅OH, DMF, DMA, (C₂H₅)₂O, H₂O. Masa produsului cristalin – 0,53 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 68 %.

Analiza elementală pentru C₅₁H₆₂NO_{26,5}Fe₂Zn

Calculat, %: C, 47,51; H, 4,84; N, 1,08; Fe, 8,66; Zn, 5,07.

Determinat, %: C, 47,18; H, 4,76; N, 1,43; Fe, 8,23; Zn, 5,00.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3196 u, 2300 u, 1620 s, 1587 fi, 1483 m, 1451 i, 1387 fi, 1335 u, 1312 s, 1243 fi, 1159 s, 1146 m, 1032 m, 960 s, 865 m, 810 m, 757 fi, 720 s, 701 m, 671 fs, 664 m.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,38$; $\Delta E_{\text{Q}} = 1,004$; $\Gamma = 0,41$ la 80 K.

DRX: $a = 13,678(4)$ Å, $b = 21,061(4)$ Å, $c = 21,583(6)$ Å.

**Di(aqua)–heptakis(μ –salicilato)– μ_3 –oxo–trifier(III) aqua(1/2,6)
tetrahidrofuran(1/1,5) metanol di(N,N–dimetilacetamid) solvat
[Fe₃O(SalH)₇(H₂O)₂]·2DMA·CH₃OH·1,5THF·2,6H₂O (12)**

Complexul homotrineruclear (12) a fost sintetizat în rezultatul reacției dintre NH₄SalH (1,50 g, 9,60 mmol) dizolvat în metanol (10,0 mL) și Ba(NO₃)₂·8H₂O (1,25 g, 4,80 mmol) dizolvat în metanol (10,0 mL). Amestecul a fost încălzit la agitare timp de o oră la temperatura de ~ 40 °C. La amestecul reactant a fost adăugată soluția de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,49 g, 1,20 mmol) în metanol (10,0 mL), THF (3,0 mL) și DMA (3,0 mL), continuând agitarea timp de 1 oră. Soluția obținută a fost filtrată. Evaporarea lentă a soluției de culoare roșie a condus la formarea cristalelor de culoare roșie-brună. Masa produsului cristalin – 0,92 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 49 %.

Analiza elementală pentru C₆₄H_{78,2}N₂O_{31,1}Fe₃

Calculat, %: C, 49,89; H, 5,11; N, 1,81.

Determinat, %: C, 49,47; H, 5,53; N, 2,20.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3239 u, 3064 fs, 2976 fs, 2879 fs, 2879 fs, 1618 m, 1585 i, 1558 s, 1481 i, 1457 i, 1389 fi, 1325 s, 1307 s, 1246 i, 1194 fs, 1091 i, 1049 i, 1032 i, 960 s, 888 fs, 866 i, 807 i, 756 fi, 702 i, 664 i.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,459$; $\Delta E_{\text{Q}} = 1,094$; $\Gamma = 0,363$ la 300 K Dublet I.

$\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,444$; $\Delta E_{\text{Q}} = 0,569$; $\Gamma = 0,318$ la 300 K Dublet II.

$\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,545$; $\Delta E_{\text{Q}} = 0,602$; $\Gamma = 0,433$ la 80 K Dublet I.

$\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,564$; $\Delta E_{\text{Q}} = 1,078$; $\Gamma = 0,329$ la 80 K Dublet II.

DRX: $a = 15,300(8)$ Å, $b = 15,643(2)$ Å, $c = 18,070(9)$ Å.

Di(aqua)–heptakis(μ –salicilato)– μ_3 –oxo–trifier(III) di(N,N–dimetilacetamid) solvat [Fe₃O(SalH)₇(H₂O)₂]·2DMA (13)

Sinteza complexului homotriner nuclear **13** a fost efectuată prin amestecarea soluției de NH₄SalH (0,75 g, 4,80 mmol) în metanol (10,0 mL) cu soluția de Cr(NO₃)₃·6H₂O (0,97 g, 4,80 mmol) în metanol (10,0 mL). Amestecul reactant a fost încălzit și agitat timp de o oră la 40 °C, apoi la acest amestec s-a adăugat soluția de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,25 g, 0,61 mmol) în metanol (10,0 mL) și DMA (3,0 mL), continuând agitarea adăugător o oră. Soluția de culoare violetă a fost filtrată. Evaporarea lentă a soluției filtrate a condus la formarea cristalelor fine de culoare roșie. Masa produsului cristalin – 0,38 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 43%.

Analiza elementală pentru C₆₁H₆₆N₃O₂₇Fe₃

Calculat, %: C, 50,85; H, 4,62; N, 2,92.

Determinat, %: C, 50,61; H, 4,35; N, 2,58.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3240 u, 3056 fs, 2934 fs, 1616 u, 1586 i, 1561 u, 1534 u, 1462 i, 1388 fi, 1358 u, 1325 u, 1309 u, 1247 i, 1210 fs, 1146 s, 1095 s, 1032 u, 1017 m, 961 s, 868 m, 812 s, 756 fi, 706 i, 670 m.

DRX: $a = 11,4312(5) \text{ \AA}$, $b = 43,9005(13) \text{ \AA}$, $c = 14,7114(5) \text{ \AA}$.

Tri(aqua)–hexakis(μ –salicilato)–(O,O')– μ_3 –oxo–trifier(III) cloro N,N–dimetilacetamid aqua solvat [Fe₃O(SalH)₆(H₂O)₃]Cl·DMA·H₂O (14)

La soluția de NH₄SalH (1,15 g, 7,40 mmol) în metanol (5,0 mL) a fost adăugată soluția de FeCl₃·6H₂O (1,00 g, 2,70 mmol) în metanol (4,0 mL), amestecul fiind ușor agitat. S-a format un precipitat de culoare violet închis. La precipitatul obținut s-a adăugat DMA (1,0 mL) continuând agitarea încă 30 min. În rezultat, s-a obținut un compus microcristalin de culoare roșie-brună [Fe₃O(SalH)₆(H₂O)₃]Cl·DMA·H₂O (**14**). Apoi, la amestecul reactant s-a adăugat apă (10,0 mL), s-a agitat bine și s-a filtrat. Substanța obținută a fost spălată de 2 ori cu apă (a câte 15,0–20,0 mL). Masa produsului cristalin – 1,1 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 25%.

Analiza elementală pentru C₄₆H₄₇ClNO₂₄Fe₃

Calculat, %: C, 46,01; H, 3,94; N, 1,17.

Determinat, %: C, 45,85; H, 4,27; N, 1,18.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3240 i, 3209 s, 3059 fs, 2974 s, 2839 s, 1619 m, 1584 i, 1527 s, 1482 u, 1453 i, 1388 fi, 1324 s, 1312 u, 1244 i, 1193 fs, 1161 m, 975 s, 957 s, 864 s, 756 i, 702 m, 666 m, 613 s, 560 s, 493 m.

Spectrul Mössbauer: dublet: $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,66$; $\Delta E_{\text{Q}} = 0,76$; $\Gamma = 0,35$ la 300 K Dublet.

Hexa(aqua)–tetrakis(μ –salicil)–(O,O')– μ_3 –oxo–tetrafier(III) aqua (1/0,75) tetra(N,N–dimetilacetamid) solvat $[Fe_4O_2(Sal)_4(H_2O)_6] \cdot 4DMA \cdot 0,75H_2O$ (15)

Sarea de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1,00 g, 2,47 mmol) s-a dizolvat în metanol (20,0 mL). Separat, în amestecul de solvenți MeOH:DMA (2:1, 30,0 mL), s-a dizolvat $Ni(SalH)_2 \cdot 2H_2O$ (3,65 g, 9,90 mmol). Soluțiile obținute au fost amestecate cu agitare permanentă timp de 1 oră. Amestecul obținut, de culoare roșie-vișinie, a fost păstrat la aer pentru cristalizare. Peste 4 săptămâni s-au format monocristale în formă de prisme rectangulare. Masa produsului cristalin – 1,42 g. Randamentul (η) calculat după sarea de fier(III) constituie 45%.

Analiza elementală pentru $C_{44}H_{65,48}N_4O_{24,75}Fe_4$

Calculat, %: C, 41,62; H, 5,20; N, 4,41; Fe, 17,59.

Determinat, %: C, 41,32; H, 5,47; N, 4,08; Fe, 17,70.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3098 u, 3066 u, 2938 fi, 1619 u, 1587 fi, 1516 s, 1482 s, 1454 m, 1388 fs, 1336 u, 1313 u, 1244 i, 1221 u, 1192 s, 1159 s, 1145 m, 1060 s, 1032 m, 1020 u, 962 s, 865 m, 813 m, 758 fi, 704 i, 664 i, 537 m, 491 m, 429 i.

DRX: $a = 10,535(8)$ Å, $b = 11,884(2)$ Å, $c = 21,783(9)$ Å.

Tetrakis(N,N–dimetilacetamid– $1\kappa O$)–di(μ –salicil– $1\kappa O:2\kappa O$)–tetrakis(μ –salicilato– $1\kappa O:2\kappa O'$)–tricalciu(II) cupru(II) $\{[Ca_3Cu(Sal)_2(SalH)_4(DMA)_4]\}_n$ (16)

Sarea $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (0,50 g, 1,80 mmol) a fost dizolvată în metanol (10,0 mL). Separat, a fost dizolvat $Ca(SalH)_2 \cdot 3H_2O$ (2,65 g, 7,20 mmol) în metanol (15,0 mL). La adăugarea soluției de sare de cupru(II) la soluția sării de calciu s-a obținut un amestec de culoare verde închis, care a fost agitat timp de 30 minute, după care s-a adăugat THF (18,0 mL). După 20 minute de agitare la temperatura camerei amestecul de culoare verde–închis a fost filtrat și lăsat pentru cristalizare la temperatura camerei. După o săptămână s-a format un produs cristalin de culoare verde, care s-a filtrat, iar peste 2 săptămâni din filtrat s-au obținut cristale de culoare albastru–închis de formă cubică. Masa produsului cristalin de culoare albastră – 1,12 g. Randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 46%.

Analiza elementală pentru $C_{58}H_{64}N_4O_{22}Ca_3Cu$

Calculat, %: C, 51,49; H, 4,77; N, 4,14; Ca, 8,89; Cu, 4,7.

Determinat, %: C, 51,39; H, 4,75; N, 3,76; Ca, 8,47; Cu, 4,27.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3176 u, 3052 u, 2114 fs, 1943 fs, 1764 fs, 1619 u, 1603 u, 1579 u, 1514 s, 1462 i, 1377 i, 1358 u, 1250 fi, 1225 u, 1157 s, 1143 m, 1031 i, 963 s, 891 s, 864 m, 835 s, 807 m, 768 u, 757 i, 706 i, 678 m, 665 fs, 601 m, 532 m, 482 m, 462 m.

DRX: $a = 16,301(2)$ Å, $b = 11,6254(8)$ Å, $c = 16,6594(18)$ Å.

Aqua-2κO-tetrakis(N,N-dimetilacetamid-1κO)-tetrakis(μ-salicilato-1κO:2κO)-stronțiu(II) cupru(II) [CuSr(SalH)₄(DMA)₄(H₂O)] (17)

Compusul Sr(SalH)₂·3H₂O (6,29 g, 15,12 mmol) a fost dizolvat în metanol (25,0 mL). Separat, a fost dizolvat Cu(NO₃)₂·3H₂O (1,00 g, 4,13 mmol) în metanol (10,0 mL). Soluția sării de cupru(II) a fost adăugată la soluția sării de stronțiu, amestecul de culoare verde obținut a fost agitat timp de 30 min, după care a fost filtrat și încălzit pe baia marină până la obținerea unui compus vâcos, la care a fost adăugat amestecul de solvenți THF:DMA (18,0 mL:7,0 mL) și care a fost agitat adăugător 20 minute la temperatura camerei. Amestecul obținut de culoare verde închis a fost filtrat și lăsat pentru cristalizare la temperatura camerei. Cristalele în formă de prisme monocristaline dreptunghiulare, formate peste 2 săptămâni, au fost separate prin filtrare și uscate la aer. Masa produsului cristalin – 3,98 g. Randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 90%.

Analiza elementală pentru C₄₄H₅₈N₄O₁₇SrCu

Calculat, %: C, 49,57; H, 5,48; N, 5,26; Cu, 5,96; Sr, 8,22.

Determinat, %: C, 49,60; H, 5,49; N, 5,25; Cu, 6,20; Sr, 8,40.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3203 s, 3069 fs, 2935 s, 2760 fs, 1935 fs, 1595 fi, 1570 u, 1511 u, 1483 i, 1456 fi, 1415 u, 1388 fi, 1359 u, 1307 m, 1253 fi, 1222 m, 1159 s, 1145 m, 1095 u, 1061 u, 1028 i, 1023 u, 966 s, 955 u, 892 s, 866 i, 813 m, 763 fi, 704 m, 669 fi.

DRX: $a = 16,3180(3)$ Å, $b = 16,3180(3)$ Å, $c = 8,7838(2)$ Å.

Aqua-2κO-tetrakis(N,N-dimetilacetamid-1κO)-tetrakis(μ-salicilato-1κO:2κO)-bariu(II) cupru(II) [CuBa(SalH)₄(DMA)₄(H₂O)] (18)

Combinăția coordinativă (18) a fost obținută prin metoda descrisă pentru compusul (17), în urma interacțiunii dintre Ba(SalH)₂·H₂O (7,11 g, 16,55 mmol) și Cu(NO₃)₂·3H₂O (1,00 g, 4,13 mmol) în metanol (25,0 mL). Evaporarea lentă a amestecului de culoare verde, a condus după 7 zile, la formarea cristalelor de culoare albastră de [CuBa(SalH)₄(DMA)₄(H₂O)] în formă de prisme dreptunghiulare. Masa produsului cristalin – 4,23 g. Randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 91%.

Analiza elementală pentru C₄₄H₅₈N₄O₁₇BaCu

Calculat, %: C, 47,36; H, 5,23; N, 5,02.

Determinat, %: C, 47,22; H, 5,23; N, 4,76.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3042 u, 1623 u, 1594 i, 1570 u, 1511 s, 1483 m, 1454 i, 1391 fi, 1339 u, 1306 m, 1257 fi, 1223 u, 1257 i, 1223 m, 1157 u, 1145 m, 1061 s, 1040 u, 1028 i, 967 s, 955 u, 860 i, 813 m, 764 fi, 704 m, 669 i, 594 i, 536 m, 479 m, 459 fs, 439 s, 425 s.
DRX: $a = 16,362(3) \text{ \AA}$, $b = 16,362(3) \text{ \AA}$, $c = 8,920(1) \text{ \AA}$.

Di(aqua)–tetrakis(μ –salicilato–1 κ O:2 κ O')–dicupru(II) di(N,N–dimetilacetamid) solvat [CuCu(SalH)₄(H₂O)₂]·2DMA (19)

Combinăția coordinativă (19) a fost obținută în urma interacțiunii dintre complexul [CuBa(SalH)₄(DMA)₄(H₂O)] (18) (0,30 g, 0,26 mmol) dizolvat în metanol (15,0 mL) și VOSO₄·3H₂O (0,06 g, 0,26 mmol) dizolvat în apă (10,0 mL). Amestecul obținut de culoare verde a fost agitat timp de 40 minute, apoi filtrat. Din filtratul obținut, în timp de 10 zile, s-au format cristale de culoare verde-închis în formă de prisme dreptunghiulare. Masa produsului cristalin – 0,16 g. Randamentul (η) calculat după complexul de cupru(II) constituie 72%.

Analiza elementală pentru C₃₆H₄₂N₂O₁₆Cu₂

Calculat, %: C, 48,81; H, 4,77; N, 3,16.

Determinat, %: C, 48,52; H, 4,63; N, 3,26.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3659 u, 3352 u, 3230 m, 2989 i, 2973 u, 2902 u, 1631 u, 1621 u, 1596 fi, 1511 s, 1483 s, 1460 i, 1384 fi, 1339 u, 1248 i, 1223 u, 1159 s, 1144 m, 1075 u, 1066 i, 1057 u, 965 s, 892 s, 866 m, 808 s, 756 i, 703 s, 671 m.

XRD: $a = 9,9083(2) \text{ \AA}$, $b = 10,5077(3) \text{ \AA}$, $c = 10,9512(3) \text{ \AA}$.

Metanol–2 κ O–bis(N,N–dimetilacetamid–1 κ O)–tetrakis(μ –5–metil–salicilato–1 κ O:2 κ O')–stronțiu(II) cupru(II) {CuSr(5–CH₃SalH)₄(DMA)₂(CH₃OH)}_n (20)

La interacțiunea soluțiilor de Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,10 g, 0,40 mmol) în metanol (5,0 mL) și Sr(5–CH₃SalH)₂ (0,64 g, 1,65 mmol) în metanol (13,0 mL), la temperatura camerei, s-a obținut un amestec de culoare verde-închis, care a fost agitat la temperatura camerei timp de o oră, după care a fost adăugat amestecul de solvenți THF:DMA (2,0 mL:4,0 mL) și s-a continuat agitarea încă o oră. Amestecul obținut a fost păstrat la aer pentru cristalizare. Peste 7 zile s-au format monocristale în formă de prisme de culoare albastră. Masa produsului cristalin – 0,31 g. Randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 79%.

Analiza elementală pentru C₄₁H₅₄N₂O₁₅CuSr

Calculat, %: C 50,97; H 5,63; N 2,90.

Determinat, %: C 51,15; H 5,58; N 3,28.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3020 u, 2943 u, 1658 s, 1620 fi, 1579 u, 1489 i, 1423 m, 1405 s, 1387 fs, 1361 fs, 1334 fi, 1296 m, 1250 u, 1238 m, 1202 i, 1136 s, 1100 fs, 1022 m, 963 s, 922 s, 908 u, 822 u, 810 fi, 773 i, 769 u, 752 u, 706 m, 682 i.

DRX: $a = 7,7513(5) \text{ \AA}$, $b = 12,8880(10) \text{ \AA}$, $c = 23,2244(18) \text{ \AA}$.

Aqua-2 κ O-tris(N,N-dimetilacetamid-1 κ O)-tetrakis(μ -metil-salicilato-1 κ O:2 κ O')-bariu(II) cupru(II) {CuBa(5-CH₃SalH)₄(DMA)₃}_n (21)

La suspensia de culoare roz de Ba(5-CH₃SalH)₂·(0,63 g, 1,44 mmol) în metanol (8,0 mL), s-a adăugat la agitare soluția de Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,1 g, 0,36 mmol) în metanol (5,0 mL). S-a obținut o soluție de culoare verde-închisă și un precipitat de culoare galbenă, după agitare la temperatura camerei timp de o oră, după care a fost adăugat amestecul de solvenți THF:DMA (2,0 mL:4,0 mL) și s-a continuat agitarea încă o oră. Amestecul obținut de culoare verde a fost păstrat la aer pentru cristalizare. Peste 16 zile s-au format monocristale sub formă de prisme de culoare albastră. Masa produsului cristalin – 0,22 g. Randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 57%.

Analiza elementală pentru C₄₄H₅₅N₃O₁₅CuBa

Calculat, %: C 48,54; H 5,65; N 3,86.

Determinat, %: C 48,98; H 5,39; N 3,79.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3019 u, 2923 u, 2871 u, 1658 s, 1616 fi, 1581 u, 1558 u, 1490 i, 1424 i, 1403 s, 1362 fs, 1335 fi, 1295 m, 1251 u, 1238 i, 1198 i, 1136 s, 1098 fs, 1018 m, 962 s, 923 s, 913 fs, 813 fi, 773 u, 767 fi, 706 m, 682 i.

DRX: $a = 13,4311(12) \text{ \AA}$, $b = 16,1521(8) \text{ \AA}$, $c = 22,8719(17) \text{ \AA}$.

Tetrakis(N,N-dimetilacetamid-1 κ O)-tetrakis(μ -cloro-salicilato-1 κ O:2 κ O')-bariu(II) cupru(II) {CuBa(5-ClSalH)₄(DMA)₄}_n (22)

Amestecul format din Cu(NO₃)₂·5H₂O (0,01 g, 0,03 mmol), Ba(5-ClSalH)₂ (0,07 g, 0,14 mmol), metanol (5,0 mL), dimetilacetamidă (1,0 mL), apă (5,0 mL) a fost transferat în eprubetă de tip DURAN (volum 20,0 mL) și închisă ermetic cu capac din teflon. Eprubeta a fost încălzită până la 70 °C în etuvă timp de 48 de ore. Soluția amestecului obținut de culoare verde a fost transferată într-un pahar și lăsată pentru cristalizare. După 60 zile, s-au format monocristale sub formă de prisme de culoare albastră, care au fost filtrate și uscate la aer. Masa produsului cristalin – 0,03 g. Randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) este 74%.

Analiza elementală pentru C₄₄H₅₂N₄O₁₆Cl₄CuBa

Calculat, %: C 42,77; H 4,24; N 4,53.

Determinat, %: C 42,79; H 4,41; N 4,62.

Spectrul IR (ν , cm^{-1}): 3063 u, 2937 u, 1620 fi, 1592 u, 1504 u, 1477 u, 1462 u, 1440 i, 1402 s, 1361 m, 1327 fi, 1287 i, 1262 u, 1244 i, 1220 m, 1189 u, 1148 m, 1104 fs, 1041 fs, 1017 i, 961 s, 926 s, 889 s, 821 fi, 791 i, 723 fi, 700 m, 674 i.

DRX: $a = 23,0355(7) \text{ \AA}$, $b = 9,00285(17) \text{ \AA}$, $c = 24,8376(6) \text{ \AA}$.

2.3. Sinteza nanoparticulelor din salicilații homo- și heteronucleari

Nanoparticule NP1

Amestecul format din $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3**) (0,79 g, 2,00 mmol), acid oleic (2,53 mL, 7,96 mmol) și 1-octadecenă (6,30 mL, 19,70 mmol) a fost transferat într-un balon cu trei gâturi, a fost încălzit treptat până la 320 °C și menținut la această temperatură timp de o oră în curent de argon. Substanța vâscoasă obținută a fost dizolvată în heptan (50,0 mL), filtrată și extrasă cu etanol (50,0 mL). Precipitatul negru-brun obținut a fost centrifugat timp de 10 minute (10000 rot/min), apoi spălat cu amestecul de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1). Suspensia obținută a fost analizată cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie și s-a demonstrat obținerea nanoparticulelor de formă cubică.

Nanoparticule NP2

Într-un balon cu trei gâturi cu fierbătoare din porțelan, a fost plasat $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot\text{DMA}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) (0,88 g, 0,66 mmol), acid oleic (2,54 mL, 7,98 mmol) și 1-octadecenă (6,32 mL, 19,77 mmol). Amestecul reactant, a fost încălzit treptat până la 320 °C și menținută încălzirea timp de o oră în curent de argon. Substanța vâscoasă obținută a fost dizolvată în amestecul de cloroform:metanol (1:1, 40,0 mL), apoi centrifugată timp de 10 minute (10000 rot/min). Produsul obținut după centrifugare a fost spălat cu hexan (20,0 mL), apoi cu amestecul din cloroform:metanol (1:1, 20 mL) și centrifugat 20 minute. Centrifugatul a fost transferat într-un cilindru gradat. Cu ajutorul pâlniei de separare au fost separate cele 2 faze obținute. Din faza uleioasă de culoare brună-închisă s-au obținut nanoparticule de formă neregulată.

Nanoparticule NP3

Amestecul format din acid oleic (2,54 mL, 7,98 mmol), 1-octadecenă (6,32 mL, 19,77 mmol) și complexul $[\text{Fe}_2\text{ZnO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) (0,81 g, 0,66 mmol) a fost transferat în balonul cu trei gâturi cu fierbătoare și încălzit treptat pe mantă până la 320 °C timp de o oră în curent de argon. S-a obținut o substanță vâscoasă care a fost

dizolvată în amestecul de solvenți cloroform:metanol (1:1, 40,0 mL), care s-a centrifugat 15 min (6000 rot/min). Masa solidă rămasă de la centrifugare a fost spălată cu hexan (20,0 mL) și adăugată la amestecul cloroform:metanol (1:1, 20,0 mL) și centrifugată 20 minute (10000 rot/min). Centrifugatul a fost trecut într-un cilindru gradat în care s-a observat că s-au format două faze. Cu ajutorul pâlniei de separare au fost separate cele două faze. Datele microscopiei electronice de transmisie au confirmat că proba analizată conține nanoparticule de formă neregulată cu tendința spre formă cubică.

Nanoparticule NP4

Procedeul de obținere a **NP4** este identic cu procedeul de obținere a **NP1–3**. Amestecul format din complexul $[\text{Fe}_2\text{CuO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot\text{DMA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10**) (0,86 g, 0,67 mmol), acid oleic (2,54 mL, 7,99 mmol) și 1–octadecenă (6,32 mL, 19,77 mmol) a fost plasat într-un balon cu trei gâturi cu fierbătoare, apoi a fost încălzit treptat pe mantă până la 320 °C și menținut la această temperatură timp de o oră în curent de argon. După răcire, la produsul obținut a fost adăugat heptan (10,0 mL). Amestecul obținut a fost centrifugat 10 min (10000 rotații/minut). Centrifugatul a fost spălat cu amestecul de solvenți metanol:acetonitril (1:1, 40,0 mL) și re-centrifugat 5 min, 6000 rot/min. Centrifugatul a fost trecut în vas Petri. După o săptămână masa vâscoasă a fost analizată cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie și s-a demonstrat că în proba dată se conțin nanoparticule.

Nanoparticule NP5

Compusul $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMA}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (**7b**) (0,68 g, 0,56 mmol), acid oleic (0,72 mL, 2,25 mmol) și 1–octadecenă (1,77 mL, 5,54 mmol) a fost încălzit într-un balon cu trei gâturi timp de o oră, la 320 °C în curent de argon. Particulele sintetizate au fost extrase cu hexan (50,0 mL), centrifugat 10 min (10000 rot/min). La centrifugat s-a adăugat amestec de solvenți benzen:etanol (1:1, 50 mL). Soluția de culoare neagră-maro a fost centrifugată (10000 rot/min, 10 min). Centrifugatul a fost analizat prin microscopia electronică de transmisie, care a confirmat obținerea nanoparticulelor de formă neregulată.

Nanoparticule NP6

Compusul $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot\text{DMA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**14**) (0,79 g, 0,66 mmol), acid oleic (2,54 ml, 7,98 mmol) și 1–octadecenă (6,30 ml, 19,70 mmol) a fost încălzit la 320 °C în curent de argon într-un balon cu trei gaturi timp de o oră. După răcire, substanța neagră din balon a fost extrasă cu hexan și trecută într-un pahar. Substanța de culoare neagră a fost centrifugată (10000

de rotații/min) timp de 10 minute, apoi spălată cu amestecul de solvenți organici CH₃Cl/CH₃OH (1:1, 40 mL) și re-centrifugată. Datele microscopiei electronice de transmisie a probei analizate confirmă prezența nanoparticulelor regulate de formă cubică.

Nanoparticule NP7–10

Pentru prepararea probelor **NP7–10**, în calitate de precursor a fost folosită combinația coordinativă [Fe₃O(SalH)₆(H₂O)₃]Cl·DMA·H₂O (**14**). Au fost efectuate 4 sinteze de obținere a nanoparticulelor în diverse condiții [187]. Baloanele cu produsele de reacție au fost încălzite treptat până la temperaturile menționate în tabel, la care după răcire a fost adăugat hexan (60,0 mL), apoi amestecurile au fost transferate în pahare, la care a fost adăugat etanol (70,0 mL), agitate cu baghete de sticlă. În toate 4 pahare s-a observat formarea a două faze. Fazele au fost separate, iar stratul uleios ce conține nanoparticule suspendate în hexan a fost centrifugat 10 minute (10000 rot/min). Compusul negru ce s-a depus la centrifugare, în toate cele patru cazuri, a fost spălat cu amestecul de solvenți hexan:acetona (1:4, 25,0 mL) și centrifugat. Suspensiile obținute au fost analizate prin microscopia electronică de transmisie. S-a demonstrat obținerea nanoparticulelor polidisperse.

Nanoparticule NP11

Amestecul de [Fe₃O(SalH)₆(H₂O)₃]Cl·DMA·H₂O (1,60 g, 1,33 mmol), acid oleic (5,09 mL, 15,99 mmol) și 1–octadecenă (12,66 mL, 39,56 mmol) a fost încălzit treptat până la 320 °C. Balonul plasat în mantă a fost menținut la 320 °C timp de 1 oră în curent de argon. După răcire, substanța sintetizată de culoare neagră a fost trecută într-un pahar și spălată cu 10 mL hexan. Suspensia obținută a fost centrifugată 10 minute (10000 de rotații/min), apoi spălată cu amestecul de solvenți organici CH₃Cl/CH₃OH (1:1, 40 mL) și centrifugată. Centrifugatul a fost studiat prin microscopia electronică de transmisie, iar datele obținute demonstrează că s-au obținut nanoparticule de formă sferică cu tendință spre cubică.

Nanoparticule NP12

Nanoparticulele **NP12** au fost obținute dintr-un amestec de [Fe₂CuO(SalH)₆(C₂H₅OH)(CH₃OH)₂]·DMA·4H₂O (**10**) (0,45 g, 1,06 mmol), acid oleic (1,40 mL, 4,24 mmol) și 1–octadecenă (3,40 mL, 10,49 mmol), într-un balon cu trei gâturi cu fierbătoare, încălzit pe mantă treptat până la 320 °C și menținut la această temperatură timp de 30 minute în curent de argon. S-a obținut o substanță de culoare neagră. După răcire substanța a fost extrasă cu

hexan (15,0 mL), la care s-a adăugat amestecul de solvenți organici etanol:triclormetan (19,0 mL : 19,0 mL) și centrifugat timp de 10 minute (15000 rotații/min).

Nanoparticule NP13

Nanoparticulele **NP13** au fost obținute la 320 °C dintr-un amestec de $[\text{Fe}_2\text{ZnO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) (1,60 g, 1,32 mmol), acid oleic (5,10 mL, 15,99 mmol) și 1-octadecenă (12,6 mL, 39,56 mmol), într-un balon cu trei gâturi cu fierbătoare, încălzit treptat pe mantă până la 320 °C și menținut la această temperatură timp de o oră, în curent de argon. Datele microscopiei electronice de transmisie au confirmat că s-au obținut nanoparticule de forme diferite (dreptunghi, trapez și hexagon).

2.4. Metode de analiză și dispozitive utilizate în cercetare

Determinarea carbonului, hidrogenului și azotului

Conținutul de carbon, hidrogen și azot a fost determinat la aparatul GmbH Vario-EL-III-CHNOS Elemental Analyzer în cadrul Centrului Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie. Azotul a fost determinat după metoda lui Dumas, carbonul și hidrogenul sub formă de CO_2 și H_2O [236, pp. 21-61]. Determinarea metalelor (Mg^{II} , Ca^{II} , Sr^{II} , Ba^{II} , Cr^{III} , Mn^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) a fost efectuată la spectrometrele de absorbție atomică AAS-1N și AAS-1, folosind metoda Spectroscopiei atomice de absorbție în cadrul Centrului Chimie Ecologică și Protecția Mediului Ambiant al Institutului de Chimie.

Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR)

Spectrele FTIR în domeniul $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ au fost înregistrate la spectrometrul Perkin-Elmer Spectrum-100 FTIR în Centrul Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie.

Analiza termică (TGA-DTA)

Studiul termogravimetric (TG-DTA) al combinațiilor coordinative sintetizate **1**, **3**, **4** s-a efectuat la derivatograful de tip Paulik – Paulik – Erdey în intervalul de temperaturi 20 – 500 °C, la aer [237], compușii homo și heteronucleari **5**, **6**, **9**, **10**, **11** au fost analizați la derivatograful Q-1500 în atmosferă dinamică de aer și azot, iar analiza termică a compușilor **8**, **12**, **20**, **21** a fost efectuată în atmosferă de aer. Derivatograful permite înregistrarea simultană a temperaturii (T), diferenței de temperatură în raport cu proba de referință (DTA), pierderea masei (TG) și a derivatei pierderii masei (DTG) în funcție de timp la o viteză programată de încălzire. Măsurările au fost înregistrate în intervalul de temperatură 25 – 1000 °C în aer, viteza de încălzire 10°C/min, eliberarea azotului $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, masa probei – 10 mg. Experimentele au fost efectuate în cadrul

Laboratorului de Chimie Ecologică al Institutului de Chimie, iar în calitate de probă de referință a fost folosit α -Al₂O₃.

Studiul cu raze X

Difracția razelor X pe monocristalele salicilaților obținuți a fost efectuată cu ajutorul difractometrelor enumerate mai jos:

Structurile compușilor **1–4, 7, 15, 17–19** au fost realizate în cadrul Institutului de Chimie Fizică al Academiei Polone (Varșovia, Polonia), folosind difractometrul Nonius Kappa CCD, ce folosește radiația MoK_α. Structurile compușilor **6, 9, 10, 11, 12** au fost realizate în Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" (Iași, România), folosind difractometrul Bruker APEX II (pentru **6, 9**) și Xcalibur E cu detector EOS CCD și radiație MoK_α (pentru **10, 11, 12, 16, 17–22**). Structura combinației **8** a fost efectuată la difractometrul Oxford Diffraction Xcalibur echipat cu detector CCD și monocromator din grafit în Institutul de Fizică Aplicată (Chișinău, Moldova).

Structurile combinațiilor coordinative au fost stabilite prin metode directe și precizate prin metoda celor mai mici pătrate cu ajutorul programelor SHELX97 [238-240], SHELXS97 și SHELXL2014. Informații despre structura compușilor coordinativi în forma "cif" (Crystallographic Information File) au fost depuse în baza CSD [241].

Măsurarea susceptibilității magnetice și calculul momentului magnetic efectiv

Susceptibilitatea magnetică a compușilor **1, 6, 7a, 9, 10, 11, 14, 17, 18** a fost determinată la temperatura camerei folosind instalația din Institutul de Chimie (Chișinău, Moldova) bazată pe metoda Gouy. Variația susceptibilității magnetice în dependență de temperatură și studiul magnetizării pentru compusul **1** au fost înregistrate în intervalul de temperatură 136–291 K. Pentru înregistrarea temperaturii s-a folosit termocuplul cupru-constantan (cu precizia ± 1°). Probele analizate la temperaturi mai joase decât temperatura camerei au fost supuse unui câmp magnetic generat de curent electric cu intensitatea curentului – 3, 4, 5 și 6 A, respectiv, în spațiul dintre poli intensitatea câmpului magnetic a fost de 2–3 T. În calitate de etalon, ca probă standard s-a folosit apa bidistilată și Hg[Co(NCS)₄]. Corecțiile au fost efectuate după constantele lui Pascal [255, pp. 2-4]. Valoarea momentului magnetic efectiv (μ_{eff}) pentru un atom de fier exprimată în unități de magnetoni Bohr (μ_B) a fost calculată după următoarea formulă: $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi_M T/n}$, unde n – este numărul atomilor de metal din combinațiile coordinative.

Înregistrarea spectrelor Mössbauer

Spectrele Mössbauer ale combinațiilor **1, 3b, 5, 6, 7a, 8, 9, 10, 11, 12, 14** au fost înregistrate la instalația electrodinamică, în regim de lucru cu accelerare constantă [242], folosind analizatorul multicanal ICA–70. Ca sursă de radiație s-a folosit izotopul ⁵⁷Co în matrice de rodiu. Compușii studiați, mojarăți sub formă de pulbere, au fost plasați într-o cuvă specială din plastic și au servit

ca absorbant. Conținutul pastilei a fost de 5 – 10 mg/cm² de fier reieșind din compoziția sa izotopică naturală (grosimea este determinată de necesitatea prezenței unei anumite cantități de nuclee de adsorbant Mössbauer pe cm²). Înregistrarea spectrelor Mössbauer la temperaturi joase s-a efectuat folosind ca agent de răcire azotul lichid. Spectrele au fost înregistrate la două temperaturi 80 și 300 K, iar pentru unele substanțe și la 7 K. Pentru calibrarea spectrelor s-a folosit nitroprusiatul de sodiu Na₂[Fe(CN)₅(NO)]·2H₂O sau fierul metalic. Pentru calcularea spectrelor s-a utilizat programul WMOSS (Edina). Dependența spectrelor Mössbauer de temperatură a fost efectuată pentru compușii **1**, **3b**, **6**, **7a**, **9**, **10**, **11** și oxizii de fier [235, 243, pp. 23-45].

Înregistrarea spectrelor RES

Spectrele RES ale compușilor policristalini **16–19** au fost înregistrate în Institutul de Chimie la Radiospectrometrul SE/X–2544.

Măsurătorile MET

Dimensiunile și morfologia nanoparticulelor obținute **NP1–5** au fost studiate în Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (București- Măgurele, România) cu microscopul electronic de transmisie (MET), la o tensiune de accelerare de 200 kV. Pentru analiză s-a luat probă de nanoparticule, acestea au fost dispersate în 15 mL de hexan și lăsate timp de 5 minute pentru sedimentarea particulelor mari. O picătură de soluție a fost pusă pe o grilă de cupru, acoperită cu carbon și lăsată pentru 5 minute înainte de a pune următoarea picătură. Procesul se repetă până se obține un strat fin, bun pentru studiu. Dimensiunile nanoparticulelor **NP6–13** au fost studiate în Institutul Științifico-Practic de Horticultură și Tehnologii Alimentare (Chișinău, Moldova), cu microscopul electronic prin transmisie (MET) Tesla-500, la o tensiune de accelerare de 100 kV.

Determinarea stronțului, cuprului și fierului în biomasă a fost efectuată cu ajutorul spectrometrului de emisie (ThermoScientific iCAP 6200 ICP emission spectrometer). Activitatea antimicotică a compușilor **12** și **18** s-a determinat utilizând mediul RPMI 1640 suplimentat cu glucoză. Inoculul se pregătea din subcultura cultivată timp de 48 ore pe Agar Sabouraud, în apă distilată sterilă, până la o densitate de 0,5 McFarland (cca. 2...5·10⁶ UFC/mL), după care se efectua o a doua diluție cu apă distilată sterilă de 1:10, obținându-se inoculul final. Rezultatul final se interpreta prin folosirea unui spectrofotometru, înregistrându-se absorbanta fiecărui godeu la 405 nm. CMI-ul se calcula ca fiind cea mai mică concentrație care inhibă creșterea tulpinilor patogene (comparativ cu martorul pozitiv).

Viabilitatea tulpinilor de micromicete până și după liofilizare (exprimate în unități formatoare de colonii UFC mL⁻¹) a fost determinată prin metoda contării coloniilor pe mediul agarizat malț-agar pe vasele Petri. După efectuarea diluțiilor succesive și inocularea acestora pe

mediu agarizat, s-a efectuat calculul unităților formatoare de colonii (UFC) după incubare la 28 °C. Numărul de celule viabile a fost exprimat prin \log_{10} a UFC în 1,0 mL suspensie.

Viabilitatea a fost calculată conform formulei:

$c \% = (\lg \text{UFC mL}^{-1}_{\text{fin}} / \lg \text{UFC mL}^{-1}_{\text{in}}) \times 100\%$, unde:

$\lg \text{UFC mL}^{-1}_{\text{in}}$ – este logaritmul (cu baza 10) a numărului UFC înainte de liofilizare;

$\lg \text{UFC mL}^{-1}_{\text{fin}}$ – este logaritmul numărului UFC după liofilizare sau păstrare;

c – viabilitatea culturilor în procente.

Toate experimentele au fost repetate de 3 ori. Calculul indicilor statistici a fost efectuat prin utilizarea programului MS Excel 2010.

2.5. Concluzii la capitolul 2

În baza metodelor de sinteză prezentate în acest capitol au fost sintetizate și izolate:

- 3 combinații complexe heteronucleare ale fierului(III) de tip $\{\text{FeM}_2\}$ cu ionul salicilat și unele metale *de tip s* ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$);
- 8 combinații complexe heterotrinucleare ale fierului(III) $\{\text{Fe}_2\text{MO}\}$ cu ionul salicilat și cu metale de tip *s* și *d* ($M = \text{Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$);
- 3 combinații complexe homotrinucleare ale fierului(III) $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ cu ionul salicilat;
- 1 compus tertranuclear al fierului(III) $\{\text{Fe}_4\text{O}_2\}$ cu ionul salicilat;
- 3 dimeri ai cuprului(II) cu ionul salicilat și cu metale de tip *s* ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$);
- 1 dimer Cu-Cu(II) cu ionul salicilat;
- 2 combinații complexe ale cuprului(II) cu ionul 5-metilsalicilat și cu metale de tip *s* ($M(\text{II}) = \text{Sr, Ba}$);
- 1 complex heteronuclear cu ionul 5-clorsalicilat;
- 13 probe de nanoparticule (NP1–13); O serie de probe de oxohidroxizi de fier (FeO(OH)) obținute din procesele de coroziune a oțelului în apă.

În sumar, în baza acidului salicilic și a derivaților săi (5-metil, 5-clorsalicilic) au fost sintetizați 22 compuși coordinativi noi homo- și heteronucleari și 13 probe de nanoparticule. Compoziția, structura și proprietățile compușilor coordinativi sintetizați au fost confirmate prin utilizarea metodelor moderne de analiză și cercetare (analiza elementală, difracția cu raze X pe monocristal, spectroscopia Mössbauer, IR, RES și termogravimetria).

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

Fierul(III) este un metal de tranziție care prezintă un interes de cercetare sporit. Datorită numărului mare de electroni neîmperecheați ($S = 5/2$), fierul are potențialul de a forma diferiți clusteri cu număr mare de electroni neîmperecheați (cu spin înalt) [244]. Clusterii de fier pot fi utilizați pentru obținerea compușilor cu proprietăți de magneți moleculari [2, 245, 246]. Interacțiunile dintre centrele de fier(III) din compușii polinucleari sunt de obicei antiferomagnetice. Compușii ce conțin atomi de fier uniți prin punți oxo– au fost și sunt investigați destul de intens nu numai datorită proprietăților magnetice sau compoziției chimice (de ex. celor cu grad de oxidare mixt $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}]^{6+}$) [247], ci și datorită designului lor, deoarece punțile Fe– μ –oxo se găsesc în centrele active ale diferitor proteine [248]. După cum s-a menționat, interesul tot mai mare dedicat sintezelor complexilor 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 [249]. 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), transferul de electroni (oxidaze, citocromi), fixarea azotului (nitrogenaze), stocarea energiei (feridoxine), metabolismul peroxidului de hidrogen (catalaza), etc.

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

În lucrarea dată s-a propus obținerea salicilaților poliatomici heterometalici ai fierului cu metale de tip 2s. Obiectivul de cercetare în acest compartiment este studiul interacțiunii ionilor de fier(III) cu salicilații metalelor 2s (Mg, Ca, Sr, Ba) în amestecul de solvenți metanol-dimetilacetamidă-tetrahidrofuran, în scopul obținerii salicilaților heteronucleari. Metoda de sinteză constă în interacțiunea directă a salicilaților ionilor metalelor(II) (de tip s) cu nitratul de fier(III) conform schemei din Figura 3.1.

După proprietățile fizico-chimice Mg este analog cu Ca, Sr, Ba, însă după rază ionică, ionul de magneziu este foarte aproape de ionul de fier(III) și are valoarea de 0,72 Å [250, p. 259], ceea ce duce la posibilitatea ionului de Mg de a intra în componența triunghiului – M_3O .

Benzile din domeniul $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor $\nu(\text{OH})$ ale moleculelor de apă coordonate, ce participă în legăturile de hidrogen intra- și intermoleculare. Grupele metilice ale moleculelor de DMA se caracterizează prin oscilații de valență $\nu(\text{CH})$ ce se observă la 2934 cm^{-1} . Oscilațiile de valență $\nu(\text{C}=\text{O})$ la $1626 - 1618 \text{ cm}^{-1}$ ale moleculelor DMA din sfera externă indică participarea grupei carbonile la formarea legăturilor de hidrogen cu moleculele de apă.

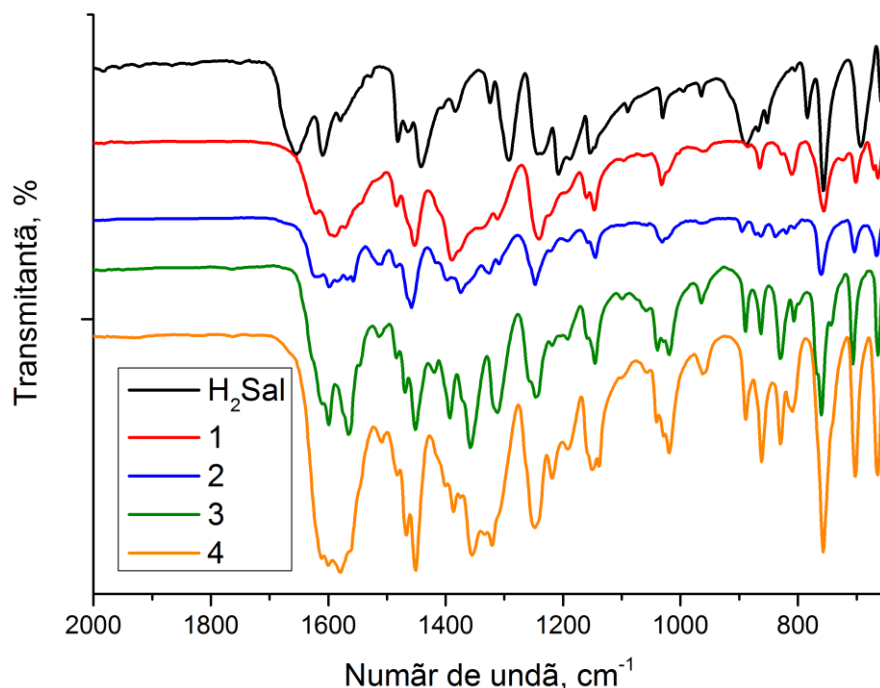


Fig. 3.2. Spectrele IR ale acidului H_2Sal și compușilor 1–4 [37, 39]

Coordinarea anionului Sal^{2-} are loc prin mai multe moduri (de exemplu, de tip punte-dublu-bidentat). Astfel, banda de absorbție $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la 1655 cm^{-1} caracteristică grupei carboxilice a acidului protonat dispare și apar două benzi $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ la $1565 - 1511 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_s(\text{COO}^-)$ la $1398 - 1386 \text{ cm}^{-1}$ [251]. Diferența $\Delta = [\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]$ constituie aproximativ 173 cm^{-1} , ceea ce indică că în compuși anionii salicilat coordonează bidentat-punte [252, pp. 64-67]. Benzile de absorbție corespunzătoare $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{COO})$ prezentate în Tabelul 3.1, de asemenea, indică prezența mai multor tipuri de coordinare ale anionilor de acid salicilic mono- și bideprotonat (SalH^-) și (Sal^{2-}) la ionii de metal. În rezultatul coordinării, banda vibrației de întindere $\nu(\text{C}=\text{O})$ a moleculei libere de DMA prezentă la 1654 cm^{-1} în complexii **3**, **4** se deplasează în regiunea cu frecvență joasă $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ cu $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$, ceea ce este în concordanță cu datele din literatura de specialitate [253]. În spectrul IR al combinațiilor coordinative **1–4** se înregistrează grupe de benzi care pot fi atribuite oscilațiilor inelului fenolic (Tabelul 3.1).

Tabelul 3.1. Unele date (cm^{-1}) din spectrele IR ale H_2Sal și salicilaților heteronucleari ai fierului 1–4 [37, 39]

H₂Sal	1	2	3	4	Atribuirea
3232 u	3396 u	3609 u 3473 s		3434 i	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})$ $\nu(\text{OH})(\text{COOH})$
-	2934 fs	2934 fs	2934 fs	2934 s	$\nu(\text{CH})(\text{DMA})$
-	1626 u	1618 u	1619 u	1622 fi	$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{DMA})$
1579 u 1528 u	1590 i 1513 s	1599 i 1511 m	1565 i 1514 fs	1576 i 1513 s	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1482 u 1442 fi	1485 u 1465 m	1484 u 1458 fi	1484 u 1452 i	1485 u 1457 i	$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{inel aromatic})$
1384 s	1386 u	1398 u	1392 u	1391 u	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1324 s	1313 fs	1374 m 1325 s	1357 fi 1311 m	1360 m	$\delta(\text{OH})(\text{fenolic})$
1243 i	1253 fi	1248 i	1247 i	1253 i	$\nu(\text{C}-\text{OH})(\text{fenolic})$
1188 u 1154 i 1030 m	1194 s 1146 m 1031 i	1192 fs 1145 i 1031 i	1192 fs 1145 i 1031 u	1194 fs 1144 m 1031 m	$\delta(\text{C}-\text{H})$
965 s 888 i	966 s 865 m	967 s 872 u	965 s 889 m	964 fs 887 fs	$\gamma(\text{CH})$
784 i 757 fi	762 i 706 m	760 fi 703 i	759 fi 706 fi	761 i 706 m	$\delta(\text{CH})(\text{în afara planului})$
693 fi 658 m	667 m	666 i	664 fi	667 m	$\delta(\text{OCO})$
-	599 s 561 s 535 s	600 s 581 s 536 m	593 s 582 s 536 s	624 fs 592 s 538 s	$\nu_{\text{as}}(\text{FeMO})$
-	487 m 429 i	461 s 434 m	462 s 439 s	480 m	$\nu_{\text{s}}(\text{FeMO})$

i – intens; fi – foarte intens; m – mediu; s – slab; fs – foarte slab, u – umăr.

Cele mai caracteristice frecvențe pentru fenoli apar în domeniile $1485 - 1484 \text{ cm}^{-1}$ și $1465 - 1452$, caracteristice pentru $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (aromatic) și $1374 - 1311$ pentru $\delta(\text{OH})(\text{fenolic})$. Spectrele IR ale moleculelor DMA din sfera externă, care formează legături de hidrogen $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$, se caracterizează prin deplasarea vibrațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{O})$ spre regiunea cu energie mai mică doar cu $10 - 15 \text{ cm}^{-1}$ [253]. Prezența grupei NO_3^- și coordinarea ei la ionii de metal în complexul **4** este identificată în spectrul IR prin prezența frecvențelor la 1423 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, 1305 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ și 1015 cm^{-1} $\nu(\text{NO})$ [251]. În spectrele IR ale complexilor **1-4** oscilațiile $1253 - 1247 \text{ cm}^{-1}$ se atribuie vibrațiilor de valență $\nu(\text{C}-\text{OH})$ fenolic. În spectrele IR ale compușilor heteronucleari de fier cu conținut de Mg, Ca, Sr și Ba sunt prezente benzile de absorbție în regiunea $624 - 429 \text{ cm}^{-1}$, care pot fi atribuite vibrațiilor de valență $\nu(\text{FeO})$, $\nu(\text{MgO})$, $\nu(\text{CaO})$, $\nu(\text{SrO})$ și $\nu(\text{BaO})$ [251].

Analiza termogravimetrică: combinațiile coordinative **1**, **3** și **4** au fost investigate prin metoda termogravimetrică. Descompunerea termică a salicilaților din acest șir indică instabilitatea

lor la temperaturi relativ joase (Tabelul 3.2). 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** primele trei procese endotermice au loc în intervalul de temperatură 40 – 120, 120 – 155, 155 – 235 °C și se caracterizează prin pierderea de masă sumară ~ 12,5%, 19% și 42%, respectiv. Aceste valori pot fi atribuite pierderilor moleculelor de apă și solvent din sfera internă (2,6H₂O + 0,4DMA) și (1DMA) și (3DMA) din sfera externă. Următoarele procese exotermice, în intervalele de temperatură 235 – 280, 280 – 360, 360 – 450 °C, sunt legate de descompunerea ulterioară a moleculelor liganzilor organici rămași. Produsul final de descompunere constituie ~ 13 % din masa inițială, ce corespunde oxidului mixt Fe₂MgO₄ în cazul compusului **1**.

Tabelul 3.2. Datele stabilității termice ale combinațiilor heteronucleare 1, 3, 4 [37, 39]

Nr. C.C.	Etapele	Efectele	t, °C			Pierderea în masă. Determinat, %	Corespunde eliminării
			Început	Maxim	Final		
1	1	Endo	~40	105	120	~12–13	2,6H ₂ O + 0,4DMA
	2	Endo	120	140	155	~19	1DMA
	3	Endo	155	190	235	~42	3DMA
	4	Exo	235	265	280	~50,5	1H ₂ Sal
	5	Exo	280	310	360	~65,5	2H ₂ Sal
	6	Exo	360	420	450	~86,5	3H ₂ Sal
Final Fe ₂ O ₃ ·MgO·exp. = ~13,23; teor. = 14,23 %							
3	1	Endo	90	125	190	~20,0	2DMA, NO ₃
	2	Endo	190	240	260	~15,0	2DMA
	3	Exo	260	295	340	~14,5	1,5H ₂ Sal
	4	Exo	340	365	370	~5,0	0,5H ₂ Sal
	5	Exo	370	390	420	~10,0	1H ₂ Sal
	6	Exo	420	535	580	~4,5	0,5H ₂ Sal
	7	Endo	580	–	740	~3,5	0,5H ₂ Sal, 1CO ₂
	8	Endo	740	–	850	~3,5	1CO ₂
Final FeSr ₂ O ₄ ·teor. = 24,2 %; exp. = ~ 24,0% sau ½Fe ₂ O ₃ ·2SrCO ₃							
4	1	Endo	50	100	120	~7	1DMA + 1H ₂ O
	2	Endo	124	220	265	~33	3DMA + 1,5H ₂ Sal
	3	Endo	265	390	420	~30	3,5SalH ₂
	4	Exo	420	–	800	~2,5	1CO ₂
Final ½Fe ₂ O ₃ ·2BaCO ₃ teor. = 28,0%; exp. = ~27,5%;							

În compusul **3** sunt înregistrate procese *endo*– și *exotermice*. Primele două efecte sunt *endotermice* și sunt urmate de eliminarea moleculelor de DMA și anionului NO₃⁻. Următoarele patru procese (în intervalul 260 – 460 °C) sunt *exotermice* și sunt urmate de descompunerea ligandului salicilic cu formarea amestecului de carbonat de stronțiu și oxid de fier(III). În regiunea

580 – 850 °C se observă prezența a două procese *endotermice* ce se atribuie eliminării acidului salicilic. Produsul final de descompunere corespunde $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SrCO}_3$, care conține 24,0% din masa compusului initial **3**, ceea ce este în concordanță cu valoarea calculată 24,2%.

Procesul termic de descompunere a complexului **4** are loc de asemenea în trepte. Primul efect (în intervalul 50 – 120 °C) se caracterizează prin pierderea de masa ~ 7%, ce corespunde eliminării moleculelor de apă și DMA (calculat 7,6%). Trebuie de menționat, că procesul de descompunere a complexului **4** începe la 50 °C, cu 40 °C mai jos decât în cazul compusului de stronțiu **3**. La temperaturi mai ridicate de 120 °C pe curba DTG se observă foarte evident două etape de descompunere în regiunile 124 – 265 și 265 – 420 °C, fiecare din care include câte un proces cu maximumul la ~ 220 °C și ~ 390 °C. Faza de descompunere termică (124 – 265 °C) este însoțită de o diminuare a masei totale cu 33% și corespunde eliminării tuturor moleculelor de DMA și parțial a ligandului salicilat (3DMA și 1,5H₂Sal), iar descompunerea termică în intervalul de temperatură (265 – 420 °C) este însoțită de diminuarea masei totale cu 30% și eliminarea completă a liganzilor de salicilat. La temperaturi mai mari de 420 °C pe curbele DTG și DTA pentru **4** nu se înregistrează careva procese, cu toate că curba TG în regiunea 420 – 800 °C arată o pierdere mică de 2 – 3%, care poate fi atribuită eliminării CO₂. Produsul final al termolizei compusului **4**, presupunem, că este $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaCO}_3$ (27,5 %; valoarea teoretică 28,0 %).

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

Analiza și descrierea structurilor cristaline. Datele cristalografice și parametrii celulei elementare ale compușilor **1–4** sunt prezentate în Anexa 3 (Tabelul A.3.1). Monocristalele de culoare roșie ale compusului $[\text{Fe}_2\text{MgO}(\text{SalH})_6(\text{DMA})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}] \cdot 4\text{DMA}$ (**1**) au fost obținute din soluția-mamă prin decantare și filtrare. Din datele difracției cu raze X pe monocristal rezultă faptul, că în cristalul complexului **1** se realizează geometria tipică a triunghiului $M_3(\mu_3\text{-O})$ (Figura 3.3). Distanța M–M în triunghi se găsește în limitele 3,288 – 3,234 Å, iar lungimile legăturilor M–O sunt în limite obișnuite pentru compuși de acest tip [39]. Analiza parametrilor geometrici nu permite determinarea exactă a pozițiilor M1–M3 ocupate de către cationii Fe³⁺ și Mg²⁺. Fiecare ion de metal are o înconjurare octaedrică O₆ ușor distorsionată, cu valori apropiate a distanțelor interatomice și parametri geometrici similari. Valoarea medie M–O_{oxo} (1,887 Å), M–O_{carb} (2,036 Å) în **1** esențial nu se deosebește de cele din compușii descriși anterior [254]. Specificul trimerului constă în distribuirea statistică a liganzilor neutri. În pozițiile apicale a ionilor M1 și M2 se găsesc molecule de H₂O, iar la ionul M3 statistic sunt situate moleculele de H₂O și DMA în raport 0,6 : 0,4. În cristalul **1** moleculele de DMA din sfera externă și moleculele

complexului sunt unite prin legături de hidrogen [39], iar între compuși apar interacțiuni de tip $\pi-\pi$ și $C-H\cdots\pi$.

