

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE BIOLOGICE, GEONOMICĂ, CHIMICE
ȘI TEHNOLOGICE

Cu titlu de manuscris

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

URECHE DUMITRU

SINTEZA, STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ȘI ARHITECTURII
MOLECULARE ALE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI
METALELOR DE TIP „s” ȘI „d” CU LIGANZI
POLIFUNCȚIONALI

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2023

Teza a fost elaborată în Școala doctorală Științe Biologice, Geonomice, Chimice și Tehnologice a Universității de Stat din Moldova și Institutul de Chimie al USM

Conducător științific:

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

Conducător științific în cotutelă:

BOUROȘ Pavlina, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Fizică Aplicată al USM

Componenta Comisiei de susținere publică a tezei de doctorat:

GULEA Aurelian, academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, USM – președinte;

BULHAC Ion, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, USM – conducător de doctorat;

LOZAN Vasile, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, USM – referent;

MELNIC Silvia, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, USMF „Nicolae Testemițeanu” – referent;

COROPCEANU Eduard, doctor în științe chimice, profesor universitar, UPSC – referent;

CIOCHINĂ Valentina, doctor în științe biologice, conferențiar cercetător, USM – secretar al Comisiei de doctorat.

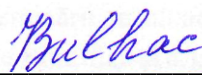
Susținerea va avea loc la data de 27 octombrie 2023, ora 14⁰⁰, în ședința Comisiei de doctorat din cadrul Școlii Doctorale Științe Biologice, Geonomice, Chimice și Tehnologice, sala 349 a Institutului de Chimie al USM, str. Academiei 3, Chișinău.

Teza de doctorat și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Științifică „Andrei Lupan”, Biblioteca USM, pe pagina web a ANACEC (<http://www.cnaa.md/>) și pe pagina web a USM (<http://usm.md/>).

Rezumatul a fost expediat la data 19.09.2023

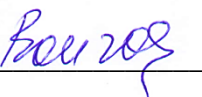
Conducător de doctorat,

BULHAC Ion, dr.hab., conf.cerc.



Conducător de doctorat în cotutelă,

BOUROȘ Pavlina, dr., conf.cerc.



Secretar științific al Comisiei de doctorat,

CIOCHINĂ Valentina, dr., conf.cerc.



Autor:

URECHE Dumitru



© Ureche Dumitru, 2023

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....	4
1. COMPUȘI COORDINATIVI AI METALELOR „s” ȘI „d” CU STRUCTURĂ MONO- ȘI POLIMERICĂ ÎN BAZA LIGANZILOR POLIFUNCȚIONALI.....	7
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE.....	7
3. COMPUȘI COORDINATIVI CU DIFERITĂ NUCLEARITATE AI METALELOR „s” ȘI „d” CU LIGANZI POLIFUNCȚIONALI.....	7
3.1. Crearea agenților de coordinație – potențiali liganzi pentru obținerea compușilor coordinativi.....	8
3.2. Sinteza compușilor coordinativi mononucleari ai cobaltului(III) în baza α -dioximelor și derivaților piridinici.....	9
3.3. Obținerea combinațiilor complexe ale Zn(II), Mn(II), Cu(II) și Ni(II) în baza liganzilor dioximici și/sau acizilor carboxilici.....	10
3.4. Obținerea complexilor bimetalici în baza metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati.....	12
3.5. Compuși coordinativi ai Zn(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Co(III) și Cu(II) cu structură polimerică.....	14
4. AGENȚI DE COORDINAȚIE ȘI COMPUȘI COORDINATIVI CE MANIFESTĂ ACTIVITATE BIOLOGICĂ.....	18
4.1. Activitatea antimicrobiană a agenților de coordinație dioximici noi obținuți.....	18
4.2. Bis-m-fenilendiamintetraoximă bis-dimetilformamidă cu activitate antibacteriană și antifungică.....	19
4.3. Compuși coordinativi bimetalici – stimulatori în cultivarea unor tulpini de micro- și macromicete.....	20
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	24
BIBLIOGRAFIE.....	26
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE.....	28
ADNOTARE.....	33
АННОТАЦИЯ	34
ANNOTATION.....	35

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

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

O poziție specială în chimia noilor α -dioximați îl constituie compușii cobaltului(II) și cobaltului(III), care se caracterizează prin compoziții și structuri diversificate, pe lângă dioximații de cobalt, mai sunt cunoscuți dioximați de nichel(II), platină(II), paladiu(II), cupru(II), zinc(II), cadmiu(II), mangan(II), fier(II), fier(III) și nichel(III) cu structură monomerică și/sau dimerică, cu moduri de coordinare ce duc la poliedre pătratice, piramidal-pătratice și octaedrice [3-7]. Interesul sporit față de complexii cu liganzi dioximici mai este susținut și de posibilitățile de utilizare a acestora ca modele de preparate importante din punct de vedere fiziologic, cât și în microbiologie, medicină sau agricultură.

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

Obiectivele cercetării:

- sinteza agenților de coordinație dioximici mono- și heterofuncționali utilizând în calitate de reactanți diclorglioxima, diferite amine aromatice și derivați ai acestora;
- sinteza compușilor coordinativi cu diferită nuclearitate în baza metalelor de tip „s” și „d” utilizând diferite condiții de reacție;
- studiul compușilor obținuți prin diferite metode fizico-chimice, precum: analiza elementală, spectroscopia IR, RMN și difracția razelor X pe monocristal;

- studiul activității antimicrobiene comparative ale proliganzilor noi obținuți și ale derivaților din care au fost sintetizați;
- cercetarea proprietăților microbiologice ale complexilor obținuți asupra diferitor tulpini de micro- și macromicete în calitate de stimulatori/inhibitori ai proceselor microbiologice.

Ipoteza de cercetare presupune studiul sintetic al compușilor coordinativi în baza ionilor metalelor „s” și „d” prin utilizarea liganzilor ce includ di- și tetraoxime, piridină și derivați ai acesteia, inclusiv și derivați ai acidului piridindicarboxilic, capabili să prezinte proprietăți antimicrobiene și microbiologice utile.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

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

Dioximele monofuncționale formează complecși di- și polinucleari prin antrenarea unor liganzi adiționali cu funcție punte, dimensionalitatea complexului fiind determinată în special de natura ligandului punte.

Atât proliganzii, cât și complecșii în baza acestora au fost studiați cu ajutorul metodelor moderne de cercetare, ce includ: analiza elementală (pentru C, H, N, S și metal), spectroscopia IR, rezonanța magnetică nucleară (^1H și ^{13}C), iar structura cristalină a cristalelor compușilor a fost stabilită cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal, totodată pentru proliganzi. Pentru un șir de compuși au fost cercetate proprietățile antimicrobiene și microbiologice.