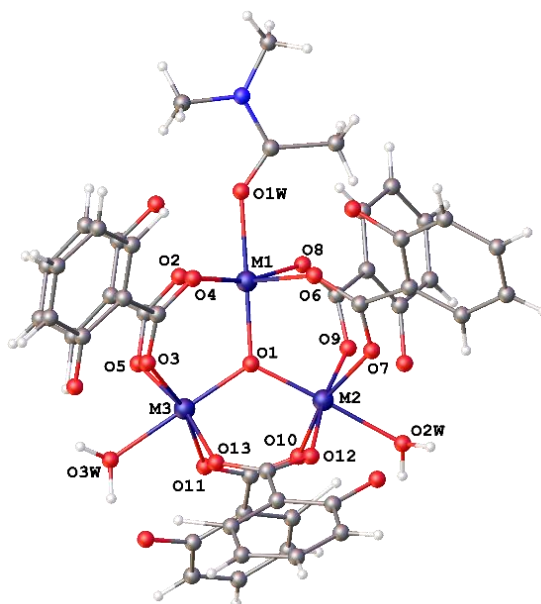


Fig. 3.3. Structura moleculară a compusului $[Fe_2MgO(SalH)_6(DMA)_{0,4}(H_2O)_{2,6}] \cdot 4DMA$ (1) [39]

În aceleași condiții de reacție, înlocuind salicilatul de magneziu cu salicilații altor metale 2s, s-au obținut compușii 2–4. Studiul prin difracția cu raze X indică faptul, că compușii au structură tipică de clusteri polimerici. Monocristalele de culoare roșie ale compusului $\{[FeCa_2(Sal)_2(SalH)_3(H_2O)_3(DMA)] \cdot 2DMA \cdot 2H_2O\}_n$ (2) au fost obținute după recristalizare din amestecul de dimetilacetamidă și tetrahidrofuran. Datele cristalografice și parametrii celulei elementare sunt prezentate în Anexa 3 (Tabelul A3.1). Datele difracției cu raze X arată, că structura compusului heteronuclear 2 este alcătuită din lanțuri polimerice (Figura 3.4). Compusul aparține grupei spațiale triclinice $P-1$, unde ionii de Fe cristalografic independenți sunt localizați pe centrele de inversie, pe când ionii de Ca(II) ocupă două poziții generale.

În structura moleculară ionii de metal, moleculele coordinate de apă și dimetilacetamidă sunt unite în doi polimeri coordinativi independenți (I și II) de tip 1D. Structura lanțului polimeric este reprezentată în Figura 3.4. Ionii Ca1 și Ca2 se află în înconjurarea a opt și șapte atomi de oxigen, respectiv. Pentru ionul Ca1, numărul de coordinare opt este asigurat de șase atomi de oxigen ce provin de la grupări carboxilat și doi atomi de la moleculele de apă coordonate, iar pentru ionul Ca2 numărul de coordinare șapte este format de cinci atomi de oxigen de natură carboxilat, un atom de oxigen al moleculei de apă și un atom de oxigen al grupei carbonil al dimetilacetamidei. Anionii salicilat joacă rolul de liganzi punte și coordonează în trei moduri diferite, astfel grupa carboxilică formează punți între ionii Ca1–Ca2, coordonare $\mu_2:\eta^1:\eta^2$ ($SalH^-$); între ionii de Ca–Fe,

coordinare $\mu_2:\eta^1:\eta^1$ (SalH^-)₂; între ionii Fe–Ca–Ca, coordinare $\mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^2$ (Sal^{2-})₂ anionul fiind bideprotonat.

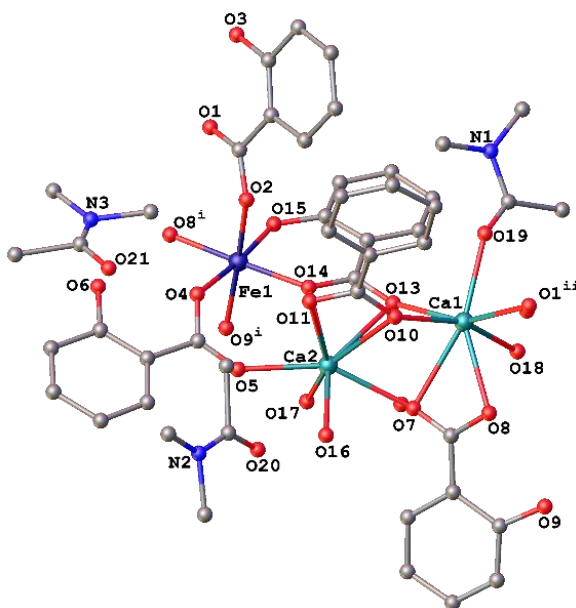


Fig. 3.4. Un fragment al polimerului coordinativ
 $\{[\text{FeCa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2)

Celula elementară independentă a compusului $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (3) conține un ion de fier(III) și doi ioni de stronțiu(II) (Figura 3.5). Contranioni sunt doi anioni salicilat bideprotonați (Sal^{2-}), doi anioni salicilat monodeprotonați (SalH^-) și anionul NO_3^- . În calitate de liganzi neutri la coordinare participă patru molecule de DMA. În cazul ionului de fier(III), numărul de coordinare șase este generat de șase atomi de oxigen ce provin de la anionii salicilat cristalografic independenți. Ionul de fier(III) coordinează toți anionii salicilat. În octaedrul de coordinare al ionului fier(III) intră doi anioni salicilat monodentați (SalH^-) (Fe1–O1 2,015; Fe1–O4 2,049Å). Doi anioni (Sal^{2-}) 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. Ionul de Sr1 coordinează doi liganzi neutri de DMA (A și B), uniți prin atomii O1A și O1B, anionul NO_3^- prin atomii O13 și O14, trei atomi de oxigen al grupelor carboxilice a trei anioni salicilat O2¹, O7¹, O11 și atomul O12¹ al grupei fenolice [37]. Distanța Sr1–O se află în limitele 2,472 – 2,708 Å.

Organizarea în jurul ionului Sr2 a șapte atomi de oxigen se deosebește de cea a Sr1. În coordinarea ionului Sr2 participă două molecule neutre de DMA prin atomii O1C și O1D, atomul de oxigen O13² al grupei NO_3^- , atomii O5², O8, O11² ai grupelor carboxilice a anionilor salicilat

și O9² de la grupa hidroxil. Distanța Sr2–O este 2,472 – 2,667 Å. Grupa NO₃⁻ în structura compusului **3** coordinează în mod bidentat-chelat.

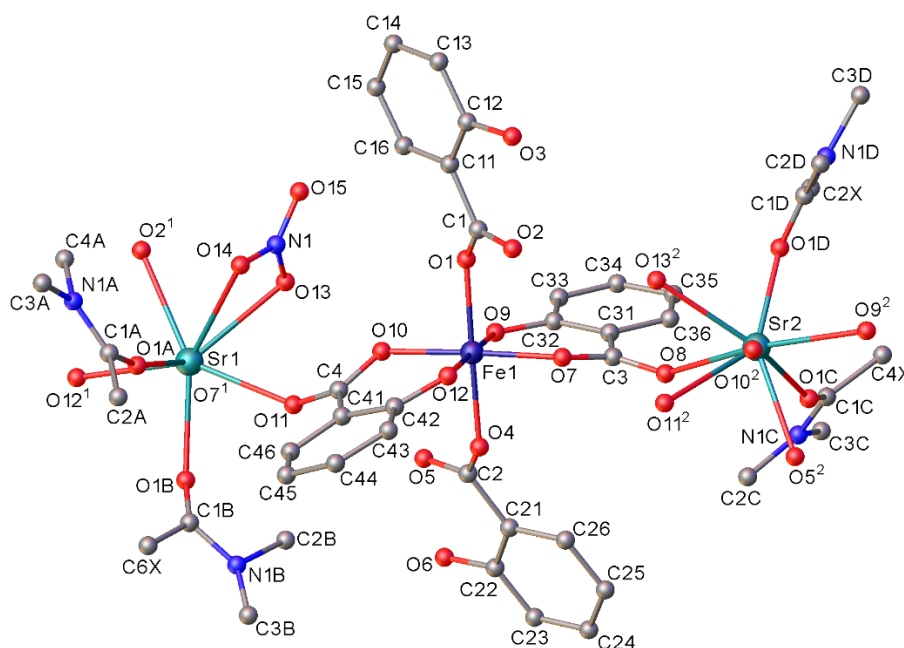


Fig. 3.5. Structura moleculară a compusului $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (3**) [37]**

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. Odată cu punțile *sin-sin* a atomilor de oxigen, unul din atomii de O al grupei carboxilat (Sal²⁻) are funcția μ_2 -O între ionii de Fe și Sr, o funcție similară o are și grupa hidroxilă deprotonată. Posibilitatea grupei carboxilice de a forma sisteme cu punți este utilă pentru sinteza clusterilor și polimerilor coordinativi [10]. În compusul **3** axa polimerului este îndreptată de-a lungul axei *a* a cristalului. Grupele hidroxile coordonate ale ionilor salicilat formează sistema legăturilor de hidrogen [37]. În cristal lanțurile polimerice se găsesc la distanțele razelelor Van-der-Vals.

Structura compusului $\{[\text{FeBa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**4**) este asemănătoare cu structura compusului **3** cu diferența, că în compusul **4** este prezentă molecula de apă coordnată, iar grupa NO₃⁻ este înlocuită cu un anion (SalH⁻) (Figura 3.6). În acest caz raportul dintre Fe:Ba:anion acid este 1:2:5 (spre deosebire de compusul **3** Fe:Ba:anion acid :NO₃⁻ = 1:2:4:1 în **3**) (Figura 3.5).

Totuși din punct de vedere al organizării coordonării, polimerul **4** are o structură specifică. Ionii Fe1 și Fe2 ocupă două poziții individuale în centrul de inversie, iar octaedrul de coordonare 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 3.6). În metalociclul format, distanțele medii Fe–O sunt de 1,956 Å (poziția ecuatorială) și 2,060 Å (poziția apicală). Astfel de efecte de deformare tetragonală a poliedrului ionilor de metal au fost observate și în compusul **3**.

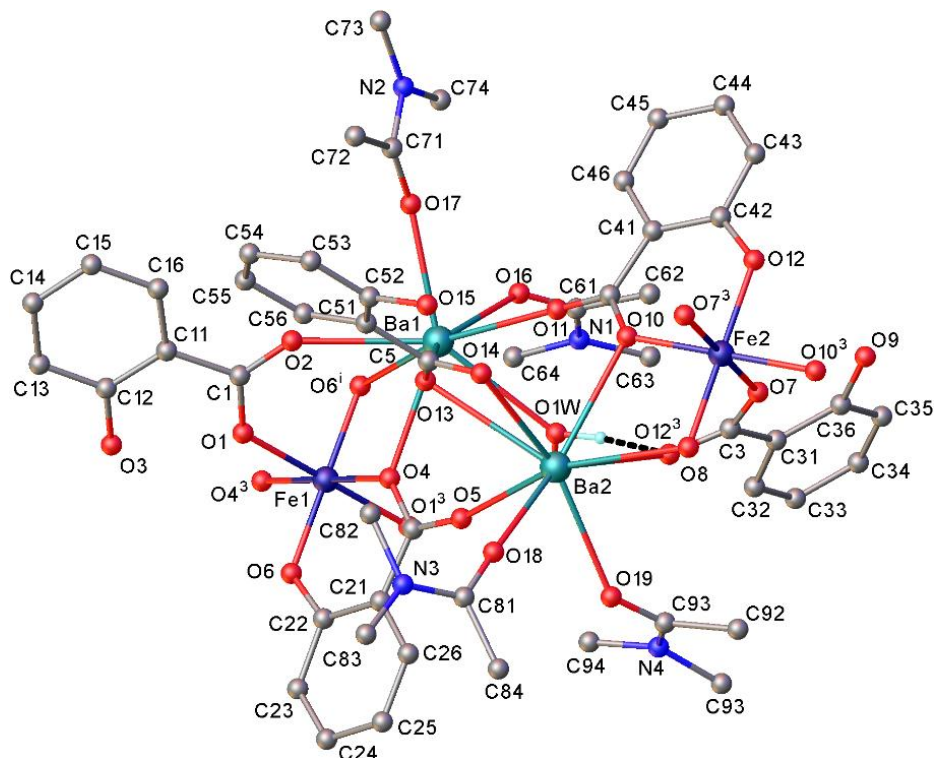


Fig. 3.6. Structura moleculară a compusului $[\text{FeBa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4**) [37]**

Poliedrul de coordinare al ionului Ba1 este format din șapte atomi de oxigen, care este constituit din atomii de oxigen a doi liganzi DMA, ordonați după două poziții, patru atomi de O ai grupelor carboxilice și hidroxilice ai ionilor salicilat (SalH^-), (Sal^{2-}) și atomul de O1W al moleculei de apă. Ionul de Ba2 are numărul de coordinare 7 cu diferența, că poziția atomului O(H_2O) o ocupă atomul de oxigen al grupe carboxilice al anionului SalH^- .

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 C51–C56, două grupe carboxilice monodeprotonate conectate la atomii C1 și C3, ce îndeplinesc funcția de punte *sin–sin* bidentată, unesc ionii de bariu și fier. Grupa carboxilică tridentată chelat-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. Lanțurile polimerice de-a lungul axei *x* ale

crystalului sunt asociate prin legături de hidrogen [37]. Conform datelor analizei difracției cu raze X pe monocristal în compușii **3** și **4**, moleculele de DMA coordonează la ionii de metal prin atomii de oxigen ai grupelor carbonile, ceea ce este în concordanță cu datele spectroscopiei IR.

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 3.7) cu parametrii prezentați în Tabelul 3.3.

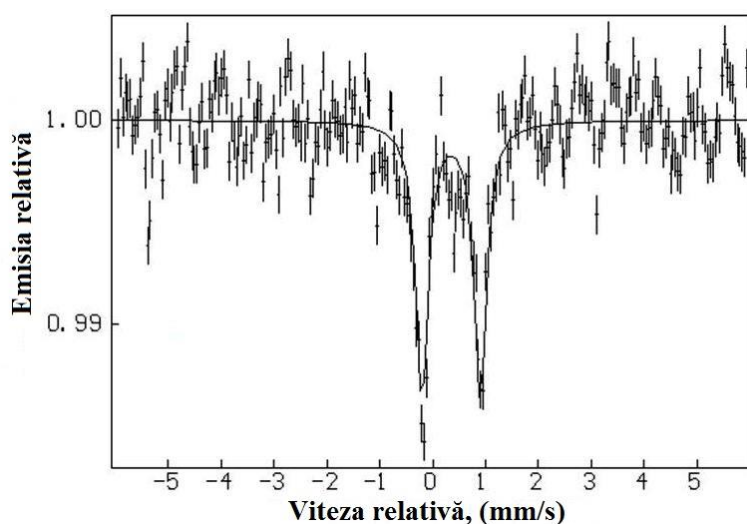


Fig. 3.7. Spectrul Mössbauer(⁵⁷Fe) al complexului **1** la 80 K [39]

Micșorarea temperaturii până la 80 K nu schimbă forma spectrelor SM, parametrii electronici ai cărora (deplasarea izomerică δ_{Na^+} , desplicarea de cuadrupol 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.

Tabelul 3.3. Parametrii spectrelor Mössbauer pentru compușii heteronucleari **1** și **3** [37, 39]

Nr.	Combinăția coordinativă	T, K	mm/s		
			δ_{Na^+} ($\pm 0,03$)	ΔE_Q ($\pm 0,03$)	Γ ($\pm 0,03$)
1	[Fe ₂ MgO(SalH) ₆ (DMA) _{0,4} (H ₂ O) _{2,6}] \cdot 4DMA	300	0,71	1,08	0,26
		80	0,76	1,28	0,29
3b	{[⁵⁷ FeSr ₂ (Sal) ₂ (SalH) ₂ (NO ₃)(DMA) ₄] _n }	300	0,39	0,8	0,37
		80	0,53	0,94	0,34

Proprietățile magnetice ale compusului **1** au fost măsurate în domeniul de temperatură 291 – 136 K. Din datele experimentale, valoarea calculată (χ_{MT}) la temperatura camerei pentru **1** este 2,24 cm³·K/mol, considerabil mai joasă față de cea calculată pentru trei ioni de fier(III) necuplați ($3 \cdot 4,375 = 13,125$ cm³·K/mol). Pentru compusul **1** valoarea χ_{MT} se micșorează lent de

la $2,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ (291 K) până la $0,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ (136 K) [43]. Pentru descrierea dependenței proprietăților magnetice a compusului **1** a fost folosit modelul Heisenberg-Dirac-van-Vleck [1, pp.118-133, 255] cu hamiltonianul interacțiunii spin-spin $H = -2J_{12}(S_1 \cdot S_2)$. În rezultat, au fost obținuți următorii parametri: $J_{\text{Fe-Fe}} = -44 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,05$, ceea ce demonstrează că între ionii paramagnetici există o interacțiune antiferomagnetică de schimb. Valoarea parametrului de schimb pentru **1** se găsește în limitele valorii lui J și pentru alți compuși heteroatomici μ_3 -oxo ai fierului cu heteroatomi diamagnetici [256].

Proprietățile magnetice ale compușilor **1**, **3**, **4** au fost studiate prin metoda Gouy la temperatura camerei. Valoarea momentului magnetic efectiv pentru fier în complexul **1** ($\mu_{\text{eff}}^{\text{min}} = 5,61 \mu_{\text{B}}$ și $\mu_{\text{eff}}^{\text{max}} = 6,034 \mu_{\text{B}}$), **3** ($5,88 \mu_{\text{B}}$) și **4** ($6,63 \mu_{\text{B}}$) corespund ionului de fier(III), în stare de spin înalt ($S = 5/2$), ceea ce este în concordanță cu datele din literatura de specialitate [1, pp. 118-133, 255, pp. 2-4].

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.

Una din problemele de bază ale cercetării compușilor heteroatomici trinucleari este determinarea distribuției cationilor metalelor în cluster, în care este demonstrată repartizarea lor statistică [254, 257], iar în [258] se presupune distribuția cationilor. În alte cazuri distribuția statistică a cationilor rezultă din propria simetrie a compusului C_3 [256].

3.2.1. Sinteza, structura și proprietățile combinațiilor de tipul $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Sal})_6(\text{Solv})_x] \cdot n\text{Solv} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, unde $M = \text{Cr(III)}, \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$ (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. Din această serie de solvenți afinitatea față de coordonare se schimbă în ordinea: THF < DMA ~ DMF < H₂O ~ CH₃OH ~ C₂H₅OH. Prin această metodă au fost obținuți opt combinații coordinative noi cu formula generală $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Sal})_6(\text{Solv})_{(3-x)}(\text{Solv}')_{(x)}] \cdot n\text{Solv} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, unde $M = \text{Cr}^{3+}$ (**5**), Mn^{2+} (**6**), Co^{2+} (**7a**, **b**),

Ni^{2+} (**8**, **9**), Cu^{2+} (**10**), Zn^{2+} (**11**), Solv = CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, THF, DMA, DMF, H_2O [38, 39, 42] (Figura 3.8).

Combinățiile coordinative sintetizate **5–11** conțin miezul $\{\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\mu_3\text{-O}\}$ și au fost obținute sub formă de monocristale de culoare roșie sau roșu-maroniu. Compușii **5–11** sunt solubili în CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, THF, DMA, DMF, CH_3COCH_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

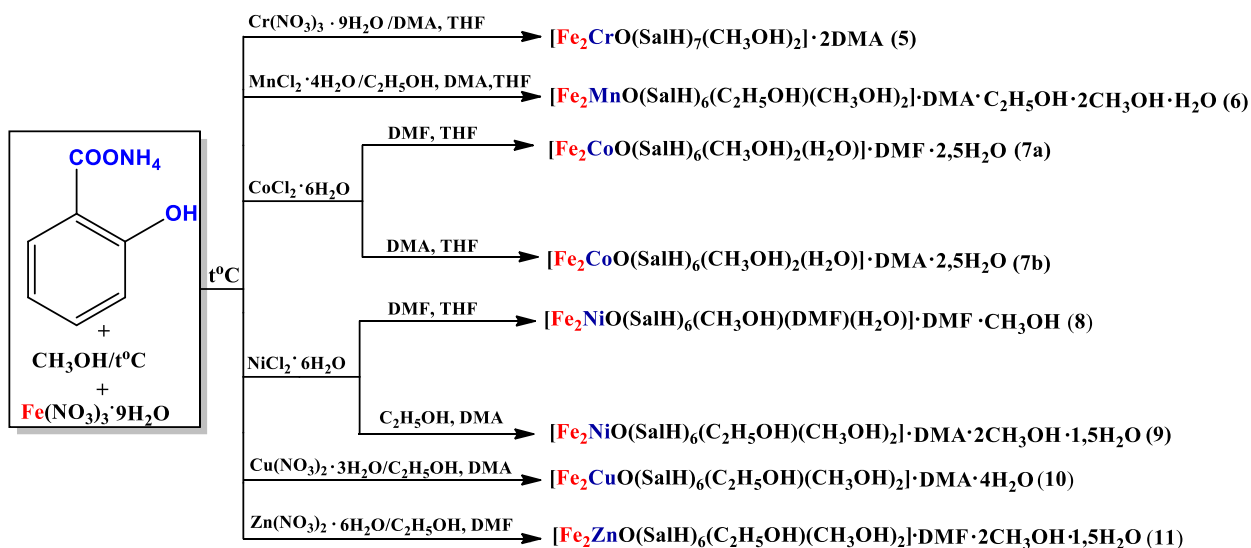


Fig. 3.8. Schema sintezei compușilor heteronucleari 5–11 [38, 39, 42, 262]

3.2.2. Studiul prin spectroscopia IR și analiza termogravimetrică

Spectrele IR ale acidului salicilic și salicilatului de amoniu conțin benzile de absorbție: $1667, 1655 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$); $1465, 1456 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$, inelul aromatic); $1298, 1292 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ carboxi; $1251, 1243 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{OH})$ fenolic; $784, 760 \text{ cm}^{-1}$ $\delta(\text{CH})$, de îndoire în afara planului, respectiv [164]. Banda caracteristică cationului de amoniu poate fi observată la 3288 cm^{-1} .

În spectrul IR al salicilatului de amoniu, în comparație cu spectrul acidului salicilic, sunt prezente două benzi de absorbție intensive la 1570 cm^{-1} și 1456 cm^{-1} , caracteristice oscilațiilor antisimetrice și simetrice ale grupării COO^- . Ionul de amoniu NH_4^+ , pe lângă banda de absorbție largă $\nu(\text{NH})$ în intervalul $3100 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, care corespunde legăturilor de hidrogen cu atomii de oxigen din ionul salicilat, se caracterizează și prin câteva benzi de absorbție $\delta(\text{CH})$ în intervalul $1350 - 1321 \text{ cm}^{-1}$.

Studiul cu *spectroscopia IR* al compușilor **5–11** ne confirmă, că a avut loc formarea combinațiilor coordinative (Figura 3.9). Benzile de absorbție pentru toți compușii sunt similare. Spectrele IR ale combinațiilor coordinative constau din benzi de absorbție largi în regiunea $3676 - 3097 \text{ cm}^{-1}$ ce se datorează prezenței moleculelor de apă de co-cristalizare.

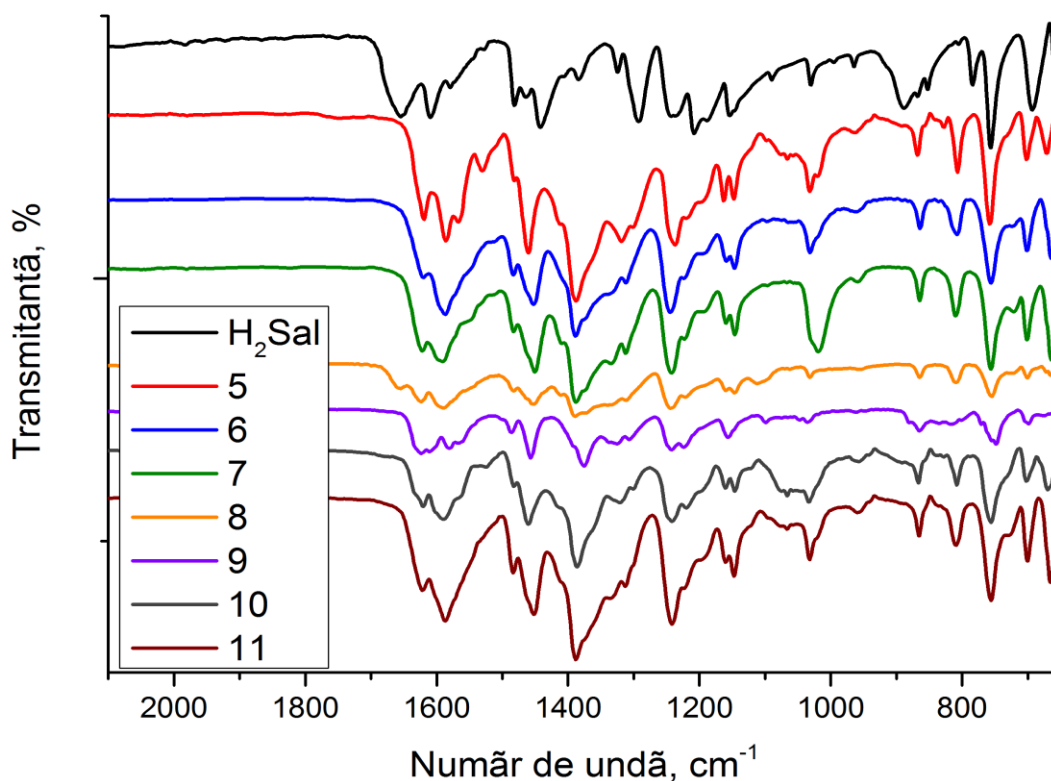


Fig.3.9. Spectrele IR ale acidului H₂Sal și compușilor 5–11 [38, 39, 42, 262]

Din spectrele IR se poate observa dispariția benzii de adsorbție $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la $\sim 1655 \text{ cm}^{-1}$ caracteristică grupei carboxilice și apariția a două noi benzi de adsorbție la frecvențe inferioare, caracteristice vibrațiilor asimetrice $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ în regiunile $1599 - 1586 \text{ cm}^{-1}$ și simetrice $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ în domeniul $1392 - 1386 \text{ cm}^{-1}$ (Anexa 4, Tabelul A.3.2) [251, 252, pp.64-67]. Diferența de $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ dintre benzile $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ sugerează ipoteza, că în compușii studiați există numai un tip de coordinare a liganzilor carboxilat ca punte bidentat [259]. Benzile în domeniul $1622 - 1617 \text{ cm}^{-1}$ caracteristice vibrațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{O})$, indică participarea grupei carbonil a moleculelor de DMA și DMF la coordinare, ceea ce este în concordanță cu datele difracției cu raze X pe monocristal.

În toate spectrele IR ale combinațiilor trinucleare **5–11** sunt prezente benzi în domeniul $\sim 1243 \text{ cm}^{-1}$, care se atribuie frecvențelor de întindere $\nu(\text{C}-\text{OH})$ al grupelor fenolice protonate [260]. În cazul coordinării derivaților acidului salicilic, benzile de vibrație au frecvențe mai mari [164]. Aceasta se confirmă și prin faptul, că în cazul compușilor **5, 6, 7a,b, 8–11** grupa OH nu participă la coordinare (Anexa 4, Tabelul A3.2).

Studiul termogravimetric. Descompunerea termică a complexului **8** la aer constă din mai multe etape (Figura 3.10). Primul proces *endotermic* se începe la $37,5 \text{ }^\circ\text{C}$ și se sfârșește la $110 \text{ }^\circ\text{C}$ cu o pierdere de masă $\sim 4 \%$, ce corespunde eliminării moleculei de CH_3OH . Următoarele procese

au loc în intervalele de temperatură: 110 – 176 °C (II) *endotermic*, 176 – 260 (III) *endotermic*, 260 – 320 (IV) *exotermic* și 320 – 500 °C (V) *exotermic* cu eliminarea tuturor moleculelor de solvent și descompunerea ligandului organic (Tabelul 3.4). Al cincilea proces termogravimetric se termină cu formarea produsului final al descompunerii complexului **8**.

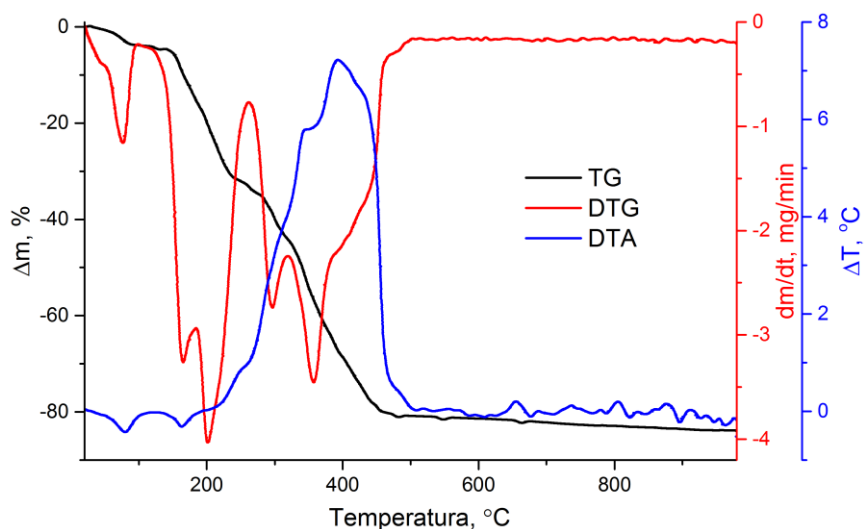


Fig. 3.10. Curbele termoanalitice (TG/DTG/DTA) pentru complexul $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (8**) înregistrate în aer [38]**

Tabelul 3.4. Datele stabilității termice ale clusterului $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (8**) [38]**

Nr. C.C.	Etapele	Efectele	t, °C			Pierdere în masă. Determinat, %	Corespunde eliminării
			Început	Maxim	Final		
8	1	Endo	37,5	75	110	4	CH ₃ OH
	2	Endo	110	168	176	28	2DMF+1,5H ₂ Sal
	3	Endo	176	200	260	4	CH ₃ OH+H ₂ O
	4	Exo	260	294	320	10	H ₂ Sal
	5	Exo	320	360	500	36	3,5H ₂ Sal
Final Fe ₂ NiO ₄ exp. = ~18,0; teor. = 18,94 %							

Conform datelor DTG, produsul rămas după descompunere constituie ~ 18,0% din masa produsului inițial și corespunde oxidului mixt Fe₂NiO₄ (calculat: 18,94%). Descompunerea termică a complexului **8** este reprezentată în următoarea schemă:

ligand H₂Sal. După 600 °C până la 1000 °C compusul este stabil, iar reziduu format corespunde formării oxidului mixt de fier–crom cu compoziția Fe₂CrO_{4,5} (17,37 %, calculat 17,19%). Dinamica studiului termic în atmosferă de azot a complexului **5** demonstrează, că procesul de descompunere începe în intervalul de temperatură 40 – 120 °C cu eliminarea moleculelor de solvent DMA și a moleculelor coordinate de CH₃OH (20,81%, calculat 20,89%), după care are loc descompunerea moleculelor de ligand H₂Sal coordinate. Acest proces decurge în mai multe etape până la 930 °C, conducând la formarea produsului cu 31,94 % din masa inițială, care probabil, corespunde amestecului de oxid de fier–crom și reziduu carbonic [261].

Pentru compusul **6**, curba DTA (în aer) sugerează, că descompunerea are loc în patru etape diferite, primele etape au loc la 50 – 120 °C; 120 – 180 °C și 200 – 320 °C și corespund la trei procese *endotermice* de eliminare a moleculelor de solvent și descompunere a ligandului, iar a patra etapă corespunde unui proces *exotermic* la 320 – 460 °C. După 460 °C produsul este stabil până la 1000 °C cu formarea oxidului mixt (18,17%, calculat 17,33%). Din experimentele efectuate în atmosferă de azot se poate observa eliminarea până la 220 °C a moleculelor de solvent în trei etape ca procese *endotermice*. Mai departe începe descompunerea complexului prin procese de decarboxilare și posibile procese de restructurare.

Descompunerea compusului **9** (în prezența aerului) are loc în trei etape de descompunere, primele două sunt procese *endotermice*, fiind caracteristice eliminării moleculelor de solvent din sfera externă. În primul proces se elimină moleculele externe de solvent 2CH₃OH și 1,5H₂O (7%) iar în al doilea proces se elimină molecula de DMA din sfera externă (6,6%). A treia etapă de descompunere este caracterizată printr-un proces *exotermic* complex care corespunde descompunerii complete a complexului cu formarea oxidului mixt la 580 °C (20,92%, calculat 18,06%). În cazul experimentului efectuat în atmosferă de azot, se poate observa pierderea moleculelor de solvent extern în mai multe etape separate până la 165 °C, după care începe descompunerea ligandului care are loc similar cu compusul **6** (Figura 3.11).

Pentru compusul **10** (în prezența aerului), curba DTA demonstrează, că descompunerea are loc în patru etape diferite: prima etapă la 45 – 160 °C, proces *endotermic*; a doua la 210 – 260 °C este, de asemenea, caracteristică unui proces *endotermic*, iar a treia și a patra etapă la 270 – 335 °C și 355 – 600 °C caracterizează procese *exotermice*. După 200 °C are loc o eliminare simultană a moleculelor de solvent coordinate și descompunerea ligandului salicilic.

Formarea oxidului mixt poate fi observată la 550 °C (19,89%, calculat 18,64%). Pentru compusul **10** (în azot), eliminarea moleculelor de solvent din sfera externă are loc în două etape, cu eliminarea totală a 12% din masa corespunzătoare moleculelor de DMA și 2H₂O. După 170 °C începe descompunerea ligandului salicilat.

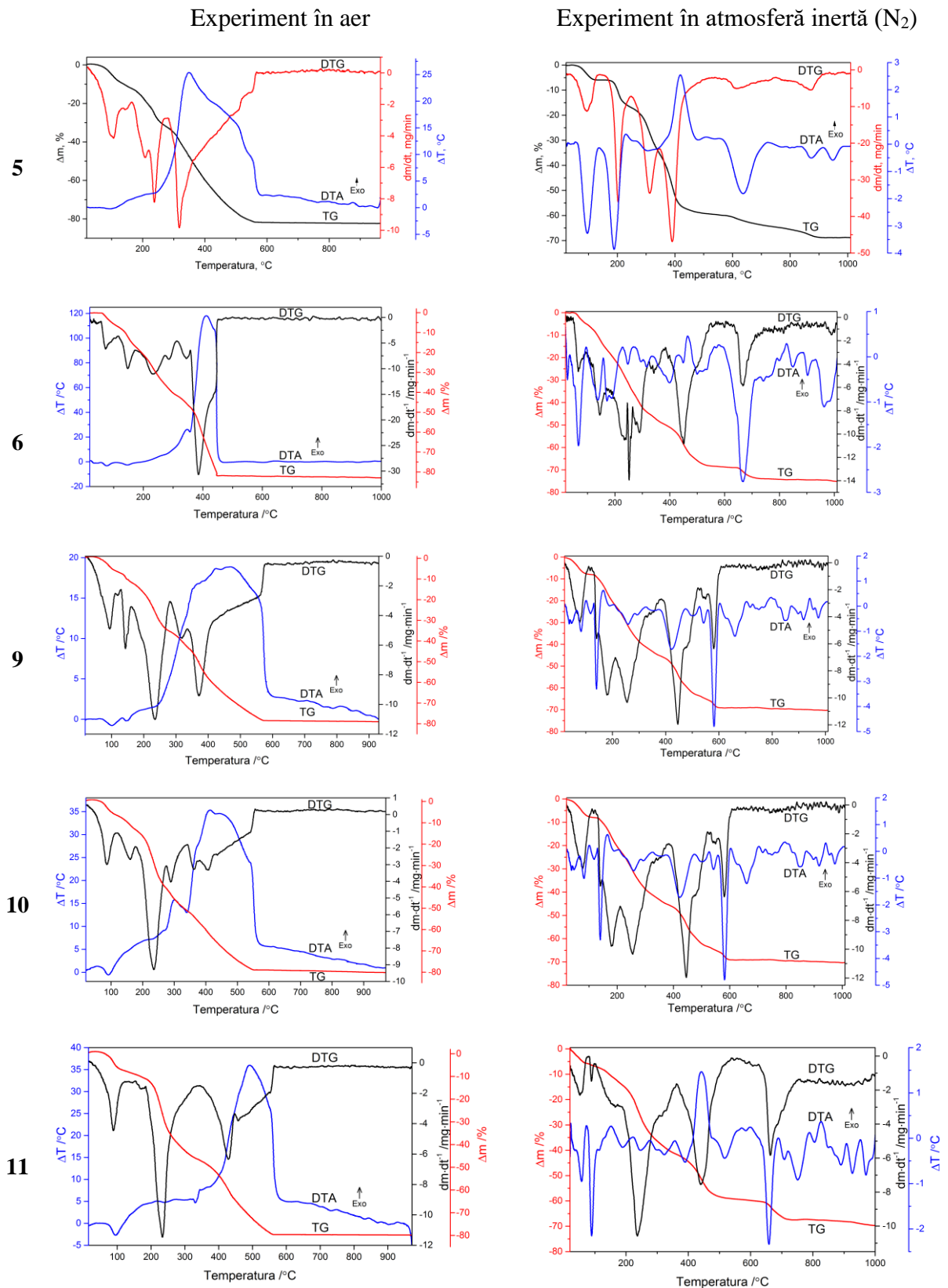


Fig. 3.11. Curbele termoanalitice (TG/DTG/DTA) pentru compușii 5, 6, 9–11 înregistrate în aer și atmosferă inertă [42, 261]

Pentru compusul **11**, curba DTA (în aer) arată că descompunerea are loc în trei etape diferite: prima etapă la 50 – 160 °C, a doua la 210 – 275 °C și a treia la 355 – 600 °C, toate trei sunt *exotermice*. Pe baza curbelor DTG și TG se poate observa eliminarea moleculelor externe de metanol și apă la 30 – 110 °C cu o pierdere în greutate de 7,05% și eliminarea moleculei DMF externe la 120 – 200 °C cu o pierdere în masă de 5,66%. După 200 °C are loc eliminarea simultană a moleculelor de solvent coordonate și descompunerea ligandului salicilic. Formarea produsului final poate fi observată la 550 °C (19,81%, calculat 18,69%). Compusul **11** în azot are un comportament similar cu complexii **6**, **9**, **10**. Până la 175 °C are loc eliminarea solventului în două etape cu descompunerea suplimentară a ligandului printr-un posibil proces de decarboxilare și restructurare. Produsul final din experiment în prezență de azot constă din 31% din masa inițială, care corespunde amestecului chimic de Fe₂ZnO₄ și reziduuri carbonice.

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

Seria de heterosalicilați ai fierului(III) cu metale bivalente de tip 3d au fost investigate prin difracția cu raze X pe monocristal. Datele cristalografice și parametrii celulei elementare sunt prezentate în Anexa 5. Tabelul A3.3. Compușii **6**, **7a**, **8**, **9**, **10** și **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**).

Conform datelor obținute prin metoda difracției cu raze X pe monocristal, combinația coordinativă **7a** (Figura 3.12, a) are structură asemănătoare cu compușii **1**, **6**, **8**, **9**, **10**, **11**. În sfera internă a compusului **7a** în loc de molecula de etanol este coordonată o moleculă de apă, iar în sfera externă sunt molecule solvate de DMF și 2,5H₂O. Doi ioni de Fe(III) și ionul Co(II) sunt distribuiți statistic și se află în vârfurile unui triunghi isoscel (M1–M2 3,271; M2–M3 3,287 Å). În centrul triunghiului se află atomul μ_3 -oxo cu lungimea legăturii M1–O1 1,884, M2–O1 1,895 Å. Ionii M1 și μ_3 -oxo, ocupă în cristal poziții speciale, care creează simetria compusului trinuclear C2/c. Structura în ansamblu, parametrii geometrici (Anexa 5, Tabela A3.3) precum și distanțele interatomice și unghiurile, sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate pentru compuși analogi [38, 39, 261, 262].

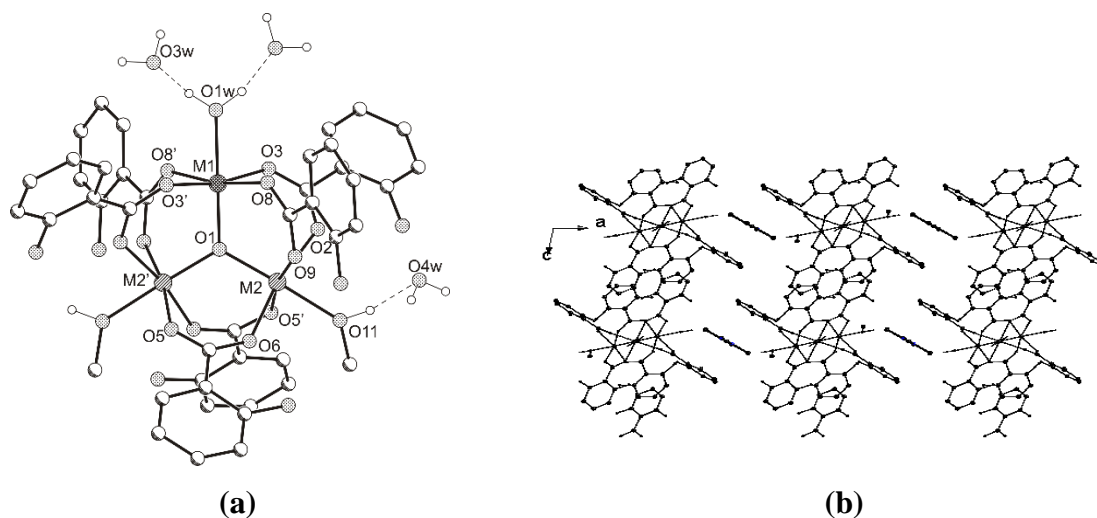


Figura 3.12. (a) Structura unității trinucleare și (b) fragmentul împachetării în $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (7a**) [39]**

În compusul **7a** fiecare ion de metal are coordinație octaedrică, dar cu înconjurare diferită. Sfera de coordinație a fiecărui ion de metal include patru atomi de oxigen a grupeii carboxilice și atomul central μ_3 -oxo. A șasea poziție (apicală) este ocupată de o moleculă de metanol coordonată la ionul M2 și o moleculă de apă la ionul M1. Valoarea medie a lungimii legăturilor M1–O_{carb} și M2–O_{carb} nu diferă esențial, acest fapt explică valorile apropiate ale razelor atomilor Co²⁺ 0,75 și Fe³⁺ 0,78 Å [250]. S-a stabilit, că anionii acidului salicilic și moleculele de DMF statistic sunt dezordonate. Pentru grupele salicilice aceste două poziții sunt în concordanță cu rotația la 180° în jurul legăturii C–C_{carbox}. Moleculele solvate de DMF sunt distribuite cu probabilitate egală între două poziții în jurul axei C₂. Structura cristalină a compusului **7a** poate fi descrisă ca o structură polimerică de tip lanț 1D și este interpretată, în primul rând, ca o sistemă cu interacțiuni intermoleculare π – π de stivuire și legături de hidrogen O–H \cdots O, dintre moleculele de apă și atomii de oxigen din moleculele DMF, cu o contribuție mai puțin semnificativă [39]. În cristalul **7a** se realizează lanțuri infinite de compuși trinucleari, orientați de-a lungul axei cristalografice *c*. Prezența interacțiunilor π – π în lanțurile 1D se confirmă prin legăturile scurte (3,82 și 3,98 Å) între centrele inelelor aromatice cu orientare antiparalelă. Interacțiunile π – π ale altor anioni salicilat cu moleculele solvate de DMF unesc lanțurile sus numite în două straturi, paralele cu planul cristalografic *ac* (Figura. 3.12, b).

Difracția cu raze X pe monocristal a demonstrat, că combinația coordinativă **8** are structura moleculară $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (Figura 3.13, a). Cristalele acestui compus sunt monoclinice, grupa spațială *C2/c* (Anexa 5, Tabelul A3.3).

Clusterul trinuclear este situat de-a lungul a două axe cristalografice ce trec prin atomii O1, Ni1 și O1M, având astfel simetrie moleculară de tip C_2 . În structura acestui complex doi ioni Fe^{3+} și unul Ni^{2+} ocupă vârfurile unui triunghi aproximativ echilateral, distanțele $Fe \cdots Fe$ și $Ni \cdots Fe$ sunt egale cu 3,277 (2) Å și 3,261 (1) Å, respectiv. Centrul triunghiului este ocupat de atomul μ_3-O , care este coplanar cu ionii de metal. Ionii metalici au o coordinare octaedrică, cu înconjurare diferită. Sfera de coordinare a fiecărui ion de metal este constituită din patru atomi de O de la patru liganzi salicilați de tip punte, atomul μ_3-oxo central și ligandul apical. Poziția apicală externă a ionilor $Fe(III)$ este ocupată cu probabilitate statistică egală de o moleculă DMF sau de apă, în timp ce molecula de metanol este poziționată în poziția apicală a ionului $Ni(II)$ și, de asemenea, este dezordonată pe două poziții în conformitate cu simetria C_2 .

Poziția liganzilor $SalH^-$ în complex este stabilizată prin legături de hidrogen $O-H \cdots O$ intramoleculare. Structura cristalină este stabilizată prin interacțiuni intermoleculare $\pi-\pi$ cu interacțiuni între inelele aromatice C_6 , paralele centrosimetrice, ale liganzilor $SalH^-$ cu separare centroidă \cdots centroidă de 3,760 și 4,548 Å (Figura 3.13, b).

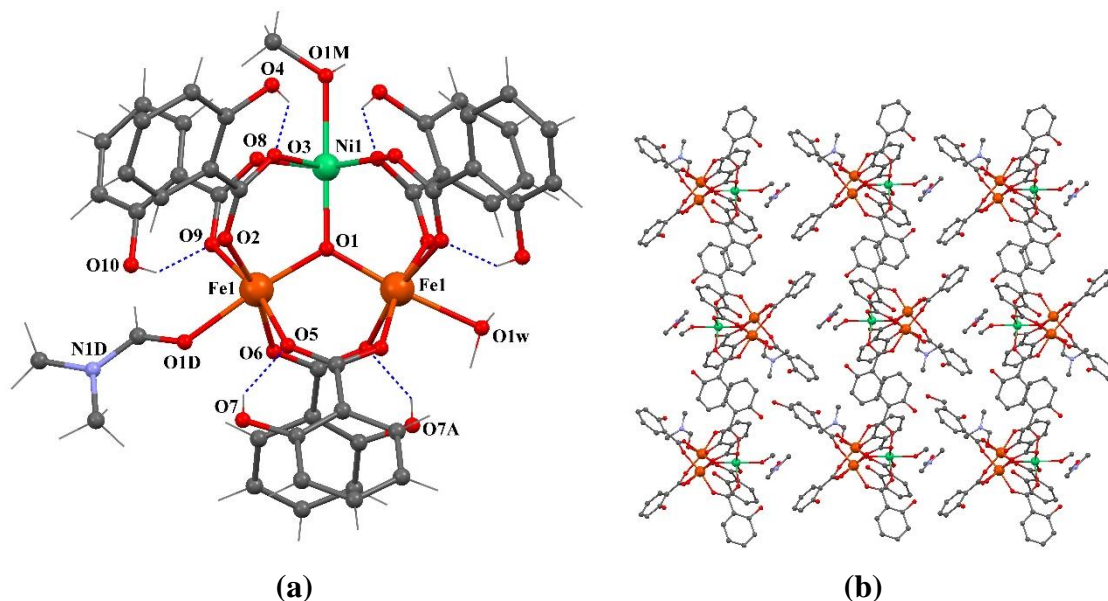


Fig. 3.13. (a) Structura moleculară și (b) fragmentul din structura cristalină a complexului $[Fe_2NiO(SalH)_6(CH_3OH)(DMF)(H_2O)] \cdot DMF \cdot CH_3OH$ (8) [38]

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 heterometalice trinucleare neutre, cu formula generală $[Fe_2^{III}M^{II}O(SalH)_6(C_2H_5OH)(CH_3OH)_2]$, unde $M = Mn^{2+}$ (**6**), Ni^{2+} (**9**), Cu^{2+} (**10**) și Zn^{2+} (**11**). Datele cristalografice ale compușilor **6–11** sunt prezentate în Anexa 3, Tabelul A3.3:

$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{DMA} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**),

$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{DMA} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**9**),

$[\text{Fe}_2\text{CuO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{DMA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10**),

$[\text{Fe}_2\text{ZnO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**11**).

În structura tuturor compușilor cei doi ioni de fier(III) și ionul de metal bivalent ocupă vârfulurile unui triunghi aproximativ echilateral și sunt distribuiți statistic pe aceste trei poziții cu probabilitate aproximativ egală (Figura 3.14, a).

Distanța metal...metal se încadrează într-un domeniu restrâns: Fe–M = 3,286 Å și Fe–Fe' = 3,299 Å pentru **6**; Fe–M = 3,261 Å și Fe–Fe' = 3,277 Å pentru **8**; Fe–M = 3,255 Å și Fe–Fe' = 3,266 Å pentru **9**; Fe–M = 3,261 Å și Fe–Fe' = 3,258 Å pentru **10**; Fe–M = 3,274 Å și Fe–Fe' = 3,294 Å pentru **11**. Centrul triunghiului este ocupat de atomul μ_3 -oxo, care este coplanar cu ionii de metal: M–O1 = 1,894 Å și Fe–O1 = 1,903 Å pentru **6**; M–O1 = 1,885 Å și Fe–O1 = 1,887 Å pentru **8**; M–O1 = 1,873 Å și Fe–O1 = 1,885 Å pentru **9**; M–O1 = 1,865 Å și Fe–O1 = 1,891 Å pentru **10**; M–O1 = 1,885 Å și Fe–O1 = 1,899 Å pentru **11** [46].

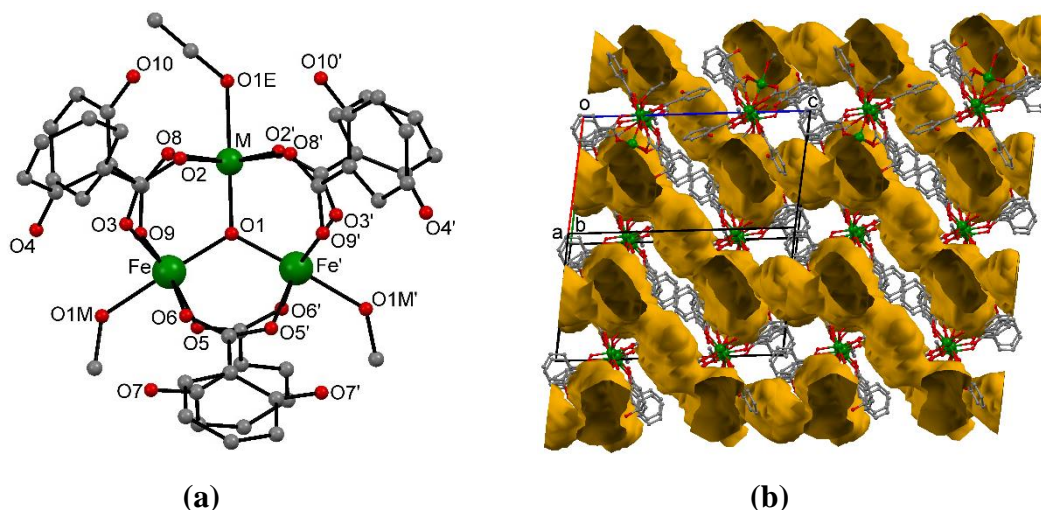


Fig. 3.14. (a) Clusterul trinuclear $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{SalH})_6(\text{EtOH})(\text{MeOH})_2]$ în **6, **9**, **10**, **11** cu numerotarea parțială. (b) Volumul porilor în structura cristalină generată după excluderea solvenților, atomii de H sunt omiși pentru claritate [42]**

Structurile cristaline în **6**, **9**, **10**, **11** evidențiază un mod de asamblare similar în care combinațiile coordinative trinucleare voluminoase formează goluri mari ce sunt umplute cu molecule de solvent neutru (Figura 3.14, b). La îndepărtarea moleculelor de solvent, volumul porilor calculat prin programul PLATON [263] este de 22,6 % (1370,4 Å³) în **6**, 22,4 % (1344,0 Å³) în **9**, 22,0 % (1325,7 Å³) în **10** și 23,5 % (1440,5 Å³) în **11** din volumul celulei unitare, indicând astfel adsorbția ridicată a solventului.

Studiul compușilor cu ajutorul *spectroscopiei de rezonanță gama* (Mössbauer) s-a efectuat la temperatura camerei (**5, 7a, 8**) și la 80 K (**7a, 6, 9, 10, 11**). Spectrele Mössbauer pentru compușii **5, 6, 7a–11** reprezintă dublete cu două picuri asimetrice de intensități aproximativ egale (Figura 3.15), parametrii sunt prezentați în Tabelul 3.5. Micșorarea temperaturii până la 80 K nu schimbă forma spectrelor, limitele de eroare pentru valorile de ΔE_Q și δ_{Na^+} sunt egale cu $\pm 0,024 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ și $\pm 0,0125 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ respectiv. Acești parametri au valori preconizate pentru speciile de fier(III) în stare de spin înalt ($S = 5/2$) [264]. Parametrii spectrelor Mössbauer (MS) a tuturor salicilaților heteronucleari sintetizați cu fragmentul $\{\text{Fe}_2\text{MO}\}$ (unde M = elemente 3d) sunt prezentați în Tabelul 3.5 [39].

Tabelul 3.5. Parametrii spectrelor Mössbauer pentru compușii heterotrinucleari μ_3 -oxosalicilați 5–11 [38,39,42, 261]

Nr.	Combinarea coordinativă	T, K	mm/s		
			$(\delta_{Na^+}),$ ($\pm 0,03$)	$\Delta E_Q,$ ($\pm 0,03$)	$\Gamma,$ ($\pm 0,03$)
5	$[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{SalH})_7(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 2\text{DMA}$	300	0,59	1,09	0,69
6	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot \text{DMA}\cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$	80	0,36	1,26	0,31
7a	$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{DMF}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	300 80	0,68 0,81	1,04 1,09	0,34 0,32
8	$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{DMF}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$	300	0,45	1,08	0,32
9	$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot \text{DMA}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	80	0,39	1,24	0,32
10	$[\text{Fe}_2\text{CuO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot \text{DMA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80	0,38	1,00	0,41
11	$[\text{Fe}_2\text{ZnO}(\text{SalH})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot \text{DMF}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	80	0,34	1,23	0,28

Conform acestor date, toți compușii investigați conțin ioni de fier(III) cu spin înalt ($S = 5/2$) [264]. 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 [14, 15, 39, 40].

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 despiciării de cuadrupol (ΔE_Q) de la 0,76 [43] la 1,09 (300 K) și de la 0,60 [45] la 1,26 (80 K) (**6–11**). Această schimbare este în concordanță cu datele obținute în studiile anterioare [39, 40, 254, 265] și cu datele obținute de alți cercetători [14, 266-267] și se explică prin micșorarea simetriei fragmentului compusului $\{\text{Fe}_2\text{MO}\}$ de la $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$.

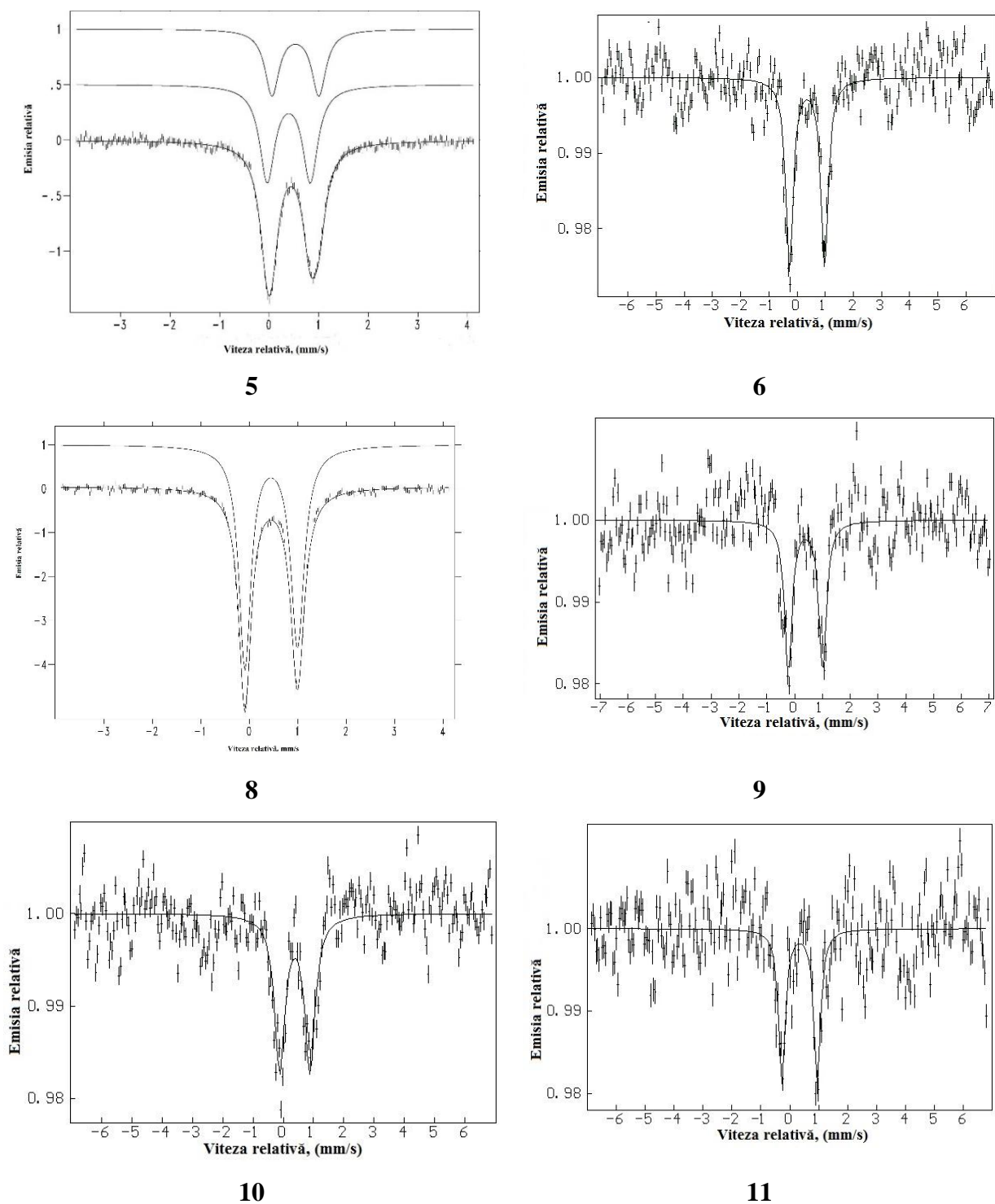


Fig. 3.15. Spectrele Mössbauer (^{57}Fe) ale compușilor 5, 7a, 8 la 300 K și 6, 7a, 9–11 la 80 K [38, 42, 261]

Compararea spectrelor SM a clusterilor de cobalt demonstrează, că la înlocuirea ionului acetat [39, 40, 254, 265] cu salicilat se mărește valoarea despicerii de cuadrupol (0,88→1,04 mm/s), probabil, ca urmare a contribuției ligandului (Tabelul 3.5.). Cu micșorarea temperaturii în compușii 1, 7a are loc mărirea deplasării chimice de izomer (δ_{Na^+}) cu

0,13 – 0,15 mm/s, ceea ce este în acord cu datele din literatura de specialitate pentru izotopul de ^{57}Fe [268]. Această creștere corespunde unei modificări a densității totale a electronilor s în jurul nucleului Mössbauer, datorită efectului Doppler de ordinul doi [269, 270].

Proprietățile magnetice ale compușilor au fost studiate prin metoda Gouy la temperatura camerei. Valorile momentelor magnetice efective pentru moleculele combinațiilor **6**, **7a**, **9–11** au fost calculate după formula $\mu_{eff} = \sqrt{8\chi_M T}$, unde χ_M este masa moleculară a susceptibilității, ținând cont de constantele diamagnetice ale lui Pascal. Pentru compusul **6** $(\mu_{eff})_M = 6,88 \mu_B$, **7a** $(\mu_{eff})_M = 6,06 \mu_B$, **9** $(\mu_{eff})_M = 4,81 \mu_B$, pentru compusul **10** $(\mu_{eff})_M = 4,20 \mu_B$, iar pentru compusul **11** $(\mu_{eff})_M = 4,49 \mu_B$. Din cauza interacțiunii antiferomagnetice intramoleculare puternice valorile momentelor magnetice efective pentru moleculele combinațiilor coordinative heteropolinucleare sunt mai joase în comparație cu cele ale momentelor magnetice efective obținute la sumarea susceptibilităților magnetice a fiecărui atom aparte.

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

În literatura științifică sunt descriși compuși coordinativi în număr foarte mare, obținuți din acizi mono- sau policarboxilici. Compușii coordinativi metalici trinucleari oxo-centrați sunt cunoscuți de peste un secol [47-49]. Prima structură de tipul $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCR})_6\text{L}_3]$ a fost obținută și descrisă în 1965, care a fost confirmată prin difracția cu raze X [271]. Majoritatea clusterilor M_3O sunt de tipul $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCR})_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{R} =$ grupă organică, $\text{L} =$ apă, metanol sau piridină, etc.). Interesul științific față de cercetarea clusterilor $[\text{M}_3\text{O}]$ se datorează faptului că majoritatea din ei pot fi utilizați ca modele pentru testarea magnetică și electronică [3, 272]. Această clasă de compuși trinucleari a fost studiată pe larg datorită proprietăților sale fizico-chimice interesante și totodată greu interpretabile.

Publicații cu clasa carboxilaților trinucleari μ_3 -oxo conținând acidul salicilic și derivații săi ca ligand sunt mai rar întâlnite.

3.3.1. Sinteza, structura și proprietățile complexilor homonucleari ai fierului(III) cu fragmentul $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ (12-14)

În subcapitolul dat s-au propus procedee noi de obținere a μ_3 -oxo-salicilaților homonucleari ai fierului(III). O metoda de sinteză constă în interacțiunea directă a salicilatului de amoniu cu nitratul de bariu(II) și nitratul de fier(III), utilizând amestec de solvenți (Figura 3.16) [40]. Folosind procedeul prezentat în Figura 3.16, au fost sintetizate două combinații

homonucleare cu aceeași sferă internă de coordinare $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (**12**) și $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (**13**). Combinația coordinativă $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**) a fost obținută la interacțiunea directă a clorurii de fier(III) cu salicilat de amoniu, folosind ca solvenți metanolul dimetilacetamidă și apa.

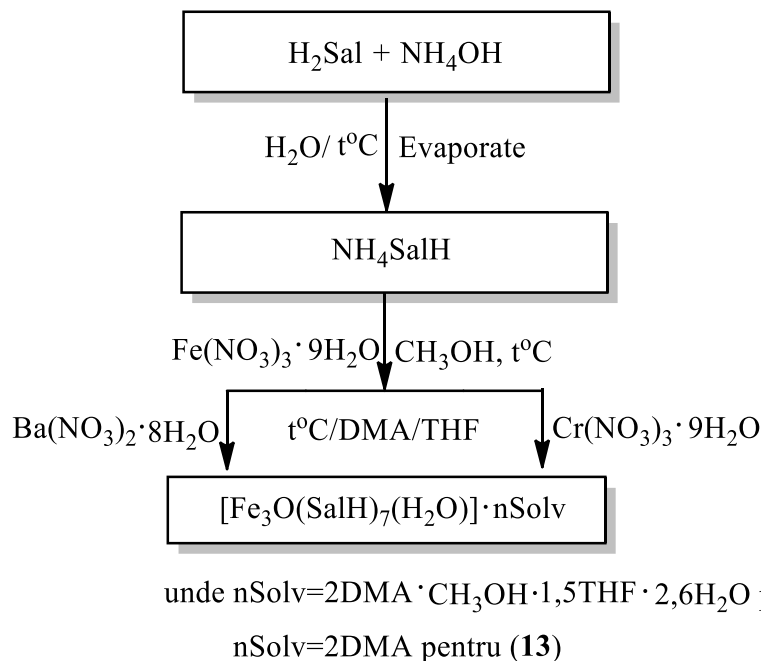


Fig. 3.16. Schema metodei de sinteză a combinațiilor coordinative 12, 13 [40]

Combinațiile homonucleare sintetizate au fost investigate prin intermediul metodelor fizico-chimice. Rezultatele analizelor elementale pentru compușii **12–14** sunt prezentate în Capitolul 2. Compușii **12–14** reprezintă substanțe cristaline de culoare roșie și roșie-brună, solubile în solvenți ca DMF, DMA, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, apă și eter dietilic. Sunt stabili la aer și nu se supun unor schimbări vizibile.

3.3.2. Studiul prin spectroscopia IR și analiza termogravimetrică

Spectrele IR ale compușilor **12–14** în stare solidă indică prezența grupelor carboxilice, a inelului fenolic, MeOH, DMA, DMF (**13**), THF și a nucleului $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ (Figura 3.17). Atribuirea numeroaselor benzi de absorbție observate a fost făcută în concordanță cu datele din literatura de specialitate [60, 252]. Benzile largi cu intensitate medie în regiunea $3406 - 3239 \text{ cm}^{-1}$, precum și benzile la $3064 - 3059 \text{ cm}^{-1}$, au fost atribuite moleculelor de apă și anionilor salicilat care formează legăturile de hidrogen; benzile din regiunea $2976 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ au fost atribuite vibrațiilor de valență

$\nu(\text{CH})$ de la inelul benzenic al anionului salicilat (SalH^- , Sal^{2-}), grupa metil de la DMA sau DMF și CH_3OH). În spectrele IR, cele mai reprezentative semnale sunt localizate în regiunea $1700 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Benzile cu valorile $1618, 1616 \text{ cm}^{-1}$ le putem atribui frecvențelor legăturii $\nu(\text{C}=\text{O})$ a moleculei de DMA, iar banda 1619 cm^{-1} se referă la $\nu(\text{C}=\text{O})$ a moleculei de DMF. Pentru liganzii carboxilici oscilațiile caracteristice sunt ν_{as} și ν_{s} ale grupelor COO^- . 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 $1389 - 1388 \text{ cm}^{-1}$, respectiv (Figura 3.17). Pentru oscilațiile antisimetrice și simetrice ale grupei COO^- , se presupune că în compușii dați, este prezent doar un tip de coordinare a grupei carboxilice [60, 252, pp. 64-67]. Diferența $\Delta = [\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ constituie aproximativ $\sim 197 \text{ cm}^{-1}$, ceea ce indică o coordinare bidentată punte, ce a fost confirmat prin difracția cu raze X pe monocristal. Benzile cu valorile $\sim 1481 \text{ cm}^{-1}$ corespunde vibrațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{C})$ ale inelului aromatic. Restul benzilor în diapazonul $1400 - 650 \text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite regiunii de amprente digitale a acestor compuși [60, 251, 252]. Pentru identificarea oscilațiilor de valență ale fragmentului $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$, a fost efectuat un studiu în intervalul de $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Banda asimetrică $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}_3\text{O})$ este situată la $\sim 613 - 611 \text{ cm}^{-1}$ (Anexa 6, Tabela A3.4).

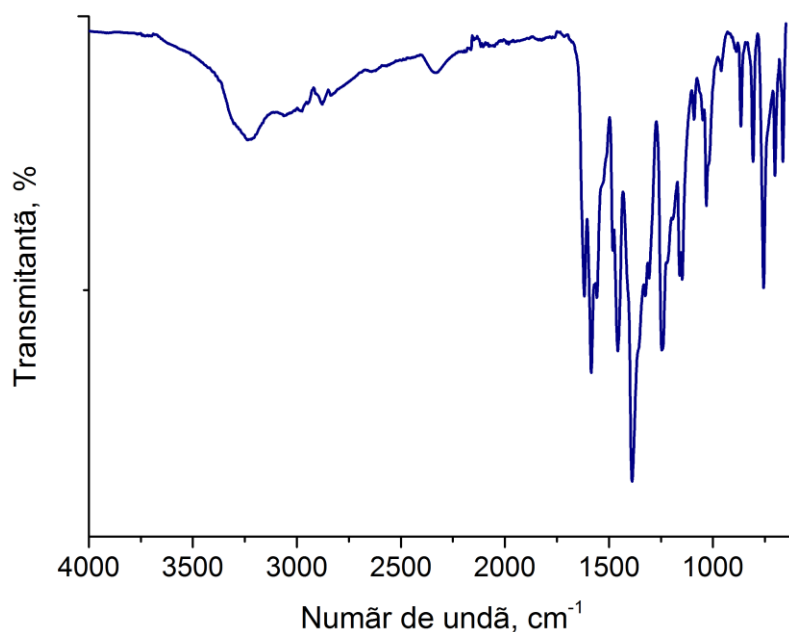


Fig. 3.17. Spectrul IR al combinației coordinative 12 [40]

Studiul termogravimetric al complexului **12** este prezentat în Figura 3.18. Procesul de termoliză începe la $25 \text{ }^\circ\text{C}$ și implică mai multe etape. Curbele DTG și TG sugerează, că primul proces cuprins în intervalul $25 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ (I) este *endotermic* și corespunde unei pierderi în masă de $\sim 3\%$, ceea ce poate fi atribuit procesului eliminării moleculelor de apă cristalizată ($2,6\text{H}_2\text{O}$).

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 (Tabelul 3.6). Produsul final de termoliză constituie ~ 12% din masa inițială și corespunde oxidului de fier Fe₂O₃.

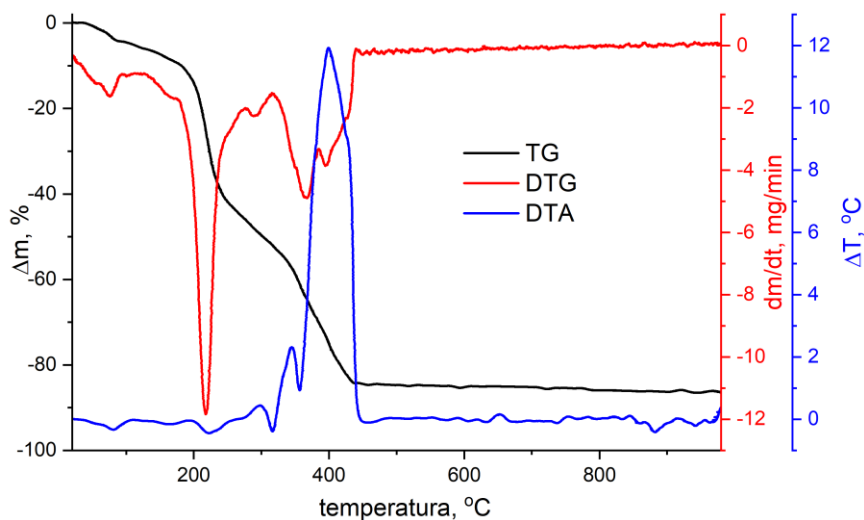
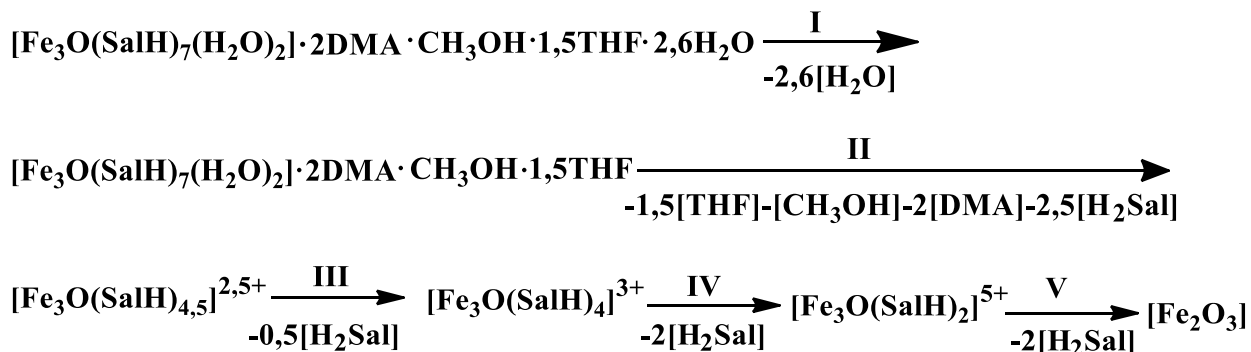


Fig.3.18. Termogrăma procesului de descompunere a complexului 12 [40]

Schematic, descompunerea complexului 12 poate fi prezentată prin următoarele transformări:



Tabelul 3.6. Datele analizei termice pentru compusul 12 [40]

Nr. C.C	Etapele	Efectele	t, °C			Pierdere în masă. Determinat, %	Corespunde eliminării
			Început	Maxim	Final		
12	1	Endo	25	70	100	3	2,6 H ₂ O
	2	Exo	100	220	280	42	1,5THF+CH ₃ OH+2 DMA+2,5H ₂ Sal
	3	Exo	280	290	320	7	0,5H ₂ Sal
	4	Exo	320	360	380	17	2H ₂ Sal
	5	Exo	380	395	440	15	2H ₂ Sal
Final Fe ₂ O ₃ exp. = ~12; teor. = 10,36 %							

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

Datele cristalografice și parametrii celulei elementare pentru combinațiile complexe **12–13** sunt prezentate în Anexa 7, Tabelul A3.5. Analiza prin difracție cu raze X pe monocristal indică asupra faptului, că compusul trinuclear $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (**12**) cristalizează în grupa spațială $P-1$ și se atribuie la sistemul triclinic, iar compusul trinuclear $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (**13**) cristalizează în grupa spațială $P2_1/n$ și aparține sistemului monoclinic de simetrie. Ambii compuși fac parte din familia combinațiilor coordinative de bază cu structura tipică ce conține fragmentul central $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ planar față de liganzii carboxilici, care se află deasupra și sub planul ionilor metalici (Figura 3.19, a,b).

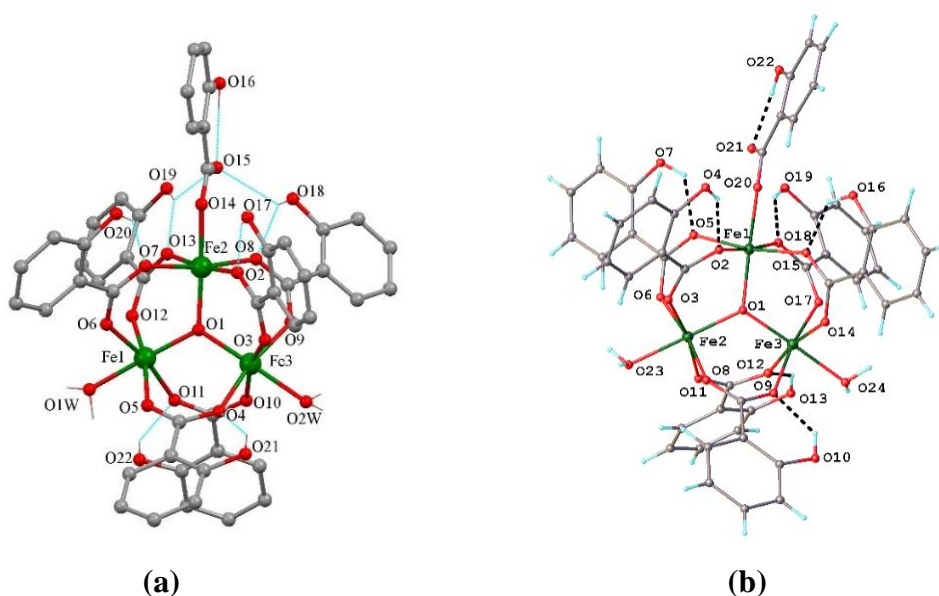


Fig. 3.19. Structurile moleculare ale clusterilor:

- (a) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (**12**) și
(b) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (**13**) [40]

Sfera internă a ambilor compuși este identică, în care trei ioni de Fe^{3+} ocupă vârfurile unui triunghi isoscel. Compușii se deosebesc doar după sfera exterioară. Pentru compusul **12** distanțele dintre atomii $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ sunt egale cu 3,3338(8), 3,2961(7) și 3,3019(6) Å respectiv; unghiurile Fe1-O1-Fe2 , Fe2-O1-Fe3 , Fe3-O1-Fe1 , au respectiv, valorile $120,97^\circ$, $119,19^\circ$, $119,84^\circ$. Pentru compusul **13** distanțele dinte atomi $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ au valorile: 3,2750(9), 3,3104(8), 3,2799(12) Å, iar unghiurile Fe2-O1-Fe1 , Fe3-O1-Fe1 , Fe3-O1-Fe2 sunt egale cu $120,65^\circ$, $119,05^\circ$, $120,28^\circ$. Parametrii structurali sunt tipici pentru ”carboxilații trinucleari”. Șase molecule de ligand SalH $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ 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. Distanțele dintre ionii de fier(III) și atomii donori a ligandului cu funcție punte SalH^- în compusul **12** au următoarele valori: $\text{Fe1-O6} = 1,999(2)$; $\text{Fe1-O5} = 2,020(2)$ Å; $\text{Fe2-O7} = 2,037(2)$; $\text{Fe2-O2} = 2,036(2)$ Å și $\text{Fe3-O9} = 1,974(3)$; $\text{Fe3-O4} = 2,026(2)$ Å, iar în complexul **13** distanțele interatomice dintre Fe(III) sunt: $\text{Fe2-O6} = 1,980(3)$; $\text{Fe2-O11} = 2,004(3)$; $\text{Fe1-O2} = 1,985(3)$; $\text{Fe1-O15} = 2,003(3)$; $\text{Fe3-O14} = 1,979(4)$; $\text{Fe3-O12} = 1,987(4)$ Å. Distanțele dintre atomii de fier(III) și oxigen de la liganzii apicali din **12** și **13** sunt $1,988(3)$ și $1,991(3)$ Å. Cele mai scurte legături Fe–O din cluster fiind Fe– μ_3 -O în fiecare caz, iar cele mai lungi sunt cele din pozițiile *trans* respectiv [40].

Conformația liganzilor SalH^- în **12** este stabilită de către legăturile de hidrogen O–H \cdots 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. Deoarece fragmentul din structura clusterului este neutru și nu sunt prezenți contranioni, structura 3D a compusului din rețeaua cristalină este definită direct prin legături de hidrogen intercluster, prin legături de hidrogen care implică molecule de solvent și prin interacțiunile π – π la împachetare. În compusul **13** grupele hidroxilice ale liganzilor SalH^- care leagă ionii de fier(III) sunt orientate în același sens.

Spectrele de rezonanță gama (Mössbauer) ale compusului **12** au fost investigate la 300 și 80 K și reprezintă dublete (Figura 3.20, a,b). Cea mai bună fitare a fost obținută în cazul, când fiecărui spectru i s-au atribuit 2 dublete.

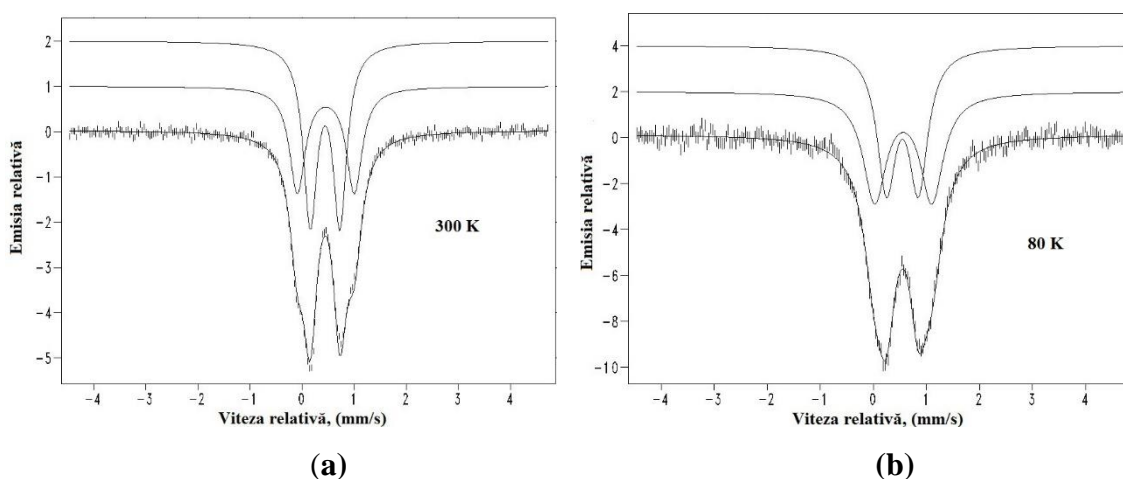


Fig. 3.20. Spectrele Mössbauer ale complexului

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (12**) la: (a) 300 K și (b) 80 K [40]**

Parametrii electronici ai spectrelor Mössbauer, deplasarea izomerică ($\delta_{\text{Fe}^{+}}$ și $\delta_{\text{Na}^{+}}$) și despicarea de cuadropol (ΔE_Q), sunt prezentate în Tabelul 3.7. Valorile deplasării de izomer ($\delta_{\text{Fe}^{+}}$) și despicării de cuadropol (ΔE_Q) corespund fierului(III) în stare de spin înalt ($S = 5/2$) [264, 273]. Analiza valorilor deplasării de izomer la temperaturile 300 și 80 K demonstrează, că natura ligandului mono- și bidentat, precum și cea a moleculelor de solvent din sfera externă, nu influențează densitatea sumară a electronilor de tip s pe nucleu.

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 [270]. Având în vedere structura moleculară a complexului **12**, era de așteptat ca aria relativă a unui sub-spectru să fie de două ori mai mare decât alta. În realitate, zonele relative ale acestor subspectre nu sunt atât de diferite. La temperatura camerei aria relativă a dubletului I este ~42% și corespunde ionului de fier care este coordonat cu anionul SalH^{-} monodentat. La temperatura de 80 K acest parametru este practic la fel ca și pentru dubletul II. Combinația coordinativă **14** a fost studiată cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță gama (Mössbauer) la temperatura camerei. Spectrul obținut a fost fitat cu un singur dublet cu parametrii prezentați în Tabelul 3.7.

Tabelul 3.7. Parametrii spectrelor Mössbauer pentru compușii 12 (300 și 80 K) și 14 (la 300 K) [39,40]

Nr.	Combinăția coordinativă	T, K	mm/s		
			$\delta_{\text{Fe}^{+}}$ ($\pm 0,03$)	ΔE_Q ($\pm 0,03$)	Γ ($\pm 0,03$)
12	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{THF} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$	300	0,459	1,094	0,363
			0,444	0,569	0,318
		80	0,545	0,602	0,433
			0,564	1,078	0,329
14	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$	300	$\delta_{\text{Na}^{+}}$ 0,66	0,76	0,35

$\delta_{\text{Fe}^{+}}$ – valorile deplasării de izomer, ΔE_Q – despicarea de cuadropol,
 Γ – lățimea liniei

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 ($S = 5/2$) [264, 273]. Valoarea deplasării izomerice (0,66) pentru **14** fiind mai mare față de **12** și se explică prin faptul, că valoarea $\delta_{\text{Fe}^{+}}$ a fost prezentată față de nitroprusiat $\delta_{\text{Na}^{+}}$, iar în cazul compusului **12** față de fierul metalic $\delta_{\text{Fe}^{+}}$.

Proprietățile magnetice ale compusului **14** au fost măsurate la temperatura camerei la instalația Gouy. Valoarea $\chi_M T$ a compusului **14** este $5,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} / \text{mol}$, 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 $[Fe_4O_2(Sal)_4(H_2O)_6] \cdot 4DMA \cdot 0,75H_2O$ (**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 $[Fe_4O_2(O_2CCF_3)_8(H_2O)_6]$ a fost raportat în anul 1984 [274], urmat în scurt timp de un șir de compuși [275-278]. Numeroșii compuși tetranucleari ai fierului relați în literatura de specialitate includ cel mai frecvent punți μ -oxo (grupe hidroxo, carboxilat, carbonat, alcoxo, fenoxo), creând o varietate de geometrii pentru matricea Fe_4 de tip ”fluture”. Aranjamentul atomilor în complexii de tip ”fluture” poate fi atribuit tipurilor îndoit, planar sau ”scaun” [20, 279-281]. Chimia carboxilaților tetranucleari ai fierului are o importanță semnificativă datorită proprietăților magnetice interesante [282, 283]. Există mai multe studii în care au fost analizate proprietățile magnetice ale acestei clase de compuși, a fost demonstrată inversarea căilor de superschimb de la μ_3 -oxo-punte la punte μ_2 -oxo în curs de desfășurare de la miezul $[Fe_4O_2]^{8+}$ până la $[Fe_4O_6]^{6+}$ [284, 285].

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 benzi de absorbție în regiunea 3098 –3066 cm^{-1} care sunt condiționate de oscilațiile de valență $\nu(OH)$ ale moleculelor de apă co-cristalizate și anionii salicilat, aceștia fiind implicați în legături de hidrogen. Banda de absorbție în regiunea 2938 cm^{-1} se referă la vibrațiile de valență $\nu(CH)$ de la inelul benzenic al acidului salicilic (H_2Sal) și grupa metil de la DMA (Figura 3.21, Anexa 6, Tabelul A3.4).

Banda de absorbție caracteristică grupei carboxilice la 1655 cm^{-1} , prezentă în spectrul IR al acidului salicilic liber, nu se identifică în spectrul IR al complexului **15**, dar apar două noi benzi de absorbție, care sunt caracteristice pentru vibrațiile asimetrice și simetrice ale grupei carboxilice ale anionului salicilat $\nu_{as}(COO^-)$ și $\nu_s(COO^-)$ la 1587 și 1388 cm^{-1} , respectiv [252]. Diferența $\Delta = [\nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)]$ de ~ 199 cm^{-1} între frecvențele de vibrație indică modul de coordinare punte bidentată a liganzilor carboxilat (Anexa 6, Tabelul A3.4). Banda cu intensitate pronunțată la 1454 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere $\nu(C=C)$ ale inelelor aromatice [251, 252]. Banda la 1619 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de valență $\nu(C=O)$ de la DMA. În regiunile cu frecvență

joasă, benzile puternice la 758 și 704 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor $\delta(\text{CH})$ ale atomilor de hidrogen aromatici. Conform studiilor în domeniul spectroscopiei IR [60, 252, 286], 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 $\text{Fe}^{\text{III}}-\mu_3\text{O}$.

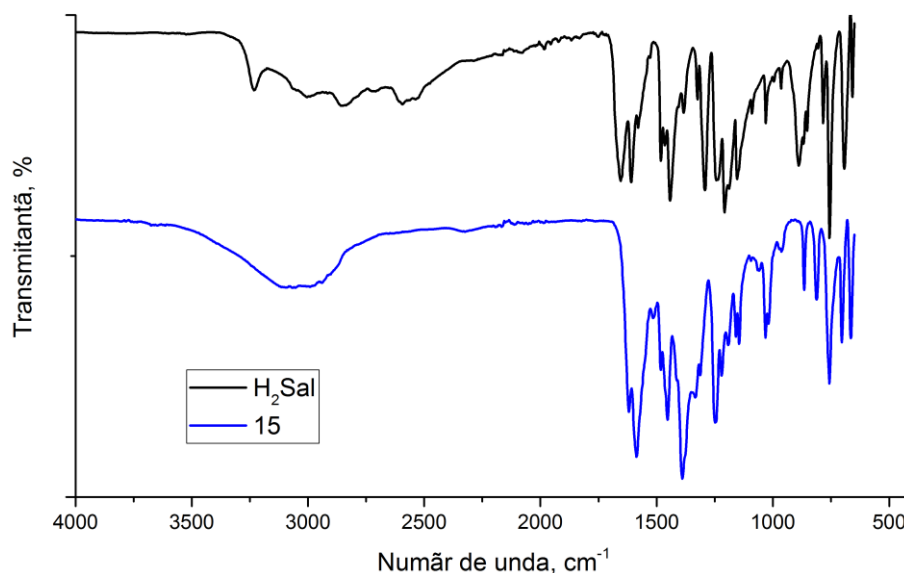


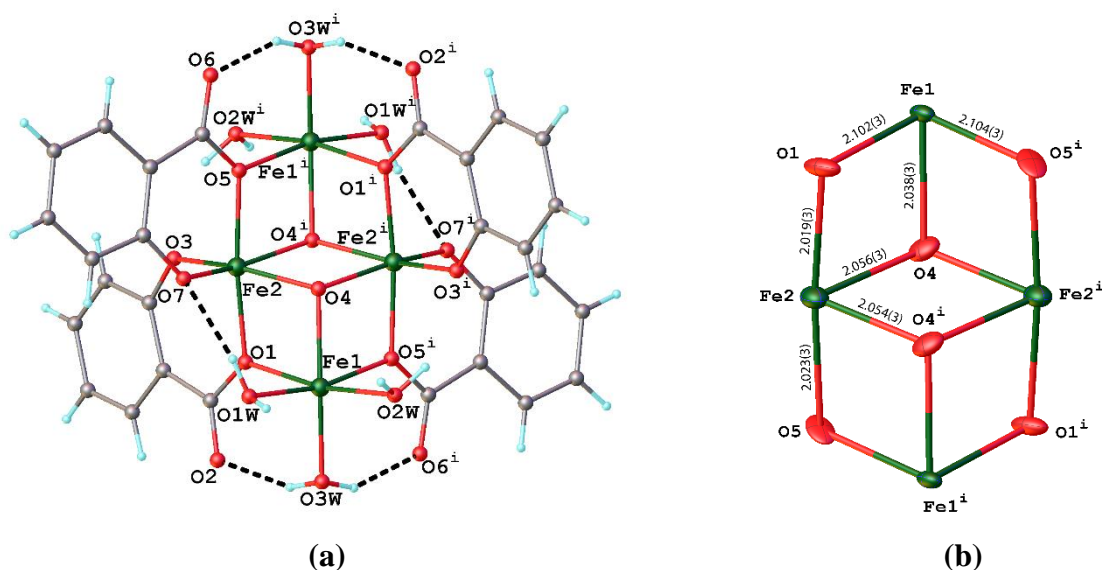
Fig. 3.21. Spectrele IR ale acidului H_2Sal și complexului $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 4\text{DMA}\cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ (15**) [41]**

Datele difracției cu raze X demonstrează, că combinația coordinativă **15** are o entitate tetranucleară de tip ”fluture” și cristalizează în grupa spațială monoclinică $P2_1/c$ cu următorii parametri ai celulei elementare: $a = 10,5350(3)$, $b = 11,8840(3)$, $c = 21,7830(5)$ (Å), $\beta = 101,536(1)^\circ$ (Anexa 7, Tabelul A3.5).

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 . Distanțele Fe–O din cadrul punții Fe–O–Fe sunt de 2,102 (3) Å (pentru ”corp-aripi”) și 2,038 (3) Å (pentru ”corp-corp”). Conform datelor cristalografice, compusul **15** are o structură cristalină moleculară, construită din unități neutre tetranucleare $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_6]$, DMA și moleculele de apă de co-cristalizare în raport de 1:4:0,75 (Figura 3.22, a).

Din Figura 3.22 (a) se observă, că cele patru centre de fier(III) se află într-o conformație ”scaun-fluture” conectate prin două punți de oxigen. Doi ioni simetrici de fier(III), Fe1 și Fe1ⁱ separați la distanța 5,395(6) Å, sunt situați de-a lungul ”corpului” ”fluturului”, în timp ce alți doi

ioni de Fe2 și Fe2ⁱ, separați la 3,224(6) Å sunt poziționați la vârful "aripilor" formând punți de legătură cu atomul de oxigen-μ₃ (O4, O4ⁱ). Toți liganzii salicilat sunt bideprotonați și se comportă ca liganzi de legătură coordinând în modul μ₂-η²:η¹. Geometria octaedrică O₆ pentru ionii Fe2 și Fe2ⁱ este ușor distorsionată de către doi atomi de oxigen μ₃, 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 μ₃, două grupe carboxilice punte monodentate și trei molecule de apă. Partea centrală a unității tetranucleare cuprinde un nucleu {Fe₄O₂}⁸⁺, a cărui topologie poate fi descrisă ca două subunități triunghiulare de partajare a muchiilor marginilor {Fe₃(μ₃-O₂)⁷⁺, unde patru liganzi Sal²⁻ sunt uniți cu ionii de fier η¹:η²:μ₂ (Figura 3.22, b). Punțile care implică atomii O1 și O5 au simetrie similară; lungimile legăturilor Fe2-O5 și Fe2-O1, au valorile 2,023(3) și 2,019(3) Å, ce nu diferă semnificativ, lungimile legăturilor Fe1-O5ⁱ și Fe1-O1, 2,104(3) și 2,102(3) respectiv, sunt de asemenea similare (Figura 3.22,b) [41]. Unghiurile dintre Fe1-O4-Fe2 și Fe1-O4-Fe2ⁱ sunt 100,02(12)° și 100,76(12)° respectiv, iar unghiurile dintre Fe2-O1-Fe1 de 99,13(12)° și Fe2-O5-Fe1ⁱ de 99,60(12)°, au de asemenea valori identice.



**Fig. 3.22. (a) Structura moleculară a compusului [Fe₄O₂(Sal)₄(H₂O)₆]·4DMA·0,75H₂O (15)
(b) structura unității [Fe₄O₆]⁶⁺ ce include distanțele dintre atomii Fe-O [41]**

Perechile "corp-aripi" Fe...Fe sunt formate din patru grupe carboxilice ale acidului salicilic prin modul de coordonate *syn-syn*. Fiecare ion de fier din vârfuri își completează sferile de coordonare cu trei molecule de apă. Grupele hidroxil ale acidului salicilic sunt deprotonate și formează legături de hidrogen cu atomul de oxigen din molecula de apă. În cristal, toate componentele sunt interconectate prin legături de hidrogen O-H...O intermoleculare. Astfel,

structura cristalină poate fi descrisă ca o asamblare a asociațiilor poliatomice discrete constituite din molecule tetranucleare unite prin legături de hidrogen și DMA, precum și molecule de solvent H₂O.

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

În literatura de specialitate este descris un număr imens de structuri ai compușilor ce conțin ligandul monoanionic SalH⁻, unii fiind tetrahidrați [62, 156] sau dihidrați [68, 287]. Specificul acidului salicilic și a derivaților săi constă în aceea, că la coordonare în formarea de complecși pot participa una sau ambele grupe funcționale ale acizilor: –COOH și –OH [60, 68]. Astfel, se pot obține salicilați mono-, bi-, tri- și polidentati. Printre primii complecși ai cuprului(II) cu acidul salicilic sunt cunoscuți doi dimeri cu următoarea compoziție: [Cu₂(SalH)₄(H₂O)₂]·C₄H₈O₂ [72] și [Cu₂(SalH)₄(EtOH)] [288].

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

Obiectivele acestui studiu constau în obținerea combinațiilor coordinative heteronucleare ale cuprului cu acidul salicilic și metalele alcalino-pământoase. Pentru prima dată s-a reușit sinteza complexelor heteronucleare cu următoarea compoziție: {[Ca₃Cu(Sal)₂(SalH)₄(DMA)₄]}_n (16), [CuSr(SalH)₄(DMA)₄(H₂O)] (17) și [CuBa(SalH)₄(DMA)₄(H₂O)] (18) (Figura 3.23).

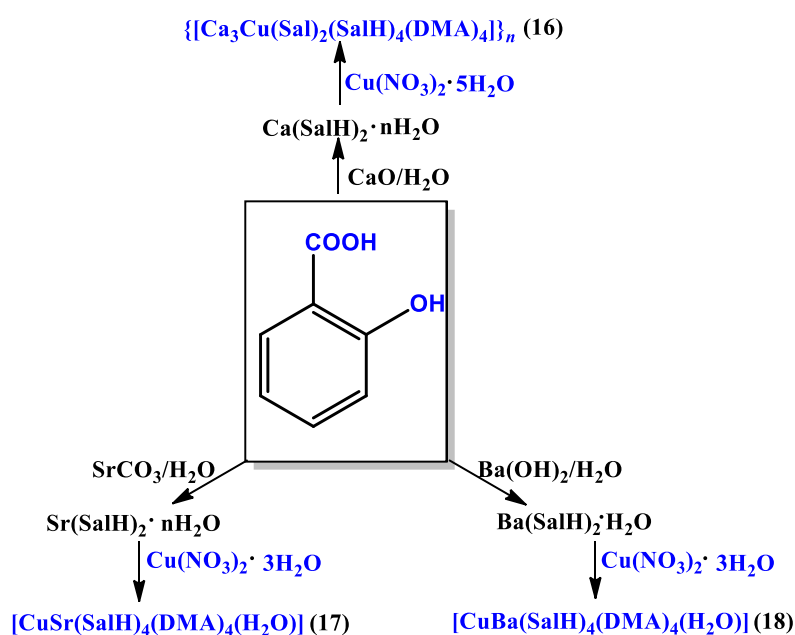


Fig. 3.23 Schema reacțiilor de obținere a complexelor heteronucleare cu fragmentul {Cu–M} (16–18) [36]

Sintezele au fost efectuate prin tratarea salicilaților de s metale (calciu, stronțiu sau bariu) cu nitrat de cupru(II), conform Figurii 3.23. La interacțiunea compusului **18** cu sulfatul de vanadil au fost izolate cristale ale complexului homonuclear $[\text{Cu}_2(\text{SalH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (**19**).

Datele analizei elementale ale complexșilor sintetizați **16–19** sunt prezentate în capitolul 2 și se află în concordanță cu compoziția chimică propusă. Compușii de culoare albastră sunt solubili în H_2O , CH_3OH , DMA și DMF.

Studiul complexșilor **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 (Figura 3.24). Prezența benzilor la $\sim 1256 - 1248 \text{ cm}^{-1}$ în spectrele IR ale compușilor **16–19** confirmă prezența grupei fenolice libere, necoordinate și nedisociate [60, 252, pp. 64-67, 289].

Întrucât benzile caracteristice moleculelor de apă, ale inelului fenolic, metanolului și a DMA se suprapun, în spectrele IR ale combinațiilor complexe **16–19** în regiunea $3316 - 3003 \text{ cm}^{-1}$ absorbția este atribuită oscilațiilor $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{SalH}^-)$, iar benzile din domeniul $2938 - 2902 \text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor de valență $\nu(\text{CH})$ ale DMA, metanolului și acidului salicilic (Anexa 8, Tabelul A3.6). În domeniul $1627 - 1617 \text{ cm}^{-1}$, absorbția este atribuită oscilațiilor de întindere $\nu(\text{C}=\text{O})$ ale DMA, iar pentru acidul salicilic $\nu(\text{C}=\text{O})$ (H_2Sal) banda caracteristică apare în regiunea 1655 cm^{-1} . Pentru identificarea oscilațiilor de valență ale fragmentului $\{\text{MM}'\text{O}\}$, a fost efectuat studiul spectroscopic în intervalul $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Vibrațiile caracteristice pentru $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O})$ se regăsesc la $\sim 536 - 532 \text{ cm}^{-1}$, iar vibrațiile simetrice $\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{O})$ în domeniul $\sim 482 - 478 \text{ cm}^{-1}$.

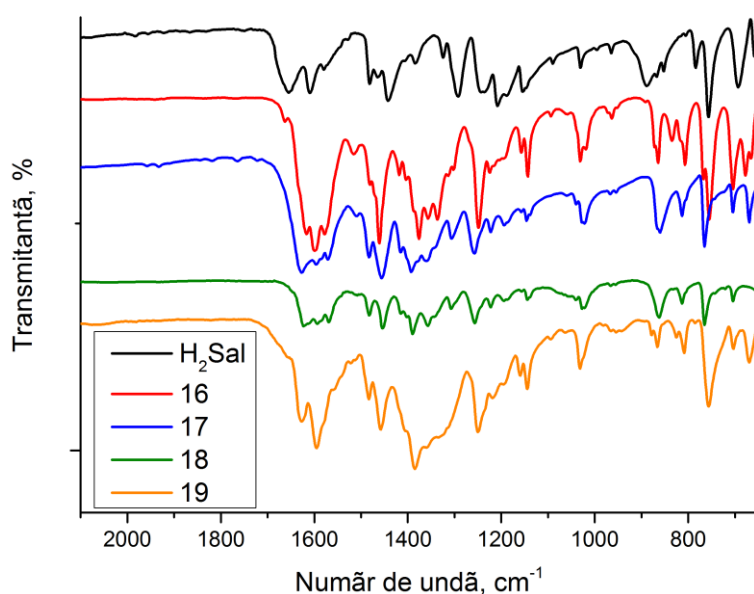


Fig. 3.24. Spectrele IR ale acidului H_2Sal și compușilor **16–19** [36]

Analiza și descrierea structurilor cristaline ale compușilor 16–19

Monocristalul compusului $\{[\text{Ca}_3\text{Cu}(\text{SalH})_4(\text{Sal})_2(\text{DMA})_4]\}_n$ (**16**), de culoare albastră, a fost obținut din soluția-mamă după filtrare, în urma interacțiunii salicilatului de calciu cu nitratul de cupru(II). Compusul **16** aparține singoniei monoclinice ce cristalizează în grupa spațială $P2_1/n$ și se atribuie la simetria C_3 . Datele cristalografice și parametrii celulei elementare sunt prezentate în Anexa 9, Tabelul A3.7. Studiul cu raze X indică asupra faptului, că complexul heteronuclear **16** are o structură polimerică formată din lanțuri infinite în care cationii sunt uniți în formațiuni unidimensionale (Figura 3.25).

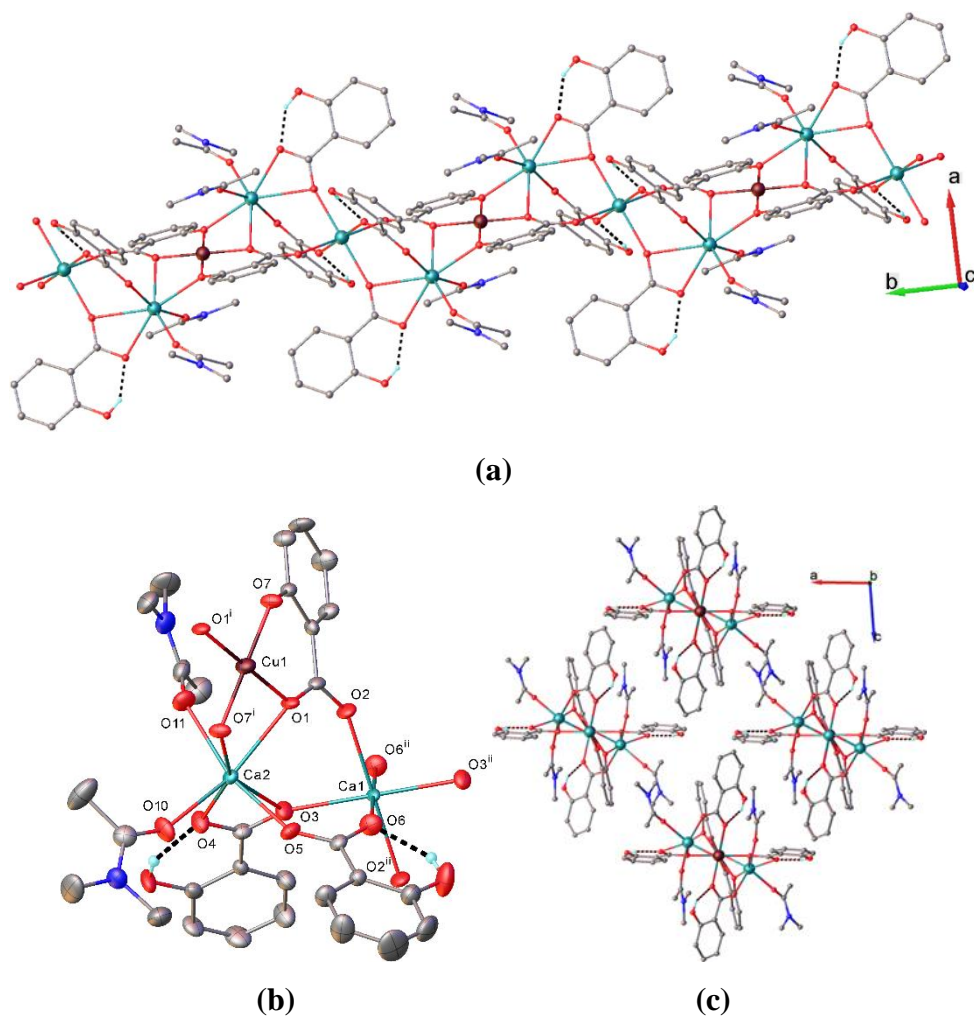


Fig. 3.25. Structura moleculară a compusului tetranuclear $\{[\text{Ca}_3\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4]\}_n$ (16**): (a) Formarea lanțului polimeric de-a lungul axei *c*. (b) Unitatea asimetrică. (c) Împachetarea de-a lungul axei *b*.**

În celula elementară a compusului **16** se conține un ion de cupru(II) și trei ioni de calciu(II), șase contraioni 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.

Din Figura 3.25 se observă că 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, iar în al treilea mod la coordinare participă atât grupa carboxilică, cât și gruparea OH.

În combinația coordinativă studiată, trei ioni de calciu sunt amplasați liniar la o distanță interatomică Ca1–Ca2 de 4,167 Å, astfel ionul de calciu central (Ca1) posedă o geometrie octaedrică, iar pentru ionii de calciu periferici (Ca2) N.C. = 7, fiind uniți între ei prin trei molecule de ligand salicilat. 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, cu distanța Cu1–Ca2 de 3,240 Å. Distanțele interatomice dintre atomi sunt: Cu1–O1 = 1,977(4) Å; Cu1–O1¹ = 1,871(5) Å; Ca1–O3 = 2,320(5) Å; Ca1–O2 = 2,324(4) Å; Ca2–O3 = 2,737(5) Å; Ca2–O7¹ = 2,406(4) Å, iar unghiurile de valență corespunzătoare sunt O1–Cu1–O7¹ = 88,51(18)°; O1–Cu1–O7 = 91,49(18)°; Ca1–O3–Ca2² = 142,22(11)°; O3–Ca1–O2 = 83,91(17)°; O1–Ca2–O3 = 90,19(16)°; Cu1–O7¹–Ca2 = 97,89(11)°; Cu1–O1–Ca2 = 94,01(18)°, iar unghiul între ionii Ca1–Ca2–Cu1 fiind de 102,49°.

Analiza difracției cu raze X pe monocristal a compușilor **17**, **18**, **19** au demonstrat că toți trei compuși sunt dimeri cu structură de tip "felinar" (Figura 3.26, a,b) cu compoziția [CuSr(SalH)₄(DMA)₄(H₂O)] (**17**), [CuBa(SalH)₄(DMA)₄(H₂O)] (**18**), [CuCu(SalH)₄(H₂O)₂]·2DMA (**19**) și se referă la două grupe de simetrie: grupa tetragonală *P4/n* (**17** și **18**) sau grupa monoclinică *P-1* (**19**). Datele cristalografice și parametrii celulei sunt prezentate în Anexa 9, Tabelul A3.7. Compușii **17** și **18** sunt izostructurali și au simetrie proprie a clusterului binuclear *C_{4v}* (Figura 3.26, a). În compușii **17** și **18** moleculele de DMA coordonează cu elementele alcalino-pământoase, ce intră în componența dimerilor.

În **17**, **18**, precum și **19** a fost realizată structura de tip "felinar" cu diferențe însemnate a celor două noduri de coordinare în ele. 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 dinte atomi Cu–O(2) 1,952(1) Å și Cu–O(1_w) 2,334 Å, lungimea legăturii Cu–H₂O se deosebește semnificativ la compușii **17**, **18** [36]. Distanțarea ionului de cupru(II) din plan în direcția moleculei de H₂O pentru **17** și **19** este de 0,002 și 0,010 Å, respectiv. Coordonarea

elementelor alcalino-pământoase se deosebește de coordinarea ionului de cupru(II), care are număr de coordinare 5. Numărul de coordinare al ionilor Sr(II) și Ba(II) este 8, iar poliedrele de coordinare pot fi asociate cu cubul lui Tomson. Poliedrul de coordinare piramidal tetragonal este format din patru atomi de oxigen de la patru grupe carboxilice (distanța dintre atomii 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.

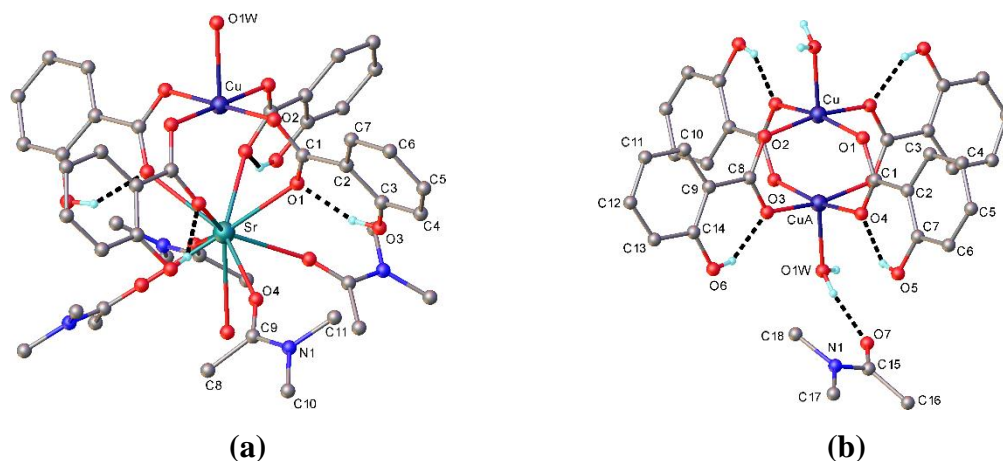


Fig. 3.26. Structurile moleculare ale complexelor 17(a) și 19(b) [36]

Aceste distanțe sunt comparabile cu distanțele din compușii $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3**) și $\{[\text{FeBa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**4**) [37], precum și cu sistemele trinucleare $\{\text{Fe}_2\text{SrO}\}$ și $\{\text{Fe}_2\text{BaO}\}$ [265]. Se poate constata, că creșterea capacității de coordinare a ionilor Sr^{2+} și Ba^{2+} comparativ cu elementele 3d, conduce la implicarea în coordinare a moleculelor de solvent DMA. O coordinare asemănătoare ca în compușii **17**, **18** se întâlnește și la dimerii heteronucleari Cu–Ca [290].

Structura complexului **19** este alcătuit 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 3.26, b). Parametrii legăturilor de hidrogen: $\text{O}_w\text{--H}\cdots\text{O} = 2,726(3)$ și $2,744(3)$ Å; $\text{H}\cdots\text{O}_7 = 1,85$ și $1,95$ Å; $\angle \text{OH}\cdots\text{O}$ este 183° și 167° . Patru grupe carboxilice se comportă ca punte și unesc doi ioni de cupru cu distanța interatomică de $2,638(1)$ Å. Această valoare este comparabilă cu alte distanțe asemănătoare în acetatul de cupru monohidrat $2,608(3)$ [291] și în complexii ce conțin derivații acizilor carboxilici aromatici, $2,595 - 2,651$ Å [290-292].

Coordinarea piramidal 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 H_2O cu distanța $2,126(1)$ Å. Această valoare este comparabilă cu distanțele $2,111 - 2,170$ Å din dimerii citați în lucrările [293, 294]. Ionul de cupru se distanțează în afara planului format din patru atomi

de oxigen carboxilici în direcția H₂O cu 0,200 Å. Ambii anioni salicilat cristalografic independenți acționează ca liganzi carboxilici monodeprotonați (SalH⁻). Grupele hidroxil sunt protonate, iar atomii lor de H sunt responsabili de formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare cu grupele carboxilice. 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. În împachetarea moleculelor în cristal, rolul principal îl joacă legăturile de hidrogen ale moleculelor de apă, moleculelor solvate de DMA și interacțiunea π–π între inelele aromatice ale dimerilor.

Trebuie de menționat, că în compusul **19** moleculele de DMA nu coordonează la metal, dar reprezintă molecule de solvatare, jucând un rol esențial în organizarea structurii cristaline. Geometria și funcțiile structurale al anionilor salicilici în compușii **17–19** sunt la fel, ei acționează ca liganzi bidentați, care se leagă de metal prin grupa carboxilică de tip *syn – syn*. Grupa hidroxilică este protonată și nu participă la coordonare. Trebuie de remarcat faptul, că în combinațiile coordinative **17–19**, grupa hidroxilică este repartizată după două poziții. Rolul grupei OH constă în stabilizarea dimerului prin legături de hidrogen intermoleculare O–H···O cu atomii de oxigen carboxilici (Figura 3.26, b). La formarea structurii cristaline rolul de bază îl joacă moleculele de apă, care prin legăturile de hidrogen O_w–H···O (DMA) organizează clusterii în lanțuri, orientați de-a lungul axei *c* a cristalului. Lanțurile interacționează între ele prin interacțiunile C–H···π.