Studiul proprietăților antimicrobiene comparative pentru proliganzi și componentele separate ale acestora au demonstrat în cazul unor proliganzi obținuți prin condensare activitatea antimicrobiană crește.

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

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

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

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

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

CONȚINUTUL TEZEI

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

Această lucrare de cercetare include sinteza unor noi proliganzi oximici atât monofuncționali, cât și bifuncționali, dar și a complexilor în baza acestora cu diferită dimensionalitate. Alegerea acestei clase de liganzi este motivată de activitatea și modalitățile diverse de coordinare ale grupărilor oximice la ionii metalici. Un alt imbold ține de manifestarea proprietăților fizico-chimice și biologice ale acestor compuși, printre care se pot enumera potențiali catalizatori ai proceselor industriale [8], preparate antihipoxice [9], preparate cu proprietăți de antidot [10], activitate antimicrobiană [11] și materiale sensibile pentru senzorii de gaz pe bază de sorbție [12]. Ca rezultat au fost sintetizați trei proliganzi dioximici și unul tetraoximic noi (Figura 1). Doi agenți de coordinație dioximici, di-*p*-aminobenzoilgloxima (*DpabaH₄*) N,O – donor și di-*p*-aminotoluengloxima (*DpatH₂*) N – donor, cât și cel tetraoximic di-*m*-fenilendiamintetraoxima (*DmFDH₄*) N,N' – donor au fost studiați prin metoda difracției razelor X pe monocristal, stabilind astfel structura moleculară și cristalină a lor. Pentru cel de-al treilea proligand dioximic di-*m*-aminobenzoilgloxima (*DmabaH₄*) N,O – donor nu a fost posibil de stabilit structura cristalină, însă comparativ cu ceilalți trei proliganzi menționați mai sus acesta s-a dovedit a fi mai favorabil la formarea compușilor coordinativi. Utilizarea acestor agenți de coordinație noi în sinteze a condus la obținerea unui complex mononuclear și patru polimeri coordinativi 1D și 2D. Un alt proligand dioximic cunoscut în literatură este dianilingloxima (*DAnH₂*), utilizat în sinteze împreună cu unii derivați piridinici sau acizi dicarboxilici, a condus la sinteza a șase complecși mononucleari, patru complecși binucleari și un polimer coordinativ 1D. Pe lângă proliganzii oximici, a mai fost utilizat în reacții compusul piridin-2,6-dicarbonil diclorura care fiind dizolvat în diferiți alcooli alifatici saturați formează

esteri piridindicarboxilici. În baza acestor esteri au fost sintetizați șapte complecși heterometalici ai Co(II) cu metalele „2s”.

Selectarea ionilor metalici nu a fost ghidată de careva criterii. Ca scop a fost studierea modului de coordinare și comportamentul liganzilor utilizați față de diferiți ioni metalici, dar și studiul comparativ al activității biologice „ligand-complex”. Acest studiu a permis urmărirea influenței naturii ionului metalic asupra activității biologice a proliganzilor.

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

În **Capitolul 1** este prezentată literatura de specialitate studiată care include clasificarea diferitor liganzi organici, modul lor de coordinare la ionul de metal, studiul spectroscopic, structura și dimensionalitatea compușilor complecși, dar și activitatea biologică a acestora. Sunt descrise structura și arhitectura diferitor tipuri de compuși coordinativi ai metalelor de tranziție cu diferite tipuri de liganzi, în special cu dioxime. De asemenea sunt aduse exemple din literatură de compuși coordinativi în baza liganzilor piridindicarboxilici, piridinici și/sau acizi carboxilici cu cationii metalelor alcalino-pământoase și tranziționale ce manifestă proprietăți biologice-active.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

În **Capitolul 2** sunt descrise procedeele de sinteză a agenților de coordinație noi, sintezele compușilor coordinativi în baza metalelor „s” și „d” cu liganzii noi obținuți. La final sunt descrise metodele de sinteză și dispozitivele utilizate la caracterizarea compușilor.

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

În **Capitolul 3** sunt descriși agenții de coordinație di- și tetraoximici obținuți prin condensarea diclorglioximei cu amine aromatice și derivați ai acestora precum și compușii coordinativi ai metalelor „s” și „d” de diferită dimensionalitate în baza acestor liganzi, a liganzilor carboxilici, piridindicarboxilici și piridinici. Este prezentată descrierea spectroscopică FTIR, RMN și descrierea structurii cristaline a complecșilor obținuți în fază monocristalină.

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

Utilizând amine aromatice, derivați ai acestora, precum și derivați ai aminoacizilor aromatici în reacțiile de condensare cu diclorglioxima au condus la sinteza a patru agenți de coordinație oximici noi (Figura 1), astfel completând clasa proliganzilor dioximici polifuncționali. În spectrele IR ale compușilor **1-4** sunt prezente benzile de absorbție $\nu(\text{OH})_{\text{oximă}}$ în regiunea $3180\text{-}3727\text{ cm}^{-1}$ și $\nu(\text{NH})$ în regiunea $3180\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, benzi caracteristice proliganzilor oximici. Prezența benzii de absorbție $\nu(\text{NH})$ și lipsa benzii intense $\nu(\text{C-Cl})$ în regiunea $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ dovedește faptul că condensarea a avut loc și nu este un amestec de substanțe. Obținerea monocristalelor și determinarea structurii cristaline a confirmat acest fapt.

Studiul cu raze X a fost posibil pentru compușii **2-4**, așa cum pentru compusul **1** nu s-a reușit obținerea monocristalelor. Compușii **2** și **3** sunt proliganzi dioximici ce conțin în pozițiile *para* ale inelelor benzenice substituenți $-\text{COOH}$ și $-\text{CH}_3$. Ambii compuși cristalizează în grupurile spațiale monoclinice centrosimetric $C2/c$ (**2**) și necentrosimetric Pn (**3**).

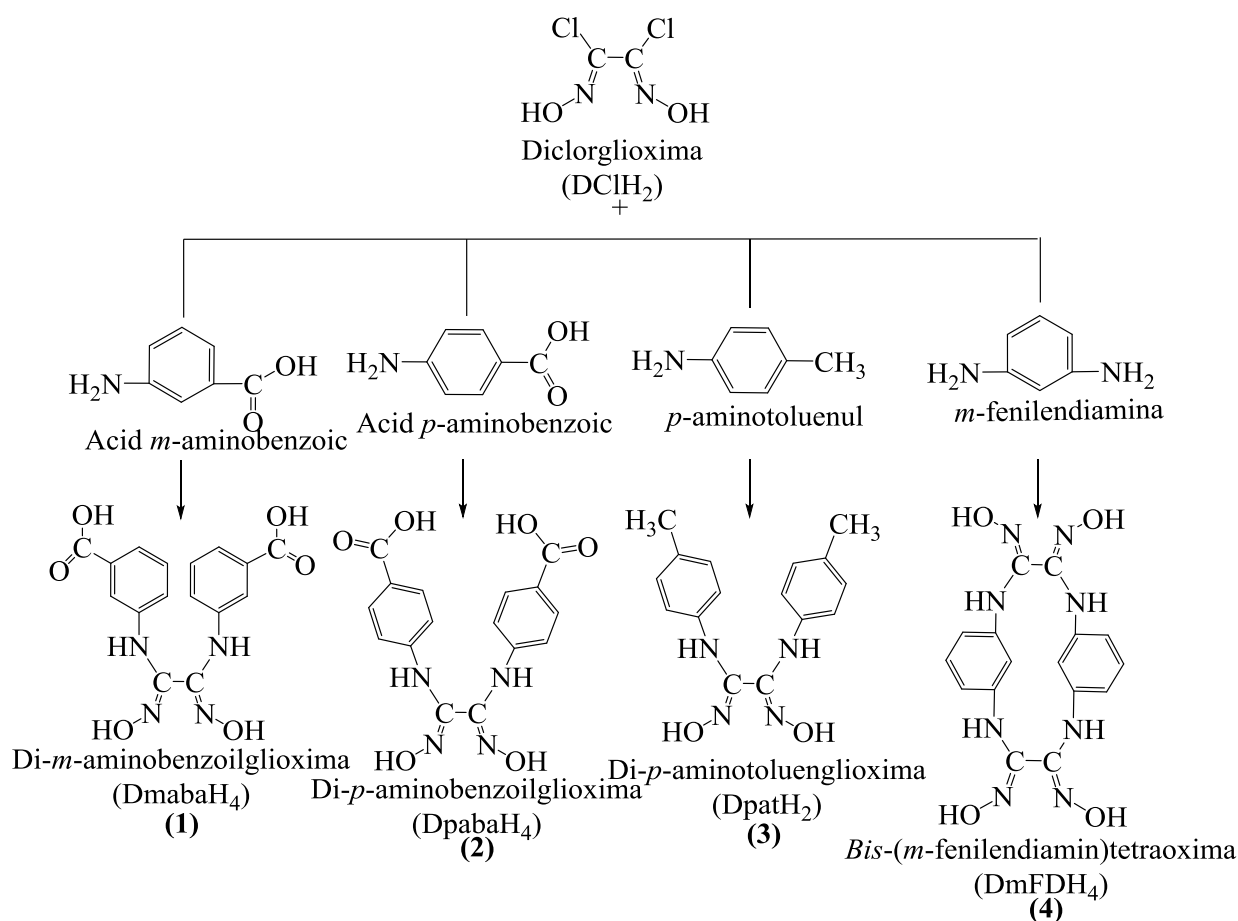


Fig. 1. Schema de obținere a agenților de coordinație di- și tetraoximici noi.

Compusul **4** este deja o tetraoximă ce cristalizează în grupul spațial triclinic *P*-1. Setul de atomi donori al acestor proliganzi pus la dispoziție la formarea complexelor poate fi N₂O₂ în **2**, N₂ în **3** și N₄ în **4** (Figura 2).

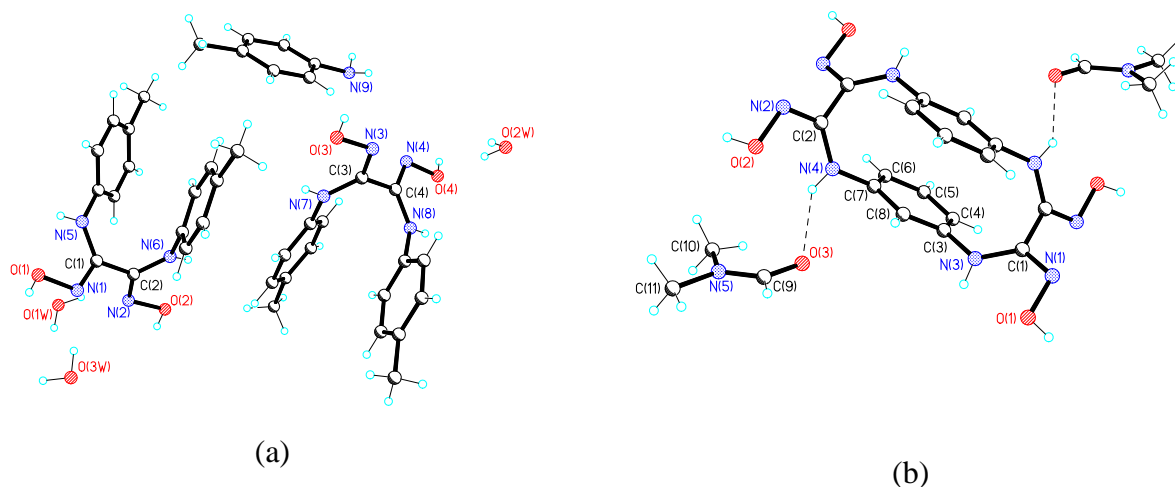


Fig. 2. Structurile moleculare ale compuşilor 3 (a) și 4 (b).

3.2. Sinteza compuşilor coordinativi mononucleari ai cobaltului(III) în baza α -dioximelor și derivaților piridinici

Un alt proligand utilizat în sinteza a fost dianilinglioxima (DAnH₂), împreună cu ea în sinteza compuşilor **5-10** au fost utilizați diferiți derivați piridinici, inclusiv piridina (Figura 3).