În baza datelor obținute precum și celor din literatura de specialitate putem afirma, că în dimerii de acest tip este posibilă realizarea structurii heteronucleare cu ioni de metale diferite, atât după structura electronică, cât și după parametrii geometrici, ceea ce face ca această direcție științifică să fie de perspectivă pentru a obține compuși cu proprietăți magnetice neobișnuite [295].

Spectroscopia RES. Pentru măsurarea proprietăților spinilor electronici ”neîmperecheați” prin spectroscopia RES a fost utilizat câte un cristal al compușilor **16–19** de dimensiunile respective (3,9 x 1,7 x 1,1) mm³(**16**), (0,8 x 0,9 x 1,8) mm³(**18**). Pentru determinarea valorilor principale ale tensorilor *g* și *a* cristalele selectate individual au fost rotite în trei planuri XOY, YOZ și ZOY. În funcție de orientarea axelor principale ale cristalului compusului **16** față de câmpul magnetic, spectrul RES s-a schimbat de la o singură linie de rezonanță (Figura 3.27, a), la un spectru cu patru componente datorită interacțiunii hiperfine dintre electronul 3*d* neîmperecheat al ionului de Cu²⁺ cu spinul nuclear *I* = 3/2 (Figura 3.27, b). În rezultatul cercetării a fost detectată rezoluția spectrală a structurii hiperfine. Acest lucru a fost posibil deoarece structura cristalină constă din dimerii paramagnetici Cu²⁺–Ca²⁺ (**16**); Cu²⁺–Sr²⁺ (**17**); Cu²⁺–Ba²⁺(**18**), ionii de Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ având o contribuție diamagnetică.

Pe baza măsurătorilor efectuate, pentru compusul **16** s-au obținut următoarele valori pentru componentele tensorului g^2_{eff} :

$$g^2_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 4,3534 & 0,1487 & 0,1731 \\ 0,1487 & 4,3964 & 0,2966 \\ 0,1731 & 0,2966 & 5,2006 \end{pmatrix}.$$

În baza datelor experimentale și prin utilizarea metodei descrise în [296] pentru compusul **16** a fost obținută următoarea ecuație pentru determinarea valorilor principale ale g -tensorului:

$$\lambda^3 - 13,9504 \lambda^2 + 64,5037 \lambda - 98,9219 = 0$$

Principalele valori ale g -tensorului sunt:

$$g_{zz} = 2,324 \pm 0,002; g_{xx} = 2,077 \pm 0,002; g_{yy} = 2,049 \pm 0,002$$

Valorile g -tensorului sunt în concordanță cu datele structurale (Figura 3.27).

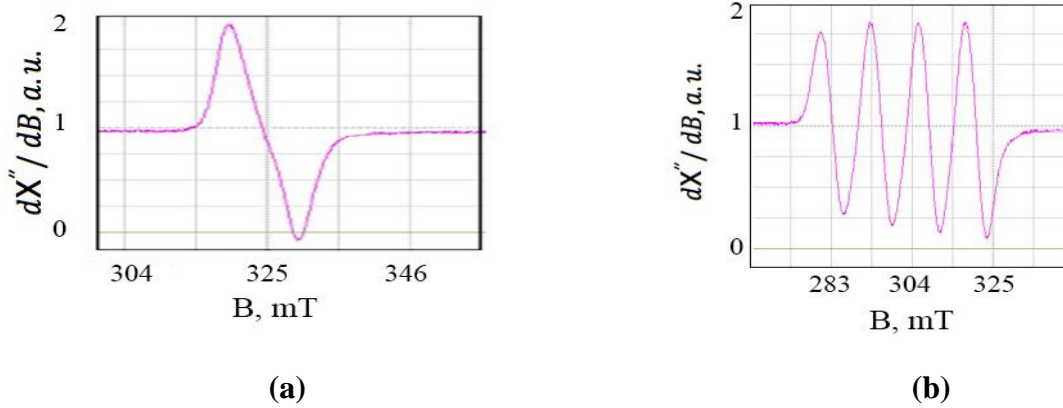


Fig. 3.27. (a) Linia unică RES a compusului 16 pentru vectorul inducției magnetice B în planul XOY cu unghiul de 135° față de axa X. (b) Spectrul RES al compusului 16 pentru orientarea vectorului B în planul ZOY în direcție opusă axei Z [297]

Măsurătorile au furnizat următoarele valori pentru componentele tensorului a^2_{eff} , cauzate de interacțiunea hiperfină anizotropică a spinului electronului ionului paramagnetic Cu^{2+} cu spinul nucleului atomului de cupru.

$$a^2_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 52,7404 & 6,0001 & 37,8484 \\ 6,0001 & 52,4387 & 60,3010 \\ 37,8484 & 60,3010 & 211,9373 \end{pmatrix}, \text{ mT}^2$$

Analog, principalele valori ale a -tensorului au fost determinate bazându-ne pe următoarea ecuație:

$$\xi^3 - 3,1712 \xi^2 + 1,9952 \xi - 0,3390 = 0$$

Valorile principale al tensorului a sunt:

$$a_{zz} = (15,49 \pm 0,01) \text{ mT}, a_{xx} = (6,90 \pm 0,01) \text{ mT}, a_{yy} = (5,45 \pm 0,01) \text{ mT}.$$

Datele obținute pentru valorile tensorilor g și a sunt în acord cu datele corespunzătoare pentru compusul **18**. Spectrul RES al complexului **17** este prezentat în Figura 3.28 și corespunde centrului paramagnetic cu spinul $S = \frac{1}{2}$ (Cu^{2+}), $H \perp \sigma$, unde H este câmpul magnetic, iar σ reprezintă latura mai mare a cristalului. Numărul de linii și structura spectrului indică asupra faptului că, în celula cristalului există câteva orientări neechivalente ale centrelor paramagnetice.

Pentru determinarea valorilor tensorilor g și a , cristalul ales (compusul **18**) a fost rotit în trei plane, în rezultat spectrul RES și-a schimbat forma de la o linie (Figura 3.29, a) la patru componente ale spectrului (Figura 3.29, b), ca rezultat a interacțiunii hiperfine dintre electronul $3d$ cu spinul $S = \frac{1}{2}$ al ionului de Cu^{2+} și spinul nuclear $I = 3/2$, incluzând atât izotopi de ^{63}Cu cât și ^{65}Cu . Ionii de Cu^{2+} fac parte din rețeaua cristalină, între ionii de Cu^{2+} este o distanță suficient de mare care conduce la rezoluția spectrală hiperfină.

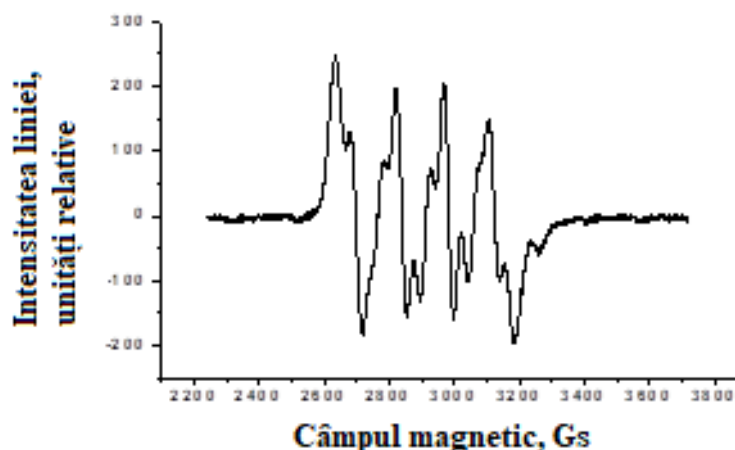


Fig. 3.28 Spectrul RES al complexului **17**

Acest lucru este posibil deoarece există dimeri de $\text{Cu}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$, unde Ba^{2+} este un ion diamagnetic. În baza datelor experimentale obținute și utilizând metoda descrisă în [296] au fost calculate valorile principale ale tensorilor g și a , care sunt în acord cu datele analogice obținute pentru compusul **16** (Figura 3.27) și cu datele din literatura de specialitate [175, 297, 298]:

$$g_{zz} = 2,324 \pm 0,002; g_{xx} = 2,092 \pm 0,002; g_{yy} = 2,044 \pm 0,002.$$

$$a_{zz} = (14,73 \pm 0,01) \text{ mT}; a_{xx} = (7,57 \pm 0,01) \text{ mT}; a_{yy} = (2,57 \pm 0,01) \text{ mT}.$$

Spectrul RES pentru compusul **18** (Figura 3.29, b) la temperatura camerei, $H \perp \sigma$, corespunde structurii sale moleculare și are o structură hiperfină bine definită. Forma spectrului este cauzată de ionii Cu^{2+} (configurația electronică $3d^9$ și spinul $S = 1/2$), aceștea fiind o componentă a dimerului $\text{Cu}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$.

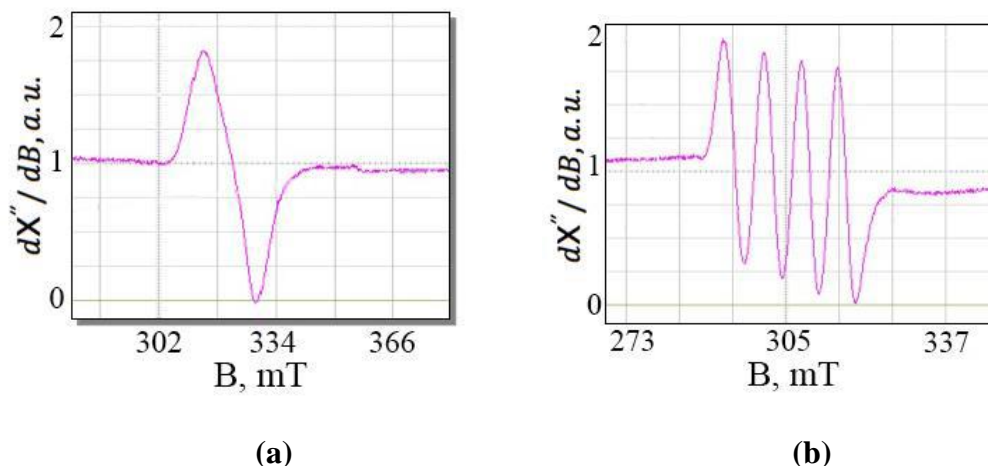


Fig. 3.29. (a) Linia unică RES a compusului 18 pentru vectorul inducției magnetice B în planul YOZ cu unghiul de 45° față de axa Y. (b) Spectrul RES al compusului 18 pentru orientarea vectorului B în planul ZOZ în direcție la 45° față de axa Z [298]

Studiul prin spectroscopia RES al compusului policristalin **19** a fost efectuat într-un câmp magnetic la 250–375 mT. Spectrul RES al complexului investigat **19** (Figura 3.30) este caracterizat prin valoarea factorului despiciării spectroscopice $g = 2,0210$ precum și de prezența structurii hiperfine cauzată de interacțiunea dintre electronul localizat cu spinul nuclear $I = 3/2$.

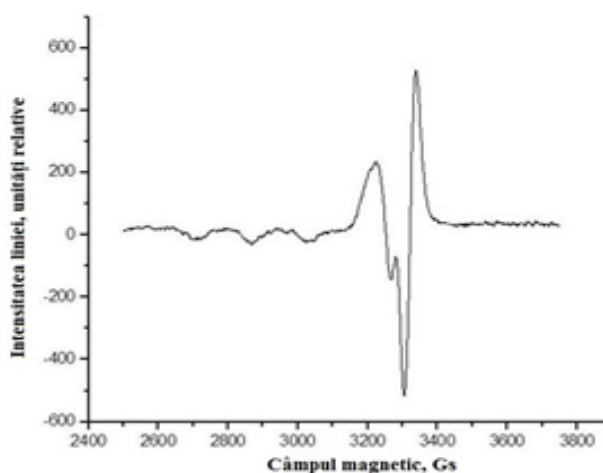


Fig. 3.30 Spectrul RES al complexului 19

Conform analizei spectrului RES, combinațiile coordinative **16–19** sunt compuși dimerici noi, în compoziția cărui intră ioni de cupru(II) și elemente s.

Proprietățile magnetice ale compușilor **17** și **18** au fost măsurate la temperatura camerei (300 K) prin metoda Gouy. Valoarea momentului magnetic calculat pentru **17** este $1,79 \mu_B$ iar pentru **18** $\mu_{\text{eff}} = 1,71 \mu_B$, ceea ce corespunde cu datele teoretice. Determinarea corecției a fost efectuată după constantele Pascal [1, 255].

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

În acest compartiment sunt studiate interacțiunea ionilor de Cu^{2+} cu metilsalicilații de Sr și Ba în amestec de solvenți organici în scopul obținerii noilor heterosalicilați.

Prin reacția sărurilor de tip $\text{M}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în metanol și DMA au fost obținute două combinații coordinative cu formula generală $\{[\text{CuM}^{\text{II}}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_{2+x}(\text{CH}_3\text{OH})_{1-x}]\}_n$, unde $\text{M}(\text{II}) = \text{Sr}$ (**20**), Ba (**21**); $x = 0$ (Sr) sau $x = 1$ (Ba). Compușii au fost obținuți conform schemei din Figura 3.31:

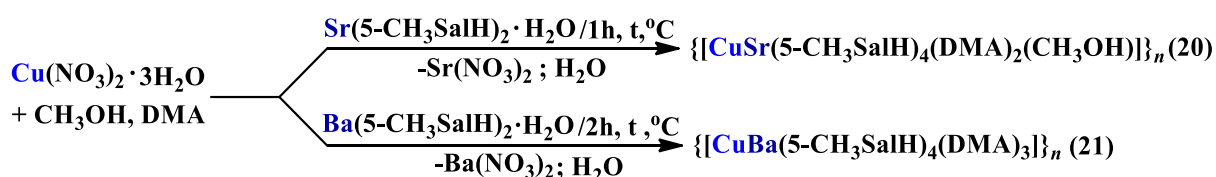


Fig. 3.31. Schema de obținere a metilsalicilaților heteronucleari ai cuprului(II) (20–21)

Datele de analiză chimică a compușilor sintetizați prezentate în capitolul 2 sunt în concordanță cu compoziția chimică propusă de difracția cu raze X pe monocristal. Compușii au fost izolați sub formă de cristale, în ambele cazuri de culoare albastră. Compușii **20**, **21** în cristale formează polimeri coordinativi, în care cationii sunt uniți prin lanțuri și sunt solubili în apă, alcool, acetonă, THF, DMF, DMA.

Studiul compușilor **20–21** prin spectroscopia IR indică prezența grupelor carboxilice, a inelului fenolic și DMA. Atribuția benzilor observate a fost făcută în concordanță cu datele din literatura de specialitate (Figura 3.32). Benzile de absorbție late cu intensitate medie în regiunea $\sim 3054 - 3019 \text{ cm}^{-1}$ sunt condiționate de oscilațiile de valență $\nu(\text{OH})$, benzile la 2972 și 2923 cm^{-1} se atribuie vibrațiilor $\nu(\text{CH})$ ale 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 benzile la 1490 și 1489 cm^{-1} , 1424 și 1420 cm^{-1} se atribuie vibrațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{C})$ ale inelului aromatic. Oscilațiile de valență $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și

$\nu_s(\text{COO}^-)$ se regăsesc ca două benzi de absorbție intense în regiunile $1584 - 1581 \text{ cm}^{-1}$ și $1371 - 1362 \text{ cm}^{-1}$, respectiv (Anexa 10, Tabelul A3.8).

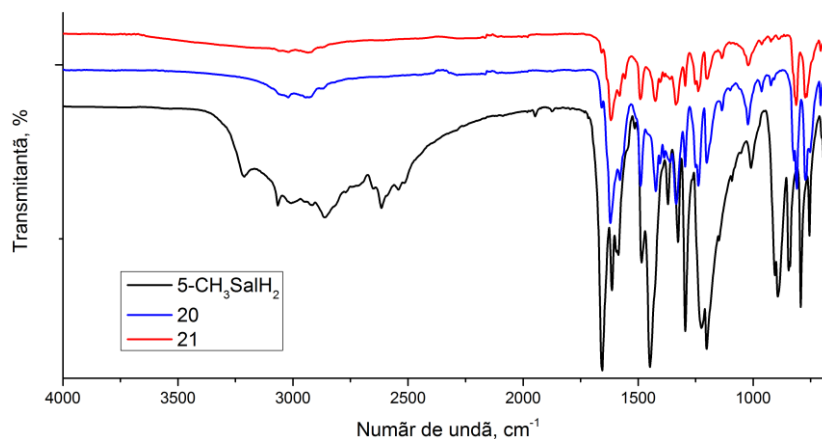


Fig. 3.32. Spectrele IR ale acidului 5-CH₃SalH₂ și compușilor 20–21

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 (Figura 3.33).

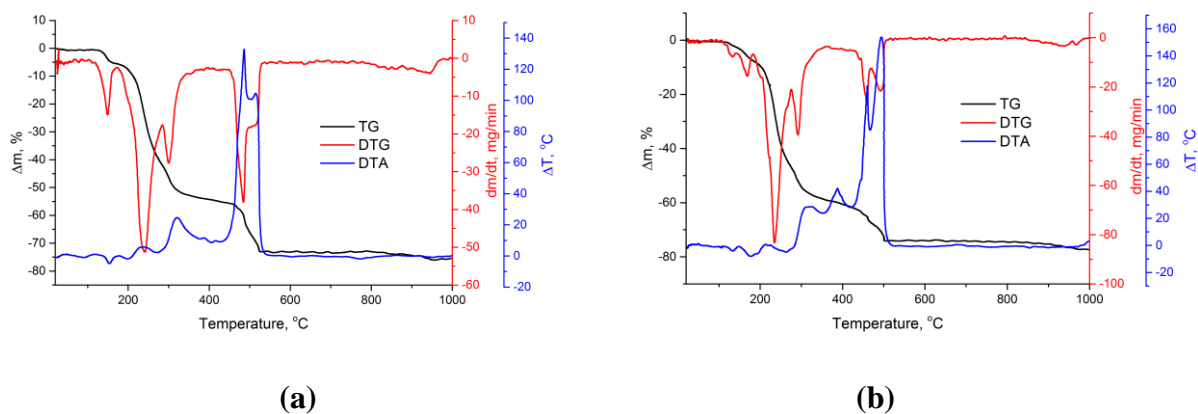


Fig. 3.33. Curbele termoanalitice (TG/DTG/DTA) pentru compușii 20–21

Procesele de termoliză pentru compușii **20–21** decurg în 4 etape, două etape cu efecte *endotermice* și două etape cu efecte *exotermice*. Descompunerea compusului **20** începe la $105 \text{ }^\circ\text{C}$ și se încheie la $540 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.33, a). Primele 2 etape în intervalul $105 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$ și $175 - 285 \text{ }^\circ\text{C}$ au efecte *endotermice*, cu pierderea masei de $6,78\%$, ce corespunde eliminării moleculelor de solvent (CH_3OH , $0,5\text{DMA}$) și o pierdere esențială de masă ce constituie 36% , care este atribuită eliminării moleculelor de solvent și descompunerii parțiale a ligandului organic ($1,5\text{DMA}$, $1,5 \text{ 5-CH}_3\text{SalH}_2$). Etapa a III-a decurge în intervalul de temperatură $285 - 370 \text{ }^\circ\text{C}$, cu

un efect *exotermic* și o pierdere de masă ce constituie 12%, care se atribuie ligandului 5-metilsalicilat. A IV etapă cu efect *exotermic*, are loc în intervalul de temperatură 450 – 540 °C cu o pierdere de masă ce constituie 18%, care se atribuie termolizei ligandului rămas. Rezidiul obținut corespunde oxidului de cupru(II) și carbonatului de stronțiu (SrCO₃), partea de masă a căruia constituie 23,30% (Tabelul 3.8).

Tabelul 3.8. Datele stabilității termice ale combinațiilor heteronucleare 20, 21

Nr. C.C.	Etapele	Efectele	t, °C			Pierderea în masă. Determinat, %	Corespunde eliminării
			Început	Maxim	Final		
20	1	Endo	105	150	175	6,78	CH ₃ OH, 0,5DMA
	2	Endo	175	240	285	36	1,5DMA, 1,5 CH ₃ SalH ₂
	3	Exo	285	300	370	12	CH ₃ SalH ₂
	4	Exo	450	485	540	18-19	1,5CH ₃ SalH ₂
	Final CuO·SrCO ₃ exp. = ~23,93; teor. = 23,30 %						
21	1	Endo	90	125	190	~8,3	DMA
	2	Endo	190	240	260	~41,0	2DMA, 2CH ₃ SalH ₂
	3	Exo	260	295	340	~15,1	CH ₃ SalH ₂
	4	Exo	340	365	370	~13,5	CH ₃ SalH ₂
	Final CuO·BaCO ₃ ·exp. = ~22,4; teor. = 21,82 %						

Curbele DTG și TG ale complexului **21** sugerează, că prima etapă de descompunere are loc în intervalul 90 – 190 °C, este un proces *endoterm* și corespunde unei pierderi de masă ~ 8,3%, care poate fi atribuită eliminării unei molecule de solvent DMA (Figura 3.33, b). Următoarele procese *endo* și *exotermice* au loc în intervalul de temperaturi 190 – 260(II), 260 – 340(III) și 340 – 370 °C în care se produce eliminarea celor două molecule de solvent și descompunerea liganzilor organici (metil salicilic) însoțite de o pierdere de masă de 69,6%. Produsul final de termoliză constituie ~ 21,82% din masa inițială și corespunde CuO·BaCO₃ (calculat: 22,4%). Din curbele termoanalitice s-a constatat că compușii sunt termic instabili (Tabelul 3.8.).

Analiza difracției cu raze X pe monocristal. Identificarea structurii cristaline a compusului coordinativ $[\{\text{CuSr}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_2(\text{CH}_3\text{OH})\}]_n$ (**20**) s-a efectuat prin metoda difracției cu raze X pe monocristal. S-a demonstrat, că compusul **20** are o structură moleculară dinucleară polimerică (Figura 3.34) și cristalizează în grupa spațială triclinică *P*-1. Datele cristalografice și parametrii celulei elementare sunt prezentate în Anexa 11, Tabelul A3.9. Numărul de coordinare al ionului de cupru este patru cu o înconjurare tetraedrică distorsionată $\{\text{Cu}(\text{O}^{\text{carb}})_4\}$, iar ionul de stronțiu are N.C. șapte $\{\text{Sr}(\text{O}^{\text{carb}})_4(\text{DMA})_2(\text{CH}_3\text{OH})\}$. La coordinare participă doar grupa carboxilică a ligandului 5-metilsalicilic prin legături *syn-syn*, grupa hidroxil rămâne protonată. Distanța interatomică între ionii Cu–Sr este 3,805(2) Å. Ionul de cupru se află într-o coordinare

tetraedrică cu distanțele Cu1–O1 1,908(10) Å, Cu1–O2 1,966(13) Å, Cu1–O5 1,939(10) Å, Cu1–O7 1,926(12) Å; și distanțele interatomice Sr1–O3 2,445(8) Å, Sr1–O4 2,563(9) Å, Sr1–O10 2,604(14) Å, Sr1–O11 2,577(15) Å, Sr1–O12¹ 2,554(9) Å, Sr1–O(14) 2,464(14) Å; Sr1–O20 2,501(7) Å, Sr1–O8 4,317(14) Å.

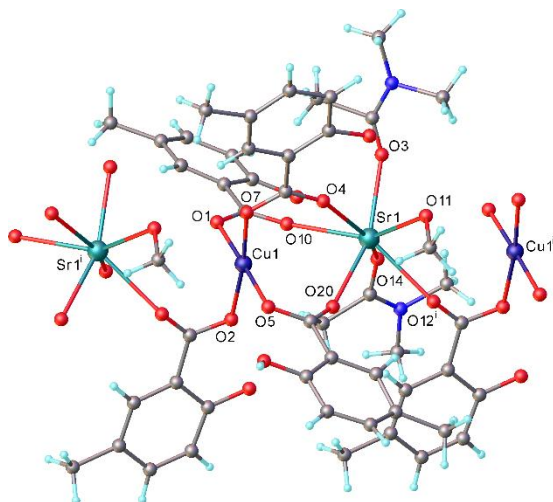


Fig. 3.34. Structura moleculară a polimerului heteronuclear
 $\{[\text{CuSr}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\}_n$ (**20**)

Lanțul polimeric este format datorită prezenței grupelor carboxilice ce joacă rolul de punte. Ionii de Cu(II) și Sr(II) sunt uniți prin intermediul a trei grupări carboxilice bidentate, iar unitățile Cu–Sr sunt unite între ele printr-o grupare carboxilică de la ligandul 5–metilsalicilic. Astfel ionul de cupru(II) este înconjurat de patru atomi de oxigen ce provin de la patru anioni salicilici, iar ionul de Sr(II) este înconjurat de patru atomi de O de la anionul salicilic, doi atomi de O de la DMA și un atom O de la metanol.

Analiza difracției cu raze X pe monocristal demonstrează, că compusul **21** are o structură polimerică de-a lungul lanțului format prin ioni de cupru(II) și bariu uniți cu liganzii acidului 5–metilsalicilic monodeprotonați (Figura 3.35). Compusul coordinativ este un polimer heteronuclear 1D cu compoziția $\{[\text{CuBa}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_3]\}_n$. Lanțul polimeric se datorează grupelor carboxilice de la anionul 5–CH₃SalH⁻. Conform datelor cristalografice complexul cristalizează în grupa spațială triclinică *P*-1 (Anexa 11, Tabelul A3.9). Ionii de cupru și bariu sunt deplasați în mod alternativ de-a lungul lanțului polimeric, astfel, fiecare ion de cupru(II) este coordonat la doi ioni de bariu(II) vecini prin intermediul a patru grupe carboxilice diferite după modul de coordinare (trei grupe carboxilice coordonează punte bidentat $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ și o grupă carboxilică coordonează ca punte tridentată $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^2$). Ionul de cupru are numărul de coordinare patru cu o înconjurare tetraedrică distorsionată, iar ionul de bariu are numărul de coordinare șapte, fiecare ion de bariu este coordonat cu trei molecule de DMA.

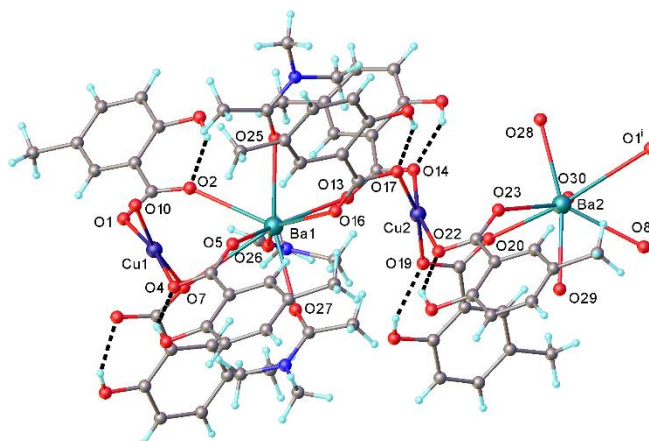


Fig. 3.35. Structura moleculară a polimerului heteronuclear
 $\{[\text{CuBa}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_3]\}_n$ (**21**)

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

Proprietățile donore ale derivaților acidului salicilic nu au fost la fel de larg explorate ca cele ale acidului salicilic nesubstituit. În lucrările [163, 164, 299] a fost studiată cinetica și termodinamica descompunerii termice a compușilor metalelor *d* cu diferiți salicilați 5-substituiți. Monocristalul de culoare albastră de $[\text{CuBa}(5\text{-ClSalH})_4(\text{DMA})_4]$ (**22**) a fost obținut prin metoda solvotermală de sinteză din amestecul de solvenți $\text{CH}_3\text{OH}:\text{DMA}:\text{H}_2\text{O}$ în raport 5:1:5. Spectrul IR al compusului **22** este prezentat în Figura 3.36. Datele cristalografice și parametrii celulei elementare sunt prezentate în Anexa 11, Tabelul A3.9.

Spectrul IR al acidului 5-ClSalH₂ în stare solidă indică prezența grupei carboxilice, grupei hidroxile și a inelului fenolic (Figura 3.36). Atribuția benzilor observate a fost făcută în concordanță cu datele din literatura de specialitate [252]. Banda la 3230 cm^{-1} este condiționată de oscilațiile de valență $\nu(\text{OH})$ ale grupei OH fenolice, umărul la 1657 cm^{-1} se referă la vibrațiile de întindere $\nu(\text{C}=\text{O})$ ale grupei carboxilice necoordinate, iar banda intensă la 1290 cm^{-1} și umărul la 1221 cm^{-1} se atribuie vibrațiilor de valență $\nu(\text{C}-\text{O})$ de la grupele OH-fenolic și COOH, respectiv. Banda caracteristică grupei halogen C-Cl poate fi observată în domeniul $791 - 674\text{ cm}^{-1}$ (Anexa 10, Tabelul A3.8).

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} . Diferența dintre numărul de undă al benzilor de absorbție $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) \sim 231\text{ cm}^{-1}$ semnalează modul de coordonare punte bidentată [163, 164].

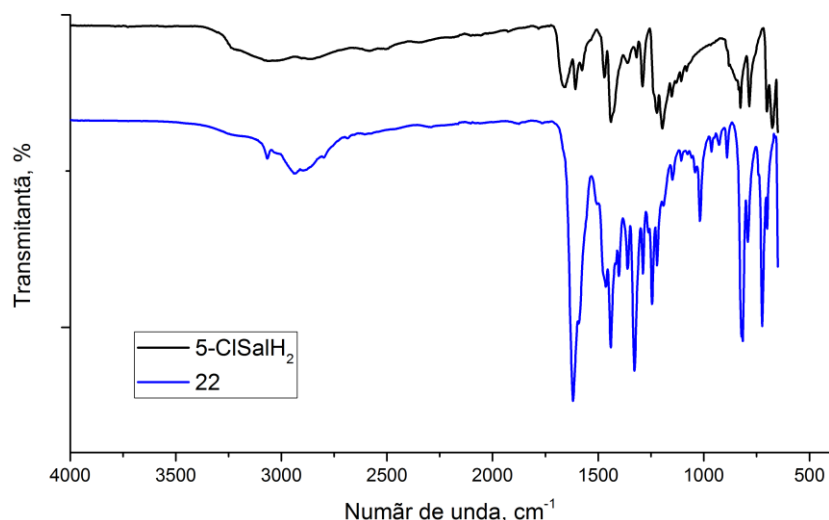


Fig. 3.36. Spectrele IR ale acidului 5-ClSalH₂ și compusului **22**

Analiza difracției cu raze X pe monocristal. Structura cristalină a compusului binuclear **22** este prezentată în Figura 3.37. Datele cristalografice și parametrii celulei elementare sunt prezentate în Anexa 11, Tabelul A3.9. Raportul Cu:Ba:5-ClSalH:DMA în **22** este 1:1:4:4, unde grupa carboxilică a acidului 5-ClSalH⁻ este deprotonată, iar grupa OH este protonată și nu participă la coordinare. 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(II) și Ba(II). Înconjurarea tetraedrică a cuprului este formată de patru atomi de oxigen de la patru grupele carboxilice a anionilor 5-ClSalH⁻ cu distanțele interatomice Cu2-O22 1,946(3) Å și Cu2-O12 1,951(3) Å. Ionul de Ba(II) este coordonat cu 4 liganzi 5-ClSalH⁻ și 4 molecule de DMA. Distanțele interatomice Ba-O au valorile: Ba1-O11 2,822(3) Å; Ba1-O25 2,825(3) Å; Ba1-O31 2,691(3) Å; Ba1-O23 2,681 Å. Grupele carboxilice coordonează bidentat, iar grupa OH rămâne nedeprotonată și nu participă la coordinare.

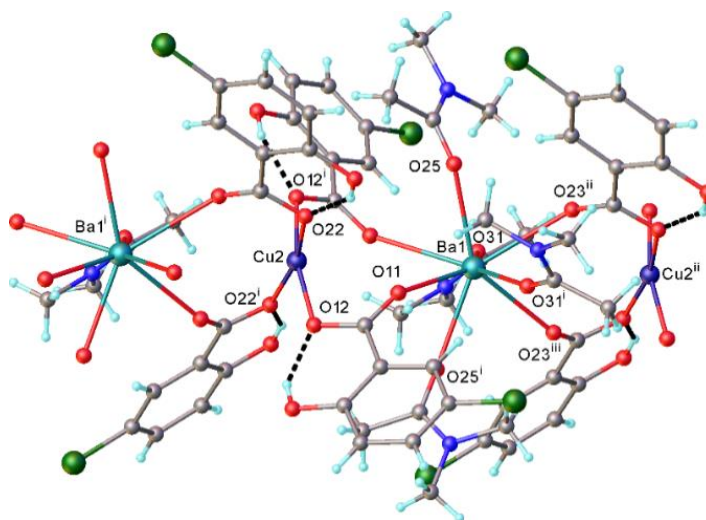


Fig. 3.37. Structura moleculară a complexului $\{[\text{CuBa}(\text{5-ClSalH})_4(\text{DMA})_4]\}_n$ (**22**)

3.5. Concluzii la capitolul 3

1. În premieră, s-a reușit elaborarea procedeelelor optime de sinteză a compușilor heteronucleari la interacțiunea nitratului de fier(III) cu salicilații metalelor 2s (Mg, Ba, Ca, Sr) din amestecul de solvenți CH₃OH–THF–DMA, astfel obținându-se patru compuși coordinativi heteronucleari.
2. La interacțiunea salicilatului de amoniu cu sărurile metalelor 3d (Fe, Cu), pentru prima dată, au fost sintetizați μ_3 -oxo-salicilați heterotrinerari noi și homonucleari. Prin difracția cu raze X pe monocristal s-a stabilit structura tipică μ_3 -oxo-trinucleară a acestora.
3. Prin reacția dintre salicilații de stronțiu(II) și bariu(II) cu sărurile de cupru(II), în premieră, au fost obținuți compuși dimerici cu structură de tip "felinar", pe când la interacțiunea ionilor de cupru(II) cu acizii 5-metil și 5-clorsalicilic au fost obținuți polimeri coordinativi unidimensionali. Măsurătorile magnetice și studiul prin spectroscopia RES a dimerilor de cupru(II) a stabilit, că starea de bază a ionilor de Cu(II) în dimeri este $S_T = \frac{1}{2}$.
4. Studiul curbelor termoanalitice ale compușilor coordinativi sintetizați a demonstrat faptul că acestea manifestă stabilitate termică redusă. Fiecare proces termoanalitic constă din mai multe etape *endo*- și *exotermice* cu eliminarea moleculelor de solvent (extern și coordonat), iar la descompunerea complexului are loc eliminarea ligandului salicilat cu formarea oxizilor micști de fier cu compoziția Fe₂MO₄, unde M = Mg(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și oxicarbonaților Fe₂O₃·SrCO₃, Fe₂O₃·BaCO₃.
5. Sinteza și studiul salicilaților a confirmat, că sistema trinucleară în clusterii de tipul [Fe^{III}₂M^{II}O(RCOO)₆3L] este stabilă și se realizează similar, atât în compușii unde M(II) – metal de tranziție (legături donor-acceptor M–O), cât și în cazul metalelor alcalino-pământoase (legături ionice M–O) demonstrat, prin spectroscopia în IR și difracția cu raze X pe monocristal.
6. Introducerea heterometalului în compoziția triunghiului μ_3 -oxo duce la micșorarea simetriei norului electronic în jurul atomilor de fier. În cazul introducerii elementului de tip s interacțiunea de schimb antiferomagnetică între doi atomi de fier(III) este mai puternică față de clusterii homotrinerari.
7. Parametrii spectrelor Mössbauer ai combinațiilor investigate indică prezența ionilor de fier(III) în stare de spin înalt ($S = 5/2$), iar analiza valorilor deplasării de izomer (δ_{Na+}) la temperaturile 300 și 80 K demonstrează, că natura ligandului monodentat precum și moleculele solventului din sfera externă nu au nici o influență asupra densității sumare a electronilor de tip s pe nucleu.

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

Nanoparticulele de oxid de fier prezintă un interes sporit datorită proprietăților lor superparamagnetice și a potențialelor aplicații în multe domenii, precum stocarea informației (magneți moleculari), cataliză, senzori, relaxometrie superparamagnetică, imagistica prin rezonanță magnetică biomoleculară de înaltă sensibilitate, imagistica cu particule magnetice, hipertermia fluidului magnetic, separarea biomoleculilor și dirijarea medicamentelor și a genelor pentru diagnostic și terapie medicală.

Spectrul proprietăților nanoparticulelor de fier poate fi diversificat prin introducerea în componența nanoparticulelor unui alt element chimic. Astfel, în literatura de specialitate se cunosc un șir de exemple de intensificare a proprietăților utile în urma obținerii unor amestecuri de natură fizică [300, 301]. În sursele științifice de specialitate mai rar sunt întâlnite exemple de clusteri homo- și heteronucleari ai fierului folosiți ca precursori pentru sinteza nanoparticulelor. Presupunem, că utilizarea clusterilor de fier micști în rapoarte prestabilite, ca precursori în sinteza oxizilor de fier, ar permite obținerea nanoparticulelor de o puritate mai înaltă comparativ cu oxizii obținuți din amestecuri de săruri metalice. În acest capitol vor fi discutate sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de oxizi de fier și oxizi de fier micști obținuți din clusterii homo- și hetero salicilați. Compuși coordinativi trinucleari Fe-M de tip μ_3 -oxo au fost utilizați ca precursori pentru obținerea oxizilor micști de dimensiuni nanometrice, prin metoda de descompunere termică. Surfactanții aleși servesc ca agenți de stabilizare și protecție cu scopul monitorizării controlului și păstrării dimensiunilor și dispersiei particulelor în mediile date [302]. Utilizarea precursorilor heterometalici în sinteza nanoparticulelor permite obținerea oxizilor micști, ceea ce permite controlul omogenității și compoziției compușilor.

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

Scopul acestui subcapitol a fost axat pe sinteza unor materiale nanostructurate pentru aplicații biologice și tehnice, precum și testarea proprietăților biologice ale compușilor sintetizați. Toate experimentele de obținere a nanoparticulelor au fost efectuate într-un balon cu trei gâturi, echipat cu un condensor, termometru și mantă de încălzire. Procesul de obținere a NP este reprezentat în Figura 4.1.

Amestecul din salicilați μ_3 -oxo de fier FeM_2 unde $M = \text{Sr}(\text{NP1})$ și Fe_2M , unde $M = \text{Mn}(\text{NP2}), \text{Zn}(\text{NP3}), \text{Cu}(\text{NP4}), \text{Co}(\text{NP5}), \text{Fe}(\text{NP6})$ și 1-octadecenă, acid oleic a fost treptat încălzit cu o viteză de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ până la $320\text{ }^\circ\text{C}$ și menținut timp de o oră în atmosferă de argon pentru a evita procese de oxidare nedorite. Nanoparticulele obținute (**NP1–6**) au fost dispersate în solvenți nepolari (hexan, toluen). În urma sintezelor s-au format fracțiuni uleioase de nanoparticule, care au făcut dificilă separarea și caracterizarea ulterioară ale acestora.

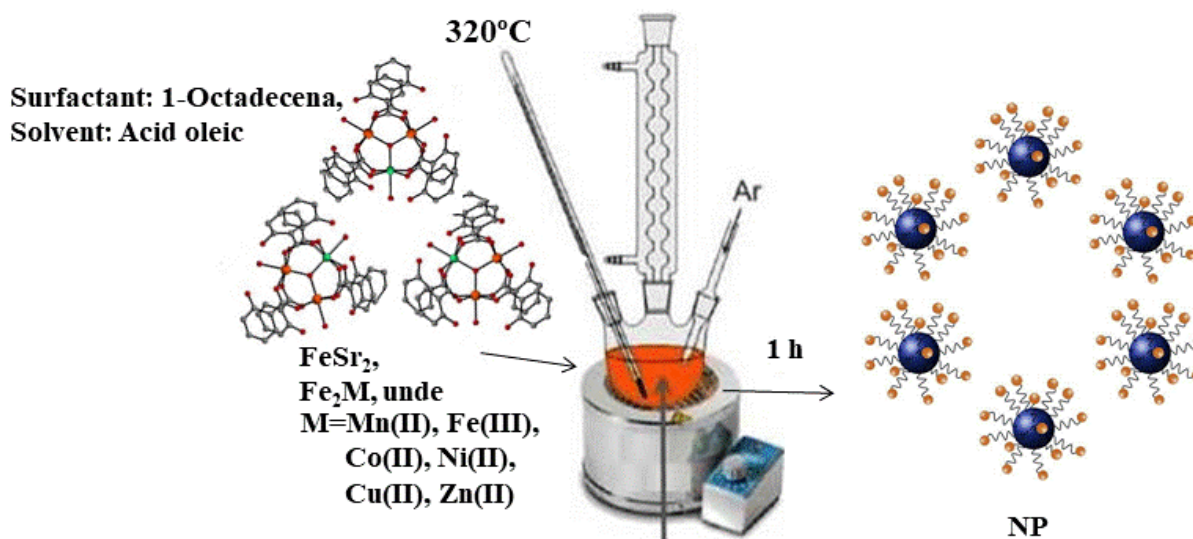


Fig. 4.1. Schema sintezei nanoparticulelor

Pentru înlăturarea surplusului de surfactant, materialul obținut a fost dispersat în hexan și extras cu etanol, după care a fost centrifugat timp de 10 min. Purificarea s-a repetat de mai multe ori. Pentru a extrage nanoparticulele, fracțiunea uleioasă a fost spălată cu amestecul de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{CN}$ în raport volumetric 1:1.

Pentru determinarea grupărilor funcționale ale probelor NP s-a utilizat spectroscopia în infraroșu (FTIR). Spectrele probelor analizate au fost realizate în intervalul $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. În Figura 4.2 sunt prezentate spectrele FTIR ale probelor de **NP1–6**, acid oleic și 1-octadecenă.

Prin analiza spectrală FTIR a probelor **NP1–6** s-a stabilit existența substanței organice pe suprafața nanoparticulelor. Spectrele obținute pun în evidență prezența modurilor vibraționale corespunzătoare grupărilor hidroxil, carboxil și legăturii C–H. Benzile prezente în spectrele tuturor probelor studiate de la $3375 - 3003\text{ cm}^{-1}$ se atribuie vibrațiilor $\nu(\text{OH})$, benzile de la $2954 - 2923 - 2852\text{ cm}^{-1}$ sunt caracteristice vibrațiilor de valență ν_{as} și ν_{s} ale legăturii C–H din grupele CH_3 și CH_2 ($2954\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; $2923\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$; $2852\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) [302]. Aceste benzi confirmă prezența agenților de stabilizare 1-octadecenă și acid oleic.

În spectrele FTIR ale nanoparticulelor (NP) pot fi observate atât benzi caracteristice pentru oxidul de fier ($600 - 400 \text{ cm}^{-1}$), cât și benzi caracteristice pentru agenții de stabilizare $1576 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; $1377 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Banda caracteristică pentru grupele carboxilice protonate acizii nereacționați (COOH) lipsește în spectrul probelor NP, ceea ce demonstrează că surfactanții sunt legați de suprafața nanoparticulelor prin intermediul grupărilor carboxilat.

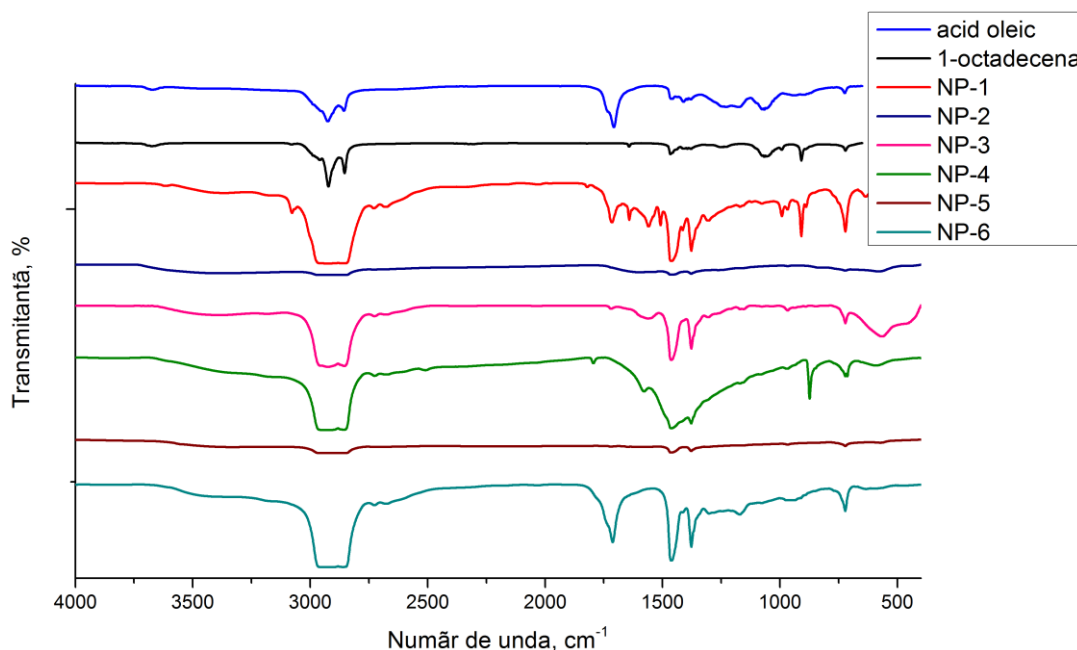


Fig. 4.2. Spectrele FTIR ale probelor de NP1–6 și ale agenților de stabilizare utilizați (acid oleic și dodecilamina)

Vibrațiile de valență în regiunea $1717 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ se atribuie alungirii legăturii C–O, vibrațiile de valență în domeniul $\sim 1282 \text{ cm}^{-1}$ sunt caracteristice vibrațiilor de alungire simetrice ale legăturii COO^- , iar banda intensă la $\sim 1413 \text{ cm}^{-1}$ este caracteristică legăturii C–O–H de deformare unghiulară. Banda de absorbție la 936 cm^{-1} prezentă în spectrul acidului oleic dispare și apare o bandă nouă la $\sim 966 \text{ cm}^{-1}$ ca rezultat al deformării din afara planului legăturii O–H [302].

Pentru obținerea unor rezultate concludente, probele de nanoparticule NP1–6 au fost analizate prin microscopia electronică de transmisie (MET) la o tensiune de accelerare de 200kv și prin difracție de electroni (EDX), cu scopul determinării dimensiunilor nanometrice, a formelor geometrice ale particulelor și compoziției cantitative elementale ale probelor.

Probele de nanoparticule obținute în laborator au fost dispersate în hexan și cloroform. În Figura 4.3 sunt reprezentate imaginile MET ale dispersiei de nanoparticule pulverizate pe grila de cupru acoperită cu carbon, modelul de difracție al electronilor și spectrul EDX pentru proba NP1 (din compusul 3). Geometria nanoparticulelor NP1 (Figura 4.3, a) poate fi aproximată ca cuburi cu dimensiuni variate. Modelul de difracție electronică obținut (Figura 4.3, a) ne demonstrează că

proba studiată este cristalină. Liniile spectrului EDX (Figura 4.3, b) confirmă prezența elementelor constituente ale probei **NP1** (fier (Fe) și stronțiu (Sr)) în proba investigată.

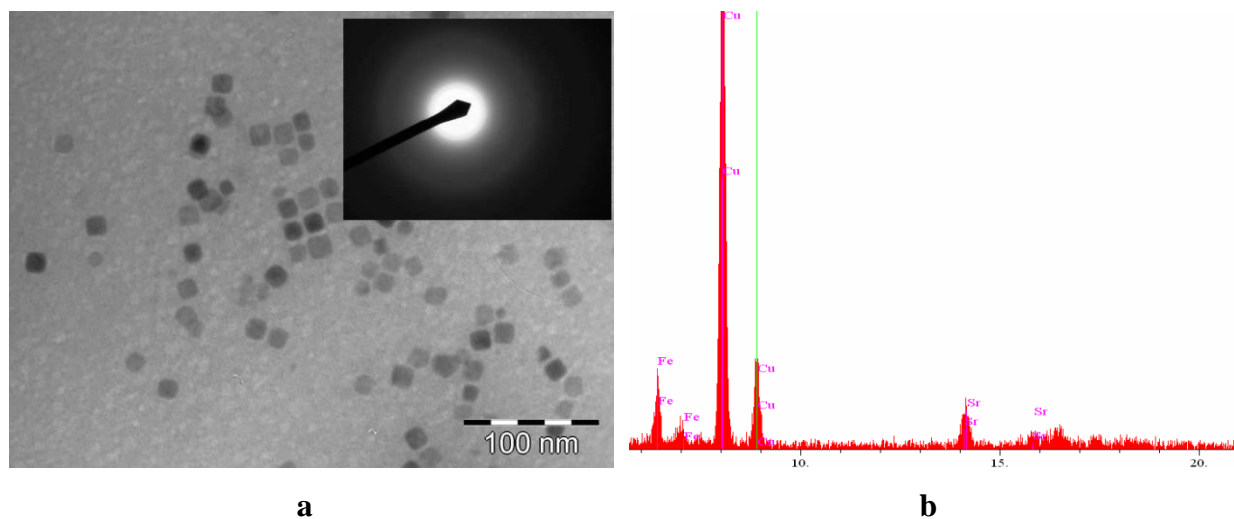


Fig. 4.3. (a) Imaginea MET și difracția de electroni, (b) spectrul EDX ale probei NP1

Imaginile MET și histogramele distribuției particulelor după dimensiune pentru probele **NP2** și **NP3** sunt prezentate în Figura 4.4 (a, b).

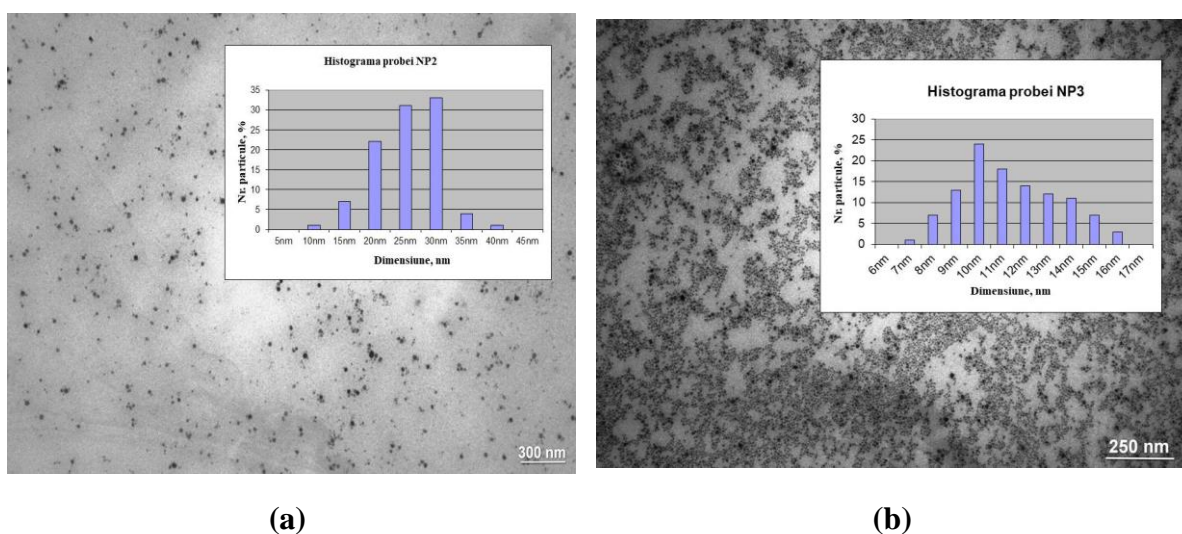


Fig. 4.4. Imagini MET și histogramele distribuției particulelor după dimensiune pentru probele NP2 (a) și NP3 (b)

Geometria nanoparticulelor pentru proba **NP2** poate fi aproximată ca sfere cu unele iregularități, **NP2** cu dimensiuni mici au tendință sferică, iar cele cu dimensiuni mari obțin forma sferei perfecte (Figura 4.4, a). Histograma de distribuție a dimensiunilor nanoparticulelor **NP2** ne demonstrează că mărimea medie a nanoparticulelor este cuprinsă între 10 – 30 nm, dintre care ~ 33% din nanoparticule au diametrul 30 nm.

Din imaginea MET a probei **NP3** (Figura 4.4, b) se observă prezența nanoparticulelor cu dimensiuni mai omogene cuprinse între 8 – 15 nm. Morfologic aceste particule au forme neregulate cu tendința spre formă cubică.

Distribuția dimensiunii particulelor **NP3** după număr este prezentat în Figura 4.4 (b). Astfel, nanoparticulele au dimensiuni de 7 – 16 nm, dintre care 22% au dimensiuni de 10 nm.

Pentru obținerea nanoparticulelor de fier–cupru **NP4** s-a elaborat un procedeu similar cu cel al preparării **NP2**, diferența constând în utilizarea clusterului trinuclear de fier–cupru de tip μ_3 -oxo (compusul **10**) în locul compusului **6**. Prin același procedeu au fost obținuți nanooxizi **NP5** folosind ca precursor compusul coordinativ **7b**. Nanoparticulele de oxid de fier **NP6** au fost obținute din salicilatul homonuclear **14** în aceleași condiții, folosind aceiași surfactanți. Imaginile MET a probelor **NP4–NP6** sunt reprezentate în Figura 4.5.

Din imaginea MET se observă, că nanoparticulele obținute **NP4** (Figura 4.5, a) au formă cubică cu valoarea medie a laturii ~ 11 nm; **NP5** (Figura 4.5, b) au forme neregulate de diferite dimensiuni; **NP6** (Figura 4.5, c) au formă cubică cu dimensiuni cuprinse între 7 – 20 nm cu lungimea medie ~ 11nm.

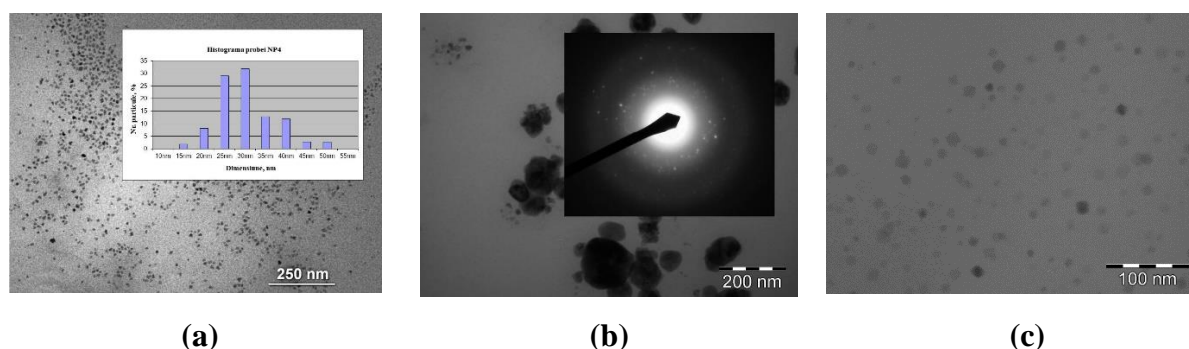


Fig. 4.5. Imagini MET ale nanoparticulelor NP4–6

Pentru **NP4** a fost calculată și construită curba de distribuție Gauss (Figura 4.6). Histogramele oferă imaginea repartizării valorilor dintr-o serie de date. Pe măsură ce crește numărul de măsurători al dimensiunilor particulelor, histogramele devin din ce în ce mai fine, ele tind să se asemene cu o curbă. Distribuția dimensiunii **NP4** după număr este prezentat în Figura 4.6, unde se observă că valoarea dimensiunilor particulelor cu cea mai mare frecvență tinde spre valorile 27 – 28 nm.

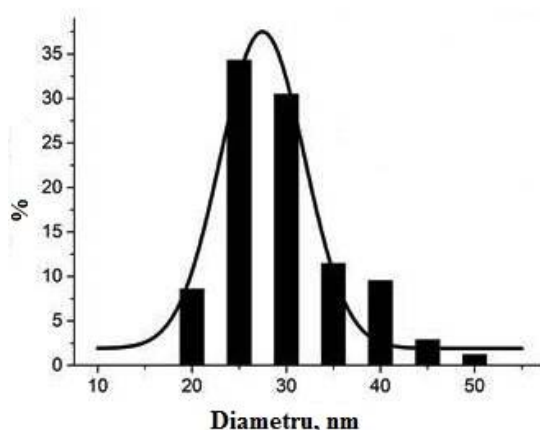


Fig. 4.6. Histograma de distribuție a dimensiunilor particulelor NP4 obținută prin analiza imaginilor MET

Ulterior s-a investigat influența temperaturii și timpul reacției asupra formei și dimensiunilor nanoparticulelor, păstrând raportul molar precursor : surfactant. Pentru aceasta, în calitate de precursor a fost folosită combinația coordinativă **14** și au fost efectuate patru sinteze de obținere a nanoparticulelor în diverse condiții [195] prezentate în Tabelul 4.1. Analiza NP realizată la microscopul electronic prin transmisie Tesla BS-500 a demonstrat, că nanoparticulele obținute au formă sferică cu tendința spre formă cubică. **NP7** au dimensiuni între 2 – 30 nm, cu o valoare medie de ~ 16 nm; dintre care 9% din NP au dimensiuni de 12 nm; **NP8** au formă sferică cu dimensiuni cuprinse între 8,7 – 14,7 nm, cu o medie ~ 11,7 nm; **NP9** au dimensiuni cuprinse între 4 – 16 nm, cu o medie ~ 11,7 nm cu formă sferică și tendință spre forma cubică; **NP10** formă sferică cu dimensiuni cuprinse între 4 – 6,5 nm, dintre care 40% din NP au valoarea de 5 nm (Anexa 12, Tabelul A4.1).