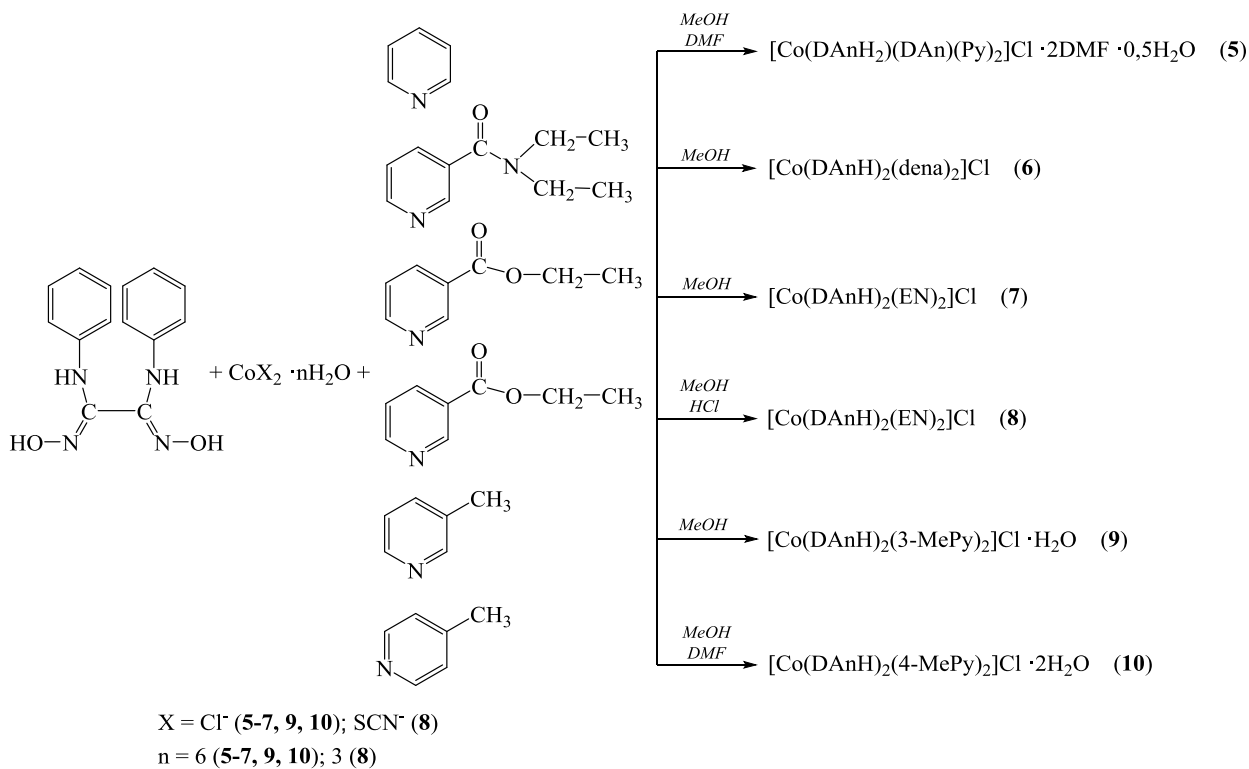


Fig. 3. Schema reacțiilor de sinteză a complexelor 5-10.

Complecșii de cobalt(III) cu dianilinglioxima și diferiți derivați ai piridinei obținuți prezintă un set din cinci compuși noi (dintre care unul exista ca doi polimorfi). Toți compușii sintetizați sunt de natură ionică, având la bază cationi complecși $[\text{Co}(\text{DAnH})_2\text{L}_2]^+$ (L – derivați piridinici) (Figura 4) și anionul Cl^- . Molecule de cristalizare au fost găsite numai în cristalele compușilor complecși **5**, **9** și **10**.

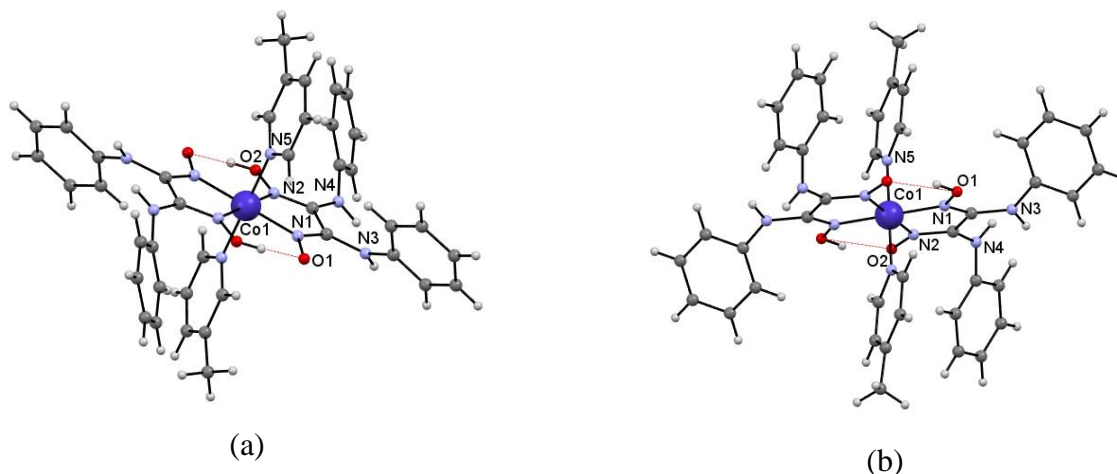


Fig. 4. Structura cationilor complecși din compușii 9 (a) și 10 (b) cu notarea atomilor independenți cristalografic.

În compușii **5-10**, ionul de metal Co^{3+} din cationii complecși este hexacoordinat având poliedrul de coordinare în formă de octaedru distorsionat, format de setul de atomi donori N_6 . Așa cum compușii **5**, **9** și **10** conțin molecule de cristalizare în sfera externă. Poziționarea cationilor și anionilor în rețeaua cristalină evidențiază în structură cavități, care sunt ocupate de molecule de cristalizare de DMF și/sau apă.

Volumul acestor cavități constituie aproximativ 28% în **5**, 23,5% în **10** și doar 7,2% în **9** din volumul total al celulelor elementare, iar pentru compușii **6-8**, care nu conțin molecule de cristalizare acest volum este mai mic de 6%.

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

Având ca scop obținerea a noi compuși de tipul dioximaților cu nuclearitate mai sporită, s-au înlocuit doar derivații piridinici prin acizii dicarboxilici, și anume prin acizii 1,3-, 1,4-benzendicarboxilici, iminodiacetic, păstrând dianilinglioxima, și ca rezultat s-a reușit sinteza a 7 compuși complecși noi de zinc(II), mangan(II), cupru(II) și nichel(II) (Figura 5).