Tabelul 4.1. Condițiile de reacție în sintezele de obținere a NP7–10

Nr. sintezei	Nr. NP	Precursor ^a (mmol)	Surfactant ^b (mmol)	Solvent ^c (mL)	Temperatura (°C)	Timpul (min)	Diametrul NP (nm)
1	NP7	6	9	18	305	60	12
2	NP8	6	9	18	290	120	11,7
3	NP9	6	9	18	320	120	10
4	NP10	6	9	18	360	60	5,25

^a Precursor = Compusul $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**)

^b Surfactant = acid oleic

^c Solvent = 1-octadecenă

În literatura din domeniul dat s-a constatat, că odată cu creșterea temperaturii și mărirea timpului de reacție crește și dimensiunea nanoparticulelor [195]. În cazul experimentelor efectuate

(Tabelul 4.1), nanoparticule cu cele mai mici dimensiuni s-au obținut în urma sintezei la temperatura de 360 °C timp de 60 min (Anexa 12, Tabelul A4.1).

Un obiectiv al acestei cercetări a constat în obținerea nanoparticulelor din precursori salicilat și evaluarea performanțelor acestora asupra activității biosintetice a micromicetelor. Pentru efectuarea acestor cercetări au fost sintetizate trei probe de nanoparticule **NP11-13** din combinațiile coordinative **10, 11, 14**, prin proceduri similare cu cele utilizate pentru obținerea **NP1-6**. Imaginile MET ale dispersiei de nanoparticule **NP11** și **NP13** depuse pe grila de cupru acoperită cu carbon sunt prezentate în Figura 4.7 (a,b).

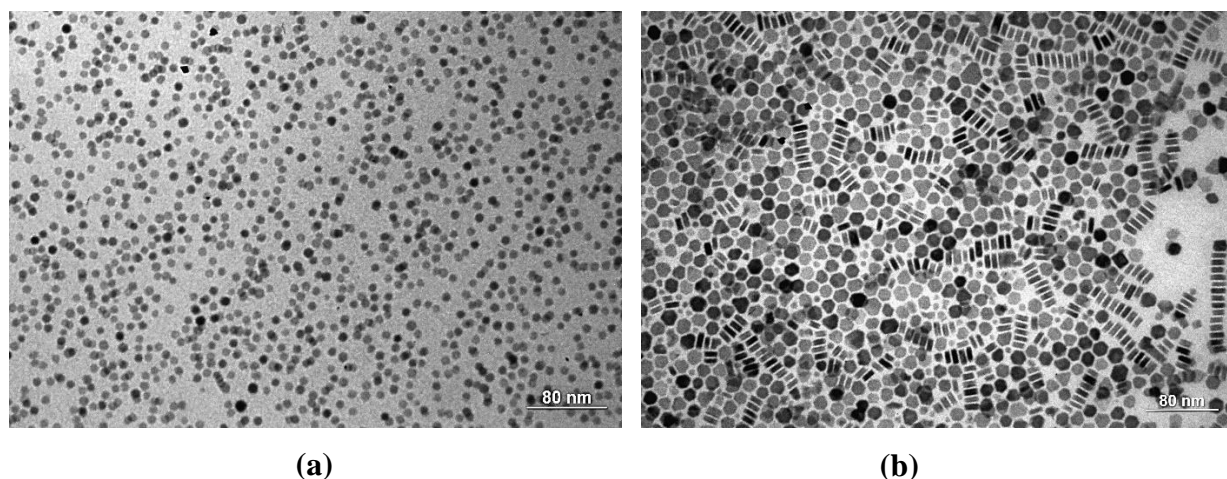


Fig. 4.7. Imaginile MET ale NP11 (a) și NP13 (b)

Probele de nanoparticule **NP11-13** au fost testate la Institutul de Microbiologie și Biotehnologie pentru stabilirea activității biologice a NP în procesele de biosinteză a micromicetelor.

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

Integrarea nanotehnologiei în biologia moleculară a dus la apariția nanobiotehnologiilor cu oportunități interesante, în descoperiri de noi materiale, procese și fenomene [303].

Proprietățile oxizilor micști cu metalele tranzitionale se studiază activ. Deși cobaltul și nichelul au proprietăți magnetice pronunțate, toxicitatea acestora este ridicată și acestea se oxidează ușor. Cuprul posedă proprietăți biologice interesante, iar prezența lui în nanoparticulele de fier duce atât la lărgirea spectrului de proprietăți al acestora, cât și la intensificarea bioactivității. Totodată, nanoparticulele Fe-Cu manifestă proprietăți antifungice și bactericide pronunțate. Zincul este un alt element tranzitional, rolul biologic al căruia este notoriu. Compușii zincului nu sunt toxici, sunt stabili și posedă proprietăți biologice versatile. Nanoparticulele Fe-Zn, manifestă

o biocompatibilitate și stabilitate ridicată, posedă proprietăți biomedicale și antibacteriene. Direcția cercetărilor efectuate în acest subcapitol se referă la studiul acumulării biomasei tulpinilor de micromicete cultivate în prezența nanoparticulelor **NP11–13**, obținute cu scopul de a fi cercetate ulterior în microbiologie.

În calitate de materie primă pentru cercetările efectuate au fost utilizate 15 tulpini de micromicete din Colecția Națională de Microorganisme Nepatogene (CNMN) ce aparțin genurilor: *Penicillium* (5 tulpini), *Trichoderma* (5 tulpini) și *Aspergillus* (5 tulpini). Tulpinile au fost cultivate pe mediul Czapek suplimentate cu nanoparticulele **NP11–13** cu dimensiunile 2 – 10 nm, 8 – 15 nm, 20 – 30 nm, respectiv în concentrație de 5 mg/L [304]. La cultivarea micromicetelor în medii lichide suplimentate cu **NP11**, **NP12** și **NP13** au fost observate atât acumulări, cât și diminuări de biomasă a coloniilor cercetate [305].

Cele mai importante acumulări de biomasă, la tulpinile din genul *Aspergillus*, au fost obținute în experimentele cu **NP11** și **NP13**. În prezența **NP12** cea mai însemnată stimulare a creșterii biomasei a fost înregistrată la tulpina *Aspergillus alliaceus* CNMN FA 01 (24%). Valoarea acumulării biomasei la tulpinile testate a constituit 11 – 24%, comparativ cu martorul (Figura 4.8).

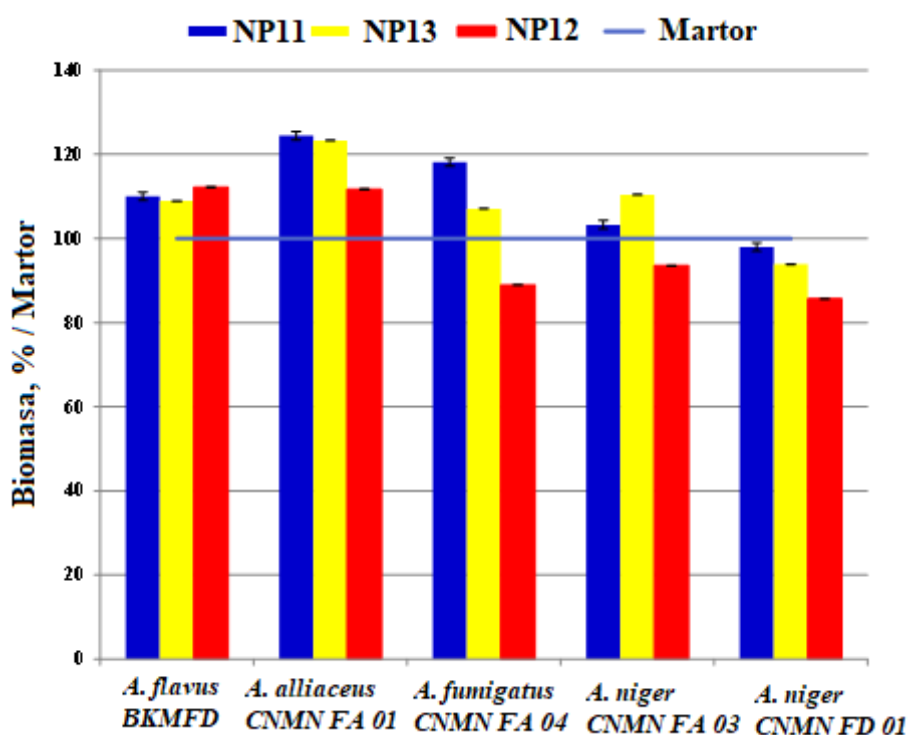


Fig. 4.8. Biomasă acumulată la cultivarea tulpinilor din genul *Aspergillus* în prezența NP11–13 [305]

În mediul de cultivare, în prezența **NP11–13** în bază de Fe, Zn și Cu, creșterea tulpinilor din genul *Trichoderma* a fost la nivelul variantei martor, iar în unele cazuri diminuată. Valoarea biomasei acumulate la trei dintre tulpinile studiate a fost cu 5 – 14% mai joasă decât în cazul martorului. O stimulare a creșterii biomasei de 11% a fost înregistrată numai la proba cu **NP13** a tulpinii *Trichoderma lignorum* CNMN FD 14 (Figura 4.9).

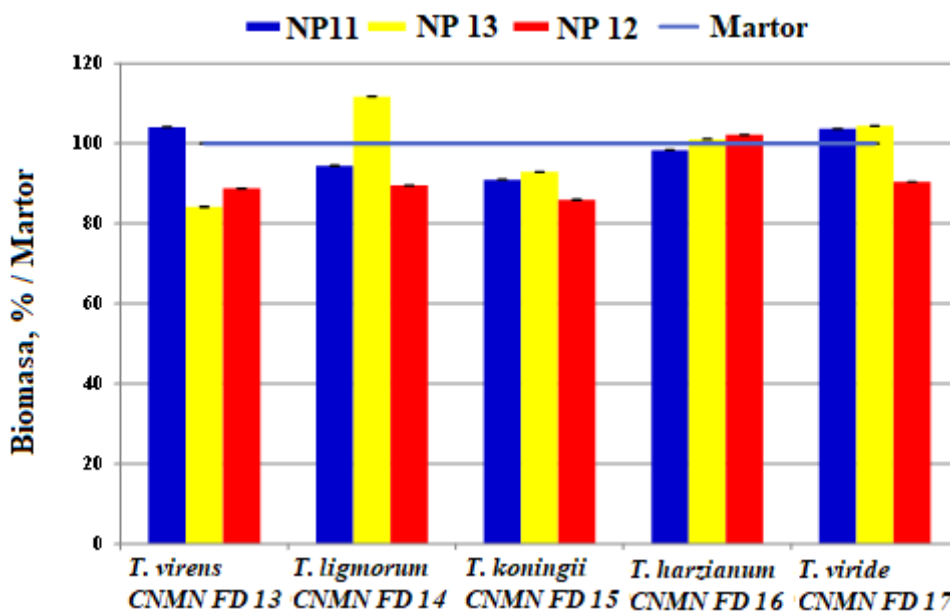


Fig. 4.9. Biomasa acumulată la cultivarea tulpinilor din genul *Trichoderma* în mediul Czapek suplimentat cu NP11–13 [305]

Nanoparticulele **NP11–13** au acționat mai benefic asupra creșterii și acumulării biomasei tulpinilor din genul *Penicillium* (Figura 4.10), îndeosebi la tulpina *Penicillium corylophilum* CNMN FD 20, valorile indicelui de creștere constituie 148,7% și respectiv 134,5% comparativ cu varianta martor. Valoarea medie a acestui indice a variat în limitele $\pm 15\%$ față de martor.

În cazul tulpinii *Penicillium corylophilum* CNMN FP 04 în varianta suplimentată cu **NP11** acest indice depășește martorul cu 23%, iar în varianta ce conține **NP13** cu 18,8%. Valori pozitive au fost obținute și în cazul tulpini *Penicillium verrucosum* CNMN FP 02 în probele cu **NP11** și **NP12**. Valoarea biomasei depășește martorul cu 7 – 9%. De asemenea au fost înregistrate rezultate pozitive la tulpina *Penicillium funiculosum* CNMN FP 01, în probele ce conțineau nanoparticule **NP12**, **NP13**, valoarea lor depășind martorul cu 11 – 16%.

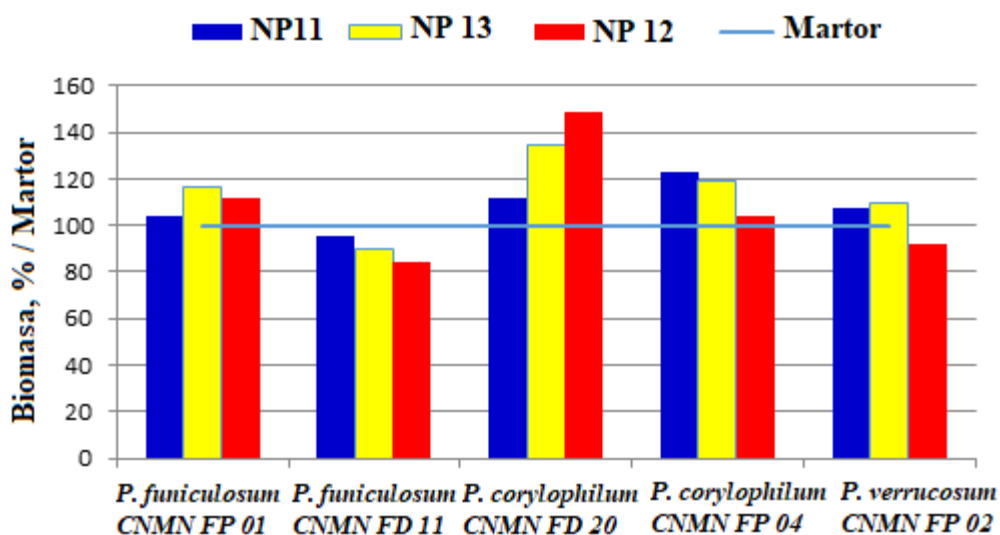


Fig. 4.10. Biomasa acumulată la cultivarea tulpinilor din genul *Penicillium* în mediul Czapek suplimentat cu NP11–13 [305]

Astfel, sub influența acestor nanoparticule (NP) la majoritatea tulpinilor testate s-au înregistrat cantități mai mari de biomasă, comparativ cu varianta martor. S-a stabilit că **NP11** în bază de fier și **NP13** în bază de Fe–Zn au influențat cel mai bine creșterea biomasei [305].

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

Rezultatele științifice publicate în diverse lucrări științifice confirmă că NP, în dependență de compoziția chimică, mărime și concentrație, influențează activitatea biosintetică a microorganismelor [306]. În calitate de materie primă pentru cercetările efectuate au fost utilizate 10 tulpini de micromicete din Colecția Națională de Microorganisme Nepatogene (CNMN) ce aparțin genurilor: *Penicillium* (5 tulpini) și *Trichoderma* (5 tulpini). Tulpinile au fost cultivate pe mediul Czapek suplimentate cu nanoparticulele **NP11–13**, iar în calitate de martor a servit varianta fără adaos de NP. În calitate de tulpini test au fost fitopatogenii: *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium solani*, *Fusarium oxysporum*.

În rezultatul cercetărilor efectuate s-a stabilit, că 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 (Tabelul 4.2), iar în unele cazuri chiar și valori (132 – 138%). Cele mai relevante rezultate au fost înregistrate în cazul utilizării **NP12** ce conțin oxizi în bază de Fe–Cu [307].

Tabelul 4.2. Activitatea antifungică a tulpinilor din genul *Trichoderma* sub influența nanoparticulelor [307]

Tulpinile studiate	Mediul de cultură	Tulpinile test (%M)				
		<i>A.niger</i>	<i>Alt.alternata</i>	<i>B.cinerea</i>	<i>F.solani</i>	<i>F.oxysporum</i>
<i>Trichoderma virens</i> CNMN FD 13	Martor	100±0,02	100±0,04	100±0,04	100±0,05	100±0,04
	NP11	105,3±0,04	90,3±0,04	105,3±0,07	101,1±0,04	88,1±0,05
	NP12	105,3±0,04	101,1±0,06	107,5±0,02	102,1±0,02	82,2±0,04
	NP13	102,1±0,04	125,8±0,04	108,5±0,04	104,2±0,04	81,1±0,04
<i>Trichoderma lignorum</i> CNMN FD 14	Martor	100±0,06	100±0,06	100±0,04	100±0,05	100±0,05
	NP11	113,3±0,12	105,0±0,06	117,3±0,06	116,3±0,04	117,4±0,05
	NP12	133,3±0,09	90,0±0,01	100,0±0,04	110,0±0,05	104,4±0,05
	NP13	125,0±0,06	128,3±0,03	93,3±0,04	101,3±0,04	130,4±0,05
<i>Trichoderma koningii</i> CNMN FD 15	Martor	100±0,05	100±0,04	100±0,08	100±0,07	100±0,06
	NP11	112,0±0,05	124,7±0,06	113,3±0,08	100,0±0,07	93,1±0,04
	NP12	100,0±0,05	114,8±0,04	120,0±0,08	70,0±0,07	108,1±0,02
	NP13	120,0±0,05	118,5±0,04	120,0±0,08	107,6±0,07	112,6±0,02
<i>Trichoderma harzianum</i> CNMN FD 16	Martor	100±0,04	100±0,05	100±0,04	100±0,02	100±0,1
	NP11	110,8±0,08	105,8±0,02	103,4±0,08	115,7±0,04	114,5±0,04
	NP12	103,2±0,04	125,6±0,04	122,7±0,04	115,7±0,04	138,2±0,04
	NP13	116,1±0,04	110,5±0,02	108,0±0,02	102,4±0,06	126,3±0,04
<i>Trichoderma viride</i> CNMN FD 17	Martor	100±0,05	100±0,05	100±0,05	100±0,05	100±0,05
	NP11	107,3±0,03	96,0±0,05	96,0±0,05	96,0±0,05	120,0±0,05
	NP12	130,4±0,04	96,0±0,05	132,0±0,04	96,0±0,05	132,0±0,05
	NP13	108,7±0,05	104,0±0,05	120,0±0,05	104,0±0,05	120,0±0,05

Valorile obținute în experimentele cu tulpinile ce aparțin genului *Penicillium* prezentate în Tabelul 4.3 ne demonstrează că, utilizarea **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 01 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 (Tabelul 4.3).

Conform datelor obținute se poate constata că nanoparticulele pot modifica proprietățile biosintetice ale micromicetelor, stimulând activitatea antifungică. Utilizarea nanoparticulelor **NP13** ce conține oxizi în bază de Fe–Zn în mediul de cultivare al micromicetelor din genul *Penicillium* și *Trichoderma* stimulează semnificativ activitatea antifungică a acestora față de fitopatogeni.

Tabelul 4.3. Activitatea antifungică a tulpinilor din genul *Penicillium* sub influența nanoparticulelor [307]

Tulpinile studiate	Mediul de cultură	Tulpinile test (%M)				
		<i>A.niger</i>	<i>Alt.alternata</i>	<i>B.cinerea</i>	<i>F.solani</i>	<i>F.oxysporum</i>
<i>Penicillium funiculosum</i> CNMN FP 01	Martor	100±0,08	100±0,04	100±0,06	100±0,03	100±0,04
	NP11	102,2±0,04	96,0±0,04	80,7±0,03	123,0±0,06	108,5±0,07
	NP12	100,0±0,08	143,0±0,48	84,2±0,06	96,7±0,03	97,9±0,04
	NP13	86,7±0,08	153,1±0,07	75,4±0,03	118,0±0,06	106,4±0,04
<i>Penicillium funiculosum</i> CNMN FD 11	Martor	100±0,08	100±0,07	100±0,04	100±0,12	100±0,09
	NP11	102,4±0,05	114,3±0,06	97,7±0,12	102,3±0,08	95,0±0,05
	NP12	102,4±0,12	123,0±0,06	88,6±0,08	81,8±0,08	105,1±0,05
	NP13	114,3±0,08	108,6±0,06	102,3±0,08	84,1±0,04	107,7±0,09
<i>Penicillium corylophilum</i> CNMN FD 20	Martor	100±0,06	100±0,03	100±0,08	100±0,06	100±0,05
	NP11	83,3±0,06	100,0±0,09	133,3±0,12	110,0±0,06	90,5±0,05
	NP12	83,3±0,06	103,3±0,06	110,7±0,06	85,0±0,06	109,5±0,05
	NP13	94,5±0,11	108,2±0,06	107,1±0,08	90,0±0,11	85,7,6±0,05
<i>Penicillium corylophilum</i> CNMN FP 04	Martor	100±0,05	100±0,09	100±0,07	100±0,05	100±0,03
	NP11	107,4±0,04	125,0±0,09	100±0,07	93,7±0,03	111,8±0,03
	NP12	92,6±0,05	127,8±0,05	94,1±0,07	120,6±0,03	114,5±0,04
	NP13	94,7±0,04	125,0±0,09	109,8±0,10	119,1±0,05	98,7±0,04
<i>Penicillium verrucosum</i> CNMN FP 02	Martor	100±0,08	100±0,07	100±0,04	100±0,07	100±0,06
	NP11	86,7±0,08	82,3±0,07	89,8±0,04	127,1±0,11	101,7±0,09
	NP12	111,1±0,04	87,5±0,07	89,8±0,08	125,0±0,14	100,0±0,11
	NP13	93,3±0,08	100,0±0,07	93,9±0,04	129,2±0,04	108,3±0,03

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

Obiectivul cercetărilor cuprinde evaluarea viabilității fungilor din genul *Aspergillus* și *Trichoderma*, liofilizați în prezența nanoparticulelor de oxizi NP11 și NP13 după liofilizare și păstrare în stare liofilizată timp de 1 an. Nanoparticulele menționate, în concentrație de 5 mg/L, au fost introduse în mediul de protecție la liofilizarea tulpinilor de fungi [308-311]. Tulpinile de fungi din genul *Aspergillus* au prezentat o viabilitate înaltă, atât după liofilizare, cât și după un an de păstrare, în varianta cu mediul de protecție suplimentat cu NP11 (Figura 4.11).

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%, cu 8,4 – 13,4% mai mult decât în varianta martor. De asemenea, 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 în varianta martor (M) (Figura 4.11).

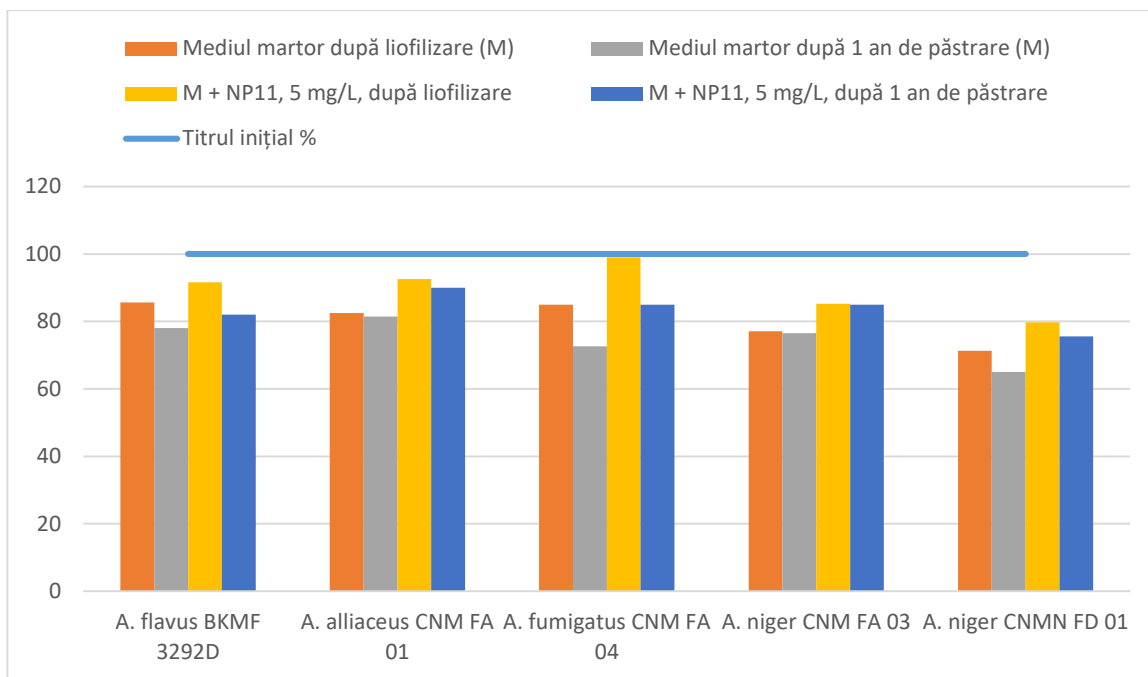


Fig. 4.11. Viabilitatea tulpinilor din genul *Aspergillus* liofilizate în prezența NP11 [312]

Suplimentarea mediului de protecție cu **NP13** contribuie la stimularea viabilității Fungilor din genul *Trichoderma*. Rezultatele cercetărilor efectuate asupra viabilității tulpinilor de *Trichoderma*, după liofilizare și după 1 an de conservare în stare liofilizată sunt prezentate în Figura 4.12.

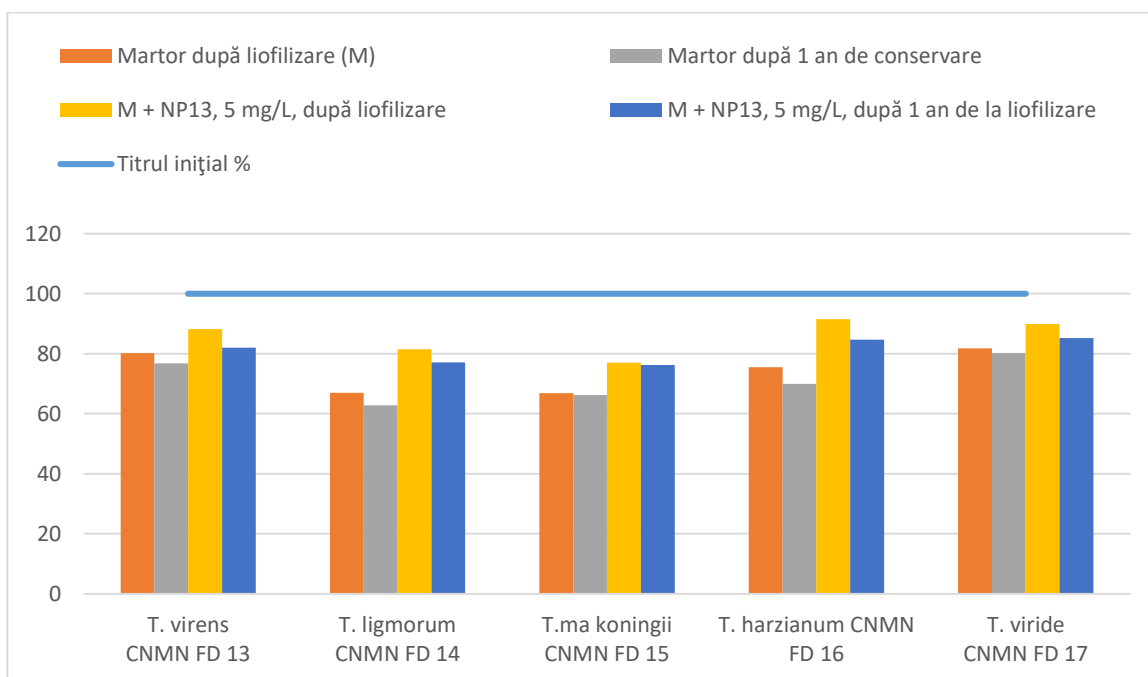


Fig. 4.12. Viabilitatea tulpinilor de micromicete din genul *Trichoderma* liofilizate în prezența NP13 [313]

S-a constatat, că viabilitatea tulpinilor de *Trichoderma* după liofilizare în varianta martor (M) a variat 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).

Astfel, putem concluziona că suplimentarea mediilor de protecție cu **NP11** în concentrație de 5 mg/L contribuie la stimularea viabilității fungilor din genul *Aspergillus*, iar suplimentarea mediului de protecție cu 5 mg/L **NP13** duce la stimularea viabilității fungilor din genul *Trichoderma*.

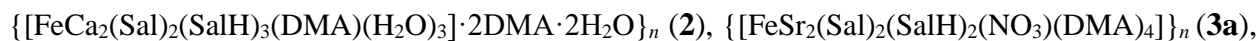
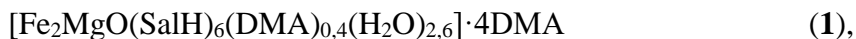
În baza cercetărilor descrise în acest subcapitol au fost obținute două brevete de invenție [312 ,313], ceea ce demonstrează evident că nanoparticulele de oxizi **NP11** și **NP13** pot fi utilizate la conservarea și păstrarea îndelungată a tulpinilor de fungi, precum și pentru studierea genofondului microbial din Republica Moldova.

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. Acidul salicilic a fost considerat unul dintre cele mai simple modele de substanțe humice în apele naturale [200].

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

Scopul cercetării a fost studiul acțiunii salicilaților heteronucleari al fierului(III) și cuprului(II):



$[\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})] \quad (18)$ asupra procesului de biosinteză a catalazei la tulpinile *Penicillium piceum* F-648 A3 și *Penicillium funiculosum* CNMN FD. Pentru cercetare, salicilații au fost introduși în mediul de cultivare la începutul experimentului sub formă de soluții cu trei concentrații (1 mg/L, 5 mg/L și 10 mg/L) (Tabelul 4.4). În calitate de martor a servit varianta cultivării catalazei pe mediu nutritiv, care nu conținea metalocomplecși. Alegerea compușilor

coordinativi μ -oxo-heteropoliatomici ai Fe pentru experimentele date s-a axat pe rolul important al metalului în funcționarea multor sisteme organice, datorită capacității sale reversibile de oxidare și reducere [314]. În compușii studiați sunt prezente punți ale ionilor de oxigen (O^{2-}) și grupe carboxilice (COO^-), care sunt prezente și în feritină, gemeritrină și în alte metaloproteine.

Tabelul 4.4. Influența combinațiilor coordinative ale fierului(III) asupra procesului de biosinteză a catalazei (% față de proba de referință) [16]

Compusul coordinativ	1 mg/L		5 mg/L		10 mg/L	
	Biomasa	Catalaza	Biomasa	Catalaza	Biomasa	Catalaza
1	96,94	106,47	82,65	111,36	85,71	103,84
2	86,73	105,76	109,18	110,49	81,63	96,26
3a	85,71	133,65	94,90	131,06	87,75	114,69
18	82,65	108,19	10,04	109,17	91,84	100,19

În compoziția compușilor coordinativi studiați au fost introduse metale alcalino-pământoase pentru un studiu comparativ al influenței proprietăților chimice similare, dar foarte diferite după rolul lor în organismele vii, cât și studiul influenței ionilor de metale asupra creșterii și potențialului biosintetic al penicilinelor. Trebuie de menționat, că compușii testați sunt substanțe biologic active în componența cărora este prezent acidul H_2Sal [315]. Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în Tabelul 4.4.

Datele obținute ne demonstrează că compușii testați influențează diferit asupra creșterii tulpinilor *Penicillium* [17]. Introducerea clusterilor salicilați 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%. În prezența compusului **2** cu concentrația de 5,0 mg/L acumularea biomasei *P.funiculosum* CNMN FD-11 a crescut cu 9 %.

Ulterior salicilații au fost introduși în mediul de cultivare sub formă de soluții cu concentrațiile 20 mg/L și 35 mg/L. S-a stabilit, că în dependență de concentrație compușii salicilați manifestă un efect stimulator asupra sintezei catalazei. Eficacitatea maximă de formare a catalazei *P.piceum* F-648 s-a observat în prezența compușilor $[Fe_2MgO(SalH)_6(DMA)_{0,4}(H_2O)_{2,6}] \cdot 4DMA$ (**1**) și $\{FeSr_2(Sal)_2(SalH)_2(NO_3)(DMA)_4\}_n$ (**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 [17].

Prin urmare, din datele obținute se poate concluziona, că influența compușilor în bază de salicilați de fier (**1–3a**) asupra creșterii biomasei 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 coordinează cu ionii de metale prin diferite moduri: mono-, bi-, tri-, pentadentat (**2**) și mono- sau tridentat (**3a**). Presupunem că 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.

Stimularea biosintezei catalazei pentru ambele tulpini în mediul de cultivare cu adăugarea compusului **3** este legat de faptul că în acest compus funcții de punte are nu doar anionul de acid salicilic, dar și grupa NO_3^- . Asupra activității catalazei la adăugarea în mediul de cultivare al compușilor **1-3**, **18** influențează atât metalul cât și grupele carboxilice ale ligandului.

Astfel, cercetările efectuate au demonstrat că salicilații pot fi folosiți în calitate de biostimulatori ai sintezei catalazei. Cel mai bun rezultat cu efect de stimulare au manifestat compușii **1**, **3** [17]. Sa constatat, că compusul **3** cu concentrația de 1 mg/L manifestă o stimulare biosintetică pronunțată și o activitate enzimatică majorată cu 33,7% față de martor. Creșterea treptată a concentrației compușilor coordinativi de 10 ori scade activitatea enzimatică până la 14,7%. Compușii ce conțin fier **1-2**, precum și compusul de cupru **18** sunt inactivi sau posedă proprietăți inhibitoare asupra acumulării de biomasă. Rezultatele obținute demonstrează, că compușii coordinativi testați pot acționa ca stimulatori sau inhibitori ai biosintezei, în funcție de concentrația lor. Putem presupune, că complexii pătrund prin membrana celulară, astfel, acționând asupra mecanismului responsabil de reglementarea sintezei catalazei. De asemenea, luând în considerare acțiunea neutră sau inhibitoare asupra biomasei putem concluziona, că acești compuși coordinativi au acțiune directă asupra catalazei în cultura lichidă. Ca regulator efectiv al activității biosintetice și stimulator a fost selectat complexul **3**, ce a constituit subiectul unui brevet de invenție [16].

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 *Spirulina platensis*

Scopul cercetărilor efectuate a constituit studierea acțiunii compușilor coordinativi **17**, **20** asupra productivității cianobacteriei *Spirulina platensis* (sursă de substanțe bioactive depozitată în Colecția Națională de Organisme Neputogene din cadrul Institutului de Microbiologie și Biotehnologie) și a acumulării în biomasă a elementelor stronțiu, cupru și fier.

Compușii heteronuceari **17**, **20** au fost aleși pentru cercetările microbiologice grație compoziției chimice (conțin elementele Sr și Cu). Cercetătorii tot mai mult studiază stronțiul din cauza analogiei lui cu calciul, după proprietățile sale chimice. Stronțiul manifestă multiple

beneficii pentru organismul omului. S-a stabilit, că utilizarea unor suplimente cu conținut de stronțiu pot îmbunătăți sistemul osos și dentar, prevenind reabsorbția osoasă și reducerea pierderii masei osoase în osteoporoză [316]. Un alt element absolut necesar organismului uman este cupru care constituie centrul activ al 11 fermeți. S-a dovedit, că cupru activează fierul ce se acumulează în ficat, astfel prevenind anemia, totodată cupru stimulează activitatea țesutului muscular. Unele cercetări arată că fracturi osoase și osteoporoză sunt mai des întâlnite atunci când există insuficiență de cupru.

Compușii $\{\text{CuSr}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**17**) și $\{[\text{CuSr}(5\text{-CH}_3\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**20**) au fost investigați cum acționează asupra productivității și acumulării cuprului și stronțiului în biomasa cianobacteriei *Spirulina platensis* CNM-CB-02. Compușii **17** și **20** au fost suplimentați în a 2-a zi de cultivare în concentrații de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 și 9 mg/L. Productivitatea reprezintă un criteriu important al stării fiziologice a cianobacteriei *Spirulina platensis*, care se schimbă rapid în dependență de condițiile de cultivare. Pentru a testa efectul compușilor coordinați **17** și **20** asupra creșterii și dezvoltării cianobacteriei *Spirulina platensis*, au fost evaluate valorile productivității spirulinei la cultivare în prezența acestora în decurs de 6 zile (Figura 4.13, a,b).

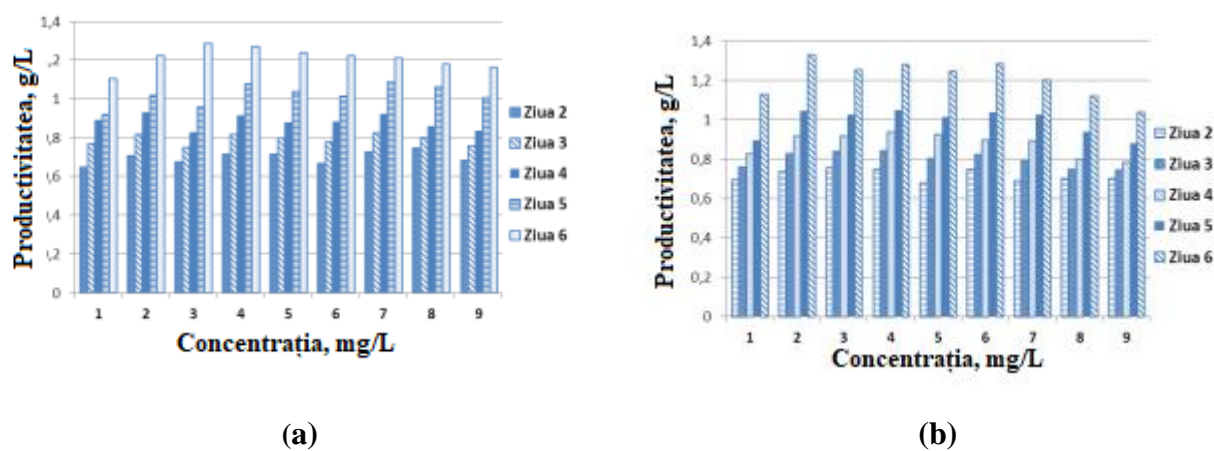


Fig. 4.13. Dinamica productivității cianobacteriei *Spirulina platensis* la cultivare în prezența compușilor heteronucleari 17 (a) și 20 (b) [317]

Examinând rezultatele obținute putem deduce, că valorile productivității cianobacteriei *Spirulina platensis* variază în funcție de concentrația compusului coordinați și se majorează 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 coordinați **17**, **20** ce depășește 6 mg/L, valorile productivității cianobacteriei au tendința să se micșoreze pentru ambele combinații [317]. În probele de *Spirulină platensis* obținute la cultivare în prezența

combinațiilor coordnate **17** și **20** a fost determinat conținutul de stronțiu și cupru acumulat în biomasa recoltată după a 6-a zi de cultivare (Fig. 4.14, a,b).

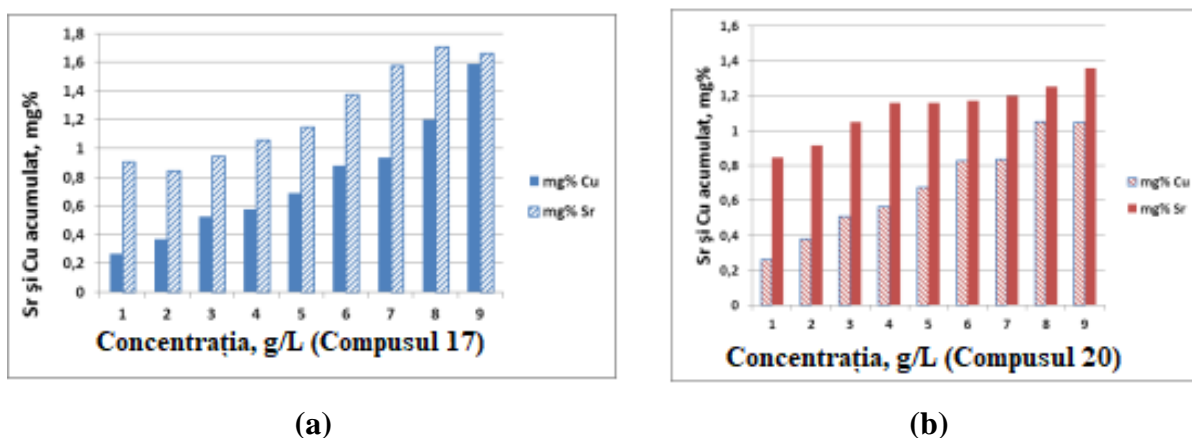


Fig. 4.14. Conținutul de cupru și stronțiu acumulat în biomasa de *Spirulină* la cultivare în prezența compușilor coordnativi 17 (a) și 20 (b) [317]

S-a observat, că la majorarea concentrației compușilor în mediu de cultivare, a crescut conținutul de stronțiu și cupru în biomasă. 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 coordnate testate nu conțin în componența sa fierul, care este un element indispensabil pentru creșterea și dezvoltarea cianobacteriei *Spirulina platensis*, a prezentat interes acumularea acestuia în biomasa de *Spirulina platensis* din mediul de cultivare modificat Zarrouk, care include în componența sa fierul în formă complexată (FeEDTA – 15,14 mg/L sau 0,044 mmol/L). Rezultatele cercetării influenței combinațiilor coordnate **17** și **20** asupra acumulării fierului în biomasa de spirulină demonstrează, că în prezența ambelor combinații se acumulează o cantitate mai înaltă de fier în biomasă (Figura 4.15), comparativ cu proba de referință fără adaos de compuși.

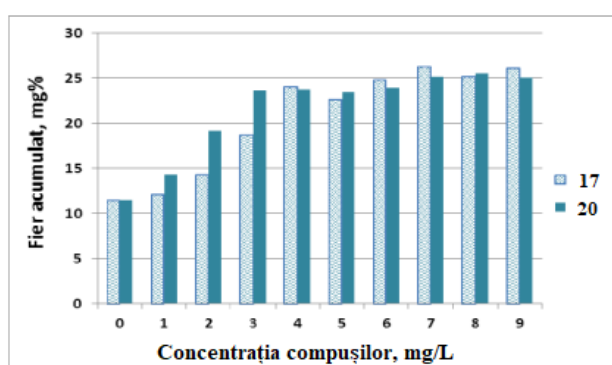


Fig. 4.15. Conținutul de fier acumulat în biomasa de *Spirulină* la cultivare în prezența combinațiilor coordnate (17) și (20) [317]

La concentrații de 1 – 3 mg/L, conținutul fierului acumulat în cazul compusului **20** depășește de 1,17 – 1,34 ori valorile obținute la utilizarea compusului **17**, iar cu majorarea concentrației nivelul de fier acumulat în ambele cazuri diferă neesențial. Conținutul fierului la concentrația de 7 mg/L atinge valorile maxime, egale cu 26,31 și 25,1 mg% din biomasă pentru **17** și **20**, respectiv, iar la concentrații mai înalte rămâne la nivelul de cca 25 – 25,5 mg%, sau de cca 2,2 – 2,4 ori mai mult față de martor.

Valorile productivității *Spirulina platensis* se schimbă în funcție de concentrația combinației coordinative și cresc cu timpul de cultivare. S-a constatat, că compușii **17** și **20** în limitele de concentrații folosite manifestă un efect pozitiv redus față de productivitatea cianobacteriei *Spirulina platensis*. Conținutul elementelor de Cu și Sr acumulat în biomasa de *Spirulina platensis* crește cu majorarea concentrației, cu un conținut mai înalt al acestor elemente în cazul compusului **17**. 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 combinații coordinative [317].

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

Sarcina acestei cercetări constă în testarea proprietăților biologice ale salicilaților noi sintetizați din clasa carboxilaților homo– și heterometalici, ce conțin elementele Fe, Cu și Ba, stabilirea activității fungistatice și fungicide față de fungii din specia *Cryptococcus neoformans* a compușilor **12** și **18**. Proprietățile antimicotice ale combinațiilor coordinative **12** și **18** au fost cercetate "in vitro" pe tulpina de laborator de micete levuriforme *Cryptococcus neoformans*. Rezultatele analizei activității antiproliferative a combinațiilor coordinative sunt prezentate în Tabelul 4.5 din care se poate trage concluzia, că compușii posedă activitate fungistatică și fungică față de micete levuriforme *Cryptococcus neoformans* în limitele concentrațiilor 0,08 – 0,16 μg/mL (**12**), 0,10 – 0,20 μg/mL (**18**) respectiv. Simultan cu proprietățile antifungice au fost cercetate și proprietățile bacteriostatice și bactericide față de tulpinile standard de *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus pyogenes*, *Streptococcus pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Enterobacter*

cloacae, micete levuriforme *Candida parapsilosis*, *Candida krusei* și *Candida albicans*. În toate aceste cazuri concentrația minimă de inhibare (CMI) și concentrația minimă bactericidă (CMB) aveau valori mai mari de 10,0 mg/mL. Datele experimentale obținute confirmă selectivitatea activității antifungice a combinațiilor coordinative **12**, **18** față de micete levuriforme *Cryptococcus neoformans*. După cum este prezentat în Tabelul 4.5, combinația homotrineră **12** posedă activitate antimicotică, ce depășește de 200 ori activitatea fluconazolului, utilizat în medicină și de 1,5 ori depășește activitatea analogului proxim [318].

Tabelul 4.5. Concentrația minimă de inhibare (CMI) și concentrația minimă fungicidă (CMF) (μg/mL) a compușilor 12, 18 în comparație cu fluconazolul și analogul proxim [319, 320]

Compusul	<i>Cryptococcus neoformans</i> CECT 1043	
	CMI, μg/mL	CMF, μg/mL
Fluconazol	16,0	-
Analogul proxim *	0,12	0,24
12	0,08	0,16
18	0,10	0,20

*nitrato-{N-(prop-2-en-1-il)-N'-[1-(piridin-2-il)etiliden]carbamohidrazontioato}-(3,4-dimetilpiridin)cupru

Rezultate pozitive se observă și la dimerul de cupru, unde combinația heteronucleară **18** manifestă activitate antimicotică (Tabelul 4.5), ce depășește de 160 ori activitatea fluconazolului, utilizat în medicină și de 1,2 ori depășește activitatea analogului proxim [318]. S-a demonstrat, că combinațiile coordinative **12** și **18** sunt biologic active. 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.

Avantajul cercetării date constă în aceea, că precursorii pentru obținerea acestor compuși sunt ușor accesibili și ieftini. Prin urmare, cercetarea dată constă în extinderea arsenalului de inhibitori pe bază de compuși coordinativi cu liganzi simpli și ieftini ai proliferării fungilor din specia *Cryptococcus neoformans* cu activitate antimicotică înaltă. Rezultatele obținute au fost obiectul a două brevete de invenție [319, 320].

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

Scopul acestei cercetări s-a axat pe identificarea inhibitorilor cu proprietăți anticorozive. În literatură este descris că aldehida salicilică (HOC_6H_4CHO) se folosește în calitate de inhibitor

pentru protecția cuprului în soluții bazice (gradul de protecție Z ajunge la 88 % în soluția 2N NaOH) precum și în soluții de persulfat de potasiu. Dezavantajul acestui inhibitor constă în aceea, că la mărirea concentrației bazei procesul de inhibare devine labil datorită instabilității complexilor obținuți. Totodată, inhibitorul indicat nu protejează suficient suprafața oțelului în apă [321]. Se cunoaște, că acidul acetilsalicilic la o concentrație de 60 mg/L poate reduce viteza de coroziune a oțelului de circa două ori [322], însă această reducere nu este suficientă pentru reducerea coroziunii. O alegere mai reușită în calitate de inhibitor al coroziunii oțelului în apă este utilizarea salicilatului de sodiu [323], care se întrebunțează în calitate de inhibitor al coroziunii destul de efectiv. Dezavantajul acestui inhibitor constă în aceea, că pentru o protecție eficientă sunt necesare concentrații destul de mari.

Obiectivul cercetării date se referă la domeniul protecției metalelor la coroziuni în apă și constă în creșterea rezistenței la coroziune a conductelor de oțel în sistemele închise, în care purtător este apa. În calitate de inhibitor efectiv al coroziunii oțelului în apă a fost testat compusul heteronuclear $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2\text{NO}_3(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3a**), în concentrații de 0,1 – 0,5 g/L. Testarea coroziunii a fost efectuată pe trei eșantioane cu dimensiunile 50 x 25 x 3 mm prin scufundarea lor completă, la aceeași adâncime, în prezența aerului. Inițial suprafața lor a fost supusă șlefuirii. Pierderile de masă în urma coroziunii au fost înregistrate gravimetric. Efectul acționării inhibitorului a fost estimat cantitativ după viteza de coroziune k_1 , ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ ore) și valoarea coeficientului de frânare:

$$\gamma = k/k_1,$$

unde k , k_1 – viteza de coroziune a metalului, respectiv fără/cu utilizarea inhibitorului (Figura 4.16, a, b). Acest coeficient arată de câte ori se micșorează viteza de coroziune în rezultatul acționării inhibitorului.

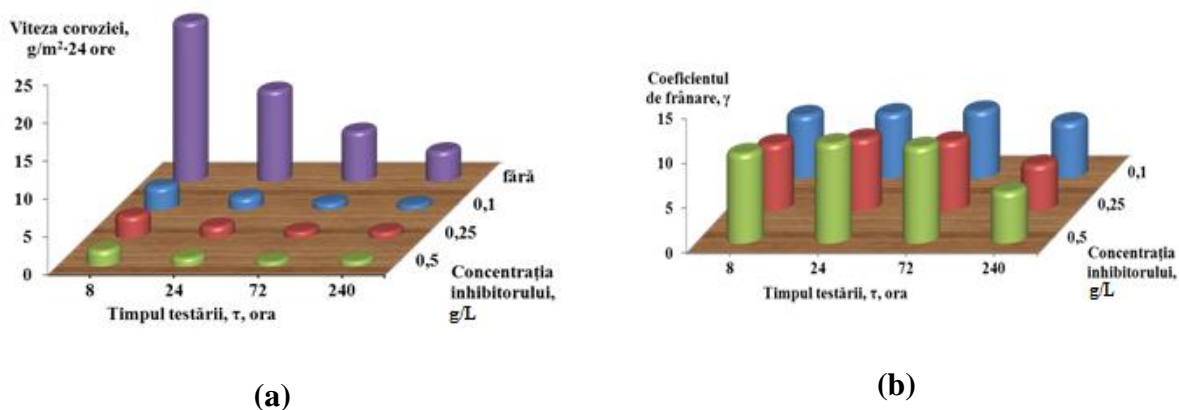


Fig. 4.16. Influența concentrației inhibitorului în electrolit asupra gradului de protecție a oțelului.

Cantitatea de inhibitor introdus în mediul coroziv joacă un rol decisiv. 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. Datele referitoare la influența concentrației inhibitorului și timpul de testare asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului (Ст.3) în apă sunt prezentate în Tabelul 4.6 (Figura 4.16).

Din datele prezentate în Tabelul 4.6 se remarcă, că 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.

Tabelul 4.6. Influența concentrației inhibitorului în electrolit asupra gradului de protecție a oțelului [324]

Concentrația inhibitorului, g/L	Timpul de cercetare, τ , h	Viteza coroziiei, k , k_1 , g/(m ² ·diurnă)	Coeficient de frânare, $\gamma = k/k_1$
0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,1	8	3,0	7,0
	24	1,67	7,2
	72	0,89	7,5
	240	0,65	6,2
0,25	8	2,85	7,4
	24	1,5	8,0
	72	0,86	7,7
	240	0,78	5,1
0,5	8	2,1	10,0
	24	1,08	11,1
	72	0,62	10,7
	240	0,7	5,7

Prin urmare, combinația coordinativă $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3a**) a fost propusă (brevetată) ca inhibitor de coroziune a oțelului în apă [324]. Aplicarea sa în practică ar permite de a reduce în mod semnificativ pierderile corozive (aproximativ de 11 ori) și mărirea timpului de exploatare a conductelor. Totodată inhibitorul posedă înaltă securitate ecologică, iar procesul de obținere a inhibitorului este accesibil și nu necesită cheltuieli mari.

4.2.5. Caracterizarea produselor coroziunii (PC)

Produsele coroziunii depuse pe plăci au fost ulterior investigate prin spectroscopia IR și Mössbauer. Pentru siguranța și exactitatea valorilor obținute experimentul de coroziune a oțelului „Ст.3” în soluții de complex **3a** s-a repetat cu aceleași concentrații 0,1; 0,25; 0,5 g/L în intervalul de 240 ore.

Din datele spectroscopiei IR incluse în Anexa 16, Tabelul A4.2, atât acidul salicilic, cât și complexul studiat $\{[\text{FeSr}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ (**3a**) se caracterizează printr-o varietate de benzi de absorbție. La compararea datelor spectrale ale probelor din experimentele efectuate, cu spectrele IR ale acidului salicilic și complexului inițial **3a**, se poate observa că benzile de absorbție caracteristice grupelor funcționale ale acidului salicilic și complexului **3a** se regăsesc și în spectrele probelor din experimentele efectuate (Figura 4.17).

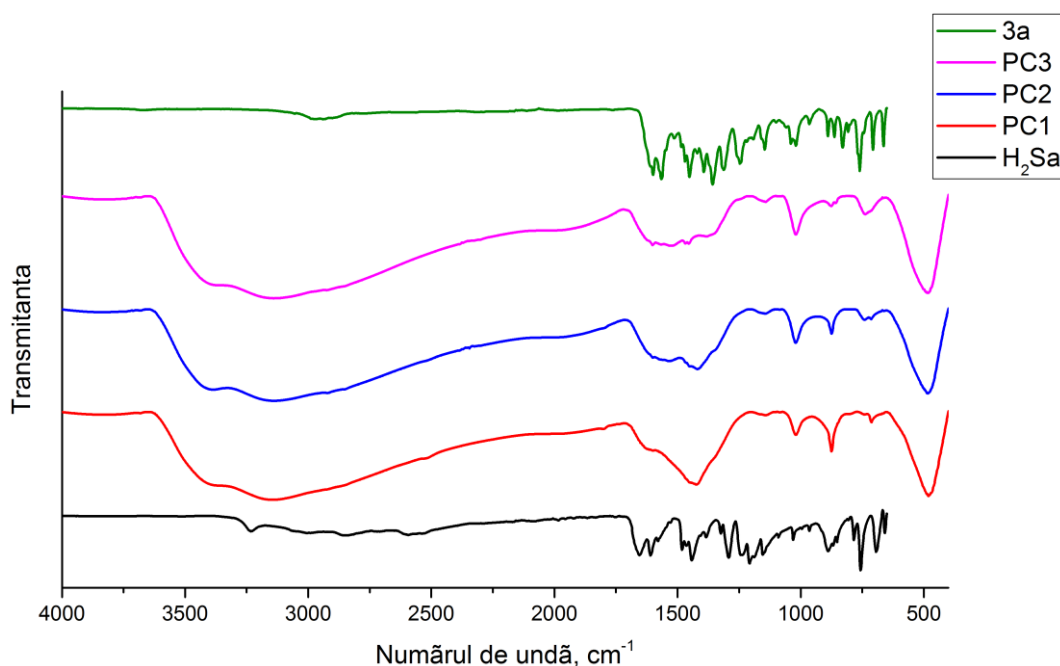


Fig. 4.17. Spectrele IR ale acidului H₂Sal, compusului 3a și produselor de coroziune PC1– 3.

Benzile din domeniul 3837 – 3003 cm⁻¹ corespund vibrațiilor de valență $\nu(\text{OH})$ ale acidului salicilic și moleculelor de apă; benzile din domeniul 2988 – 2059 cm⁻¹ sunt specifice $\nu(\text{CH})$ (inelul aromatic); benzile din domeniul 1817 – 1601 cm⁻¹ corespund vibrațiilor de valență $\nu(\text{C}=\text{O})$ ale moleculelor de dimetilacetamidă (DMA) și acid salicilic; benzile din domeniul 1599 – 1519 cm⁻¹ atribuite la $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; benzile din domeniul 1482 – 1394 cm⁻¹ se referă la $\nu(\text{C}=\text{C})$; benzile în domeniul 1382 – 1319 cm⁻¹ corespund la $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. În spectrele mostrelor **PC1–3** din

experimentele efectuate apar benzi caracteristice legăturii metalice $\nu(\text{Fe-O})$ 483 – 441 cm^{-1} (Figura 4.17).