Cei doi acizi dicarboxilici în cazul acestor complecși coordonează în formă bideprotonată având funcție punte, unind astfel cei doi atomi de metal. În cazul compușilor **15** și **16** modul de coordinare a liganzilor este puțin diferit. Astfel în cazul compusului **15** la metal coordonează doar acidul dicarboxilic, ca rezultat în compus există doi complecși mononucleari de Cu(II): unul fiind complex molecular neutru, iar celălalt anion complex, sarcina căruia este compensată de cea a cationului de eter dimetilic protonat (Figura 7). În cazul compusului **16** când s-a înlocuit dianilinglioxima cu di-p-toluidinglioxima (DpatH₂), se formează un compus ionic, care constă din cationul complex [Ni(DpatH₂)₃]²⁺, având în sfera externă anionul SO₄²⁻, o moleculă de cristalizare de acid 1,4-H₂bdc, trei molecule de DMF și o moleculă de apă de cristalizare.

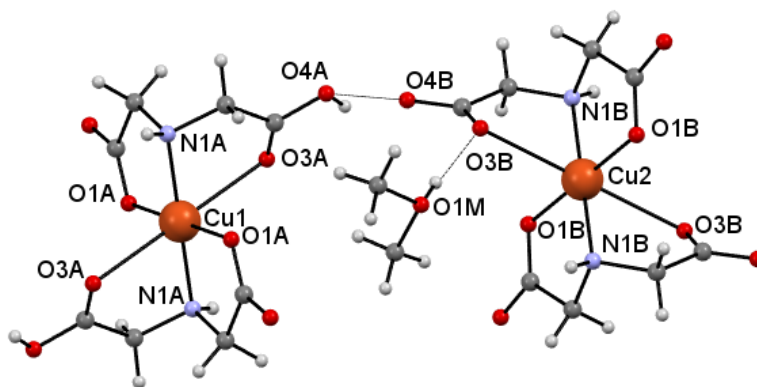


Fig. 7. Structura complecșilor mononucleari de Cu(II) din compusul 15.

Pentru sinteza compusului **17** au fost utilizate diclorglioxima și *o*-fenilendiamina. Difracția razelor X pe monocristal a stabilit structura moleculară a compusului de Zn(II) care are compoziția [Zn(*o*-FDH₂)(*o*-FDH)Cl]·6,5H₂O. Poliedrul de coordinare al ionului Zn²⁺ din acest complex este o piramidă tetragonală formată de patru atomi de azot ce aparțin la doi liganzi oximici, situați la baza piramidei, iar vârful piramidei este ocupat de ionul de clorură, astfel nodul coordinativ fiind ZnN₄Cl, în care atomul central de metal este pentacoordinat.

3.4. Obținerea complecșilor bimetalici în baza metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati

Pentru a diversifica tipul și natura compușilor complecși în continuare s-a recurs la modificarea clasei de liganzi și antrenarea în sinteză a două tipuri diferite de metal. Astfel, în baza esterilor piridindicarboxilici, a ionilor Co²⁺ și metalelor de tip „s” s-a reușit obținerea a șapte compuși heterobimetalici (Figura 8).

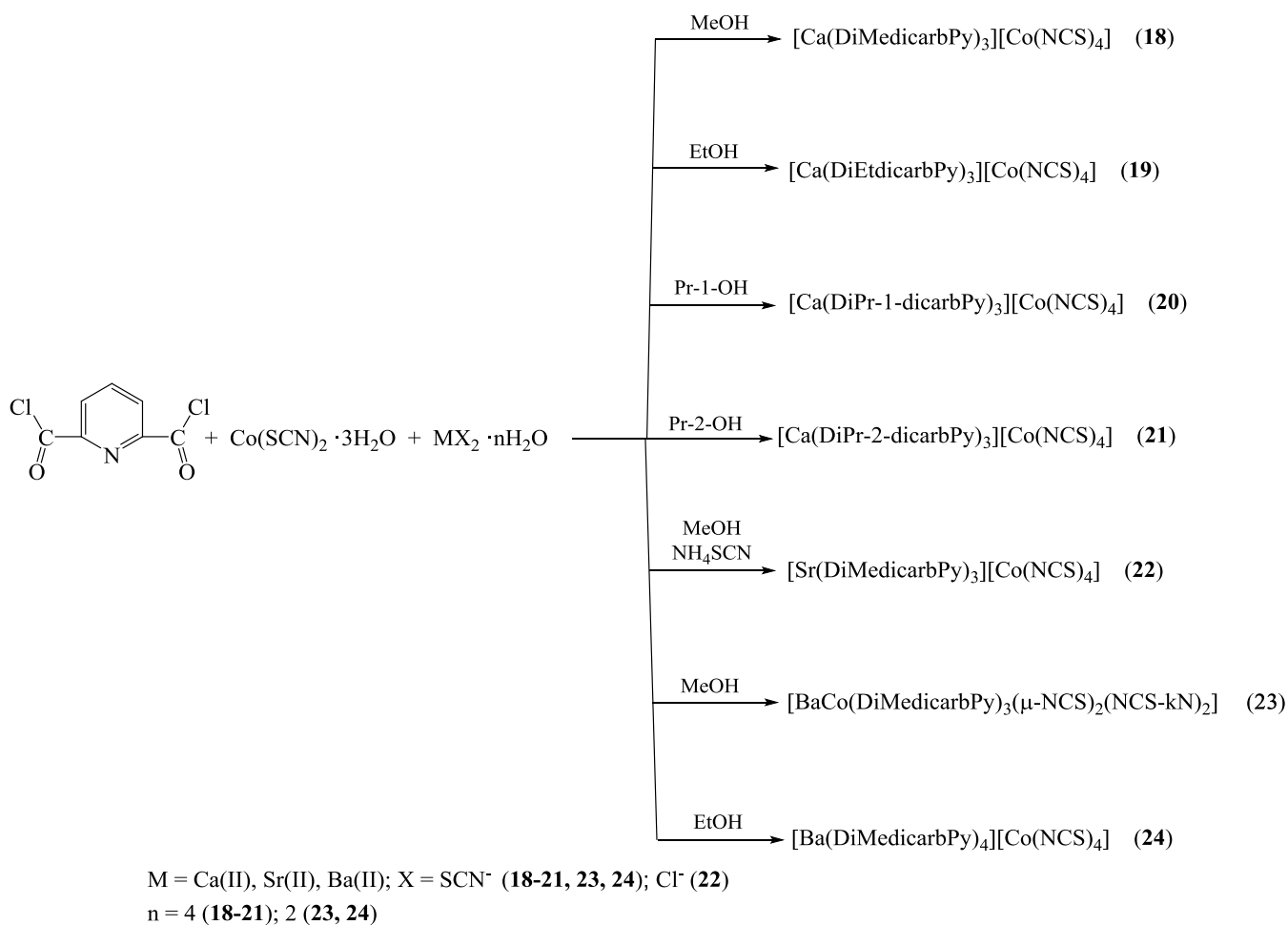


Fig. 8. Schema ecuațiilor reacțiilor de sinteză a compușilor 18-24.

În procesul de sinteză a compușilor **18-24**, s-a reeșit din 2,6-piridindicarbonil diclorură în diferiți alcooli monohidroxicilici saturați. Studiul acestor compuși a scos în evidență faptul că în urma acestor sinteze 2,6-piridindicarbonil diclorura formează diferiți esteri, în dependență de natura alcoolului folosit în sinteză ca solvent. Datorită acestui fapt s-a reușit combinarea a două sinteze în una singură: cea de obținere a ligandului și cea de sinteză a complexelor heterobimetali.

Principalele și cele mai intense benzi de absorbție din spectrele liganzilor și compușilor **18-24** sunt benzile de absorbție $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ și $\delta_{\text{nep}}(\text{CH})_{\text{arom}}$. Banda de absorbție $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ apare în intervalul 2032-2062 cm^{-1} . În spectrul compusului **23**, spre deosebire de spectrele celorlalți compuși se observă două benzi de absorbție $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ la 2069 și 2032 cm^{-1} cu aproximativ aceeași intensitate. În acest caz, banda de absorbție cu frecvență mai înaltă poate fi atribuită grupărilor NCS^- cu funcție de punte.

Studiul cu raze X a confirmat că refluxarea piridin-2,6-dicarbonil diclorurii în diferiți alcooli alifatici are ca rezultat formarea esterilor piridin-2,6-dicarboxilici (L). S-a constatat faptul

că compușii **18-22** și **24** sunt ionici formați respectiv din cationii complecși $[\text{CaL}_3]^{2+}$, $[\text{SrL}_3]^{2+}$ și $[\text{BaL}_4]^{2+}$ și anionul complex $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (Figura 9), în timp ce compusul **23** este unul molecular, în care componentele $[\text{BaL}_3]^{2+}$ și $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ sunt legate prin doi atomi de azot ce aparțin la doi liganzi NCS^- din ultimul, ca urmare aceștia fiind antrenați ca liganzi punte.

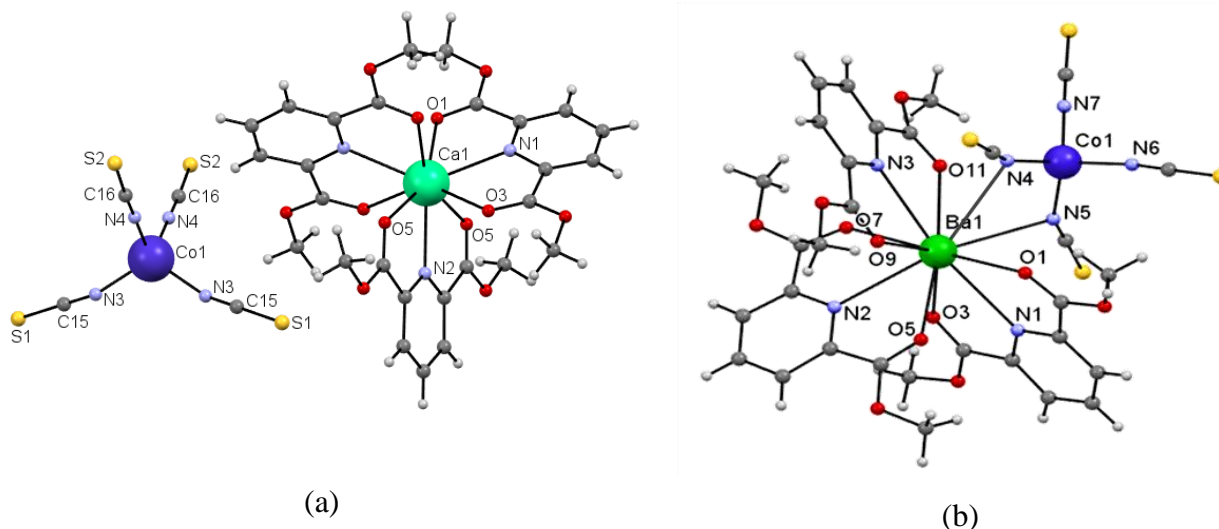
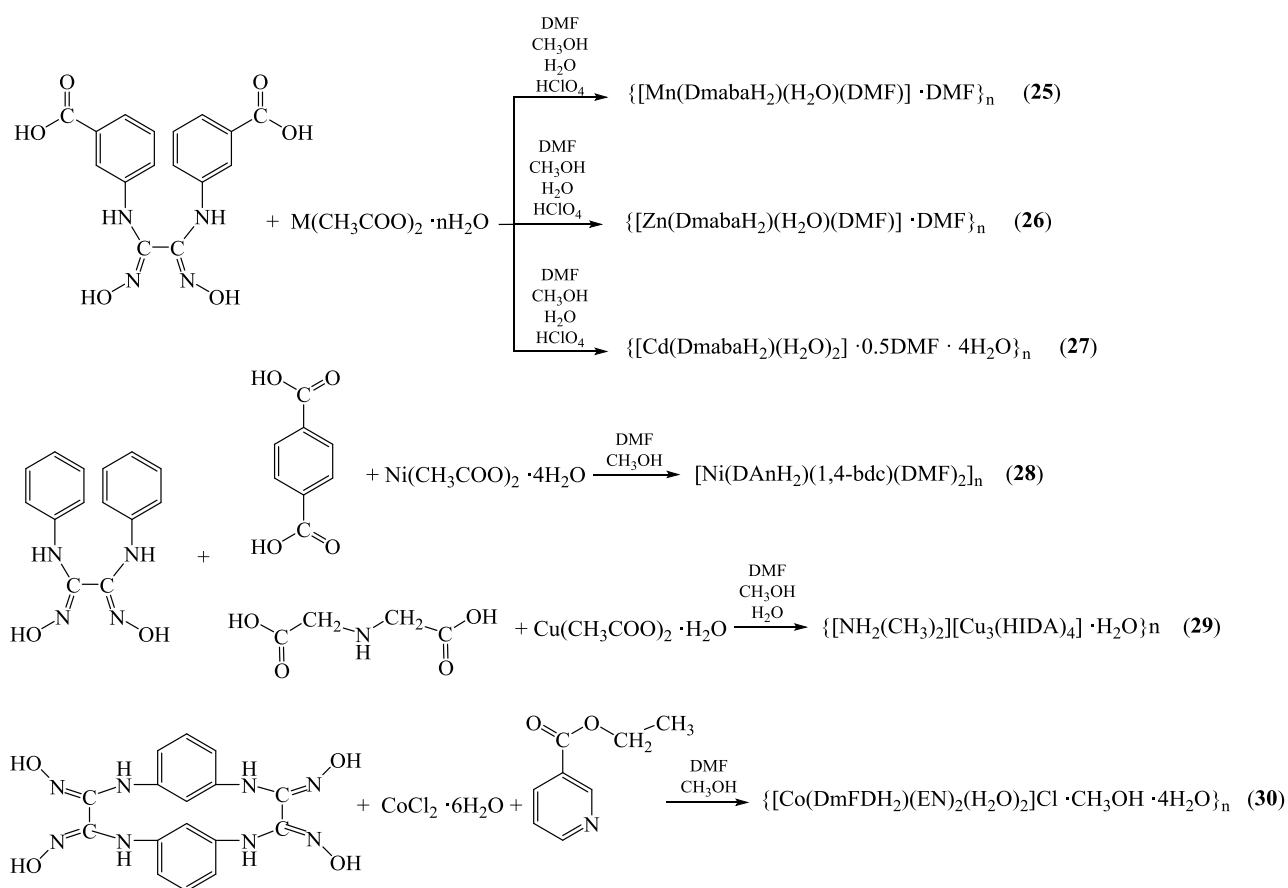