Spectrele IR ale probelor corodate arată existența pe suprafața lor a unui strat superficial, care constă din oxihidroxizi amorfi Fe^{3+} : $\alpha\text{-FeO(OH)}$ și/sau $\gamma\text{-FeO(OH)}$ și Fe(OH)_3 . Comparând datele spectrelor IR ale probelor **PC1–3** cu spectrele IR ale oxihidroxizilor de Fe(III) [325-327] s-a observat, că benzile caracteristice oxihidroxizilor de fier se regăsesc și în spectrele **PC1–3** (Anexa 13, Tabelul A4.2). Astfel, benzile de absorbție din domeniul 3837 – 2011 cm^{-1} se atribuie vibrațiilor $\nu(\text{O-H})$, benzile de la 892 până la 680 cm^{-1} se atribuie la vibrațiile de îndoire $\delta(\text{Fe-O-H})$, benzile de la 667 până la 401 cm^{-1} se referă la vibrațiile de întindere $\nu(\text{Fe-O})$ și se regăsesc în spectrele probelor experimentale (Anexa 13, Tabelul A4.2.) [325-328].

Produsele de coroziune **PC1–3** obținute (în urma răzuirii de pe plăcile de oțel) au fost studiate prin spectroscopia Mössbauer – metodă ce se utilizează pe larg la identificarea și descrierea compușilor de fier, fiind considerată una din cele mai performante [329]. Spectroscopia Mössbauer este foarte sensibilă la efectele de relaxare superparamagnetice, care de regulă, depind de dimensiunea particulelor. Valorile parametrilor Mössbauer sunt incluse în Tabelul 4.7.

Forma spectrelor Mössbauer pentru producții coroziei **PC1–3**, dependența lor de temperatură și valoarea parametrilor obținuți sunt tipice pentru oxizi de fier cu dimensiuni comparabile și pot fi interpretate prin relaxarea magnetică. La temperatura camerei spectrele Mössbauer constau din trei dublete cu picuri asimetrice de absorbție, ceea ce se explică prin faptul că procesul de relaxare are loc foarte rapid și valoarea medie a câmpului magnetic intern creat de momentul magnetic în rețeaua cristalină devine zero. Se obține inegalitatea $\tau \ll \tau_m$, unde τ reprezintă timpul de relaxare iar τ_m – timpul caracteristic de măsurare a efectului Mössbauer pentru ^{57}Fe . La 80 K în spectre începe să se evidențieze ordonarea magnetică superfină în jurul nucleului de fier, când $\tau \approx \tau_m$ (la temperatură de blocare), în spectru **PC1** se observă două sextete și un dublet, iar în spectrele **PC3** apar două sextete [330].

În Figura 4.18 sunt prezentate spectrele Mössbauer ale probei **PC3** FeO(OH) înregistrate în intervalul de temperaturi 7 – 300 K, cu parametrii prezentați în Tabelul 4.8. Spectrele prezintă o evoluție treptată de la trei dublete intense la 300 K ($\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,362$ mm/s, $\Delta E_Q = 1,040$; $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,363$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,464$ mm/s; $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,366$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,717$ mm/s) la 3 sextete la 7 K ($\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,492$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,649$; $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,436$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,800$ mm/s; $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,466$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,800$).

O fitare bună a rezultatelor obținute la 7 K a fost făcută la suprapunerea celor trei sextete cu parametrii hiperfini, caracteristici ionilor de fier în Fe_2O_3 amorf, unde deplasarea de izomer

($\delta_{\text{Fe}^{+}}$) are valorile cuprinse între 0,436 – 0,492, iar desplicarea de cuadrupol ΔE_Q are valorile 0,649 – 0,800 mm/s.

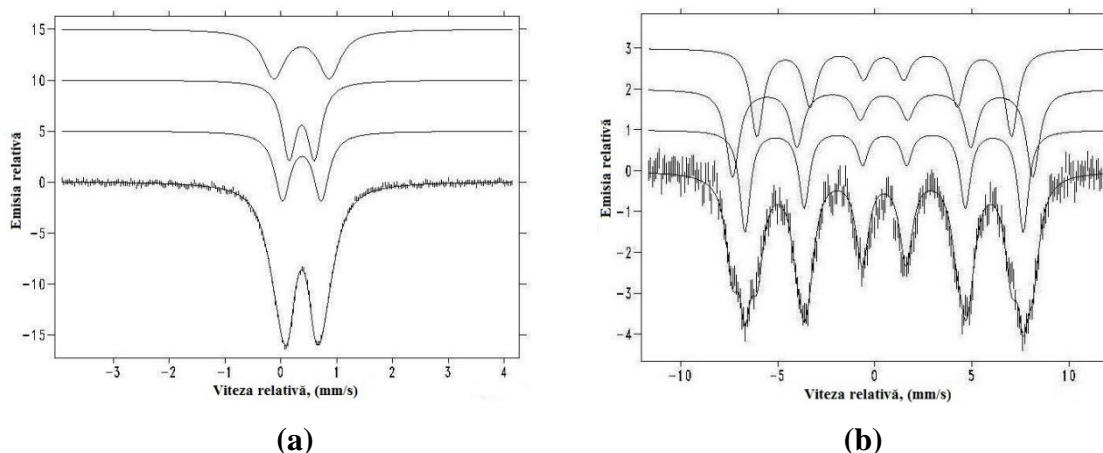


Fig. 4.18. Spectrele SM pentru proba PC3 înregistrate la 300 K (a) și 7 K (b).

Datele Mössbauer prezentate în Tabelul 4.7 sunt tipice pentru compușii fierului(III) cu spinul înalt ($S = 5/2$) și sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate [330]. Creșterea valorilor parametrilor $\delta_{\text{Fe}^{+}}$ (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 [331].

Tabelul 4.7. Parametrii spectrelor Mössbauer pentru produsele de coroziune PC1–3

Substanța	T, K	mm/s			Starea spinului, forma spectrului
		$\delta_{\text{Fe}^{+}}$ ($\pm 0,03$)	ΔE_Q ($\pm 0,03$)	Lățimea liniei Γ ($\pm 0,03$)	
FeO(OH) (0,1 g/L) PC 1	300	0,359	1,079	0,444	5/2
		0,384	0,457	0,311	Dublet
		0,376	0,701	0,379	Dublet
	80	0,468	0,9	-0,270	Sextet I
		0,485	0,648	-0,379	Sextet II
		0,483	0,656	0,697	Dublet
FeO(OH) (0,5 g/L) PC 3	300	0,362	1,040	0,416	Dublet
		0,363	0,464	0,312	Dublet
		0,366	0,717	0,302	Dublet
	80	1,060	0,757	0,310	Sextet I
		0,470	0,519	0,674	Sextet II
	7	0,492	0,649	-0,378	Sextet I
		0,436	0,800	-0,646	Sextet II
		0,466	0,800	0,317	Sextet III

La deshidratarea parțială a FeO(OH) se obține Fe₂O₃–amorf [332]. Din datele obținute putem conchide, că probele de coroziune obținute **PC1**, **PC3** conțin un amestec de oxihidroxizi amorfi și Fe₂O₃ amorf.

4.3. Concluzii la capitolul 4

1. În premieră au fost sintetizate și investigate 13 probe de nanoparticule de diverse forme și dimensiuni obținute din precursorii trinucleari cu compoziție și structură determinată;
2. S-a stabilit că **NP11–13** pot modifica proprietățile biosintetice ale micromicetelor, stimulând activitatea antifungică. Prezența nanoparticulelor testate în mediul agarizat de cultivare poate modifica culoarea și mărimea coloniilor unor micromicete. Sub influența acestor NP la majoritatea tulpinilor s-au înregistrat cantități mai mari de biomasă comparativ cu varianta martor. **NP11–13** au acționat mai benefic asupra creșterii și acumulării biomasei tulpinilor din genul *Penicillium*. Valoarea medie a acestui indice a variat în limitele $\pm 15\%$ față de martor.
3. Suplimentarea mediilor de protecție cu nanoparticule **NP11** și **NP13** în concentrație de 5 mg/L 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 martor a constituit $67,4\pm 0,7 - 81,4\pm 2,5$ iar în varianta M +5 mg/L NP11 în limitele $75,6\pm 1,0 - 90,0\pm 1,0 \%$, cu 8,2 – 8,6 % mai mult decât în variant martor. Astfel nanoparticulele **NP11** și **NP13** pot fi utilizate la conservare și păstrarea îndelungată a tulpinilor de fungi, precum și pentru studierea genofondului microbial.
4. S-a stabilit, că în dependență de concentrație, salicilații **1**, **2**, **3a**, **18** manifestă efecte stimulative asupra sintezei catalazei. Eficacitate maximă de formare a catalazei *P.piceum* F–648 s-a observat în prezența compusului **1** și **3a**. Adăugarea în mediul de cultură a compusului **1** (5 mg/L) și **3a** (1 – 5 mg/L) a favorizat la acumularea catalazei *P.funiculosum* CNMN FD–11, astfel productivitatea fermentului a crescut cu 11 și 31 – 34%, respectiv.
5. Compușii heteronucleari **17**, **20** influențează asupra productivității cianobacteriei *Spirulina platensis* și a acumulării în biomasă a stronțului, cuprului și fierului. Astfel, în cazul compusului **17** valorile maxime de acumulare a elementelor constituie 1,59 mg% Cu și 1,66 – 1,70 mg% Sr. 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.

6. Combinațiile coordinative **12** și **18** manifestă proprietăți antimicotice față de fungii din specia *Cryptococcus neoformans*. Combinația **12** are activitate antimicotică, ce depășește de 200 ori activitatea fluconazolului, utilizat în medicină și de 1,5 ori depășește activitatea analogului proxim, iar compusul **18** manifestă activitate antimicotică ce depășește de 160 ori activitatea fluconazolului și de 1,2 ori depășește activitatea analogului proxim.
7. Combinația coordinativă **3a** poate fi utilizată ca inhibitor în procesul de coroziune a oțelului în apă. Aplicarea compusului **3a** în practică poate reduce pierderile corozive (aproximativ de 11 ori), astfel măbind timpul de exploatare al conductelor. Procesul de obținere a inhibitorului este accesibil și nu necesită cheltuieli mari, totodată fiind ecologic. Probele de coroziune obținute **PC1**, **PC3** conțin un amestec de oxihidroxizi amorfi și Fe_2O_3 amorf.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problema științifică soluționată și expusă în teză constă în stabilirea parametrilor condițiilor de sinteză a complecșilor fierului(III) și cuprului(II) cu acidul salicilic și derivații săi. Astfel, autorul tezei de doctor a elaborat metodele de sinteză a 22 compuși coordinativi homo- și heteronucleari cu fragmente $\{\text{FeM}_2\}$, $\{\text{Fe}_2\text{MO}\}$, $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$, $\{\text{Fe}_4\text{O}_2\}$ și $\{\text{CuM}\}$, unde M = ioni de metale *s* și *d*, și 13 compuși nanodimensionali care au fost investigați prin metode fizico-chimice moderne de cercetare; a sistematizat rezultatele experimentale; a pregătit materiale pentru publicarea a 16 articole în reviste naționale și internaționale și a prezentat cercetările la 23 foruri științifice și 6 saloane internaționale de invenții.

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) FeM_2 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 $\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})$ ale elementelor *3d* și *s* s-a demonstrat că înlocuirea unui ion de fier(III) cu un ion *3d*, ion *s*, sau înlocuirea anionului acetat cu salicilat, duce la creșteri neesențiale în valorile parametrilor deplasării izomerice $\delta_{\text{Fe}^{+}}$ și despicerii de cuadrupol ΔE_Q . (*capitolul 3, subcapitolul 3.2, pp. 85-98*)

3. Pentru prima dată au fost sintetizate și caracterizate combinații complexe homotrinucleare 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) Fe_4O_2 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. (*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 mg%), comparativ cu proba de referință (11,5 mg%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.

BIBLIOGRAFIE

1. КАЛИННИКОВ, В., РАКИТИН, Б. *Введение в Магнетохимию. Метод Статической Магнитной Восприимчивости в Химии*. Москва: Мир, 1980. 302 с.
2. LONG, J. Molecular cluster magnets. In: *The Chemistry of Nanostructured Materials*. 2003, pp. 291-315. ISBN 978-981-4485-71-5. DOI: 10.1142/9789812560049_0010.
3. CANNON, R., WHITE, R. Chemical and Physical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes. In: *Progress in Inorganic Chemistry*. Edited by Stephen J. Lippard . Copyright ©1988 by John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2007, vol. 36, pp. 195-298. ISBN 978-0-470-16637-6. DOI: 10.1002/9780470166376.ch3.
4. DULCEVSCAIA, G., FILIPPOVA, I., SPELDRICH, M., LEUSEN, J., KRAVTSOV, V., BACA, S., KÖGERLER, P., LIU, S., DECURTINS, S. Cluster-Based Networks: 1D and 2D Coordination Polymers Based on {MnFe₂(μ₃-O)}-Type Clusters. In: *Inorganic Chemistry*. 2012, vol. 51, nr. 9, pp. 5110-5117. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic202644t.
5. OH, S., HENDRICKSON, D., HASSETT, K., DAVIS, R. Electron Transfer in Mixed-Valence, Oxo-Centered, Trinuclear Iron Acetate Complexes: Effect of Statically Disordered to Dynamically Disordered Transformation in the Solid State. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1984, vol. 106, nr. 2, pp. 7984-7985. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00337a063.
6. LESLIE-PELECKY, D., RIEKE, R. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. In: *Chemistry of Materials*. 1996, vol. 8, nr. 8, pp. 1770-1783. ISSN 0897-4756. DOI: 10.1021/cm960077f.
7. TURTA, C., MELNIC, S., PRODIUS, D., MACAEV, F., STOECKLI-EVANS, H., RUIZ, P., MURAVIEV, D., POGREBNOI, S., RIBKOVSKAIA, Z., MEREACRE, V., LAN, Y., POWELL, A. Sunflower Oil Coating on the Nanoparticles of Iron(III) Oxides. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2010, vol. 13, nr. 12, pp. 1402-1405. ISSN 1387-7003. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.07.046.
8. PRODIUS, D., MACAEV, F., MEREACRE, V., SHOVA, S., LUTSENCO, Y., STYNGACH, E., RUIZ, P., MURAVIEV, D., LIPKOWSKY, J., SIMONOV, Y., TURTA, C. Synthesis and Characterization of {Fe₂CuO} Clusters as Precursors for Nanosized Catalytic System for Biginelli Reaction. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2009, vol. 12, nr. 7, pp. 642-645. ISSN 1387-7003. DOI: 10.1016/j.inoche.2009.05.011.

9. YU, W., FALKNER, J., YAVUZ, C., COLVIN, V. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts. In: *Chemical Communications*. 2004, vol. 20, pp. 2306-2307. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/b409601k.
10. ПОРАЙ-КОШИЦ, М. *Кристаллохимия и Стереохимия Карбоксилатов. Стереохимическая Систематика Одноосновных Карбоксилатов и Факторы, Определяющие Структурную Функцию Карбоксильных Лигандов в Комплексах Переходных Металлов*. В: Итоги Науки и Техники. Кристаллохимия. 1981, том. 15, 354 с. ISSN: 0202-7984.
11. TURTA, C., MELNIC, S., BETTINELLI, M., SHOVA, S., BENELLI, C., SPEGHINI, A., CANESCHI, A., GDANIEC, M., SIMONOV, Y., PRODIUS, D., MEREACRE, V. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic and Luminescence Investigations of New $2\text{Ln}^{3+}\text{-Sr}^{2+}$ Heteronuclear Polymers with 2-Furoic Acid. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2007, vol. 360, nr. 9, pp. 3047-3054. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2007.02.045.
12. LIU, C.-S., DU, M., SAÑUDO, E., ECHEVERRIA, J., HU, M., ZHANG, Q., ZHOU, L.-M., FANG, S.-M. A Luminescent Linear Trinuclear Dy^{III} Complex Exhibiting Slow Magnetic Relaxation of Single Ion Origin. In: *Dalton Transactions*. 2011, vol. 40, nr. 37, pp. 9366-9369. ISSN 1477-9226. DOI: 10.1039/c1dt11039j.
13. MULDER, D., GUO, Y., RATZLOFF, M., KING, P. Identification of a Catalytic Iron-Hydride at the H-Cluster of [FeFe]-Hydrogenase. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2017, vol. 139, nr. 1, pp. 83-86. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/jacs.6b11409.
14. MELNIC, S., PRODIUS, D., STOECKLI-EVANS, H., SHOVA, S., TURTA, C. Synthesis and Anti-Tuberculosis Activity of New Hetero (Mn, Co, Ni). Trinuclear Iron(III) Furoates. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2010, vol. 45, nr. 4, pp. 1465-1469. ISSN 0223-5234. DOI: 10.1016/j.ejmech.2009.12.053.
15. MELNIC, S., PRODIUS, D., SIMMONS, C., ZOSIM, L., CHIRIAC, T., BULIMAGA, V., RUDIC, V., TURTA, C. Biotechnological Application of Homo- and Heterotrinuclear Iron(III) Furoates for Cultivation of Iron-Enriched Spirulina. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2011, vol. 373, nr. 1, pp. 167-172. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2011.04.011.
16. SÎRBU, T., TURTA, C., **GORINCIOI, V.**, MELNIC, S.; BURȚEVA, S., STEPANOV, V. *Mediu nutritiv pentru cultivarea tulpinii de fungi Penicillium funiculosum CNMN FD11*. Brevet de invenție 4158 (13) C1, N1/14. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei. Nr. Depozit A2011 0089. Data de depozit 12.10.2011. Publicat 31.03.2012. In: BOPI. 2012, nr. 3, pp. 29-30.

17. SYRBU, T., TURTA, C., **GORINCHOY, V.**, MELNIC, S., BURTEVA, S.; STEPANOV, V. Effect of Salicylate and Furoate Complex Iron Compounds on Catalase Production by Fungi of Penicillium Genius. In: *News of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Biological Sciences*. 2011, vol. 3, pp. 57-61. ISSN: 0002-3558.
18. SHERIFF, S., HENDRICKSON, W., SMITH, J. Structure of Myohemerythrin in the Azidomet State at Resolution. In: *Journal of Molecular Biology*. 1987, vol. 197, nr. 2, pp. 273-296. ISSN 0022-2836. DOI: 10.1016/0022-2836(87)90124-0.
19. FUNABIKI, T. Oxygenases and Model Systems. In: *Catalysis by Metal Complexes*. Ed. Springer Netherlands: Dordrecht. 1997, vol. 19. pp. 1-18. ISBN: 978-94-010-6289-3. DOI: 10.1007/978-94-011-5442-0.
20. CARRONDO, M. New embo members's review: Ferritins, Iron Uptake and Storage from the Bacterioferritin Viewpoint. In: *Embo Journal*. 2003, vol. 22, nr. 9, pp. 1959-1968. ISSN 1460-2075. DOI: 10.1093/emboj/cdg215.
21. HÖGBOM, M. Metal Use in Ribonucleotide Reductase R2, Di-Iron, Di-Manganese and Heterodinuclear—an Intricate Bioinorganic Workaround to Use Different Metals for the Same Reaction. In: *Metallomics*. 2011, vol.3, nr.2, pp. 110-120. ISSN 1756-5901. DOI: 10.1039/c0mt00095g.
22. BERTINI I., GRAY, H., LIPPARD, S., VALENTINE, J.S. In: *Bioinorganic Chemistry*. University Science Books Mill Valley, California, 1994, 628 p. ISBN 0-935702-57-1. Disponibil: <https://core.ac.uk/download/pdf/4890319.pdf>.
23. CHRISTOU, G. Manganese Carboxylate Chemistry and Its Biological Relevance. In: *Accounts of Chemical Research*. 1989, vol. 22, nr. 9, pp. 328-335. ISSN 0001-4842. DOI: 10.1021/ar00165a006.
24. BOTEZAT, O., VAN LEUSEN, J., KRAVTSOV, V., FILIPPOVA, I., HAUSER, J., SPELDRICH, M., HERMANN, R., KRÄMER, K., LIU, S.-X.; DECURTINS, S., KÖGERLER, P., BACA, S. Interpenetrated (8,3)-c and (10,3)-b Metal–Organic Frameworks Based on {Fe^{III}₃} and {Fe^{III}₂Co^{II}} Pivalate Spin Clusters. In: *Crystal Growth&Design*. 2014, vol. 14, nr. 9, pp. 4721-4728. ISSN 1528-7483. DOI: 10.1021/cg5008236.
25. JOSEPH, J., IFTEKHAR, S., SRIVASTAVA, V., FALLAH, Z., ZARE, E., SILLANPÄÄ, M. Iron-based metal organic framework: Synthesis, structure and current technologies for water reclamation with deep insight into framework integrity. In: *Chemosphere*. 2021, vol. 284, pp. 131171. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131171.

26. YAO, S., LIU, J., HAN, Q. Hexa- μ_2 -Acetato-Triaqua- μ_3 -Oxido-Triiron(III) Nitrate Acetic Acid Solvate. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2008, vol. 64, nr. 8, p. m989. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536808019806.
27. COTTON, F., EXTINE, M., FALVELLO, L., LEWIS, D., LEWIS, G., MURILLO, C., SCHWOTZER, W., TOMAS, M., TROUP, J. Four Compounds Containing Oxo-Centered Trivanadium Cores Surrounded by Six μ, η^2 -Carboxylato Groups. In: *Inorganic Chemistry*. 1986, vol. 25, nr.19, pp. 3505–3512. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic00239a036.
28. BOND, A., CLARK, R., HUMPHREY, D., PANAYIOTOPOPOULOS, P., SKELTON, B., WHITE, A. Synthesis, Characterisation and Electrochemical Reductions of Oxo-Centred, Carboxylate-Bridged Triiron Complexes, $[\text{Fe}_3(\text{M}_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]\text{X}$ (R = Me, Bu^t, Ph, CH₂Cl, CCl₃, CH₂CN or 4-NO₂C₆H₄; L = Py, 3-H₂Npy, 4-H₂Npy, 3-NCpy, 4-NCpy or 4-CH₂CHpy; X = ClO₄⁻ or NO₃⁻). In: *Journal of the Chemical Society Dalton Transaction*. 1998, vol. 11, pp. 1845-1852. ISSN 1472-7773. DOI: 10.1039/a708880i.
29. MEREACRE, V. *Combinatii complexe oxotrinucleare ale fierului cu acizi grași*: tz. de doct. în chimie. Chișinău, 2000, 131 p.
30. PRODIUS, D. *Sinteza și studiul clusterilor homo- și heteronucleari ai fierului cu acizii di- și trichloracetici*: tz. de doct. în chimie. Chișinău, 2007, 124 p.
31. RAO, C., NATARAJAN, S., VAIDHYANATHAN, R. Metal Carboxylates with Open Architectures. In: *Angewandte Chemie*. 2004, vol. 43, nr. 12, pp. 1466-1496. ISSN 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.200300588.
32. PRABUSANKAR, G., MURUGAVEL, R. Hexameric Organotinocarboxylates with Cyclic and Drum Structures. In: *Organometallics*. 2004, vol. 23, nr. 23, pp. 5644-5647. ISSN 0276-7333. DOI: doi.org/10.1021/om049584u.
33. TURTA, C. *Динамические Эффекты в Одно- и Многоядерных Координационных Соединениях Железа с Полидентатными Лигандами (Синтез, Структура, ГР-Спектры, Магнитные Свойства)*: tz. de doct. hab. în chimie. Kiev, 1988. 456 p.
34. BOBCOVA, S. *Синтез и исследование трехъядерных карбоксилатов железа смешанной валентности (II,III,III)*: tz. de doct. în chimie, Chișinău, 1982, 184 p.
35. MELNIC, S. *Sinteza și caracterizarea clusterilor homo- și heteronucleari ai metalelor de tranziție cu acizi carboxilici heterociclici*: tz. de doct. în chimie, Chișinău, 2010, 134 p.
36. GORINCHOY, V., SIMONOV, Yu., SHOVA, S., SHOFRANSKII, V., TURTA, C. Crystal and Molecular Structures of Binuclear Complexes of Salicylic Acid {Cu-M} (M = Cu, Sr, Ba). In: *Journal of Structural Chemistry*. 2009, vol. 50, nr. 6, pp. 1143-1148. ISSN 0022-4766. DOI: 10.1007/s10947-009-0167-z.

37. **GORINCHOI, V.**, TURTE, K., SIMONOV, Yu., SHOVA, S., LIPKOVSKII, Ya., SHOFRANSKII, V. 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. DOI: 10.1134/S1070328409040083.
38. **GORINCHOY, V.**, ZUBAREVA, V., MELNIC, E., KRAVTSOV, V. Heterotrinnuclear [Fe^{III}Ni^{II}]-M₃-Oxo-Cluster Based on Salicylic Acid. Synthesis, Structure and Physico-Chemical Properties. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2018, vol. 13, nr.1, pp. 46-53. ISSN 1857-1727. DOI: 10.19261/cjm.2018.483.
39. **GORINCHOY, V.**, ZUBAREVA, V., SHOVA, S. SZAFRANSKI, V., LIPKOWSKI, J., STANICA, N., SIMONOV, Yu., 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. DOI: 10.1134/S1070328409100042.
40. **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. DOI: 10.19261/cjm.2013.08(2).10.
41. **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. DOI: 10.19261/cjm.2020.758.
42. **GORINCHOY, V.**, CUZAN-MUNTEANU, O., PETUHOV, O., MELNIC, E., KRAVTSOV, V., SHOVA, S. Thermal Analysis, Synthesis and Structural Studies of Heterometallic {Fe₂MO} Salicylate Complexes. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, vol. 138, nr. 4, pp. 2623-2633. ISSN 1388-6150. DOI: 10.1007/s10973-019-08642-6.
43. PRICE, C., LEE, I., GUSTAFSON, J. The Effects of Salicylate on Bacteria. In: *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*. 2000, vol. 32, nr. 10, pp. 1029-1043. ISSN 1357-2725. DOI: 10.1016/S1357-2725(00)00042-X.
44. BLACKLOCK, C. Salicylic Acid in the Serum of Subjects Not Taking Aspirin. Comparison of Salicylic Acid Concentrations in the Serum of Vegetarians, Non-Vegetarians, and Patients Taking Low Dose Aspirin. In: *Journal of Clinical Pathology*. 2001, vol. 54, nr. 7, pp. 553-555. ISSN 0021-9746. DOI: 10.1136/jcp.54.7.553.
45. DOTTO, C., LOMBARTE SERRAT, A., CATTELAN, N., BARBAGELATA, M., YANTORNO, O., SORDELLI, D., EHLING-SCHULZ, M., GRUNERT, T., BUZZOLA,

- F. The Active Component of Aspirin, Salicylic Acid, Promotes Staphylococcus Aureus Biofilm Formation in a PIA-Dependent Manner. In: *Frontiers in Microbiology*. 2017, vol. 8. ISSN 1664302X. DOI: 10.3389/fmicb.2017.00004.
46. WEINLAND, R., KESSLER, K., BAYERL, A. The Constitution of the Compounds Which Result from the Action of Acetic Acid and Its Salts on Ferric Chloride and on Ferric Nitrate. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1924, vol. 132, pp. 209-225. ISBN 0044-2313.
47. WEINLAND, R., LOEBICH, O. The Ferric Salts of Substituted Acetic Acids and of Malonic Acid and Their Constitution. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1926, vol. 151, pp. 271-288. ISBN 0044-2313.
48. WEINLAND, R. Salts of an acetatochrome base. In: *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 1909, vol. 41, pp. 3236-3245. ISBN 0044-2313.
49. WEINLAND, R., HOLTMEIER, H. Acetates of iron, nickel and other metals and very basic crystalline ferric acetate. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1928, vol.173, pp. 49-62. ISBN 0044-2313.
50. WELO, L. XLIX. Magnetic Studies on Salts, with Particular Reference to Those with Complex Ions. Lond. Edinb. Dublin Philos. In: *Magazine and Journal of Science*. 1928, vol. 6, nr. 36, pp. 481-509. ISSN 0031-8086. DOI: 10.1080/14786440908564627.
51. KAMBE, K. On the Paramagnetic Susceptibilities of Some Polynuclear Complex Salts. In: *Journal of the Physical Society of Japan*. 1950, vol. 5, nr. 1, pp. 48-51. ISSN 0031-9015. DOI: 10.1143/JPSJ.5.48.
52. FIGGIS, B., ROBERTSON, G. Crystal-Molecular Structure and Magnetic Properties of $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. In: *Nature*. 1965, vol. 205, nr. 4972, pp. 694-695. ISSN 0028-0836. DOI: 10.1038/205694a0.
53. CHANG, S., JEFFREY, G. The Crystal Structure of a Basic Chromium Acetate Compound, $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Having Feeble Paramagnetism. In: *Acta Crystallographica Section B*. 1970, vol. 26, nr. 6, pp. 673-683. ISSN 2052-5206. DOI: 10.1107/S056774087000300X.
54. BLAKE, A., YAVARY, A., KUBICKI, H. Exchange Interactions in a Series of Novel Heteronuclear Basic Carboxylate Complexes Containing Two Iron(III) Ions and a Divalent Metal Ion. In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1981, nr. 15, pp. 796-797. ISSN 0022-4936. DOI: 10.1039/c39810000796.

55. COTTON, F., WANG, W. New Trinuclear, Oxo-Centered, Basic Carboxylate Compounds of Transition Metals. 1. Trichromium(II,III,III) Compounds. In: *Inorganic Chemistry*. 1982, vol. 21, nr. 7, pp. 2675-2678. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic00137a028.
56. BLAKE, A., YAVARI, A., HATFIELD, W., SETHULEKSHMI, C. Magnetic and Spectroscopic Properties of Some Heterotrinary Basic Acetates of Chromium(III), Iron(III), and Divalent Metal Ions. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1985, vol. 12, pp. 2509-2520. ISSN 1472-7773. DOI: 10.1039/dt9850002509.
57. SINGH, B., LONG, J., FABRIZI DE BIANI, F., GATTESCHI, D., STAVROPOULOS, P. Synthesis, Reactivity, and Catalytic Behavior of Iron/Zinc-Containing Species Involved in Oxidation of Hydrocarbons under Gif-Type Conditions. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1997, vol. 119, nr. 30, pp. 7030-7047. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja970562r.
58. PRAVEEN, K., MADHAVI, D., ANIL KUMAR, K., KRANTHI KUMAR, Y. Coordination Chemistry of Salicylic Acid. In: *International Journal of Engineering and Science Invention*. 2016, vol. 5, nr. 9, pp. 8-10. ISSN 2319-6726.
59. STAVILA, V., THURSTON, J., WHITMIRE, K. Selective Arylation Reactions of Bismuth–Transition Metal Salicylate Complexes. In: *Inorganic Chemistry*. 2009, vol. 48, nr. 14, pp. 6945-6951. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic9010357.
60. ТЕЛЬЖЕНСКАЯ, П., ШВАРЦ, Е. Комплексные соединения салициловой кислоты и ее производных. В: *Координационная Химия*. 1977, том. 3, № 9, с. 1279–1295. ISSN 0132-344X.
61. CHAKRABORTY, B., PAINE, T. Synthesis and characterization of cobalt(II)–salicylate complexes derived from N₄-donor ligands: Stabilization of a hexameric water cluster in the lattice host of a cobalt(III)–salicylate complex. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2011, vol.378, pp.231-238. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2011.09.008.
62. HANIC, F., MICHALOV, J. Die Kristallstruktur von Kupfersalicylat-Tetrahydrat Cu(OHC₆H₄COO)₂·4H₂O. In: *Acta Crystallographica*. 1960, vol. 13, nr. 4, pp. 299-302. ISSN 0365-110X. DOI: 10.1107/S0365110X60000753.
63. LI, H., YIN, K.-L., XU, D.-J. Catena -Poly[[Bis(1 H-Benzimidazole-κN³)(Salicylato-κO)Copper(II)]-μ-Salicylato-O,O':O']. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2005, vol. 61, nr. 1, pp. m19-m21. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270104029580.
64. LANGLEY, S., CHILTON, N., MOUBARAKI, B. and MURRAY, K. Self-assembled decanuclear Na^I₂Mn^{II}₄Mn^{III}₄ complexes: from discrete clusters to 1-D and 2-D structures, with the Mn^{II}₄Mn^{III}₄ unit displaying a large spin ground state and probable SMM behavior.

- In: *Dalton Transaction*. 2011, vol. 40, pp. 12201-12209. ISSN 1477-9234. DOI: 10.1039/c1dt10739a.
65. ÖBROWNLESS, N., EDWARDS, D., MAHON, M. Some complexes derived from zinc salicylate or 3,5-di-tert-butylsalicylate. The crystal structure of (2,2'-bipyridyl)(methanol)(*O*-salicylato)(*O,O'*-salicylato)zinc. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1999, vol. 287, pp. 89-94. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00421-6.
 66. LIN, K., ZHANG, F., YU, Z., SHAO, M. Bis[4-(dimethylamino)pyridine- κN]-bis(salicylato- κO)zinc(II). In: *Acta Crystallographica Section E*. 2007, vol. E63, pp. m1930. ISSN: 1600-5368. DOI: 10.1107/S1600536807028322.
 67. YIN, M.-C., AI, C.-C., YUAN, L.-J., WANG, C.-W., SUN, J.-T. Synthesis, structure and luminiscent property of a binuclear terbium complex [Tb₂(SalH)₈(H₂O)₂][(Hphen)₂] \cdot 2H₂O. In: *Journal of Molecular Structure*. 2004, vol. 691, pp. 33-37. ISSN 0022-2860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2003.10.032.
 68. JAGNER, S., HAZELL, R., LARSEN, K. The Crystal Structure of Diaquabis(Salicylato)Copper(II), Cu[C₆H₄(OH)COO]₂(H₂O)₂. In: *Acta Crystallographica B*. 1976, vol. 32, nr. 2, pp. 548-554. ISSN 2052-5206. DOI: 10.1107/S0567740876003397.
 69. MUHONEN, H., HÄMÄLÄINEN, R. The Crystal and Molecular Structure of Bis(Salicylato)(N, N, N', N'-Tetramethylethylenediamine)Copper(II). In: *Acta Crystallographica Section B*. 1978, vol. 34, nr. 6, pp. 1842-1846. ISSN 2052-5206. DOI: 10.1107/S0567740878006809.
 70. PAVACIK, P., HUFFMAN, J., CHRISTOU, G. A Manganese(IV) Complex with Phenoxide- and Carboxylate-like Ligation: Preparation and Structure of [Mn(Sal)₂(Bipy)](H₂Sal=Salicylic Acid; Bipy = 2,2'-Bipyridine). In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1986, nr. 1, pp. 43-44. ISSN 0022-4936. DOI: 10.1039/C39860000043.
 71. CAI, J.-H., XU, Y.-H., NG, S. Di- μ_2 -acetato-1:2 $\kappa^3 O, O'$:O;2:3 $\kappa^3 O$:-O, O'-tetrakis(μ_2 -2-hydroxybenzoato)-1:2 $\kappa^4 O$:O';2:3 $\kappa^4 O$:O'-bis(1,10-phenanthroline)-1 $\kappa^2 N, N'$;3 $\kappa^2 N, N'$ -trizinc(II). In: *Acta Crystallographica Section E*. 2007, vol. E63, pp. m2940. ISSN 1600-5368. DOI: 10.1107/S1600536807054852.
 72. АБЛОВ, А., КИОССЕ, Г., ДИМИТРОВА, Г., МАЛИНОВСКИЙ, Т., ПОПОВИЧ, Г. В. In: *Кристаллография*, 1974. том 19, №. 1. с. 168-169. ISSN 0023-4761.
 73. SETH, P., FIGUEROLA, A., JOVER, J., RUIZ, E., GHOSH, A. Ferro- to Antiferromagnetic Crossover Angle in Diphenoxido- and Carboxylato-Bridged Trinuclear Ni^{II}-Mn^{II} Complexes: Experimental Observations and Theoretical Rationalization. In: *Inorganic*

- Chemistry*. 2014, vol. 53. Nr. 17, pp. 9296-9305. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic501425x.
74. DEVEREUX, M., MCCANN, M., CASEY, M., CURRAN, M., FERGUSON, G., CARDIN, C., CONVERY, M., QUILLET, V. Binuclear and Polymeric Manganese(II) Salicylate Complexes: Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Activity of $[\text{Mn}_2(\text{SalH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $\{[\text{Mn}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})(\text{H}_2\text{O})-(\text{H}_3\text{O})(\text{Py})_4 \cdot 2\text{py}]\}_n$ (H_2Sal = Salicylic Acid, Py = Pyridine). In: *Journal of the Chemical Society Dalton Transaction*. 1995, nr. 5, pp. 771-776. ISSN 1472-7773. DOI: 10.1039/DT9950000771.
 75. LIU, B., LI, Y., YANG, B., HUANG, S. Synthesis, characterization and properties of chromium(III) complex $[\text{Cr}(\text{Sal})(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2006, vol. 100, pp. 1462-1469. ISSN 0162-0134. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2006.04.004.
 76. KUSHI, Y., HOSOO, T., KUROYA, H. The Crystal Structure of Salicylatotetra-Amminecobalt(III) Chloride Monohydrate. In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1970, nr. 7, p. 397. ISSN 0022-4936. DOI: 10.1039/c29700000397.
 77. XIANG, T., CHEN, J., CHEN, Z., ZHENG, P., TANG, W. A novel mixed-valence manganese(II,III) complex of $[\text{Mn}_4(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{py})_8]_n[\text{SalH}] \cdot 4n\text{py}$ in an infinite chain (SalH_2 = salicylic acid; py = pyridine). In: *Inorganica Chimica Acta*. 1995, vol. 234, pp. 27-33. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/0020-1693(95)04464-K.
 78. SEKIZAKI, H., TOYOTA, E., YAMAMOTO, Y. Cobalt(III) Complexes with Quadridentate Ligands. XII. Crystal Structure of *cis*- α -Salicylato(triethylenetetramine)cobalt(III) Chloride Pentahydrate. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1993, vol. 66, nr. 6, pp. 1652-1657. ISSN: 0009-2673. DOI: 10.1246/bcsj.66.1652.
 79. JUNG, E., LEE, U., KOO, B. Synthesis and crystal structure of one-dimensional zinc(II) polymer constructed by salicylate and trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2009, vol. 362, pp. 1655-1659. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2008.08.005.
 80. EDWARDS, C., GRIFFITH, W., WHITE, A., WILLIAMS, D. A New Bonding Mode for Salicylate: The X-Ray Crystal Structure of $(\text{PyH})[\text{MoO}_2(\text{SalH})(\text{Sal})]$. In: *Polyhedron*. 1992, vol. 11, nr. 20, pp. 2711-2712. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)80244-2.
 81. THURSTON, J., KUMAR, A., HOFMANN, C., WHITMIRE, K. Heterobimetallic Bi(III)-Ti(IV) Coordination Complexes: Synthesis and Solid-State Structures of $\text{BiTi}_4(\text{Sal})_6(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_3(\text{O}^i\text{Pr})_4$, and the Cyclic Isomers $\text{Bi}_4\text{Ti}_4(\text{Sal})_{10}(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ and $\text{Bi}_8\text{Ti}_8(\text{Sal})_{20}(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_8(\text{O}^i\text{Pr})_8$. In: *Inorganic Chemistry*. 2004, vol. 43, nr. 26, pp. 8427-8436. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic049061e.

82. THURSTON, J., WHITMIRE, K. Heterobimetallic Bismuth–Transition Metal Salicylate Complexes as Molecular Precursors for Ferroelectric Materials. Synthesis and Structure of $\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{Sal})_4(\text{SalH})_4(\text{OR})_4$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $\text{Bi}_2\text{Ti}_3(\text{Sal})_8(\text{SalH})_2$, and $\text{Bi}_2\text{Ti}_4(\text{O}^i\text{Pr})(\text{Sal})_{10}(\text{SalH})(\text{Sal}=\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-2-\text{O}; \text{SalH} = \text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-2-\text{OH})$. In: *Inorganic Chemistry*. 2002, vol. 41, nr. 16, pp. 4194-4205. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic0255454.
83. DRAKE, S., SANDERSON, K., HURSTHOUSE, M., ABDUL MALIK, K. Intensive Hydrogen Bonding in a Monomeric Magnesium Salicylate Tetrahydrate. In: *Inorganic Chemistry*. 1993, vol. 32, nr. 6, pp. 1041-1044. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic00058a049.
84. SIGEL, H., SIGEL, A. *Metal ions in biological systems*. New York and Basel: Marcel Dekker, INC. 1990, vol. 26, pp. 32-56. ISSN 0161-5149. Disponibil: <https://eprints.nwisrl.ars.usda.gov/id/eprint/776/1/705.pdf>.
85. SCHMIDBAUR, H., KUMBERGER, O., RIEDE, J. Beryllium Salicylate Dihydrate. In: *Inorganic Chemistry*. 1991, vol. 30, nr. 15, pp. 3101-3103. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic00015a032.
86. DEBUYST, R., DEJEHET, F., DEKANDELAER, M.-C., DECLERCQ, J.-P., GERMAIN, G., MEERSSCHE, M. Détermination Des Structures Cristalline et Moléculaire Des Salicylates de Calcium et de Strontium Dihydratés. Etude Par Résonance Paramagnétique Électronique Du Cuivre(II) Incorporé à Ces Composés de Coordination Huit. In: *Journal de Chimie Physique*. 1979, vol. 76, pp. 1117-1124. ISSN 0021-7689. DOI: 10.1051/jcp/1979761117.
87. ARLIN, J.-B., FLORENCE, A. J., JOHNSTON, A., KENNEDY, A., MILLER, G., PATTERSON, K. Systematic Data Set for Structure–Property Investigations: Solubility and Solid-State Structure of Alkaline Earth Metal Salts of Benzoates. In: *Crystal Growth&Design*. 2011, vol. 11, nr. 4, pp. 1318-1327. ISSN 15287505. DOI: 10.1021/cg101547r.
88. ALLAN, P., ARLIN, J.-B., KENNEDY, A., WALLS, A. Mixed Ca/Sr Salt Forms of Salicylic Acid: Tuning Structure and Aqueous Solubility. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2018, vol. 74, nr. 2, pp. 131-138. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S2053229617018265.
89. HELEMS, R., COLE, L., HOLT, E. Calcium Complexes of Mixed Ligands: $\text{Ca}_2(\text{Acetate})_4(\text{HOH})_2$ and $\text{Ca}_{1,5}(\text{Salicylate})_2(\text{Acetate})(\text{HOH})_2(\text{Acetic Acid})$. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1988, vol. 152, nr. 1, pp. 9-15. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)90724-2.

90. BRENT COLE, L., HOLT, E. Alkali and Alkaline Earth Complexation to Derivatives of Salicylic Acid: [Calcium(p-Aminosalicylate)(Acetate)(H₂O)](H₂O), Magnesium (Salicylate)₂(H₂O)₄, Magnesium(p-Aminosalicylate)₂(H₂O)₄, Magnesium(2,6-Pyridine-dicarboxylate)(H₂O)₃(H₂O)₂ and Sodium(p-Aminosalicylate)(H₂O)₂. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1989, vol. 160, nr. 2, pp. 195-203. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)80586-1.
91. MURUGAVEL, R., KORAH, R. Structural Diversity and Supramolecular Aggregation in Calcium, Strontium, and Barium Salicylates Incorporating 1,10-Phenanthroline and 4,4'-Bipyridine: Probing the Softer Side of Group 2 Metal Ions with Pyridinic Ligands. In: *Inorganic Chemistry*. 2007, vol. 46, nr. 26, pp. 11048-11062. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic700977w.
92. DIAKITE, K., ZHAN, D., ZHANG, K. Synthesis by soft chemistry method and characterization of strontium salicylate: Sr(SalH)₂·2H₂O (SalH=C₇H₅O₃⁻). In: *Materials Letters*. 2005, vol. 59, nr. 18, pp. 2243-2245. ISSN 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.01.040.
93. STAHL, K., ANDERSEN, J., CHRISTGAU, S. Strontium Diibuprofenate Dihydrate, Strontium Malonate Sesquihydrate, Strontium Diascorbate Dihydrate and Strontium 2-Oxidobenzoate Hydrate at 120 K. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2006, vol. 62, nr. 4, pp. m144-m149. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270106005464.
94. SESSOLI, R., TSAI, H., SCHAKE, A., WANG, S., VINCENT, J., FOLTING, K., GATTESCHI, D., CHRISTOU, G., HENDRICKSON, D. High-Spin Molecules: [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄]. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1993, vol. 115, nr. 5, pp. 1804-1816. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00058a027.
95. OH, S., WILSON, S., HENDRICKSON, D., WOHLER, S., WITTEBORT, R., INNIS, D., STROUSE, C. Micromodulation: Induction of Intramolecular Electron Transfer by Solvate Molecule Dynamics in the Iron Acetato Oxo Methylpyridine Mixed-Valence Complex [Fe₃O(O₂CCH₃)₆(3-Me-Py)₃](Solvate). In: *Journal of the American Chemical Society*. 1987, vol. 109, nr. 4, pp. 1073-1090. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00238a015.
96. POGANIUCH, P., LIU, S., PAPAETHYMIU, G., LIPPARD, S. Trinuclear, Oxo-Centered Mixed-Valence Iron Complex with Unprecedented Carboxylate Coordination: [Fe₃O(O₂CCH₃)₆(TACN)]·2CHCl₃. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1991, vol. 113, nr. 12, pp. 4645-4651. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00012a037.
97. FIGUEROLA, A., TANGOULIS, V., RIBAS, J., HARTL, H., BRÜDGAM, I., MAESTRO, M., DIAZ, C. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Studies of Oxo-Centered

- Trinuclear Chromium(III) Complexes: $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, a Case of Spin-Frustrated System, and $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_2(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{Bpy})_2(\text{NCS})_3]$, a New Type of $[\text{Cr}_3\text{O}]$ Core. In: *Inorganic Chemistry*. 2007, vol. 46, nr. 26, pp. 11017-11024. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic700606e.
98. SCHNACK, J. Effects of Frustration on Magnetic Molecules: A Survey from Olivier Kahn until Today. In: *Dalton Transactions*. 2010, vol. 39, nr. 20, pp. 4677-4686. ISSN 1477-9226. DOI: 10.1039/b925358k.
99. DONG, J., LIU, B., YANG, B. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of trinuclear chromium(III) basic carboxylate assembly: $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{SalH})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ (SalH₂=salicylic Acid), a new member of $[\text{Cr}_3\text{O}]$ family. In: *Journal of Molecular Structure*. 2016, vol. 1116, pp. 311-316. ISSN 1477-9226. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.03.037.
100. PALII, S., RICHARDSON, D., HANSEN, M., IVERSEN, B., LARSEN, F., SÎNGEREAN, L., TIMCO, G., GERBELEU, N., JENNINGS, K., EYLER, J. Mixed-terminal-ligand oxo-centered carboxylate-bridged trinuclear complexes: gas phase generation by means of electrospray ionization FT-ICR MS, condensed phase synthesis, and x-ray structure of $\text{K}^+[\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6(\text{F})_2(\text{H}_2\text{O})]^- \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2001, vol. 319, nr. 1, pp. 23-42. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(01)00444-3.
101. VINCENT, J., FOLTING, K., HUFFMAN, J., CHRISTOU, G. Use of tetra-n-butylammonium permanganate for inorganic syntheses in nonaqueous solvents. Preparation and structure of a manganese(III) dimer containing bridging phenoxo oxygen atoms. In: *Inorganic Chemistry*. 1986, vol. 25, nr. 7, pp. 996-999. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic00227a022.
102. LAL, R., LEMTUR, A., CHOUDHURY, S., CHAKRABARTY, M., BASUMATARY, D., SINGH, M., BHAUMIK, S., DE, A., KUMAR, A. Synthesis and crystal structure of $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{Sal})_2(\text{SalH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. First example of the reductive synthesis of a binuclear manganese(I) salicylate complex. In: *Transition Metal Chemistry*. 2006, vol. 31, nr. 4, pp. 423-428. ISSN 0340-4285. DOI: 10.1007/s11243-005-6293-3.
103. CHRISTMAS, Ch., VINCENT, J., CHANG, H., HUFFMAN, J., CHRISTOU, G., HENDRICKSON, D. Nonanuclear oxide-bridged manganese complex. Preparation, structure, and magnetic properties of $[\text{Mn}_9\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{Sal})_4(\text{SalH})_2(\text{Pyr})_4]$ (SalH₂= salicylic acid; Pyr = pyridine). In: *Journal of the American Chemical Society*. 1988, vol. 110, nr. 3, pp. 823-830. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00211a022.
104. DEVEREUX, M., CURRAN, M., McCANN, M., CASEY, M., McKEE, V. Manganese(II) salicylate complexes as H₂O₂ disproportionation catalysts: x-ray crystal structure of

- [Mn(SalH)₂(Bipy)]·H₂O (Bipy = 2,2'-bipyridine). In: *Polyhedron*. 1996, vol. 15, nr. 12, pp. 2029-2033. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00452-1.
105. KIRK, M., LAH, M., RAPTOPOULOU, C., KESSISSOGLU, D., HATFIELD, W., PECORARO, V. Cationic control of spin dimensionality in infinite chains of (Cation)₂[Mn^{III}(Salicylate)₂(CH₃OH)₂][Mn^{III}(Salicylate)₂]. In: *Inorganic Chemistry*. 1991, vol. 30, nr. 20, pp. 3900-3907. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic00020a024.
 106. TAN, X., CHEN, J., ZHENG, P., TANG, W. Trans-diaqua(bipyridyl)(salicylato)manganese(III) perchlorate monohydrate. In: *Acta Crystallographica Section C*. 1995, vol. 51, nr. 7, pp. 1268-1269. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270195000539.
 107. TAN, X., CHEN, J., CHEN, Z., ZHENG, P., TANG, W. A Novel mixed-valence manganese(II,III) complex of [Mn₄(Sal)₄(H₂O)₄(Py)₈]_n[SalH]_{2n}·4npy in an infinite chain (H₂Sal = salicylic acid; Py = pyridine). In: *Inorganica Chimica Acta*. 1995, vol. 234, nr. 1, pp. 27-33. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/0020-1693(95)04464-K.
 108. TAN, S., TANG, X., SUN, J. Synthesis, structure and magnetic properties of a new manganese(III) dimer [Mn₂(μ-OCH₃)₂(SAL)₂(CH₃OH)₄] bridged by two μ-OCH₃ groups. In: *Polyhedron*. 1996, vol. 15, nr. 16, pp. 2671-2675. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00566-8.
 109. TAN, X., MA, Z., SHI, N., FU, D., CHEN, J., TANG, W. Synthesis, structure and magnetic properties of the first two-dimensional infinite sheet-like mixed-valence manganese(II,III) complex with bridging salicylate and pyridine-2-carboxylate ligands. In: *Journal of the Chemical Society Dalton Transaction*. 1996, nr. 13, pp. 2735-2738. ISSN 1472-7773. DOI: 10.1039/dt9960002735.
 110. TAN, X., TANG, W., CHEN, J., ZHENG, P. Synthesis, properties and structure of [Mn^{III}(Sal)(Bpy)(MeOH)Cl]·MeOH (Sal = salicylate, Bpy = bipyridyl, MeOH = CH₃OH). In: *Polyhedron*. 1996, vol. 15, nr. 12, pp. 2087-2091. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00440-8.
 111. TAN, X., SUN, J., FU, D., XIANG, D., ZHENG, P., TANG, W. Synthesis, crystal structure and magnetic behavior of a linear trinuclear and an infinite chain mixed valence manganese(II,III) complex. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1997, vol. 257, nr.2, pp. 203-210. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(96)05476-X.
 112. TAN, X., XIANG, D., TANG, W., CHEN, M. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a manganese(III) complex with bound water and double hydrogen-bonding bridges. In: *Polyhedron*. 1997, vol. 16, nr. 8, pp. 1273-1277. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/S0277-5387(96)00425-1.

113. LI, N., WANG, M., MA, C., HU, M., ZHOU, R., CHEN, H., CHEN, C. Synthesis and characterization of a new 2D trimetallic Mn/Ca/Na complex. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2010, vol. 16, nr. 6, pp. 730-732. ISSN: 1387-7003. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.03.031.
114. YUAN, L.-T., WANG, Z.-X., ZHOU, A.-Y., LIU, C.-Y., CHOU, X.-Y. Bis(2-methylimidazolium)bis(2-methylimidazole- κ N)bis(salicylato- κ^2 O,O')manganese(III) bis(methanol- κ O)bis(salicylato- κ^2 O,O')manganese(III) methanol disolvate. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2006, vol. 62, nr. 4, pp. m887-m888. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536806004430.
115. SU, J.-R., XU, D.-J. Catena-poly[[[(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')manganese(II)]-di- μ -salicylato- κ^4 O:O']. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2005, vol. 61, nr. 6, pp. m256-m258. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270105011078.
116. XIANG, D., DUAN, C., TAN, X., HANG, Q., TANG, W. Synthesis, crystal structure and superoxide dismutase activity of a five-co-ordinated manganese(II) complex. In: *Journal of the Chemical Society Dalton Transaction*. 1998, nr. 7, pp. 1201-1204. ISSN 1472-7773. DOI: 10.1039/a707433f.
117. HORN, J., SOUVIGNIER, B., LUTZ, M. Crystallization, structure determination and reticular twinning in iron(III) salicylate: Fe[(SalH)(Sal)(H₂O)₂]. In: *Crystals*. 2017, vol. 7, nr. 12, pp. 377-388. ISSN 2073-4352. DOI: 10.3390/cryst7120377.
118. TAKTAK, S., FLOOK, M., FOXMAN, B., QUE, J. RYBAK-AKIMOVA, E. Ortho-hydroxylation of benzoic acids with hydrogen peroxide at a non-heme iron center. In: *Chemical Communications*. 2005, nr. 42, pp. 5301-5303. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/b508004e.
119. HÖKELEK, T., NECEFOUGLU, H. Diaquabis(N, N-Diethylnicotinamide-N¹)Bis(2-Hydroxybenzoato-O)Cobalt(II). In: *Acta Crystallographica Section C*. 1997, vol. 53, nr. 2, pp. 187-189. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270196013170.
120. JHA, R. Structure and derivatographic study of Co(II) complexes of salicylic acid and thiosalicylic acid. In: *Asian Journal of Chemistry*. 2001, vol. 13, nr. 3, pp. 1048-1054. ISSN 0970-7077. Disponibil: http://www.asianjournalofchemistry.co.in/user/journal/viewarticle.aspx?ArticleID=13_3_40.
121. SAELIM, T., CHAINOK, K., KIELAR, F., WANNARIT, N. Crystal structure of a novel one-dimensional zigzag chain-like cobalt(II) coordination polymer constructed from 4,4'-bipyridine and 2-hydroxybenzoate ligands. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2020, vol. 76, nr. 8, pp. 1302-1306. ISSN: 2056-9890. DOI: 10.1107/S2056989020009482.