Fig. 9. Structura compusului ionic de Ca(II) în 18 (a) și a compusului molecular de Ba(II) în 23 (b).

Poliedrul de coordinare al Co(II) în toți compușii este un tetraedru format din setul de atomi donori N_4 , care aparțin la patru anioni NCS^- , în timp ce numărul de coordinare al metalelor alcalino-pământoase sunt diferite. Astfel, în cazul compușilor **18-22**, numărul de coordinare este 9, în cazul compusului **23** este 11, iar în compusul **24**, numărul de coordinare este 12, poliedrele de coordinare fiind formate de atomii donori O,N,O ai ligandului L.

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

În urma reacțiilor dintre dioximele ce conțin un număr diferit de atomi donori, inclusiv diverși și după natura lor, cu diferite săruri ale metalelor Mn(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) și Co(II) s-au obținut șase polimeri coordinativi (doi polimeri 1D și patru 2D) (Figura 10). Toți șase polimeri au fost studiați utilizând diferite metode fizico-chimice de analiză, iar pentru cinci dintre aceștia s-a reușit stabilirea formulei de structură.



în care: M = Mn(II), Zn(II) și Cd(II); n = 2 (26, 27), 4 (25).

Fig. 10. Schema de sinteză a compușilor polimerici 25-30.

Spectrele IR ale compușilor **25-27** conțin benzi de absorbție $\nu(\text{OH})$ ale grupărilor oximice la 3374 (**25**), 3449 (**26**) și 3496 cm^{-1} (**27**), precum și $\nu(\text{N-H})$ la 3175 (**25**), 3220 (**26**) și 3203 cm^{-1} (**27**). Se observă benzi intensive de absorbție $\nu_s(\text{COO}^-)$ în intervalul 1377-1388 cm^{-1} . Spectrul compusului **28** puțin ce are în comun cu spectrele compușilor **25-27**. Benzile de absorbție ale grupărilor $\nu(\text{OH})$ și $\nu(\text{NH})$ sunt localizate la 3316 și respectiv 3045 cm^{-1} . În spectrul IR al compusului **30**, la fel ca și în spectrele altor dioximați sunt prezente benzile de absorbție $\nu(\text{OH})$ și $\nu(\text{NH})$ la 3353 și respectiv 3289 cm^{-1} . De asemenea este prezentă și banda pentru esterul acidului nicotinic în regiunea 1287 și 1103 cm^{-1} care aparțin vibrațiilor $\nu_{\text{as/s}}(\text{C-O-C})$.

Studiul cu raze X a stabilit că utilizarea proliganului DmabaH_4 , care conține atomi donori și la toate fragmentele terminale, în reacțiile cu sărurile de Mn(II), Zn(II) și Cd(II) a condus la formarea polimerilor coordinativi. Partea asimetrică a celulelor elementare din cristalele compușilor **25-27** conține un atom de metal și un ligand bideprotonat DmabaH_2^{2-} în poziții generale, precum apă și molecule de DMF în diferite raporturi. Acestea din urmă sunt coordonate la atomii de metal (Figura 11) sau prezente în cristal sub formă de molecule de cristalizare.

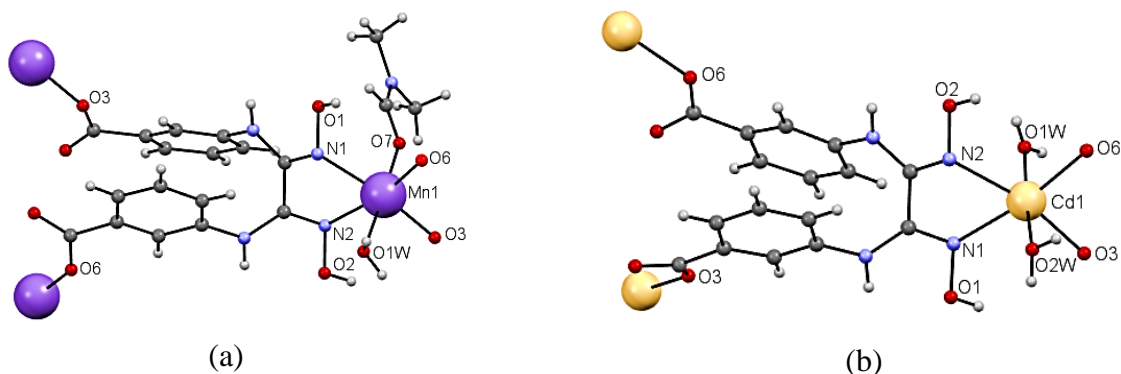


Fig. 11. Structura fragmentelor cristalografic independente ale polimerilor coordinativi ai Mn(II) (a), Cd(II) (b) cu numerotarea parțială a atomilor (compușii 25 și 27).

Înconjurarea fiecărui atom de metal este formată din setul donator N_2O_2 ce aparțin la trei liganzi $DmabaH_2^{2-}$ diferiți, iar acești atomi sunt localizați în planul ecuatorial al poliedrului de coordinare octaedric. Formarea poliedrelor ionilor Mn(II), Zn(II) și Cd(II) este completată de fiecare dată de doi atomi de oxigen ce aparțin unei molecule de apă și a unei molecule de DMF în compușii **25** și **26**, în timp ce în compusul **27** aparțin doar la două molecule de apă. Ca rezultat, poliedrele de coordinare octaedrice ale atomilor metalici din compușii **25-27** sunt formate din același set de atomi donori N_2O_4 .