122. FAN, X., HUANG, X., WANG, K., SUN, T., WU, H. (2-Hydroxybenzoato- kO^1)[tris(1-methylbenzimidazol-2-ylmethyl- kN^3)amine-PIYAkN]cobalt(II) perchlorate dimethylformamide sesquisolvate. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2008, vol. 64, nr. 11, pp. M1455. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536808033758.
123. INOUE, M., KISHITA, M., KUBO, M. Magnetic moments of copper(II) salicylate, copper(II) benzoate, and some related compounds. In: *Inorganic Chemistry*. 1964, vol. 3, nr. 2, pp. 239-242. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic50012a022.
124. MUHONEN, H. Catena -poly{[bis(2-amino-2-methyl-1-propanol)copper(II)- μ -salicylato(2-)-O:O',O'']-copper(II)- μ -[salicylato(2-)-O',O'':O]} tetrakis(2-Propanol). In: *Acta Crystallographica Section B*. 1982, vol. 38, nr. 7, pp. 2041-2043. ISSN 2052-5206. DOI: 10.1107/S0567740882007870.
125. HOANG, N., VALACH, F., DUNAJ-JURČO, M., MELNÍK, M. Structure of bis(salicylato)bis(2-pyridylmethanol)copper(II). In: *Acta Crystallographica Section C*. 1992, vol. 48, nr. 3, pp. 443-445. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270191009897.
126. HOANG, N., VALACH, F., MACÁŠKOVÁ, L., MELNÍK, M. Structure of copper(II) salicylates: bis(3-pyridylmethanol)bis(salicylato)copper(II). In: *Acta Crystallographica Section C*. 1992, vol. 48, nr. 11, pp. 1933-1936. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270192003263.
127. PETROVČIČ, N., KOZLEVČAR, B., GOLIČ, L., LEBAN, I., ŠEGEDIN, P. Trans - diaquabis(nicotinamide-N)bis(salicylato-O)copper(II). In: *Acta Crystallographica Section C*. 1999, vol. 55, nr. 2, pp. 176-178. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270198011640.
128. LONGGUAN, Z., KITAGAWA, S., KONDO, M., MIYASAKA, H. Synthesis and crystal structure of new salicylate-bridged coordination polymer, $[Cu_2(Sal)_2(Pyz)(MeOH)_2]_n$. In: *Chemistry Letters*. 2000, vol. 29, nr. 5, pp. 536-537. ISSN 0366-7022. DOI: 10.1246/cl.2000.536.
129. LONG-GUAN, Z., KITAGAWA, S. A Novel two-dimensional network constructed by bridged salicylate and pyrazine ligands with copper(II). In: *Journal of Inorganic Organometallic Polymers*. 2002, vol. 12, nr. 1, pp. 23-29. ISSN 15741443. DOI: 10.1023/A:1021246030323.
130. SUNDBERG, M., KIVEKÄS, R., HUOVILAINEN, P., UGGLA, R. Effect of hydrogen bonding on the coordination. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2001, vol. 324, nr. 1-2, pp. 212-217. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(01)00605-3.
131. ABUHIJLEH, A., WOODS, C. Mononuclear copper (II) salicylate imidazole complexes derived from copper (II) aspirinate. Crystallographic determination of three copper

- geometries in a unit cell. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2001, vol. 4, nr. 3, pp. 119-123. ISSN 1387-7003. DOI: 10.1016/S1387-7003(00)00221-5.
132. BROWNLESS, N., EDWARDS, D., MAHON, M. Some complexes derived from zinc salicylate or 3,5-di-tert-butylsalicylate. The crystal structure of (2,2'-bipyridyl)(methanol)(O-salicylato)(O,O'-salicylato)zinc. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1999, vol. 287, nr. 1, pp. 89-94. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00421-6.
133. HÖKELEK, T., NECEFOGLU, H. Crystal structure of [triaqua(salicylato)(nicotinamide)zinc(II)] salicylate. In: *Analytical Sciences*. 2001, vol. 17, nr. 10, pp. 1241-1242. ISSN 09106340. DOI: 10.2116/analsci.17.1241.
134. NECEFOGLU, H., CLEGG, W., SCOTT, A. Diaquabis(N,N-diethylnicotinamide)bis(2-hydroxybenzoato)zinc(II). In: *Acta Crystallographica Section E*. 2001, vol.57, nr.10, pp. m462-m464. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536801015021.
135. ZHU, L.-G., CAI, G.-Q. One-dimensional network constructed by salicylate and phenanthroline ligands with copper(II). In: *Chinese Journal of Chemistry*. 2002, vol. 20, pp. 990-995. ISSN 1614-7065. DOI: 10.1002/cjoc.20020201013.
136. LEMOINE, P., VIOSSAT, B., MORGANT, G., GREENAWAY, F., TOMAS, A., DUNG, N.-H., SORENSON, J. Synthesis, crystal structure, EPR properties, and anti-convulsant activities of binuclear and mononuclear 1,10-phenanthroline and salicylate ternary copper(II) complexes. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2002, vol. 89, nr. 1, pp. 18-28. ISSN 01620134. DOI: 10.1016/S0162-0134(01)00324-5.
137. ZHU, L.-G., KITAGAWA, S. The dimeric and two-dimensional copper(II) complexes constructed from salicylic acid and 4,4'-bipyridine. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2003, vol. 6, nr. 8, pp. 1051-1055. ISSN 1387-7003. DOI: 10.1016/S1387-7003(03)00173-4.
138. ZHU, L.-G., KITAGAWA, S., MIYASAKA, H., CHANG, H.-C. Syntheses and crystal structures of three one-dimensional copper(II) complexes constructed by salicylate and 4,4'-bipyridine: ladder, zig-zag, and linear polymeric assembly. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2003, vol.355, pp. 121-126. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(03)00254-8.
139. LU, L., JUN, W., FENG-CHUN, Z., WEI-PING, W., XIU-LAN, Z., BIN, X. Synthesis and structural characterization of two new complexes with co-ligands. In: *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2013, vol. 43, nr. 9, pp. 1319-1322. ISSN 0094-5714. DOI: 10.1080/15533174.2012.759232.

140. WANG, Y., OKABE, N. Di- μ -salicylato- κ^4 O'-bis[(2,2'-bipyridine- κ^2 N,N')copper(II)] bis(salicylic acid). In: *Acta Crystallographica Section E*. 2004, vol. 60, nr. 10, pp. m1434-m1436. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536804022615.
141. PALANISAMI, N., PRABUSANKAR, G., MURUGAVEL, R. A. Novel dimeric copper salicylate with an undissociated COOH group: synthesis and crystal structure of [Cu₂(SalH)(Sal)(2,2'-Bpy)₂](ClO₄). In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2006, vol. 9, nr. 10, pp. 1002-1006. ISSN 1387-7003. DOI: 10.1016/j.inoche.2006.05.025.
142. CHEN, X.-F., CHENG, P., LIU, X., ZHAO, B.; LIAO, D.-Z.; YAN, S.-P.; JIANG, Z.-H. Two-dimensional coordination polymers of copper(II) with oxalate: lattice water control of structure. In: *Inorganic Chemistry*. 2001, vol. 40, nr. 12, pp. 2652-2659. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic001291f.
143. LI, H., YIN, K.-L., XU, D.-J. Catena-poly[[bis(1H-benzimidazole- κ N³)(salicylato- κ O)copper(II)]- μ -salicylato-O,O':O'']. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2005, vol. 61, nr. 1, pp. m19-m21. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270104029580.
144. ZHOU, A.-Y., WANG, Z.-X., LAN, Y., YUAN, L.-T. LIU, C.-Y. Bis[4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-5-(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole- κ N¹]bis(salicylato- κ O)copper(II) methanol Disolvate. In: *Acta Crystallographica. Section E*. 2006, vol. 62, nr.3, pp. m591-m592. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536806001784.
145. WU, H., YUN, R., DING, J., YUAN, J. (Salicylato)[Tris(1-Methyl-1 H-Benzimidazol-2-ylmethyl)Amine]Copper(II) Perchlorate Dimethylformamide Disolvate. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2008, vol. 64, nr. 1, pp. m19-m19. ISSN: 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536807061661.
146. MAROSZOVÁ, J., MONCOL, J., KOMAN, M., MELNÍK, M., GLOWIAK, T. Poly[[bis(salicylato- κ O)copper(II)]-di- μ -3-pyridylmethanol- κ^2 N:O; κ^2 O:N]: a redetermination at 100 K. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2006, vol. 62, nr. 12, pp. m3385-m3387. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536806047891.
147. BATOOL, S., GILANI, S., TAHIR, M. SIDDIQUE, A., HARRISON, W. Crystal structure and spectroscopic characterization of a coordination polymer of copper(II) chloride with ethylenediamine and the 2-hydroxybenzoate ion. In: *Journal of Structural Chemistry*. 2016, vol. 57, nr 6, pp. 1236-1241. ISSN 0136-7463. DOI: 10.1134/S0022476616060172.
148. HORN, J., LUTZ, M. Crystal structure of catena-poly[[copper(II)- μ_2 -salicylato-[diaquacopper(II)]- μ_2 -salicylato] dihydrate]. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2017, vol. 73, nr. 2, pp. 235-238. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S2056989017000883.

149. OGODO, U., ABOSEDE, O. Synthesis and characterization of Cu(II) complexes of salicylate ligands. In: *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2019, vol. 22, nr. 12, pp. 1961-1964. ISSN 11198362. DOI: 10.4314/jasem.v22i12.15.
150. WU, H., YUN, R., DING, J., YUAN, J. Salicylato[tris(N-methylbenzimidazol-2-ilmethyl)amine]zinc(II) perchlorate dimethylformamide sesquisolvate. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2008, vol. 64, nr. 1, pp. m128. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536807064902.
151. OLCZAK-KOBZA, M., CZYLKOWSKI, R., KAROLAK-WOJCIECHOWSKA, J. Zinc(II) di(o-hydroxybenzoate) complexes with imidazole and its derivatives. Synthesis, thermal characterization and molecular structures. In: *Journal of Thermal and calorimetry*. 2003, vol. 74, nr. 3, pp. 895-904. ISSN 1388-6150. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000011021.41412.4a.
152. KÖSE, D., AY, A., ŞAHİN, O., BÜYÜKGÜNGÖR, O. A mononuclear, mixed (salicylato)(nicotinamide) complex of Zn(II) with penta- and hexa-coordination sites: a novel framework structure. In: *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2012, vol. 9, pp. 591-597. ISSN: 1735-207X. DOI: 10.1007/s13738-012-0072-9.
153. YE, B. TONG, M., CHEN, X. Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2005, vol. 249, nr. 5-6, pp. 545-565. ISSN 0010-8545. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.07.006.
154. LEMOINE, P., BENDADA, K., VIOSSAT, B. (2,2'-bipyridyl- κ^2 N,N')bis(salicylato- κ^2 O, O')zinc(II). In: *Acta Crystallographica Section C*. 2004, vol. 60, nr. 10, pp. m489-m491. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270104016956.
155. WANG, Y., ODOKO, M., OKABE, N. Tetrakis(2,2'-bipyridine- κ^2 N,N')tetrakis(μ -salicylato- κ^3 O,O':O'')-quadro-tetrazinc(II) decahydrate. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2004, vol. 60, nr. 10, pp. m479-m481. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S010827010401950X.
156. RISSANEN, K., VALKONEN, J., KOKKONEN, P., LESKELÄ, M., NIINISTÖ, L. Structural and thermal studies on salicylato complexes of divalent manganese, nickel, copper and zinc. In: *Acta Chemica Scandinavica*. 1987, vol. 41a, pp. 299-309. ISSN 0904-213X. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.41a-0299.
157. KUPPUSAMY, K., GOVINDARAJAN, S. Synthesis, spectral and thermal studies of some 3d-metal hydroxybenzoate hydrazinate complexes. In: *Thermochimica Acta*. 1996, vol. 274, pp. 125-138. ISSN 0040-6031. DOI: 10.1016/0040-6031(95)02700-9.

158. KOKSHAROVA, T., KURANDO, S., STOYANOVA, I. Coordination compounds of 3d-metals salicylates with thiosemicarbazide. In: *Russian Journal of General Chemistry*. 2012, vol. 82, nr. 9, pp. 1481-1484. ISSN 16083350. DOI: 10.1134/S1070363212090046.
159. GREENAWAY, F., JOSEPH NORRIS, L., SORENSON, J. Mononuclear and binuclear copper(II) complexes of 3,5-diisopropylsalicylic acid. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1988, vol. 145, nr. 2, pp. 279-284. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83970-5.
160. BHIRUD, R., SRIVASTAVA, T. Superoxide dismutase activity of Cu(II)₂(Aspirinate)₄ and its adducts with nitrogen and oxygen donors. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1990, vol. 173, nr. 1, pp. 121-125. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)91063-6.
161. MAROSZOVÁ, J., MONCOL, J., KOMAN, M., MELNÍK, M., GLOWIAK, T. Poly[[Bis(Salicylato-κO)Copper(II)]-Di-μ-3-Pyridylmethanol-κ²N:O;κ²O:N]: a redetermination at 100 K. In: *Acta Crystallographica Section E*. 2006, vol. 62, nr. 12, pp. m3385-m3387. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S1600536806047891.
162. MELNÍK, M. Preparation and study of copper(II) 5-chlorosalicylates and their Bis(Pyridine) isomers. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1978, vol. 40, nr. 3, pp: 463-465. ISSN 0022-1902. DOI: 10.1016/0022-1902(78)80424-2.
163. LAJUNEN, L., KOKKONEN, P., NISSI, A., RUOTSALAINEN, H. Thermal decomposition of hydrated copper(II) 5-substituted salicylates. In: *Thermochimica Acta*. 1984, vol. 72, nr. 1-2, pp. 219-224. ISSN 0040-6031. DOI: 10.1016/0040-6031(84)85077-7.
164. LAJUNEN, L., KOKKONEN, P. Solid state decomposition studies of some metal(II)salicylato complexes. In: *Thermochimica Acta*. 1985, vol. 85, pp. 55-58. ISSN 0040-6031. DOI:10.1016/0040-6031(85)85528-3.
165. MA, Z., ZHANG, B., GUEDES DA SILVA, M., SILVA, J., MENDO, A., BAPTISTA, P., FERNANDES, A., POMBEIRO, A. Synthesis, characterization, thermal properties and antiproliferative potential of copper(II)4'-phenyl-terpyridine compounds. In: *Dalton Transactions*. 2016, vol. 45, nr. 12, pp. 5339-5355. ISSN 1477-9226. DOI: 10.1039/C5DT02744F.
166. PUCHOŇOVÁ, M., MAZÚR, M., MONCOL, J., RŮŽIČKOVÁ, Z., VALIGURA, D. Dimeric and different polymeric copper(II) salicylates – crystal structure and spectral properties. In: *Journal of Molecular Structure*. 2017, vol. 1137, pp. 706-713. ISSN 0022-2860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.02.081.
167. PUCHOŇOVÁ, M., MATELKOVÁ, K., MONCOL, J., JORÍK, V., KOMAN, M., MAZÚR, M., JOZEFÍKOVÁ, F., VALIGURA, D. Unusual and “Classic” anion bonding

- mode in bis(2-aminomethylpyridine)copper(II) salicylates. In: *Polyhedron*. 2015, vol. 98, pp. 71-74. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/j.poly.2015.06.003.
168. PUCHOŇOVÁ, M., REPICKÁ, Z., MONCOL, J., RŮŽIČKOVÁ, Z., MAZÚR, M., VALIGURA, D. Supramolecular structure formation of molecular copper(II)methylsalicylate complexes with nicotinamide or methylnicotinamide – Crystal structure and spectral properties. In: *Journal of Molecular Structure*. 2015, vol. 1092, pp. 1-8. ISSN: 0022-2860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.02.086.
169. KORABIK, M., REPICKÁ, Z., MARTIŠKA, L., MONCOL, J., ŠVOREC, J., PADĚLKOVA, Z., LIS, T., MAZÚR, M., VALIGURA, D. Hydrogen-Bond-Based Magnetic Exchange Between μ -Diethylnicotinamide(aqua)bis(X-salicylato)copper(II) Polymeric Chains. In: *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2011, nr. 637, pp.224-231. ISSN: 1521-3749. DOI: 10.1002/zaac.201000301.
170. PUCHOŇOVÁ, M., MAZÚR, M., RŮŽIČKOVA, Z., VALIGURA, D., MONCOĹ, J. Several salicylatocopper(II) complexes with diethylnicotinamide: Preparation, structure, spectral properties and Hirshfeld surface analysis. In: *Journal of Molecular Structure*. 2019, vol. 1181, pp. 373-382. ISSN 0022-2860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.12.066.
171. MATEJOVÁ, S., PUCHOŇOVÁ, M., MAZÚR, M., VALIGURA, D., ROHLÍČEK, J., JORÍK, V., MONCOĹ, J. Preparation, spectral properties and structure of bis(salicylato)bis(benzimidazole)-copper(II) complexes with two different benzimidazole spatial orientation. In: *Polyhedron*. 2019, vol. 170, pp.86-94. ISSN: 0277-5387. DOI: 10.1016/j.poly.2019.05.032
172. PUCHOŇOVÁ, M., ŠVOREC, J., ŠVORC, L., PAVLIK, J., MAZÚR, M., DLHÁŇ, L., RŮŽIČKOVA, Z., MONCOĹ, J., VALIGURA, D. Synthesis, spectral, magnetic properties, electrochemical evaluation and SOD mimetic activity of four mixed-ligand Cu(II) complexes. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2017, vol. 455, pp. 298-306. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2016.10.034
173. MUKHERJEE, S., LAN, Y., KOSTAKIS, G., CLÉRAC, R., ANSON, C., POWELL, A. Influence of Water Ligands on Structural Diversity: From a One-Dimensional Linear Coordination Polymer to Three-Dimensional Ferrimagnetic Diamondoid Metal-Organic Frameworks. In: *Crystal Growth&Design*. 2009, vol.9, nr.1, pp. 577-585. ISSN: 1528-7483. DOI: 10.1021/cg800879c.
174. PUCHOŇOVÁ, M., MAROSZOVÁ, J., VASKOVÁ, Z., MAZÚR, M., VALIGURA, D., KOMAN, M., MONCOĹ, J. One dimensional carboxylatocopper(II) coordination polymers

- with 4-pyridylmethanol. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2020, vol. 510, pp.119763. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119763.
175. REPICKÁ, Z., MONCOL, J., PUCHOŇOVÁ, M., JORÍK, V., MIKLOŠ, D., LIS, T., PADĚLKOVÁ, Z., MAZÚR, M., VALIGURA, D. [Cu(X-Salicylato)₂(N,N-Diethylnicotinamide)₂(H₂O)₂] Complexes: Conformational Polymorphism and Its Consequence in Supramolecular Hydrogen-Bonding Networks Formation. In: *Structural Chemistry*. 2010, vol. 21, nr. 5, pp. 1093–1102. ISSN 1040-0400. DOI: 10.1007/s11224-010-9650-6.
176. REPICKÁ, Z., PUCHOŇOVÁ, M., HUSÁRIKOVÁ, L., MONCOL, J., KOMAN, M., MAZÚR, M., VALIGURA, D., Methyl- and methoxysalicylatocopper complexes with 2-pyridylmethanol: Synthesis, spectral properties, structure and EPR characterization in solid-state and in solution. In: *Central European Journal of Chemistry*. 2012, vol.10, nr.5, pp. 1506-1515. ISSN: 1644-3624. DOI: 10.2478/s11532-012-0065-7
177. McBRYDE, W., ROHR, J., PENCINER, J., PAGE, J. A. Stability constants of three iron(III) salicylates. In: *Canadian Journal of Chemistry*. 1970, vol. 48, nr. 16, pp. 2574-2586. ISSN 0008-4042. DOI: 10.1139/v70-433.
178. QIANG, Y., ANONT, J., MARINO, M., PENDYALA, S. Synthesis of core-shell nanoclusters with high magnetic moment for biomedical Applications. In: *IEEE Transactions on Magnetics*. 2004, vol. 40, nr. 6, pp. 3538-3540. ISSN 0018-9464. DOI: 10.1109/TMAG.2004.828962.
179. MODY, V., COX, A., SHAH, S., SINGH, A., BEVINS, W., PARIHAR, H. Magnetic nanoparticle drug delivery systems for targeting tumor. In: *Applied Nanoscience*. 2014, vol. 4, nr. 4, pp. 385-392. ISSN 2190-5517. DOI: 10.1007/s13204-013-0216-y.
180. JAIN, T., MORALES, M., SAHOO, S., LESLIE-PELECKY, D., LABHASETWAR, V. Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. In: *Molecular Pharmaceutics*. 2005, vol. 2, nr. 3, pp. 194-205. ISSN 1543-8384. DOI: 10.1021/mp0500014.
181. YASUMORI, A., MATSUMOTO, H., HAYASHI, S., OKADA, K. Magneto-optical properties of silica gel containing magnetite fine particles. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2000, vol. 18, nr. 3, pp. 249-258. ISSN 15734846. DOI: 10.1023/A:1008700107415.
182. SETTER, N., WASER, R. Electroceramic materials. In: *Acta Materialia*. 2000, vol. 48, nr. 1, pp. 151-178. ISSN 1359-6454. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00293-1.
183. SCHOONMAN, J. Nanostructured Materials in Solid State Ionics. In: *Solid State Ion*. 2000, vol. 135, pp. 5-19. ISSN 0167-2738. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00324-6.

184. THURSTON, J., WHITMIRE, K. Molecular precursors for ferroelectric materials: synthesis and characterization of $\text{Bi}_2\text{M}_2(\mu\text{-O})(\text{Sal})_4(\text{SalH})_4(\text{OEt})_2$ and $\text{BiM}_4(\mu\text{-O})_4(\text{Sal})_4(\text{SalH})_3(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{Sal}=\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}, \text{SalH}=\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH})$ (M= Nb, Ta). In: *Inorganic Chemistry*. 2003, vol. 42, nr. 6, pp. 2014-2023. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic026108s.
185. CENTI, G., PERATHONER, S. Oxidation Catalysts: New Trends. In: *Current Opinion in Solid State&Materials Science*. 1999, vol. 4, nr. 1, pp. 74-79. ISSN 13590286. DOI: 10.1016/S1359-0286(99)80014-X.
186. AMARA, D., GRINBLAT, J., MARGEL, S. Solventless thermal decomposition of ferrocene as a new approach for one-step synthesis of magnetite nanocubes and nanospheres. In: *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, nr. 5, pp. 2188-2195. ISSN 0959-9428. DOI: 10.1039/C1JM13942H.
187. ZHANG, Z., CHEN, X., WANG, B., SHI, C. Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties. In: *Journal of Crystal Growth*. 2008, vol. 310, nr. 24, pp. 5453-5457. ISSN 220248. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.08.064.
188. KHALIL, M., YU, J., LIU, N., LEE, R. Hydrothermal synthesis, characterization, and growth mechanism of hematite nanoparticles. In: *Journal of Nanoparticle Research*. 2014, vol. 16, nr. 4, pp. 2361-2370. ISSN 1388-0764. DOI: 10.1007/s11051-014-2362-x.
189. XING, R., XU, F., LIU, S., NIU, J. Surfactant-free fabrication of Fe_3O_4 nanospheres with selective shape. In: *Materials Letters*. 2014, vol. 134, pp. 71-74. ISSN 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.035.
190. FAJAROH, F., SETYAWAN, H., WIDIYASTUTI, W., WINARDI, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. In: *Advanced Powder Technology*. 2012, vol. 23, nr. 3, pp. 328-333. ISSN 15685527. DOI: 10.1016/j.appt.2011.04.007.
191. LU, A.-H., SALABAS, E., SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, vol. 46, nr. 8, pp. 1222-1244. ISSN 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.200602866.
192. GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. In: *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004, vol. 11, nr. 2, pp. 47-55. ISSN 13504177. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.037.
193. HUBERT-PFALZGRAF, L. Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides. In: *Inorganic Chemistry Communications*. 2003, vol. 6, nr. 1, pp. 102-120. ISSN 1387-7003. DOI: 10.1016/S1387-7003(02)00664-0.

194. YU, W., FALKNER, J., YAVUZ, C., COLVIN, V. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts. In: *Chemical Communications*. 2004, nr. 20, pp. 2306-2307. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/b409601k.
195. CHEN, C.-J., LAI, H.-Y., LIN, C.-C., WANG, J.-S., CHIANG, R.-K. Preparation of monodisperse iron oxide nanoparticles via the synthesis and decomposition of iron fatty acid complexes. In: *Nanoscale Research Letters*. 2009, vol. 4, nr. 11, pp. 1343-1350. ISSN 1556-276x. DOI: 10.1007/s11671-009-9403-x.
196. PARK, J., AN, K., HWANG, Y., PARK, J.-G., NOH, H.-J., KIM, J.-Y., PARK, J.-H., HWANG, N.-M., HYEON, T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. In: *Nature Materials*. 2004, vol. 3, nr. 12, pp. 891-895. ISSN 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat1251.
197. KOVALENKO, M., BONDARCHUK, M., LECHNER, R., HESSER, G., SCHÄFFLER, F., HEISS, W. Fatty acid salts as stabilizers in size- and shape-controlled nanocrystal synthesis: The case of inverse spinel iron oxide. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2007, vol. 129, nr. 20, pp. 6352-6353. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja0692478.
198. LIU, W., QU, Y., ZHOU, W., REN, Z., JIANG, B., WANG, G., JIANG, L., YUAN, F., FU, H. A Versatile salicylic acid precursor method for preparing titanate microspheres. In: *Science China Materials*. 2015, vol. 58, nr. 2, pp. 106-113. ISSN 21994501. DOI: 10.1007/s40843-015-0029-2.
199. OHTOMO, A., MULLER, D., GRAZUL, J., HWANG, H. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. In: *Nature*. 2002, vol. 419, nr. 6905, pp. 378-380. ISSN 0028-0836. DOI: 10.1038/nature00977.
200. HAYAT, S., ALI, B., AHMAD, A. Salicylic acid: biosynthesis, metabolism and physiological role in plants. In: *Salicylic Acid: A Plant Hormone; Eds.*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2007. pp. 1-14. ISSN 978-1-4020-8637-3. DOI: 10.1007/1-4020-5184-0.
201. HOLM, R., KENNEPOHL, P., SOLOMON, E. Structural and functional aspects of metal sites in biology. In: *Chemical Reviews*. 1996, vol. 96, nr. 7, pp. 2239-2314. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/cr9500390.
202. DEMPSEY, D., VLOT, A., WILDERMUTH, M., KLESSIG, D. Salicylic acid biosynthesis and metabolism. In: *The Arabidopsis Book*. 2011, vol. 9, e0156, 24 p. ISSN 1543-8120. DOI: 10.1199/tab.0156.
203. SAGONE Jr., A., HUSNEY, R. Oxidation of salicylates by stimulated granulocytes: evidence that these drugs act as free radical scavengers in biological systems. In: *The Journal*

- of Immunology*. 1987, vol. 138, nr.7, pp. 2177-2183. ISSN 0022-1767. Disponibil: <https://www.jimmunol.org/content/138/7/2177>.
204. SORENSON, J. 6 Copper complexes offer a physiological approach to treatment of chronic diseases. In: *Progress in Medicinal Chemistry*. Elsevier, 1989, Vol. 26, pp 437-568. ISSN 0079-6468. DOI: 10.1016/S0079-6468(08)70246-7.
205. KLOTZ, L.-O., WESER, U. Biological chemistry of copper compounds. In: *Copper and Zinc in Inflammatory and Degenerative Diseases*. Kluwer Academic Publishers. 1998, pp. 19-46. ISBN 9789401139632. DOI: 10.1007/978-94-011-3963-2_3.
206. GERAGHTY, M., SHERIDAN, V., McCANN, M., DEVEREUX, M., McKEE, V. Synthesis and anti-candida activity of copper(II) and manganese(II) carboxylate complexes. In: *Polyhedron*. 1999, vol. 18, nr. 22, pp. 2931-2939. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/S0277-5387(99)00201-6.
207. SOLANKI, A., SADHU, M., PATEL, S., DEVKAR, R., KUMAR, S. Ternary complexes of copper(II) and cobalt(II) carboxylate with pyrazole based ligand: syntheses, characterization, structures and bioactivities. In: *Polyhedron*. 2015, vol. 102, pp. 267-275. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/j.poly.2015.09.012.
208. MA, J., JIN, Z., NI, J. Yttrium salicylate tetrahydrate. In: *Acta Crystallographica Section C*. 1994, vol. 50, nr. 7, pp. 1010-1012. ISSN 2053-2296. DOI: 10.1107/S0108270193012879.
209. MADAN, R., LEVITT, J. A Review of toxicity from topical salicylic acid preparations. In: *Journal of the American Academy Dermatology*. 2014, vol. 70, nr.4, pp. 788-792. ISSN 0190-9622. DOI: 10.1016/j.jaad.2013.12.005.
210. SORENSON, J. Copper complexes for therapy of cancer and autoimmune diseases. In: *Copper and Zinc in Inflammatory and Degenerative Diseases*. 1998, pp. 113-124. ISBN 9789401139632. DOI: 10.1007/978-94-011-3963-2_7.
211. O'CONNOR, M., KELLETT, A., McCANN, M., ROSAIR, G., McNAMARA, M., HOWE, O., CREAVER, B., McCLEAN, S., FOLTYN-ARFA KIA, A., O'SHEA, D., Devereux, M. Copper(II) complexes of salicylic acid combining superoxide dismutase mimetic properties with DNA binding and cleaving capabilities display promising chemotherapeutic Potential with fast acting in vitro cytotoxicity against cisplatin sensitive and resistant cancer cell lines. In: *Journal of Medicinal Chemistry*. 2012, vol. 55, nr. 5, pp. 1957-1968. ISSN 0022-2623. DOI: 10.1021/jm201041d.
212. WEDER, J., DILLON, C., HAMBLEY, T., KENNEDY, B., LAY, P. BIFFIN, J., REGTOP, H., DAVIES, N. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: An

- opportunity yet to be realized. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2002, vol. 232, nr. 1-2, pp. 95-126. ISSN 0010-8545. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00086-3.
213. LIU, Y., WANG, C., XUE, D., XIAO, M., LI, C., XIAO, J. Reactions catalysed by a binuclear copper complex: aerobic cross dehydrogenative coupling of N-aryl tetrahydroisoquinolines. In: *Chemistry - A European Journal*. 2017, vol. 23, nr. 13, pp. 3051-3061. ISSN 0947-6539. DOI: 10.1002/chem.201604749.
214. ROY, S., KÄSTNER, J. QM/MM-Simulationen Ergeben Synergetische Substrat- Und Sauerstoffaktivierung in Salicylat-Dioxygenase. In: *Angewandte Chemie*. 2016, vol. 128, nr. 3, p. 1182–1187. ISSN 1433-7851. DOI: 10.1002/ange.201506363.
215. CHOOSSET, S., KANTACHA, A., CHAINOK, K., WONGNAWA, S. Synthesis, Crystal Structure, Luminescent Properties and Antibacterial Activities of Zinc Complexes with Bipyridyl and Salicylate Ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2018, vol. 471, pp. 493–501. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2017.11.053.
216. LEMOINE, P., VIOSSAT, B., DUNG, N., TOMAS, A., MORGANT, G., GREENAWAY, F., SORENSON, J. Synthesis, Crystal Structures, and Anti-Convulsant Activities of Ternary $[Zn^{II}(3,5\text{-Diisopropylsalicylate})_2]$, $[Zn^{II}(\text{Salicylate})_2]$ and $[Zn^{II}(\text{Aspirinate})_2]$ Complexes. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2004, vol. 98, nr. 11, pp. 1734-1749. ISSN 01620134. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2004.07.010.
217. GERAGHTY, M., SHERIDAN, V., McCANN, M., DEVEREUX, M., McKEE, V. Synthesis and Anti-Candida Activity of Copper(II) and Manganese(II) Carboxylate Complexes. In: *Polyhedron*. 1999, vol. 18, nr. 22, pp. 2931-2939. ISSN 0277-5387. DOI:10.1016/S0277-5387(99)00201-6.
218. RAY, S., JANA, S., JANA, A., KONAR, S., DAS, K., CHATTERJEE, S., BUTCHER, R., KAR, S. Dicopper(II) Complexes of a Tridentate Pyrimidine Derived Schiff Base Ligand: Syntheses, Crystal Structures and Catalytic Reactions. In: *Polyhedron*. 2012, vol. 46, nr. 1, pp. 74-80. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/j.poly.2012.07.075.
219. ABUHIJLEH, A. Mononuclear Copper (II) Salicylate Complexes with 1,2-Dimethylimidazole and 2-Methylimidazole: Synthesis, Spectroscopic and Crystal Structure Characterization and Their Superoxide Scavenging Activities. In: *Journal of Molecular Structure*. 2010, vol. 980, nr. 1-3, pp. 201-207. ISSN 0022-2860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.07.014.
220. JACKA, T., BERNARD, C., SINGER, G. Copper Salicylate as an Anti-Inflammatory and Analgesic Agent in Arthritic Rats. In: *Life Sciences*. 1983, vol. 32, nr. 9, pp. 1023-1030. ISSN 1097-8135. DOI: 10.1016/0024-3205(83)90934-7.

221. RANFORD, J., SADLER, P., TOCHER, D. Cytotoxicity and Antiviral Activity of Transition-Metal Salicylato Complexes and Crystal Structure of Bis(Diisopropyl salicylato)(1,10-Phenanthroline)Copper(II). In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1993, nr. 22, pp. 3393-3399. ISSN 1472-7773. DOI: 10.1039/dt9930003393.
222. FORSYTH, M., FORSYTH, C., WILSON, K., BEHRING, T., DEACON, G. ATR Characterisation of Synergistic Corrosion Inhibition of Mild Steel Surfaces by Cerium Salicylate. In: *Corrosion Science*. 2002, vol. 44, nr. 11, pp. 2651-2656. ISSN 0010-938x. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00024-0.
223. BEHRING, T., DEACON, G., JUNK, P., SKELTON, B., WHITE, A. Synthesis and Structural Properties of Heteroleptic Rare Earth Mixed Carboxylates with Well-Defined Solvation Spheres. In: *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 2010, vol. 636, nr. 13-14, pp. 2372-2377. ISSN 1521-3749. DOI: 10.1002/zaac.201000257.
224. DEACON, G., FORSYTH, C. BEHRING, T., KONSTAS, K., FORSYTH, M. Heterometallic Ce^{III}-Fe^{III}-Salicylate Networks: Models for Corrosion Mitigation of Steel Surfaces by the 'Green' Inhibitor, Ce(Salicylate)₃. In: *Chemical Communications*. 2002, No. 23, pp. 2820-2821. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/b207722a.
225. YIASE, S., ODEJO, S., GBERTYO, J., EDEH, J. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Salicylic Acid Complexes of Some Transition Metals. In: *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 2014, vol. 7, nr. 4, pp. 4-10. ISSN 2278-5736. Disponibil: <https://iosrjournals.org/iosr-jac/papers/vol7-issue4/Version-2/B07420405.pdf>.
226. Chevron Oronite Company LLC. Chevron Oronite Tehnology B.V. *Composition additive non sulfurisée comprenant des salicylates pour huiles lubrifiantes*. BOONS, C., SPALA, E., VAN DAM, W. 02.22.2011. Appl: 20.05.2004. Int. Cl: C10M 163/00. EP patent 1489 159 B1.
227. LEWANDOWSKI, W., KALINOWSKA, M., LEWANDOWSKA, H. The Influence of Metals on the Electronic System of Biologically Important Ligands. Spectroscopic Study of Benzoates, Salicylates, Nicotines and Isoorotates. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2005, vol. 99, nr. 7, pp. 1407-1423. ISSN 0162-0134. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2005.04.010.
228. CHOOSSET, S., KANTACHA, A., CHAINOK, K., WONGNAWA, S. Synthesis, crystal structure, luminescent properties and antibacterial activities of zinc complexes with bipyridyl and salicylate ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2018, vol. 471, pp. 493-501. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.20127.11.053.
229. GUSEV, A., BALUDA, Y., BRAGA, E., KRYUKOVA, M., KISKIN, M., CHUYAN, E., LINERT, W. Mn(II), Co(II), Ni(II) and Zn salicylates: Synthesis, structure and biological

- properties studies. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2021, vol. 528, pp. 120606. ISSN: 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120606.
230. WEST, B. Homonuclear and Heteronuclear Oxo-Bridged Compounds of the Transition Elements. In: *Polyhedron*. 1989, vol. 8, nr. 3, pp. 219-247. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)80414-3.
231. ЗЕЛЕНЦОВ, В., ЖЕМЧУЖНИКОВА, Т., РАКИТИН, Ю., ЯБЛОКОВ, Ю., ЯКУБОВ, Х. Магнетизм Гомо- и Гетероядерных Карбохилатов Хрома(III) и Железа(III). В: *Координационная Химия*. 1975, том.1, № 2, с.194-201. ISSN 0132-344X.
232. CATTERICK, J., THORNTON, P. Structures and Physical Properties of Polynuclear Carboxylates. In: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 1977, vol. 20, pp. 291-362. ISSN 0065-2792. DOI: 10.1016/S0065-2792(08)60041-2.
233. STARKE, K. Remarks on the Trinuclear Acetato Complexes of Iron(III), Chromium(III) and Aluminium. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1960, vol. 13, nr. 3-4, pp. 254-260. ISSN 0022-1902. DOI: 10.1016/0022-1902(60)80303-X.
234. CLEGG, W., LAM, O., STRAUGHAN, B. Crystal Structure of $[\text{FeCr}_2(\text{M}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{FeCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. In: *Inorganica Chimica Acta*. 1984, vol. 90, nr. 3, pp. L75-L76. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)80735-5.
235. АБДУЛЛАЕВ, Ш., НАСОНОВА, Т., ЯКУБОВ, Х., ТУРТЭ, К., ЗЕЛЕНЦОВ, В., СТУКАН, Р. Синтез и гамма-резонансные спектры гетероядерных галогенацетатных μ_3 -оксокластеров 3d-металлов. В: *Журнал Неорганической Химии*. 1988, том. 33, №. 7, с. 1765-1770. ISSN 0044-457X.
236. КЛИМОВА, В. А. *Основные Микрометоды Анализа Органических Соединений*. Москва: Химия, 1975, 224 с. УДК 543.8.063 К49.
237. PAULIC, F., PAULIC, J., ERDAY, L. Derivatography. A Complex Method in Thermal Analysis. In: *Talanta*. 1966, vol. 13, nr. 10, pp. 1405-1430. ISSN 0039-9140. DOI: 10.1016/0039-9140(66)80083-8.
238. SHELDRIK, G.M . SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2) *University of Göttingen, Germany*. 1997. Disponibil: <https://www.noah-itn.eu/wp-content/uploads/2019/03/shelx-manual.pdf>.
239. SHELDRIK, G.M. A Short History of SHELX. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 2008, vol. 64, nr. 1, pp. 112-122. ISSN: 0108-7673.
240. SHELDRIK, G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. In: *Acta Crystallographica Section C*. 2015, vol. 71, nr.1, pp. 3-8. ISSN: 2053-2296.

241. ALLEN, F. The Cambridge Structural Database: A Quarter of a Million Crystal Structures and Rising. În: *Acta Crystallographica Section B*, 2002, vol. B58, pp. 380-388. ISSN: 2052-5206. DOI: 10.1107/S0108768102003890.
242. КОРЫТКО, Л., СУЗДАЛЕВ, И., ТРУХАНОВ, В. Установка Электродинамического Типа Для Исследований Методом Эффекта Мессбауэра. În: *Заводская Лаборатория*. 1965, том. 31, № 12, с. 1519-1522.
243. TURTA, C. *Introducere în Spectroscopia de rezonanță gama (Spectroscopia Mössbauer)*. Curs special de prelegeri pentru studenții Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică. Chișinău, CE USM. 2003, 171 p. ISBN 9975-70-273-2.
244. NORDLANDER, E., WHALEN, A., PRESTOPINO, F. Iron 1993. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 1995, vol. 146, pp. A225-A306. ISSN 0010-8545. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01202-8.
245. OSHIO, H., HOSHINO, N., ITO, T., NAKANO, M. Single-Molecule Magnets of Ferrous Cubes: Structurally Controlled Magnetic Anisotropy. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2004, vol. 126, nr. 28, pp. 8805-8812. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja0487933.
246. BARMAN, S., CANO, J., LLORET, F., MUKHERJEE, R. Single-Molecule-Magnet Fe^{II}₄ Fe^{III}₂ and Antiferromagnetic Fe^{III}₄ Coordination Clusters. In: *Inorganic Chemistry*. 2019, vol. 58, nr. 12, pp. 8086-8099. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00828.
247. GATTESCHI, D., SESSOLI, R., CORNIA, A. Single-Molecule Magnets Based on Iron(III) Oxo Clusters. In: *Chemical Communications*. 2000, nr. 9, pp. 725-732. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/a908254i.
248. GILLES, C., BONVILLE, P., RAKOTO, H., BROTO, J., WONG, K., MANN, S. Magnetic Hysteresis and Superantiferromagnetism in Ferritin Nanoparticles. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002, vol. 241, vol. 2-3, pp. 430-440. ISSN 0304-8853. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00461-9.
249. LIPPARD, S. Oxo-Bridged Polyiron Centers in Biology and Chemistry. In: *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1988, vol. 27, nr. 3, pp. 344-361. ISSN 0570-0833. DOI: 10.1002/anie.198803441.
250. WELLS, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press. 1984, Electronic Resource, 1389 p., English, ISBN 978-0-19-965763-6. Disponibil: https://books.google.md/books?id=uR77AAAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.
251. НАКАМОТО, К. *ИК Спектры и Спектры КР Неорганических и Координационных Соединений*. Москва.: Мир, 1991. 536 с. ISBN: 5-03001749-6.

252. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2009; 416 p. ISBN: 978-0-471-74493-1.
253. ЦИНЦАДЗЕ, М., ХАРИТОНОВ, Ю., ЦИВАДЗЕ, А., КУЗНЕЦОВ, С., ЦЕРЕТЕЛИ, К. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N, N-диметил-формамида, ацетамида, N, N- диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе. В: *Координационная Химия*. 1996, том, 22, №. 7. с. 524-533. ISSN 0132-344x.
254. TURTA, C., SHOVA, S., PRODIUS, D., MEREACRE, V., GDANIEC, M., SIMONOV, Y., LIPKOVSKY, J. Novel Heteronuclear -Bridged Trichloroacetates: Synthesis and X-Ray Study of And. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2004, vol. 357, nr. 15, pp. 4396-4404. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2004.07.043.
255. КАХН, О. *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, Inc.: New York, 1993, 380 p. ISBN 1-56081-566-3.
256. ТУРТЭ, К., ШОВА, С., ЖОВМИР, Ф., МЕРЕАКРЕ, В., ПРОДИУС, Д., ГДАНЕЦ, М., КАДЕЛЬНИК, И., СИМОНОВ, Ю. Синтез и строение гетеротрехъядерных карбоксилатов $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-COOC}_2\text{H}_5)_3](\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N})_3$ и $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\beta\text{-Pic})_3](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2$. В: *Журнал Неорганической Химии*. 2003. том. 48. №.1. с. 80-90. ISSN 0044-457x.
257. NAKAMOTO, T., HANAYA, M., KATADA, M., ENDO, K., KITAGAWA, S., SANO, H. The Valence-Detrapping Phase Transition in a Crystal of the Mixed-Valence Trinuclear Iron Cyanoacetate Complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$. In: *Inorganic Chemistry*. 1997, vol. 36, nr. 20, pp. 4347-4359. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic961438w.
258. SINGH, B., LONG, J., PAPAETHYMIU, G., STAVROPOULOS, P. On the Reduction of Basic Iron Acetate: Isolation of Ferrous Species Mediating Gif-Type Oxidation of Hydrocarbons. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1996, vol. 118, nr. 24, pp. 5824-5825. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja960529p.
259. LEWANDOWSKI, W., JANOWSKI, A. Effect of Ionic Potentials of Metals on Perturbation of the Aromatic System of Benzoic Acid. In: *Journal of Molecular Structure*. 1988, vol. 174, pp. 201–206. ISSN 0022-2860. DOI: 10.1016/0022-2860(88)80158-3.
260. KUPPUSAMY, K., GOVINDARAJAN, S. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Some 3d-Metal Hydroxybenzoate Hydrazinate Complexes. In: *Thermochimica Acta*. 1996, vol. 274, pp. 125–138. ISSN 0040-6031. DOI: 10.1016/0040-6031(95)02700-9.
261. GORINCHOY, V., CUZAN, O., MELNIC, S., PETUHOV, O., SHOVA, S. Synthesis and characterization of new $\{\text{Fe}_2\text{CrO}\}$ heterotrinnuclear iron-chromium clusters. In: *Chemistry*

- Journal of Moldova*. 2021, vol. 16, nr.2, pp.66-75. ISSN 1857-17272021. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.885>.
262. SATO, T., AMBE, F. An Oxo-Centered Trinuclear Cobalt(II)–Diiron(III) Acetate–Aqua Complex. In: *Acta Crystallographica Section C*. 1996, vol. 52, nr. 12, pp. 3005–3007. ISSN 0108-2701. DOI: 10.1107/S0108270196008682.
263. SPEK, A.L. Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2003, vol. 36, nr.1, pp. 7–13. ISSN 0021-8898. DOI: 10.1107/S0021889802022112.
264. GOLDANSKII, V., HERBER, R. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Academic Press: New York, 1968, 701 p. ISBN 9780122873508.
265. PRODIUS, D., TURTA, C., MEREACRE, V., SHOVA, S., GDANIEC, M., SIMONOV, Y., KUNCSEK, V., FILOTI, G., CANESCHI, A. Synthesis, structure and properties of heterotrinuclear carboxylate complexes $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_n]$. In: *Polyhedron*. 2006, vol. 25, nr. 10, pp. 2175-2182. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/j.poly.2006.01.019.
266. LONG, G., ROBINSON, W., TAPPEMEYER, W., BRIDGES, D. The Magnetic, Electronic, and Mössbauer Spectral Properties of Several Trinuclear Iron(III) Carboxylate Complexes. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1973, nr. 6, pp. 573–579. ISSN 1472-7773. DOI: 10.1039/DT9730000573.
267. DUNCAN, J., KANEKAR, C., MOK, K. Some Trinuclear Iron(III) Carboxylate Complexes. In: *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. 1969, pp. 480-482. ISSN 0022-4944. <https://doi.org/10.1039/j19690000480>.
268. НЕФЕДЬЕВ, А., ЛАПКИНА, Н., СТУКАН, Р., СТРУЧКОВ, Ю., ЛЕПЕНДИНА, О., НОВИКОВ, Ю., ВОЛЬПИН, М. Синтез, Гамма-резонансные спектры и строение слоистых соединений графита, содержащих FeCl_3 и MoCl_5 или FeCl_3 и WCl_6 . В: *Журнал Структурной Химии*. 1979, том 20, №.5. с. 835-841. ISSN 0136-7463.
269. POUND, R., REBKA, G. Variation with Temperature of the Energy of Recoil-Free Gamma Rays from Solids. In: *Physical Review Letters*. 1960, vol. 4, nr. 6, pp. 274–275. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.4.274.
270. JOSEPHSON, B. Temperature-Dependent Shift of γ Rays Emitted by a Solid. In: *Physical Review Letters*. 1960, vol. 4, nr. 7, pp. 341–342. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.4.341.

271. FIGGIS, B., ROBERTSON, G. Crystal-Molecular Structure and Magnetic Properties of $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{OCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. In: *Nature*. 1965, vol. 205, nr. 4972, pp. 694–695. ISSN 0028-0836. DOI: 10.1038/205694a0.
272. WHITE, R., STRIDE, J. BOLLEN, S., SA-ARD, N., KEARLEY, G., JAYASOORIYA, U., CANNON, R. Electronic Interactions in Mixed-Valence and Mixed-Metal Ion Clusters: Inelastic Neutron Scattering Spectra of the Complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCMe})_6(\text{Py})_3](\text{Py})$, Where M=Manganese, Nickel. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1993, vol. 115, nr. 17, pp. 7778–7782. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00070a025.
273. BURGER, K. The Application of Mössbauer Spectroscopy in the Study of Mixed Ligand Complexes. In: *Inorganica Chimica Acta Reviews*. 1972, vol. 6, pp. 31–46. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/0073-8085(72)80010-X.
274. ПОНОМАРЕВ, В., АТОВМИЯН, Л., БОБКОВА, С., ТУРТЭ, К. Доклады Академии Наук СССР, 1984, том. 274, №. 2, с. 368-373. ISSN 0002-3264.
275. ARMSTRONG, W., ROTH, M., LIPPARD, S. Tetranuclear Iron-Oxo Complexes. Synthesis, Structure, and Properties of Species Containing the Nonplanar $\{\text{Fe}_4\text{O}_2\}^{8+}$ Core and Seven Bridging Carboxylate Ligands. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1987, vol. 109, nr. 21, pp. 6318–6326. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00255a015.
276. McCUSKER, J., VINCENT, J., SCHMITT, E., MINO, M., SHIN, K., COGGIN, D., HAGEN, P., HUFFMAN, J., CHRISTOU, G., HENDRICKSON, D. Molecular Spin Frustration in the $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$ Core: Synthesis, Structure, and Magnetochemistry of Tetranuclear Iron-Oxo Complex $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{Bpy})_2](\text{ClO}_4)$ (R = Me, Ph). In: *Journal of the American Chemical Society*. 1991, vol. 113, nr. 8, pp. 3012–3021. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00008a033.
277. BACA, S., FILIPPOVA, I., KEENE, T., BOTEZAT, O., MALAESTEAN, I., STOECKLI-EVANS, H., KRAVTSOV, V., CHUMACOV, I., LIU, S.-X., DECURTINS, S. Iron(III)-Pivalate-Based Complexes with Tetranuclear $\{\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2\}^{8+}$ Cores and N-Donor Ligands: Formation of Cluster and Polymeric Architectures. In: *European Journal Inorganic Chemistry*. 2011, vol. 3, pp. 356–367. ISSN 1099-0682. DOI: 10.1002/ejic.201000838.
278. DUTTA, A., MAJI, S., DUTTA, S., ROBERTS LUCAS, C., ADHIKARY, B. Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Oxo-, Chloroacetato-Bridged Tetra-Nuclear Iron(III) Complex. In: *Journal of Molecular Structure*. 2012, vol. 1029, pp. 68–74. ISSN 0022-2860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.06.062.
279. CORTÉS, P., ATRIA, A., GARLAND, M., BAGGIO, R. Two Oxo Complexes with Tetranuclear $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ and Trinuclear $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ Units. In: *Acta Crystallographica*

- Section C*. 2006, vol. 62, nr. 7, pp. m297–m302. ISSN 0108-2701. DOI: 10.1107/S0108270106020087.
280. BOUDALIS, A., LALIOTI, N., SPYROULIAS, G., RAPTOPOULOU, C., TERZIS, A., BOUSSEKSOU, A., TANGOULIS, V., TUCHAGUES, J.-P., PERLEPES, S. Novel Rectangular $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-OHO})(\mu\text{-OH})_2]^{7+}$ versus “Butterfly” $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ Core Topology in the $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{RCO}_2^-/\text{Phen}$ Reaction Systems (R=Me, Ph; Phen=1,10-Phenanthroline): Preparation and Properties of $[\text{Fe}_4(\text{OHO})(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{Phen})_4](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{Phen})_2](\text{ClO}_4)$, and $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{Phen})_2]$. In: *Inorganic Chemistry*. 2002, vol. 41, nr. 24, pp. 6474–6487. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic025795k.
281. BOUDALIS, A., TANGOULIS, V., RAPTOPOULOU, C., TERZIS, A., TUCHAGUES, J.-P., PERLEPES, S. A New Example of a Tetranuclear Iron(III) Cluster Containing the $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$ Core: Preparation, X-Ray Crystal Structure, Magnetochemistry and Mössbauer Study of $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{N}_3)_2(\text{Phen})_2]$. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2004, vol. 357, nr. 5, pp. 1345–1354. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2003.11.005.
282. STAMATATOS, T., BOUDALIS, A., SANAKIS, Y., RAPTOPOULOU, C. Reactivity and Structural and Physical Studies of Tetranuclear Iron(III) Clusters Containing the $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ “Butterfly” Core: An Fe^{III}_4 Cluster with an S=1 Ground State. In: *Inorganic Chemistry*. 2006, vol. 45, nr. 18, pp. 7372–7381. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/ic0604821.
283. PRODIUS, D., MEREACRE, V., SHOVA, S., GDANIEC, M., SIMONOV, Y., SORACE, L., CANESCHI, A., STANICA, N., GERU, I., TURTA, C. The Synthesis and Study of Tetranuclear Cluster $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{THF})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{THF}$. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2006, vol. 1, nr. 1, pp. 77–83. ISSN 1857-1727. DOI: Dx.Doi.Org/10.19261/Cjm.2006.01(1).09.
284. PIGA, F., MORO, F., KRIVOKAPIC, I., BLAKE, A., EDGE, R., McINNES, E., EVANS, D., McMASTER, J., SLAGEREN, J. Magnetic Properties of a Novel Family of Ferrous Cubanes. In: *Chemical Communications*. 2012, vol. 48, nr. 18, pp. 2430-2432. ISSN 13597345. DOI: 10.1039/c2cc16853g.
285. GLASER, T., LÜGGER, T. A New Tetranuclear Iron Complex with a $[\text{Fe}_4\text{O}_6]^{6+}$ Core: Synthesis, Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2002, vol. 337, pp. 103–112. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)00989-1.
286. JOHNSON, M., CANNON, R., POWELL, D. Vibrational Spectra of Carboxylato Complexes–IV. Mixed-Metal and Mixed-Valence Oxo-Trinuclear Complexes. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1982, vol. 38, nr. 3, pp. 307–315. ISSN 0584-8539. DOI: 10.1016/0584-8539(82)80002-0.

287. HORN, J., LUTZ, M. Crystal Structure of Catena-Poly[[Copper(II)- μ_2 -Salicylato-[Diaquacopper(II)]- μ_2 -Salicylato] Dihydrate]. *Acta Crystallographica Section E*. 2017, vol. 73, nr. 2, pp. 235–238. ISSN 2056-9890. DOI: 10.1107/S2056989017000883.
288. YONEDA, K. UCHIYAMA, K., BOETTCHER, B., INOUE, Y. Preparation and Crystal Structure of Aqua(ethanol)tetrakis(μ -salicylato-O,O')dicopper(II)-Ethanol-Water (1/1/1). In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1993, vol. 66., pp. 3815-3817. ISSN 1348-0634. DOI: 10.1246/bcsj.66.3815.
289. ТУЙЕБАХОВА, ЗОЯ. *Колебательные спектры салициловой кислоты и салицилаты кобальта(II), никеля (II), марганца (II), цинка и кадмия*. дис. кандидат химических наук. Москва, 1984. 195 с.
290. CHEN, X.-M., MAK, T. A Novel Heterotetranuclear Complex Bridged by a Carboxylate-like Ligand: $[\{CaCu(Et_3NCH_2CO_2)_4(NO_3)_2(H_2O)\}_2](NO_3)_4 \cdot 5H_2O$. In: *Polyhedron*. 1994, vol. 13, nr.6-7, pp. 1087–1090. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)83037-5.
291. KARIPIDES, A., WHITE, C. Structure of Diaquatetrakis(μ -2,6-Difluorobenzoato- $\kappa O:\kappa O'$)Dicopper(II). In: *Acta Crystallographica Section C*. 1993, vol. 49, nr. 11, pp. 1920–1923. ISSN 0108-2701. DOI: 10.1107/S0108270193004214.
292. VORONKOVA, V., GALEEV, R., SHOVA, S., NOVITCHI, G., TURTA, C., CANESCHI, A., GATTESCHI, D., LIPKOWSKI, J., SIMONOV, Y. Exchange Interaction and Spin Dynamics in Pentanuclear Clusters, $Cu_3Ln_2(ClCH_2COO)_{12}(H_2O)_8$ ($Ln = Nd^{3+}, Sm^{3+}, Pr^{3+}$). In: *Applied Magnetic Resonance*. 2003, vol. 25, nr. 2, pp. 227–247. ISSN 0937-9347. DOI: 10.1007/BF03166687.
293. STACHOVÁ, P., VALIGURA, D., KOMAN, M., MELNÍK, M., KORABÍK, M., MROZIŃSKI, J., GLOWIAK, T. Crystal Structure, Magnetic and Spectral Properties of Tetrakis(2-Nitrobenzoato)Di(Aqua)Dicopper(II) Dihydrate. In: *Polyhedron*. 2004, vol. 23, nr. 8, pp. 1303–1308. ISSN 0277-5387. DOI: 10.1016/j.poly.2003.12.025.
294. LONGGUAN, Z., KITAGAWA, S., CHANG, H.-C., MIYASAKA, H. Hydrogen-Bond Network of Dimeric Copper Complex of Vanillic Acid (HVA), $[Cu(VA)_2(H_2O)]_2$. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A*. 2000, vol. 342, nr. 1, pp. 97–102. ISSN 1058-725X. DOI: 10.1080/10587250008038251.
295. GERU, I. Spin Level Inversion of Magnetic Dimer Clusters at Partial Time Inversion: The Theoretical Treatment and Experimental Confirmations. In: *Applied Magnetic Resonance*. 2000, vol. 19, nr. 3–4, pp. 563–569. ISSN 09379347. DOI: 10.1007/BF03162401.
296. WERTZ, J., BOLTON, J. Electron Spin Resonance. *Springer Netherlands: Dordrecht*. 1986, 510 p. ISBN 978-1-4020-8637-3. DOI: 10.1007/978-94-009-4075-8.

297. GERU, I. I.; GAIU, N. I.; **GORINCHOY, V.** Finding the main values of g - and a -tensors for $\text{CuCa}(\text{SalH})_4(\text{DMAA})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ single crystal. *The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics dedicated to the 90 anniversary of the prominent Moldovan physicists Academician Sveatoslav Moskalenko and Academician Vsevolod Moskalenko*, 25–28 september, 2018, Chisinau, Moldova. DSCM P81. p.191. ISBN 978-9975-142-35-9.
298. GERU, I. I.; GAIU, N. I.; **GORINCHOY, V.** Finding the main values of g - and a -tensors for $\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMAA})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ single crystal. In: *The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics dedicated to the 90 anniversary of the prominent Moldovan physicists Academician Sveatoslav Moskalenko and Academician Vsevolod Moskalenko*, 25–28 september, 2018, Chisinau, Moldova. DSCM P80. p.190. ISBN 978-9975-142-35-9.
299. MELNÍK, M. Preparation and study of copper(II) 5-chlorosalicylates and their bis(pyridine)isomers. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1978, vol. 40, nr. 3, pp. 463-465. ISSN 0022-1902. DOI: 10.1016/0022-1902(78)80424-2.
300. SANGAIYA, P., JAYAPRAKASH, R. A Review on Iron Oxide Nanoparticles and Their Biomedical Applications. In: *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2018, vol. 31, pp. 3397-3413. ISSN 1557-1947. DOI: 10.1007/s10948-018-4841-2.
301. WU, W., HE, Q., JIANG, C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. In: *Nanoscale Research Letters*. 2008, vol. 3, nr. 11, pp. 397–415. ISSN 1556-276X. DOI: 10.1007/s11671-008-9174-9.
302. COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006, pp. 1-23. ISBN 978-0-470-97333-2. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
303. DARROUDI, M., AHMAD, M., ABDULLAH, A., IBRAHIM, N., SHAMELI, K. Effect of Accelerator in Green Synthesis of Silver Nanoparticles. In: *International Journal of Molecular Science*. 2010, vol. 11, nr. 10, pp. 3898–3905. ISSN 1422-0067. DOI: 10.3390/ijms11103898.
304. MIRGOROD, Y., BORODINA, V. Preparation and Bactericidal Properties of Silver Nanoparticles in Aqueous Tea Leaf Extract. In: *Inorganic Materials*. 2013, vol. 49, nr. 10, pp. 980–983. ISSN 0020-1685. DOI: 10.1134/S0020168513090094.
305. 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*

- Agricultura Convențională și Ecologică*” 10-12 decembrie, Chișinău, Moldova, 2018, pp.3 71-374. ISBN 978-9975-108-52-2.
306. HULKOTI, N., TARANATH, T. Biosynthesis of nanoparticles using microbes–A review. In: *Colloids and Surfaces B: Biointerferences*, 2014, vol. 121, pp. 474-483. ISSN: 0927-7765. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2014.05.027.
307. 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: doi.org/10.32634/0869-8155-2019-326-2-110-114.
308. SÎRBU, T.; TIMUȘ, I.; ȚURCAN, O.; MOLDOVAN, C.; **GORINCIOI, V.** Evaluarea viabilității fungilor din genul *Penicillium* liofilizați în prezența nanoparticulelor. *Intellectus* 3-4/2020, pp. 152-156. ISSN 1857-0496.
309. 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. ISBN 978-9975-3472-0-4.
310. SÎRBU, T.; TIMUȘ, I.; ȚURCAN, O.; MOLDOVAN, C.; **GORINCIOI, V.** Studiul influenței nanoparticulelor suplimentate în mediul de cultură asupra viabilității micromicetelor după liofilizare. In: *Buletinul AȘM. Științele vieții*. Nr. 3(342) 2020, pp. 151-158. ISSN 1857-064X.
311. 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. ISBN 978-9975-152-50-1.
312. 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.
313. 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.

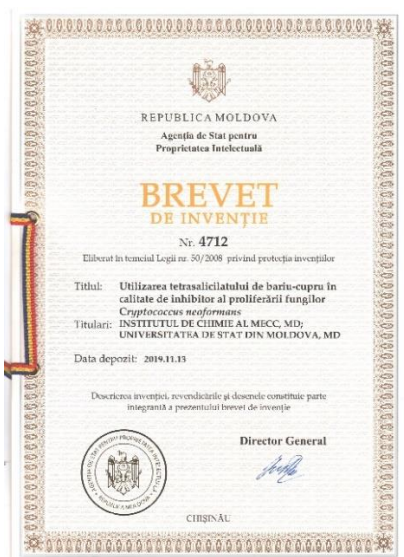
314. TURTĂ, C., MEREACRE, V., ȘOVA, S., PRODIUS, D., USATÎI, A., RUDIC, V., TOPALA, L., CALCATINIUC, A. *Trimetanol-hexakis- μ -trichloracetato(O,O')- μ_3 -oxodifier(III)mangan(II), care manifestă proprietăți de stimulator al productivității biomasei de tulpini de drojdii din genul *Rhodotorula**. Brevet de invenție 2283 (13) G2, C07C 53/16. Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei. Nr. depozit a 2003 0012. Data de depozit 11.01.2003. Publicat 31.10.2003. In BOPI. 2003, nr.10, pp. 27-28.
315. SIGEL, A., SIGEL, H. Metal Ions in Biological Systems, Volume 35: *Iron Transport and Storage Microorganisms, Plants, and Animals*. 1998, 755 p. ISBN: 0-8247-9984-4. DOI: 10.1155/MBD.1998.262a.
316. LEDUC, C. *Actualisation Des Traitements Sur'ostéoporose. Mise En Place d'un Programme d'éducation Thérapeutique Sur l'ostéoporose Au CHR de Metz et de Son Suivi En Milieu Ambulatoire Auprès Des Médecins Traitants et Des Pharmaciens d'officine*. These de Docteur En Pharmacie, Université de Lorraine. Lorraine, 2013, 180 p.
317. 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 coordinativi. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2019, nr.1(121), pp. 42-47. Seria "Științe reale ale naturii" ISSN 1814-3237, ISSN online 1857-498X.
318. BUDUNIUC, O., BĂLAN, G., GRAUR, V., ȚAPCOV, V., GULEA, A. *Compuși ai Cuprului(II) cu 4-aliltiosemicarbazona 2-acetilpiridinei în calitate de inhibitori ai Proliferării Fungilor Din Specia *Cryptococcus Neoformans**. Brevet de Invenție 4621 (13) C, C07F 1/08. Universitatea de Stat din Moldova. Nr. Depozit a 2018 0052. Data depozit 28.06.2018. Publicat 28.02.2019 In: BOPI. 2019, nr.2, p. 49.
319. **GORINCIOI, V.**, LOZAN, V., BURDUNIUC, O., BALAN, G., ȚAPCOV, V., GULEA, A., *Utilizarea clusterului de oxohepta(salicilat)trifler(III)-polisolvat în calitate de inhibitor al proliferării fungilor din specia *Cryptococcus Neoformans**. Brevet de invenție 4742 (13) C1, A61K 31/60. Institutul de Chimie, Ministerul Educației, Culturii și Cercetării. Universitatea de Stat din Moldova, Ministerul Educației, Culturii și Cercetării, Nr. depozit a 2019 0082. Data de depozit 15.11.2019. Publicat 28.02.2021. In BOPI. 2021, nr.2, pp. 38-39.
320. **GORINCIOI, V.**, LOZAN, V., BURDUNIUC, O., BALAN, G., ȚAPCOV, V., GULEA, A., JOVMIR, T. *Utilizarea tetrasalicilatului de bariu-cupru în calitate de inhibitor al proliferării funilor din specia *Cryptococcus Neoformans**. Brevet de Invenție 4712 (13) B1,

- A61K 31/60. Institutul de Chimie, Ministerul Educației, Culturii și Cercetării. Universitatea de Stat din Moldova, Ministerul Educației, Culturii și Cercetării, Nr. depozit a 2019 0081. Data de depozit 13.11.2019. Publicat 30.09.2020. In BOPI. 2020, nr.9, pp. 52-53.
321. АЛЦЫБЕЕВА, А., ЛЕВИН, С. *Ингибиторы Коррозии Металлов*. Под Ред. Л.И. Антропова – Ленинград.: Химия, 1968. 264 с. УДК 620.197.
322. ПРОКОФЬЕВА, Г., ПУТИВЛЬСКИЙ, В., ВИНАРЧИК, Я. Об Увеличении Срока Службы Оборудования в Замкнутых Системах Водоснабжения. В: *Вестник Киевского Политехнического Института*. 1981. №18. С. 52-53. ISSN 0201-744X.
323. БОГАТЫРЕВА, Е., БАЛЕЗИН, С. Салицилат Натрия Как Замедлитель Коррозии Стали в Нейтральных Средах. В: *Журнал Прикладной Химии*. 1959, том. 32, №5. с. 1071-1076. ISSN 0044-4618.
324. **GORINCIOI, Viorina**, TURȚĂ, 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.
325. WECKLER, B., LUTZ, H. Lattice Vibration Spectra. Part XCV. Infrared Spectroscopic Studies on the Iron Oxide Hydroxides Goethite (α), Akaganéite (β), Lepidocrocite (γ), and Feroxyhite (δ). In: *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1998, vol. 35, nr. 8–9, pp. 531–544. ISSN 0992-4361. DOI: 10.1016/S0992-4361(99)80017-4.
326. CAMBIER, P. Infrared Study of Goethites of Varying Crystallinity and Particle Size: I. Interpretation of OH and Lattice Vibration Frequencies. In: *Clay Minerals*. 1986, vol. 21, nr. 2, pp. 191–200. ISSN 0009-8558. DOI: 10.1180/claymin.1986.021.2.08.
327. CAMBIER, P. Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: II. Crystallographic and morphological changes in series of synthetic goethite. In: *Clay Minerals*. 1986, vol. 21, nr. 2, pp. 201-210. ISSN 0009-8558.
328. VERDONCK, L., HOSTE, S., ROELANDT, F., VAN DER KELEN, G. Normal Coordinate Analysis of α -FeOOH - a Molecular Approach. In: *Journal of Molecular Structure*. 1982, vol.79, pp. 273–279. ISSN 0022-2860. DOI: 10.1016/0022-2860(82)85065-5.
329. AYYUB, P., MULTANI, M., BARMA, M., PALKAR, V., VIJAYARAGHAVAN, R. Size-Induced Structural Phase Transitions and Hyperfine Properties of Microcrystalline Fe₂O₃. In: *Journal of Physics C Solid State Phys*. 1988, vol. 21, nr.11, pp. 2229–2245. ISSN 0022-3719. DOI: 10.1088/0022-3719/21/11/014.

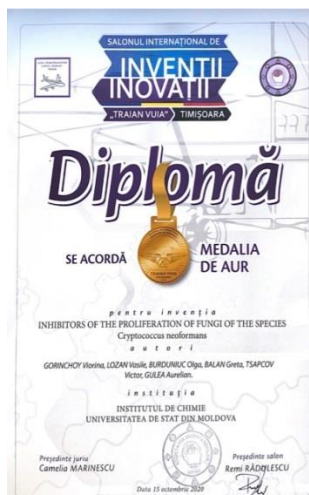
330. MACHALA, L., ZBORIL, R., GEDANKEN, A. Amorphous Iron(III) Oxide– A Review. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007, vol. 111, nr. 16, pp. 4003–4018. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp064992s.
331. POUND, R., REBKA, G. Variation with temperature of the energy of recoil-free gamma rays from solids. In: *Physical Review Letters*. 1960, vol. 4, nr. 6, pp. 274–275. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.4.274.
332. ZBORIL, R., MASHLAN, M., PETRIDIS, D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes. Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. In: *Chemistry of Materials*. 2002, vol. 14, nr. 3, pp. 969–982. ISSN 0897-4756. DOI: 10.1021/cm0111074.

ANEXE

Anexa 1. Brevete acordate



Anexa 2. Diplome de participare la expoziții



Tabelul A3.1. Datele cristalografice și parametri de structură pentru compușii 1–4.

Compusul	1	2	3	4
Formula empirică	$C_{59,6}H_{74,8}Fe_2MgN_{4,4}O_{26}$	$C_{47}H_{60}Ca_2FeN_3O_{23}$	$C_{44}H_{54}FeN_5O_{19}Sr_2$	$C_{51}H_{57}Ba_2FeN_4O_{20}$
Masa moleculară	1404,85	1170,98	1188,00	1390,12
Temperatura, K	100	293	100	100
Singonia	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Grupa spațială	$C2/c$	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a , Å	43,3859(15)	9,8380(7)	9,2180(2)	19,3711(2)
b , Å	15,3037(5)	13,0110(11)	29,9710(12)	16,8593(2)
c , Å	20,8776(6)	22,356(2)	18,0210(6)	18,5731(2)
α ,	90	87,849(4)	90	90
β	103,997(3)	83,264(5)	92,180(2)	109,7860(10)
γ	90	70,918(5)	90	90
$V/\text{Å}^3$	13450,4(7)	2705,2(3)	4975,1(3)	5707,56(11)
Z	8	2	4	4
$\rho_{\text{calc}} \text{ g/cm}^3$	1,388	1,433	1,586	1,607
$\mu(\text{MoK}\alpha)(\text{mm}^{-1})$	0,524	0,530	2,504	1,692
$F(000)$	5882	1121	2428	2772
Nr. Reflecții colectate/unice	98644/13205	13599/7564	12826/8630	38275/12446
aR	0,0751	0,1705	0,0848	0,0263
b_wR	0,2199	0,2943	0,1578	0,0500
GOF (F^2)	1,129	1,103	1,050	1,069

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|};$$

$$^b_w R = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

c GOF = $\left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$, unde n este numărul de reflecții iar p este numărul total al parametrilor rafinați.

Tabelul A3.2. Unele date (cm⁻¹) din spectrele IR ale H₂Sal, NH₄SalH și salicilaților heteronucleari ai fierului 5–11

H ₂ Sal	NH ₄ SalH	5	6	7a	7b	8	9	10	11	Atribuirea
3232 m 3003 s	3288 m	3248 u	3365 u 3097 u	3058 u	3121 u	3467 u 3094 fs	3194 u	3676 u 3243 u	3196 u 3107 s	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{Sal})$ $\nu(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})$
-	2975 m 2796 u	2988 u 2902 fs	2989 s	2987 s	2989 s 2945 u	2988 s	2942 s	2988 m 2902 u	2989 s 2300 u	$\nu(\text{CH})(\text{DMA}, \text{DMF})$
-	1618 m	1619 i	1622 m	1622 m	1622 u	1627 i	1617 fs	1621 u	1620 u	$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{DMA}, \text{DMF})$
1610 i 1579 s	1568 fi	1586 fi 1567 u	1588 s	1589 i	1591 i	1599 i	1586 fi 1515 s	1590 i 1524 u	1587 i	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1482 u 1465 s	1482 u 1456 i	1482 fs 1460 i	1484 m 1453 s	1484 m	1483 u 1450 fi	1484 fs 1456 fi	1482 m 1454 fi	1483 u 1460 i	1483 u 1451 i	$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{inelul aromatic})$
1384 s	1382 fi	1388 fi	1390 fi	1388 fi	1389 fi	1392 fi	1388 fi	1386 fi	1387 fi	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1324 u	1350 u 1321 i	1319 m 1300 fs	1336 s	1323 u	1334 s 1312 m	1312 s	1332 u 1313 fs	1321 u	1335 u	$\delta(\text{OH})(\text{fenol})$
1292 fi 1243 m	1251 m 1219 s	1237 i 1219 fs	1243 i	1243 s 1220 u	1242 fi 1223 u	1247 fi	1247 fi 1220 fs	1241 i 1220 u	1243 fi	$\nu(\text{C}-\text{OH})(\text{fenol})$
1188 s 1154 m 1030 m	1144 m 1091 s 1029 i	1163 m 1148 m 1032 m	1160 s 1147 m 1032 m	1160 m 1147 m 1032 m	1159 s 1146 m 1096 s	1162 s 1032 i	1160 fs 1145 m 1031 m	1160 s 1146 s 1033 m	1159 u 1146 m 1032 m	$\delta(\text{CH})$
965 s 888 i 868 u	974 s 910 i 861 fi	963 s 868 m 807 m	959 s 866 s 808 s	958 fs 865 m	959 s 865 m 810 m	957 s	967 fs 865 m 810 m	956 fs 867 m 808 m	960 s 865 m 810 m	$\gamma(\text{CH})$
784 i 757 fi	760 fi 701 i	758 fi 702 i	756 fi 701 i	720 s	756 fi 722 s	759 fi 722 s	755 fi 702 i	755 fi 702 m	757 fi 701 i	$\delta(\text{CH})$ (în afara planului)
693 fi 658 m	665 i	671 i 667 m	666 fi	666 s	664 fi	669 i	664 fi	669 m 667 m	671 u 664 i	$\delta(\text{OCO})$
-		561 s 535 s	581 s 536 m			604 i 560 fi		592 s 538 s		$\nu_{\text{as}}(\text{FeMO})$
-		487 m 429 i	461 s 434 m	487 m 420 i		494 i 432 fi		480 m		$\nu_{\text{s}}(\text{FeMO})$

i – intens; fi –foarte intens; m – mediu; s – slab; fs- foarte slab, u – umăr.

Tabelul A3.3. Datele cristalografice și parametrii de rafinare al compușilor heteronucleari 6, 7a–11

Compusul	6	7a	8	9	10	11
Formula empirică	C ₅₄ H ₆₉ Fe ₂ MnNO ₂₇	C ₄₇ H ₅₂ Fe ₂ CoNO _{25,5}	C ₅₀ H ₅₄ Fe ₂ N ₂ NiO ₂₄	C ₅₂ H ₆₄ Fe ₂ NiNO _{26,5}	C ₅₀ H ₆₁ Fe ₂ CuNO ₂₇	C ₅₁ H ₆₂ Fe ₂ ZnNO _{26,5}
Masa moleculară	1330,74	1209,53	1237,36	1297,45	1283,23	1290,08
Temperatura, K	100(2)	293(2)	293	296(2)	100(2)	293(2)
Singonia(SistemCrist)	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Grupul spațial	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
<i>a</i> (Å)	13,6580(11)	13,4150(3)	11,4358(13)	13,5871(10)	13,3499(11)	13,6783(4)
<i>b</i> (Å)	21,0129(11)	21,0090(6)	24,153(2)	20,9277(10)	21,1558(11)	21,0610(4)
<i>c</i> (Å)	21,4903(13)	21,5450(5)	22,064(2)	21,4635(2)	21,6460(13)	21,5836(6)
α (°)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
β (°)	100,297(4)	99,920(2)	95,010(9)	100,196(5)	99,969(4)	100,219(2)
γ (°)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
<i>V</i> /Å ³	6068,3(7)	5981,4(3)	6070,8(9)	6006,7(7)	6021,1(7)	6119,1(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)	1,457	1,343	1,354	1,435	1,416	1,400
μ (MoK _{α}) (mm ⁻¹)	0,762	0,830	0,855	0,870	0,908	0,938
<i>F</i> (000)	2772	2496	2560	2700	2660	2676
Nr. Reflecții colectate/unice	63302/6289	11078/5858	9273/5299	42402/5269	22215/5320	60519/6018
Parametrii fițiți	470	388	303	411	444	461
^a <i>R</i>	0,0495	0,0997	0,0855	0,0439	0,0858	0,0647
^b <i>wR</i>	0,1745	0,2663	0,2540	0,1297	0,2370	0,2178
GOF (<i>F</i> ²)	0,996	1,038	1,002	1,000	1,000	1,000

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|};$$

$$^b wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

$$^c \text{GOF} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}, \text{ unde } n \text{ este numărul de reflecții iar } p \text{ este numărul total al parametrilor rafinați.}$$

Tabelul A3.4. Unele date (cm⁻¹) din spectrele IR ale H₂Sal și salicilaților homonucleari ai fierului 12–15

H ₂ Sal	12	13	14	15	Atribuirea
3232 m	3239 u	3240 m	3406 i	3098 fs	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3003 s	3064 fs	3056 fs	3209 s 3059 fs	3066 fs	$\nu(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})$ $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{Sal})$
2857 s 2709 fs 2593 fs	2976 fs 2879 fs 2838 s	2934 fs	2974 s 2839 s 2800 s	2938 s	$\nu(\text{CH})(\text{H}_2\text{Sal})$ $\nu(\text{CH})(\text{DMA})$ $\nu(\text{CH})(\text{CH}_3\text{OH})$
–	1618 m	1616 m	1619 m	1619 u	$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{DMA}/\text{DMF})$
1610 i 1579 s	1585 i 1558 s	1586 i 1561 u	1584 i 1527 s	1587 i 1516 s	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1482 u 1465 s	1481 s 1457 s	1481 fs 1462 i	1482 m 1453 i	1482 u 1454 i	$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{inel aromatic})$
1384 s	1389 fi	1388 fi 1358 u	1388 fi	1388 fi	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1324 u	1325 s 1307 s	1325 u 1309 s	1324 s 1312 u	1336 u 1313 s	$\delta(\text{OH})(\text{fenolic})$
1292 fi 1243 u	1246 i	1247 i 1210 s	1244 i	1244 fi	$\nu(\text{C}-\text{OH})(\text{fenolic})$
1188 s 1154 m 1090 fs 1030 m	1194 s 1091 i 1049 i 1032 i	1146 m 1095 s 1032 m 1017 m	1193 fs 1161 m	1192 s 1159 s 1096 fs 1032 m	$\delta(\text{CH})$
964 s 888 i 868 u	960 s 888 fs 866 i	961 fs 868 m 812 i	975 s 957 s 864 s	962 fs 865 m 813 m	$\gamma(\text{CH})$
784 i 757 fi	756 fi 702 i	756 i 706 i	756 i 702 m	758 fi 704 m	$\delta(\text{CH})(\text{în afara planului})$
693 fi 658 m	664 i	670 m	666 m	664 i	$\delta(\text{OCO})$
–	611 s	–	613 s 560 s	560 s 537 m	$\nu_{\text{as}}(\text{FeO})$
–			493 m	489 m 427 m	$\nu_{\text{s}}(\text{FeO})$

i – intens; fi – foarte intens; m – mediu; s – slab; fs – foarte slab, u – umăr.

Tabelul A3.5. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 12, 13, 15

Compusul	12	13	15
Formula empirică	C ₆₄ H _{78,2} Fe ₃ N ₂ O _{31,1}	C ₆₁ H ₆₆ Fe ₃ N ₃ O ₂₇	C ₄₄ H _{65,5} Fe ₄ N ₄ O _{24,75}
Masa moleculară	1540,64	1440,71	1269,903
Temperatura, K	200	293(2)	293(2)
Singonia	triclinic	monoclinic	monoclinic
Grupul spațial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/n	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	15,3001(8)	11,4312(5)	10,5350(3)
<i>b</i> (Å)	15,643(2)	43,9005(13)	11,8840(3)
<i>c</i> (Å)	18,0709(9)	14,7114(5)	21,7830(5)
<i>α</i> (°)	94,253(7)	90,0	90,0
<i>β</i> (°)	105,700(5)	109,688(4)	101,536(1)
<i>γ</i> (°)	117,134(9)	90,0	90,0
<i>V</i> /Å ³	3605,5(6)	6951,1(5)	2672,10(12)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)	1,419	1,735	1,578
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	0,683	2,206	1,152
<i>F</i> (000)	1606	3654	1319,0
Nr. Reflecții colectate/unice	29738/14180	46172/15457	8449/4648
Parametrii fițați	888	940	330
^a <i>R</i>	0,0572	0,0866	0,0553
^b <i>wR</i>	0,1809	0,1167	0,1472
GOF (<i>F</i> ²)	1,003	1,075	1,044

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|};$$

$$^b wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

^cGOF = $\left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$, unde *n* este numărul de reflecții iar *p* este numărul total al parametrilor rafinați.

Tabelul A3.6. Unele date (cm^{-1}) din spectrele IR ale H_2Sal și salicilaților homo și heteronucleari ai cuprului(II) cu metale 2-s

H_2Sal	16	17	18	19	Atribuirea
3232 m 3003 s	3176 fs 3052 fs	3203 s 3069 fs	3042 fs	3316 u 3236 p	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})$ $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{Sal})$
-	2938 s	2935 s	2934 fs	2902 s	$\nu(\text{CH})(\text{DMA})$
-	1617 i	1627 i	1623 i	1627 m	$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{DMA})$
1610 i 1579 s	1599 fi 1578 i	1595 fi 1570 i	1594 i	1595 i 1522 s	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1482 u 1465 s	1481 m 1461 fi 1418 fs	1483 m 1456 fi 1415 fs	1482 i 1454 fi 1414 fs	1483 m 1458 fi	$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{inelul aromatic})$
1384 s	1376 fi	1388 fi	1391 fi	1385 fi	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1324 u	1356 i 1336 m	1359 i 1307 m	1356 i 1306 m	1360 s 1335 m	$\delta(\text{OH})(\text{fenolic})$
1292 fi 1243 m	1248 fi 1225 m	1253 fi 1222 m	1256 fi 1223 m	1250 fi 1218 s	$\nu(\text{C}-\text{OH})(\text{fenolic})$
1188 s 1154 m 1090 fs 1030 m	1143 i 1093 s 1031 i	1194 s 1159 s 1095 fs 1028 i	1194 s 1145 i 1061 fs 1028 i	1195 fs 1144 i 1094 s 1031 i	$\delta(\text{CH})$
995 fs 888 i 852 u 805 fs	963 s 864 i 835 m 807 m	966 s 866 i 813 m	967 s 860 i 813 m	954 s 866 m 825 fs 808 m	$\gamma(\text{CH})$ $\nu(\text{inelul})$
784 i 757 fi	768 i 757 fi 705 m	763 fi 704 m	766 fi 705 m	756 fi 703 m	$\delta(\text{CH})(\text{în afara planului})$
693 fi 658 m	678 i 665 m 601 m	669 i	670 i	669 i 601 m	$\delta(\text{OCO})$
-	592 m 532 m	594 m 536 s	594 i 536 s	532 m	$\nu_{\text{as}}(\text{MO})$
-	482 m 434 fs	478 m 438 m	479 m 439 m		$\nu_{\text{s}}(\text{MO})$

i – intens; fi – foarte intens; m – mediu; s – slab; fs – foarte slab, u – umăr.

Tabelul A3.7. Datele cristalografice ale complexilor 16 – 19

Compusul	16	17	18	19
Formula empirică	C ₅₈ H ₆₄ Ca ₃ CuN ₄ O ₂₂	C ₄₄ H ₅₈ SrCuN ₄ O ₁₇	C ₄₄ H ₅₈ BaCuN ₄ O ₁₇	C ₃₆ H ₄₂ Cu ₂ N ₂ O ₁₆
Masa moleculară	1352,91	1066,10	1115,82	885,80
Temperatura, K	293(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Singonia	monoclinică	tetragonală	tetragonală	triclinică
Grupa spațială	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	16,301(2)	16,3180(3)	16,362(3)	9,9083(2)
<i>b</i> (Å)	11,6254(8)	16,3180(3)	16,362(3)	10,5077(3)
<i>c</i> (Å)	16,6594(18)	8,7838(2)	8,920(1)	10,9512(3)
α (°)	90	90	90	112,736(2)
β (°)	95,197(11)	90	90	114,080(10)
γ (°)	90	90	90	93,131(2)
<i>V</i> /Å ³	3144,0(6)	2338,92(8)	2388,0(9)	929,04(4)
<i>Z</i>	2	2	2	1
$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)	1,429	1,514	1,552	1,583
μ (MoK _{α}) (mm ⁻¹)	0,671	1,672	1,340	1,223
<i>F</i> (000)		1106		
Nr. Reflecții colectate/unice	5500 [R _{int} = 0,0888, R _{sigma} = 0,1484]	69437/3432 [R(int) = 0,0900]	78174/2284 [R(int) = 0,0358]	25488/3641 [R(int) = 0,0371]
Parametrii fițați		158		
^a <i>R</i>	0,0886	<i>R</i> ₁ = 0,0344	<i>R</i> ₁ = 0,0181	<i>R</i> ₁ = 0,0258
^b <i>wR</i>	0,1914	<i>wR</i> ₂ = 0,0922	<i>wR</i> ₂ = 0,0449	<i>wR</i> ₂ = 0,0730
GOF (<i>F</i> ²)	0,2285	1,090	1,075	1,032

^a $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$;

^b $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$.

^c GOF = $\left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$, unde *n* este numărul de reflecții iar *p* este numărul total al parametrilor rafinați.

Tabelul A3.8. Unele date (cm^{-1}) din spectrele IR ale acizilor 5- CH_3SalH_2 , 5- ClSalH_2 și salicilaților heteronucleari ai fierului 5-11

5- CH_3SalH_2	20	21	5- ClSalH_2	22	Atribuirea
3211 u 3065 s	3671 u 3385 u 3054 s	3019 u	3230 u	3063 u	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})$ $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{Sal})$
2914 fs 2862 s 2651 fs	2972 m	2923 s 2871 fs	2989 s 2905 fs 2579 fs	2937 u	$\nu(\text{CH})(\text{DMA})$ $\nu(\text{CH})(\text{CH}_3\text{OH})$ $\nu(\text{CH})(\text{H}_2\text{Sal})$
-	1618 i	1616 fi	1608 m	1620 fi	$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{DMA})$
1614 i 1595 u	1584 i	1581 fi 1558 u	1576 u	1592 u	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1485 m 1448 fi	1489 i 1420 fi	1490 i 1424 i	1470 u	1477 u 1440 i	$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{inelul aromatic})$
1370 m	1371 u	1362 s	1361 u	1361 m	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1326 i	1338 i	1335 fi	1319 s	1327 fi	$\delta(\text{OH})(\text{fenolic})$
1295 fi 1225 u 1202 fi	1296 fi 1249 u 1234 fi	1295 i 1251 u 1238 fi	1290 i 1221 u	1287 i 1244 i 1220 m	$\nu(\text{C}-\text{OH})(\text{fenolic})$
1147 u 1092 fs 1009 m	1194 i 1135 u 1097 fs 1016 fi	1198 i 1136 s 1097 fs 1018 i	1196 fi 1152 s 1081 fs	1189 u 1148 m 1104 fs 1017 i	$\delta(\text{CH})$
905 u 893 i 846 u 839 u	923 s 892 fs 821 u 809 fi	923 s 913 fs 813 fi	880 u 834 u 826 fi	926 s 889 s 821 fi	$\gamma(\text{CH})$
793 fi 755 i 693 fi	768 fi 706 m	773 u 767 fi 706 m	785 fi 702 fi	791 i 723 fi 700 m	$\delta(\text{CH})$ (în afara planului) $\nu(\text{C}-\text{Cl})$
683 u 673 i	682 i	682 i	676 i 665 u	674 i	$\delta(\text{OCO})$
-	595 i 542 fi				$\nu_{\text{as}}(\text{MO})$
-	479 fi 430 m				$\nu_{\text{s}}(\text{MO})$

i – intens; fi – foarte intens; m – mediu; s – slab; fs – foarte slab, u – umăr.

Tabelul A3.9 Datele cristalografice ale complexilor 20–22

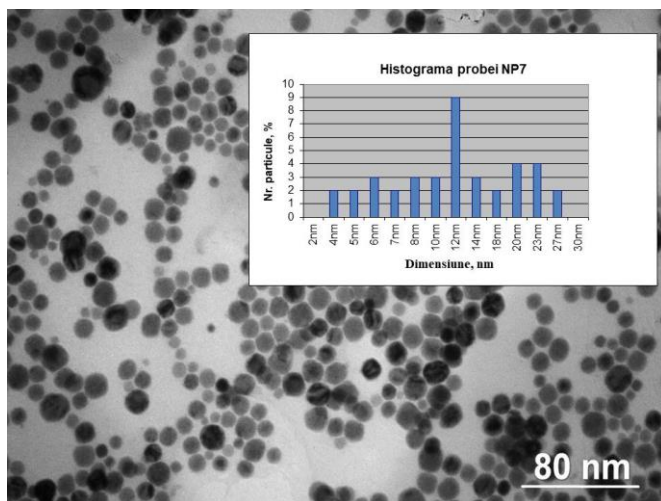
Compusul	20	21	22
Formula empirică	C ₄₁ H ₅₀ CuSrN ₂ O ₁₅	C ₄₄ H ₅₅ BaCuN ₃ O ₁₅	C ₄₄ H ₅₂ BaCl ₄ CuN ₄ O ₁₆
Masa moleculară	962	1066,79	1235,58
Temperatura, K	173 K	180 K	180 K
Singonia	triclinic	triclinic	monoclinic
Grupul spațial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>I</i> 2/a
<i>a</i> (Å)	7,7513(5)	13,4311(12)	23,0355(7)
<i>b</i> (Å)	12,8880(10)	16,1521(8)	9,00285(17)
<i>c</i> (Å)	23,2244(18)	22,8719(17)	24,8376(6)
α (°)	100,100(7)	87,088(5)	90
β (°)	92,672(6)	89,821(7)	93,638(2)
γ (°)	105,814(6)	73,229(6)	90
<i>V</i> /Å ³	2186,7(3)	4744,3(6)	5140,6(2)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)	1,455	1,684	1,596
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	1,775	2,587	1,453
<i>F</i> (000)	986,0	2360,0	2500,0
Nr. Reflecții colectate/unice	6396 [R _{int} = 0,0683, R _{sigma} = 0,1618]	21760 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0,0921]	3893 [R _{int} = 0,0413, wR ₂ = 0,1067(4537)]
Parametrii fițați	262	1141	325
^a <i>R</i>	R ₁ = 0,0918, wR ₂ = N/A	R ₁ = 0,0427, wR ₂ = 0,0801	R ₁ = 0,0413, wR ₂ = 0,0982
^b w <i>R</i>	R ₁ = 0,1189, wR ₂ = 0,2537	R ₁ = 0,0766, wR ₂ = 0,0944	R ₁ = 0,0508, wR ₂ = 0,1059
GOF (<i>F</i> ²)	1,348	0,930	1,084

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|};$$

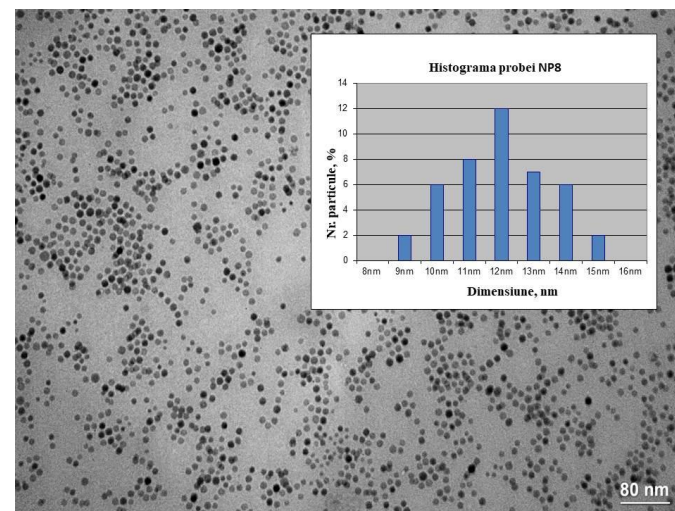
$$^b wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

^c GOF = $\left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$, unde *n* este numărul de reflecții iar *p* este numărul total al parametrilor rafinați.

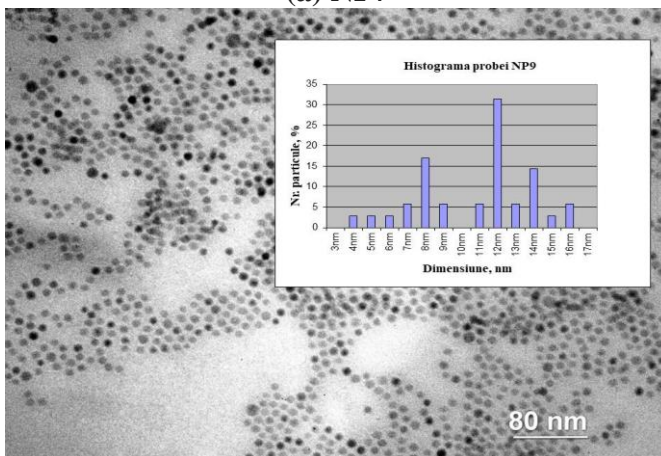
Tabelul A4.1. Imagini MET și Histogramele NP7–10



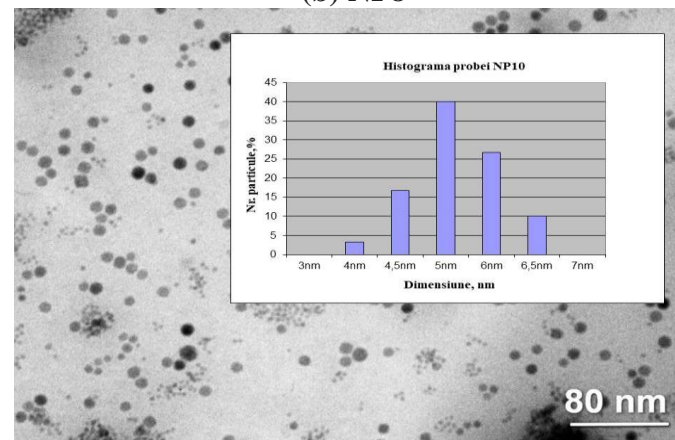
(a) NP7



(b) NP8



(c) NP9



(d) NP10

Tabelul A4.2. Datele spectrale IR (în cm^{-1}) ale acidului salicilic, complexului (3) și ale PC depuse pe suprafața oțelului oxidat $\text{FeO}(\text{OH})$ timp de 240 ore la diferite concentrații ale inhibitorului în domeniul $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Substanța	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (H_2Sal) (FeOH)	$\nu(\text{CH})$ (H_2Sal) (DMA)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (H_2Sal) (DMA)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{CC})$ $\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}-\text{OH})$ (carboxilic) (H_2Sal) (fenol)	$\delta(\text{CH})$ ($\text{R}-\text{OH}$)	$\gamma(\text{CH})$ $\delta(\text{Fe}-\text{OH})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$
H_2Sal	3232 m 3003 i	2857 s 2710 fi 2593 s 2537 fs	1866 fs 1832 fs 1655 i 1610 i	1579 i 1528 fs	1482 m 1465 i 1442 i	1384 m 1324 m	1292 i 1243 m	1188 fs 1154 m 1090 s 1030 m	888 i 784 i 693 i 658 m	
Complexul FeSr_2 (3)	3053 s	2727 s 2673 s 2562 s 2481 s 2342 s	1817 s 1764 s 1615 m 1600 m	1567 i 1514 m	1455 i 1395 m	1374 s 1360 m 1319 fs	1259 fs	1146 i	890 i 863 i 831 i 707 i 665 i	466 m 441 p 415 m
PC1 (0,1g/L) (I exper.) KBr	3829 fs 3681 fs 3385 fs 3147 i	2988 fi 2973 fi 2902 m 2261 fs	1804 s	1599 fs	1450 fs 1421 s 1394 m	1381 s	1251 s 1242 fs 1232 s	1142 fs	874 i 741 fs 713 m 667 fs	482 fs
PC1 (0,1g/L) (II exper.) de pe metal	3676 fi 3121 fs	2988 fi 2973 fi 2902 m 2261 fs			1450 s 1405 m 1394 m 1381 s		1251 s 1242 fs 1232 s	1066 s 1057 s	892 m 874 m 879 m 871 m	472 fs
PC1 (0,1 g/L) (II exper.) din soluție	3179 s	2988 fi 2973 fi 2902 s 2191 fs 2011 fs		1637 fs	1453 s 1405 m 1394 m 1382 m		1251 m 1242 s 1233 s	1160 fs 1066 fi 1057 s	892 m 880 m 740 s 722 m 672 fs	475 fi

Tabelul A4.2. Datele spectrale IR (în cm^{-1}) al acidului salicilic, complexului (3) și al substanței PC depuse pe suprafața oțelului oxidat FeO(OH) timp de 240 h la diferite concentrații al inhibitorului în domeniul 4000 – 400 cm^{-1} .

PC2 (0,25g/L) (I exper.)	3837 fs 3390 s 3140 i	2921 fs		1599 fs 1538 fs	1450 fs 1420 s 1394 m	1381 m	1252 fs 1231 fs	1142 s	874 i 740 s 714 fs	483 fi
PC2 (0,25 g/L) (II exper.) de pe metal	3676 m 3118 fs	2988 fi 2973 fi 2902 i	1727 fs 1637 fs		1405 m 1394 m 1381 m		1252 fs 1231 fs	1066 i 1060 i 953 fs	892 s 871 m 721 m	476 fi
PC2 (0,25 g/L) (II exper.) din soluție	3676 m 3247 fs	2989 fi 2973 fi 2901 m		1637 fs	1453 m 1406 m 1394 m		1251 s 1242 fs 1232 fs	1160 fs 1075 i 1060 fi	892 m 880 m 722 m	475 i
PC3 (0,5 g/L) (I exper.) de pe metal	3828 fs 3371 fs 3140 i	2313 fs 2059 fs	1601 s	1564 fs 1525 fs	1467 s 1454 s	1382 fs	1241 s	1142 s	875 s 857 fs 737 i	483 fi
PC3 (0,5g/L) (II exper.) de pe metal	3822 fs 3110 fi	2313 fs 2059 fs			1453 m	1369 i	1144 fs	1026 m	873 i 722 i 706 fs	472 i
PC3 (0,5 g/L) (II exper.) din soluție	3734 fs 3221 fi	2941 m 2820 i 2325 s	1635 s	1520 m		1352 m	1155 m		961 i 722 i 700 m	479 i
Goetita α -FeO(OH) [325]	3130 i 3165 i [327] 3140 i [328]	2330 s [328]							886 fi [325] 885 fi [327] 795 i [328] 680 fi [328] 580 i [325]	476 s [325] 450 fi [325] 402 i [325] 401 i [325]
Acaganeita β -FeO(OH) [325]	3488 m 3396 s	2571 m							850 s 707 s 642 m	481 s 425 fi
Lepidocrocita γ -FeO(OH) [325]	3132 s 3010 fs	2921 m 2791 m						1176 m 1032 fi	758 i 529 s	485 s
Feroxihita δ -FeO(OH) [325]	3379 u 3216 u	2917 m 2851 u						1134 m	670 m 529 i	438 fi
Hematita Fe ₂ O ₃ [326]									636 m(OH) 528 u	436 s 391 m

DECLARAȚIE PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, declar pe proprie răspundere că materialele prezentate în teza de doctorat, se referă la propriile cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Numele, prenumele: Gorincioi Viorina

Semnătura _

Data

CURRICULUM VITAE

Nume și prenume: Gorincioi Viorina

Data și locul nașterii: 7 iunie 1978
s. Cioara, r. Hîncești, Republica Moldova

Cetățenie: Republica Moldova, Română

Studii:

2002-2005: Studii de doctorat în chimie, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei

2000-2002: Studii post-universitare, licențiată cu master în chimie, Universitatea „Politehnica”, Timișoara, România

1995-2000: Facultatea Biologie și Chimie, Specializarea: Chimie și Fizică, Universitatea de Stat din Tiraspol (cu sediu la Chișinău)

1985-1995: Școala Medie, s. Cioara, raionul Hîncești.



Stagii:

2006-prezent: Cercetător științific, Institutul de Chimie, Republica Moldova.

2005-2007: Lector asistent, Universitatea Liberă Internațională din Moldova, Chișinău.

2003-2006: Inginer chimist, Institutul de Chimie al AȘM.

Domenii de interes științific:

Chimie coordinativă și supramoleculară; sinteza și studiul compușilor mono- și polinucleari cu acidul salicilic și derivații lui; sinteza compușilor biologic activi ce conțin elemente 2s și 3d; sinteza nanoparticulelor în baza compușilor μ -oxo-homo și heteronucleari.

Participări în proiecte de cercetare:

2020-2023 Proiect instituțional fundamental Nr.20.80009.5007.04 “Materiale noi în baza combinațiilor complexe a metalelor cu liganzi polifuncționali în calitate de polimeri poroși, catalizatori, substanțe biologic active și compuși nanostructurați”;

- 2015-2019 Proiect instituțional fundamental Nr.15.817.02.01F “Compuși coordinativi mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție și de tip s ca materiale fotocatalitice, poroase, nanostructurate pentru fotoliza apei ca componente a securității energetice”;
- 2013-2014 Proiect Bilateral Academia de Științe a Moldovei și Ministerul Federal al Educației și Cercetării din Germania. Nr. 13.820.08.03/GF. “Polimeri coordinativi poroși robuști”;
- 2008-2009 Proiect CSSDT Nr.08.819.05.01F (CF Nr.54/ind) “Sinteza clusterilor fierului și obținerea nanoparticulelor de ferități”;
- 2008-2009 Proiect INTAS 05-1000008-7834 “Novel strategies for intermatrix synthesis of highly stable ferromagnetic nanoparticles”;
- 2005-2008 Proiect SCOPES Joint Research Projects, IB7320-110823, “Design, synthesis and study of coordination compounds of 3*d*- and 4*f*-metals using functionalised macro- and heterocyclic ligands for possible medicinal and therapeutic applications”;
- 2003-2004 Proiect INTAS 2000-00565 “Synthesis, magneto-optical study, and theoretical analysis of *d-f* clusters with ferromagnetic properties”.

Participări la manifestări științifice:

- 2005, 2007 XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Chișinău, Moldova); XXIII Международная Чугаевская Конференция по координационной химии (Odesa, Ucraina);
- 2006, 2015 The XV-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" and the XVII-th Reading in memory of Academician A. Ablov (Chișinău, Moldova); The XVIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry (Chișinău, Moldova);
- 2006, 2008 A XXIX-a Conferință Națională de Chimie; A XXX-a Conferință Națională de Chimie (Călimănești-Căciulata, Râmnicul Vâlcea, România);

- 2007 International Symposium. Magnetic Resonance in Condensed Matter (Chişinău, Moldova);
- 2008 XVII Украинская конференция по неорганической химии, с участием зарубежных ученых, приуроченная к 90-летию основания Национальной Академии наук Украины (Lvov, Ucraina);
- 2008, 2012, 2018 4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Chişinău, Moldova); 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Chişinău, Moldova);
- 2009 The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Moldavian Academy of Sciences (Chişinău, Moldova);
- 2009 XXIV Международная Чугаевская Конференция по Координационной химии и Молодежная Конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Sankt-Petersburg, Rusia);
- 2009 FIGIPAS 10th. The 10th International Meeting in Inorganic Chemistry (Palermo, Italia);
- 2013 A XXIV-a Sesiune de Comunicări Ştiinţifice a Institutului de Chimie Macromoleculară ‘‘Petru Poni’’. Progrese în Ştiinţa Compuşilor Organici şi Macromoleculari (Iaşi, România);
- 2014 The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (Chisinau, Moldova);
- 2015 The XVIII-th Conference ‘‘Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry’’ (Chisinau, Moldova);
- 2018 The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry ‘‘ESTAC12’’ (Brasov, Romania);
- 2019 The 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019) (Roma, Italia);

- 2019 International Conference Achievements and perspectives of modern chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry, (Chișinău, Moldova);
- 2020 Simpozionul Științific Internațional “ Protecția plantelor – realizări și perspective” (Chișinău, Moldova);
- 2020 Conferința științifică națională cu participare internațională. Integrare prin cercetare și inovare. Universitatea de Stat din Moldova;
- 2021 Simpozion Științific Național cu participare națională: Biotehnologii moderne – soluții pentru provocările lumii contemporane (Chișinău, Moldova).

Lucrări științifice:

55 lucrări științifice, dintre care
 6 articole în reviste internaționale
 8 articole în reviste naționale
 3 articole în culegeri științifice
 32 rezumate la conferințe naționale și internaționale
 6 brevete de invenție

Limbi cunoscute:

Româna– limba maternă, rusa (bine), engleza (mediu), franceza (mediu)

Date de contact:

Institutul de Chimie, Laboratorul de Chimie Bioanorganică și Nanocompozite, str. Academiei 3, MD-2028, Chișinău, R. Moldova;
 E-mail: viorina.gorincioi@ichem.md, oviorina@gmail.com.
 ORCID: 0000-0001-6991-2241

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

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} heterotrinary 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: *Вестни нацыянальнай Акадэміі Навук Беларусі, Серыя Біялагічных 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 Agricultura 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: *XXIII 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., SHOFRANSKY, V.N., SIRETEANU, I. S., GERU, I.I., TURTA, C. I. Synthesis, structure, IR and EPR spectra of $[Cu_2(SalH)_4(H_2O)_2] \cdot 2(DMAA)$ 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.

3.2. conferințe internaționale în republică

1. ТУРТЭ, К., **ОЛЕДНИК, В.**, ШОВА, С., ПРОДИУС, Д., МЕРЕАКРЕ, В., ШОФРАНСКИ, В. Синтез, физико-химическая характеристика и рентгеноструктурный анализ тетраядерного комплекса [Fe₂Ba₂(C₆H₄(OH)COO)₉(C₄H₉NO)₄·H₂O]. În: *XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии*, 20–24 июня, 2005, Кишинёв, 450 с. ISBN 9975-62-136-8.
2. **OLEDNIC, V.**, SHOVA, S., PRODIUS, D., SHOFRANSKY, V., TURTA, C. Molecular structure and physico-chemical study of new heteronuclear cluster [Fe₂MgO(C₆H₄(OH)COO)₆(DMAA)_{0,4}(H₂O)_{2,6}]·4DMAA. În: *The XV-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" and the XVII-th Reading in memory of Academician A. Ablov*, September 27 – October 1, 2006, Chisinau, Moldova, P72, p.162. ISBN 978-9975-62-066-6.
3. GERU, I., ARION, V., SHOVA, S., **OLEDNIC, V.**, SIRETANU, I., SHOFRANSKY, V., Turta, C. EPR spectra, structure and synthesis of [CuBa(SalH)(DMAA)(H₂O)] complex.

- In: *International Symposium. Magnetic Resonance in Condensed Matter*, 11-12 october, 2007, Chisinau, Republic of Moldova. P.23. https://ibn.idsi.md/ro/collection_view/535.
4. **GORINCIOI, V.** The new homo- and heteronuclear salicylate clusters containing {Cu–M} and {Fe–M} fragments. Synthesis, structure and properties. In: *4 th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. 23–26 september, 2008, Chisinau, Moldova, CPPP. 67, p.124. [INIS-MD-004](#), [40069942](#).
 5. **GORINCHOI, V., SIRBU, T., BURTSEVA, S., STEPANOV, V., TURTA, C.** Influence of the iron (III) salicylates coordination compounds on catalase enzyme activity: synthesis and investigations. In: *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Moldavian Academy of Sciences*. 26–28 may, 2009, Chisinau, Moldova, PP 028, p.86. ISBN 978-9975-62-258-5.
 6. **GORINCIOI, V.V.** Synthesis and investigation of new heteronuclear complexes with salicylic acid. In: *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Moldavian Academy of Sciences*. 26–28 may, 2009, Chisinau, Moldova, PP 029, p.87. ISBN 978-9975-62-258-5.
 7. MELNIC, E., **GORINCHOY, V. V.**, ZUBAREVA, V. E., KRAVTSOV, V. Ch. X-ray study of novel heterotrinnuclear (Fe^{III}Ni^{II})- μ_3 -oxo cluster based on salicylic acid [Fe₂NiO(SalH)₆(CH₃OH)(DMF)(H₂O)](DMF)(CH₃OH). In: *6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. 11–14 september, 2012, Chisinau, Moldova, MSP 16P. p.92 ISBN: 978-9975-66-290-1.
 8. **GORINCHOY, V., CUZAN, O., SHOVA, S., TURTA, C.** Crystal and molecular structure of binuclear CuSr complex of 5-methylsalicylic acid. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*, 28–30 may, 2014, Chisinau, Moldova, P025, p.76., ISBN: 978-9975-62-371-1.
 9. **GORINCHOY, V., TURTA, C., SHOVA, S., PARSHUTIN, V.V., SHOLTUIAN, N.S., COVALI, A.V., CERNISHEVA, N.V.** Inhibition of steel corrosion in water heteronuclear salicylate complex. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*, 28–30 may, 2014, Chisinau, Moldova, P055, p.106. ISBN 978-9975-62-371-1.
 10. **GORINCHOY, V., PUSHCASHU, B., INDRICEANU, C., SÂRBU, C., LOZAN, V.** Synthesis of monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of iron salicylates compound. In: *The XVIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and*

- Supramolecular Chemistry*, 8–9 october, 2015, Chisinau, Moldova, P45, p.74. ISBN 978-9975-71-692-5.
11. **GORINCHOY, V.**, LOZAN, V., PARSHUTIN, V.V., SHOLTUIAN, N.S., COVALI, A.V., CERNISHEVA, N.V. Inhibition of steel corrosion by iron-strontium salicylate complex in water. In: *The XVIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*, 8–9 october, 2015, Chisinau, Moldova, P46, p.75. ISBN 978-9975-71-692-5.
 12. GERU, I. I.; GAIU, N. I.; **GORINCHOY, V.** Finding the main values of g - and a -tensors for $\text{CuBa}(\text{SalH})_4(\text{DMAA})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ single crystal. In: *The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics dedicated to the 90 anniversary of the prominent Moldovan physicists Academician Sveatoslav Moskalenko and Academician Vsevolod Moskalenko*, 25–28 september, 2018, Chisinau, Moldova. DSCM P80. p.190. ISBN 978-9975-142-35-9.
 13. GERU, I. I.; GAIU, N. I.; **GORINCHOY, V.** Finding the main values of g - and a -tensors for $\text{CuCa}(\text{SalH})_4(\text{DMAA})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ single crystal. *The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics dedicated to the 90 anniversary of the prominent Moldovan physicists Academician Sveatoslav Moskalenko and Academician Vsevolod Moskalenko*, 25–28 september, 2018, Chisinau, Moldova. DSCM P81. p.191. ISBN 978-9975-142-35-9.
 14. **GORINCHOY, V.**; CUZAN-MUNTEANU, O.; SHOVA S. X-ray structure and characterization of a new heteronuclear Cu-Ba 1D polymer of 5-methylsalicylic acid. In: *International Conference Achievements and perspectives of modern chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry*, 9–11 October, Chisinau, Moldova, 2019, P43, p.109. ISBN 978-9975-62-428-2.

3.3. conferințe cu participare internațională

1. TURTA, C. I., **GORINCIOL, V.V.**, ARION, V. B., SHOVA, S.G., SHOFRANSKY, V.N., CRUPIN, T.A., GERU, I., SIRETANU, I. Synthesis and investigation of new heteronuclear Cu–Sr complex with salicylic acid. In: *XVII Украинская конференция по неорганической химии, с участием зарубежных ученых, приуроченная к 90-летию основания Национальной Академии наук Украины*, 15–19 септември, 2008, Львов, С.90, р. 148.
2. **GORINCHOY, V.** The new homonuclear salicylate cluster containing $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ fragment. Synthesis, structure and properties. In: *Zilele Academice Ieșene, A XXIV-a Sesiune de*

Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni". Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari, 3–5 octombrie, Iași, 2013, p.85.

3. SÎRBU, T.; MOLDOVAN, C.; ȚURCAN, O.; TIMUȘ, I.; **GORINCHOY, V.** Activitatea antifungică a micromicetelor după liofilizare în prezența nanoparticulelor. In: *Simpozion Științific Național cu participare națională: Biotehnologii moderne – soluții pentru provocările lumii contemporane*, 20–21 mai, Chișinău, 2021 (online), p.90. ISBN 978-9975-3498-7-1.

4. Brevete de invenție

1. SÎRBU, Tamara, TURȚĂ, 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**, TURȚĂ, 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. Mediu de liofilizare a tulpinilor fungice din genul *Aspergillus*. In: 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. Medii pentru liofilizarea tulpinilor de fungi. In: Expoziție Internațională Specializată ‘‘INFOINVENT’’. Ediția XVII-a, 17–20 noiembrie, 2021, Moldova, Chișinău – 1 medalie de Bronz.

MULȚUMIRI

Mulțumesc și îmi exprim sincera considerație conducătorului științific, regretatului domnului Constantin Turtă, academician, doctor habilitat în chimie, profesor universitar, care m-a îndrumat, sprijinit și mi-a oferit cu generozitate sfaturile și cunoștințele științifice ale Domniei sale, pe parcursul anilor de pregătire doctorală și inițiere al acestei lucrări.

Cu gratitudine, îi sunt recunoscătoare regretatului domnului Șofranksy Valentin, doctor în chimie pentru libertatea de acțiune oferită în scopul atingerii obiectivelor profesionale.

Țin să aduc mulțumiri consultantului științific, domnului Lozan Vasile, doctor habilitat în chimie, conferențiar cercetător, șef al laboratorului Chimie Bioanorganică și Nanocompozite al Institutului de Chimie pentru sprijinul și încrederea acordată.

De asemenea, sunt recunoscătoare și mulțumesc domnului dr. conf. univ. Șova Sergiu, domnului dr. conf. Cravțov Victor, doamnei Melnic Elena, regretatului dr. conf. cerc. Simonov Iurii pentru sprijinul acordat în realizarea părții experimentale- difracția cu raze X pe monocristal.

Aduc mulțumiri Domniilor: dr. Denis Prodius (SUA), prof. Lipkowski Janusz (Polonia), dr. Sârbu Corneliu (România), membr. corespondent Geru Ion (AȘM), acad. Gulea Aurelian (USM), acad. Valeriu Rudic (IM), dr. conf. univ. Țapcov Victor (USM), dr. Parșutin Victor (IFA), domnului Gaiu Nicolae (USM) cărora le sunt recunoscătoare pentru aportul D-lor la realizarea acestei lucrări.

Pentru ajutorul acordat în realizarea investigațiilor de microscopie electronică de transmisie îi mulțumesc domnului Pușcașu Boris și dr. Terteac Dumitru. Le mulțumesc doamnelor dr. Tamara Sîrbu și dr. Bulimaga Valentina pentru conlucrare în domeniul cercetărilor și investigațiilor efectuate în microbiologie.

Adresez mulțumiri colegilor laboratorului „Chimie Bioanorganică și Nanocompozite” al Centrului de Chimie Fizică și Anorganică pentru sprijinul și sfaturile valoroase acordate pe parcursul elaborării Tezei de doctor, în deosebi sincere mulțumiri și destinse sentimente de recunoștință dr. Cuzan Olesea și dr. conf. Druță Vadim pentru bunăvoință și prețioase îndrumări acordate la elaborarea tezei, precum și examinatorilor dr. conf. univ. Melnic Silvia, dr. conf. univ. Bulimestru Ion, cât și administrației și tuturor colegilor din cadrul Institutului de Chimie pentru colaborare armonioasă.

Sunt profund recunoscătoare familiei și le mulțumesc cu drag, copiilor Romeo, Rafael pentru înțelegere și răbdare, soțului drag Romeo și părinților, Nadejda și Vasile, pe care i-am simțit alături în tot acest timp pentru încurajări și susținere necondiționată.