Pentru sinteza compusului **28** s-au utilizat aceleași condiții de reacție ca și în cazul compușilor **11-13**, schimbând doar acidul carboxilic. Ca rezultat s-au obținut cristale potrivite studiului cu raze X pe monocristal, din care s-a constatat că compusul nou obținut este unul polimeric. Partea asimetrică a celulei elementare conține ionul metalic Ni(II), un ligand oximic neutru $DAnH_2$, un ligand bideprotonat $(1,4-bdc)^{2-}$ și doi liganzi neutri DMF (Figura 12). Fiecare ion Ni^{2+} din acest compus polimeric (Figura 12) este hexacoordinat și înconjurarea lui are o geometrie octaedrică distorsionată, formată de setul de atomi donori N_2O_4 .

Compusul **29** este unul puțin mai deosebit față de cei precedenți prin faptul că dintre cei doi liganzi utilizați în sinteză ($DAnH_2$ și acidul iminodiacetic) la formarea lui a fost antrenat doar acidul dicarboxilic. Acidul iminodiacetic sub formă de sare organică $NH(CH_3COO)_2$ (H_3IDA) poate servi ca ligand polidentat și poate coordina la metal prin atomii de oxigen ai celor două grupe carboxilice și atomul de azot central. Interacțiunea acetatului de Cu(II) monohidrat cu $DAnH_2$ și H_3IDA a condus la un compus coordinativ cu formula $\{[NH_2(CH_3)_2]_2[Cu_3(HIDA)_4] \cdot H_2O\}_n$ care nu conține dioximă. Partea asimetrică a celulei elementare cuprinde trei atomi de Cu(II), patru liganzi organici bideprotonați $HIDA^{2-}$, doi cationi de dimetilamoniu și o moleculă de apă (Figura 13).

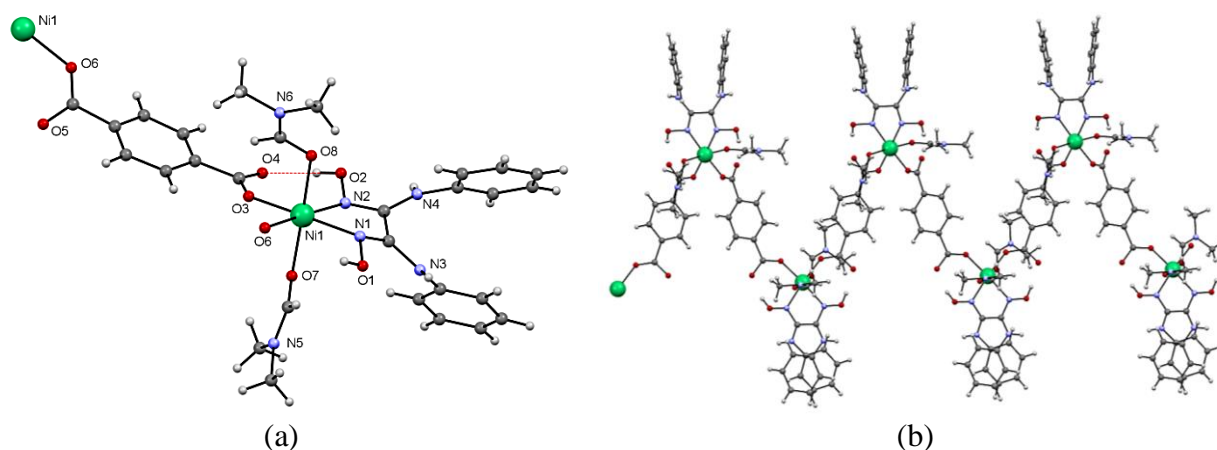


Fig. 12. Partea asimetrică a polimerului coordinativ 28 cu numerotarea parțială a atomilor (a) și fragment al polimerului coordinativ 1D (b).

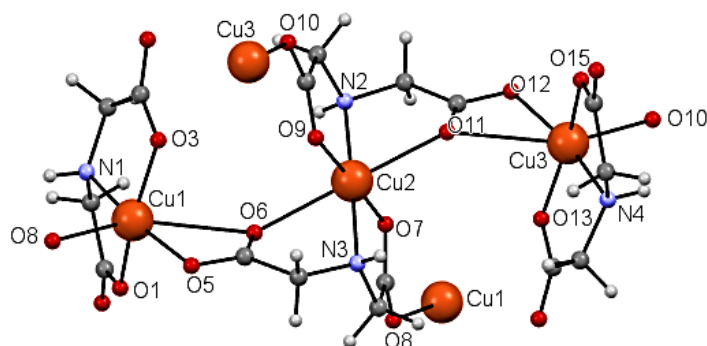


Fig. 13. Structura fragmentului de bază trinuclear din polimerul anionic al compusului 29.

Poliedrul de coordinare al atomului de metal central Cu(2) este format de setul de atomi N_2O_4 , iar ceilalți doi atomi de metal terminali (Cu(1) și Cu(3)) primesc înconjurarea NO_5 .

Pentru compusul **30** nu a fost posibil de stabilit formula structurală deoarece nu s-au obținut monocristale potrivite pentru studiul cu raze X pe monocristal. Pentru sinteza acestui compus a fost utilizat proligandul tetraoximic **4**, esterul etilic al acidului nicotinic și sarea de cobalt(II), utilizând în calitate de oxidant oxigenul din aer până la trecerea Co(II) în Co(III). Produsul obținut în urma acestei sinteze a fost studiat cu ajutorul metodelor analizei elementale și spectroscopiei IR. Spectrul IR al complexului **30** se deosebește de cel al tetraoximei prin apariția benzilor noi. O bandă lată la 2722 cm^{-1} poate fi atribuită oscilațiilor legăturii de hidrogen slabă de tipul $O-H\cdots O$, iar benzile noi de la 649 , 471 și 412 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor ventilatorului, pendulului și respectiv legăturii $M-O_{\text{apă-coord.}}$. Conform acestor date s-a presupus că compusul **30** poate fi unul de tip polimeric unidimensional (1D) cu compoziția $\{[Co(DmFDH_2)(EN)_2(H_2O)_2]Cl \cdot CH_3OH \cdot 4H_2O\}_n$ (Figura 14).

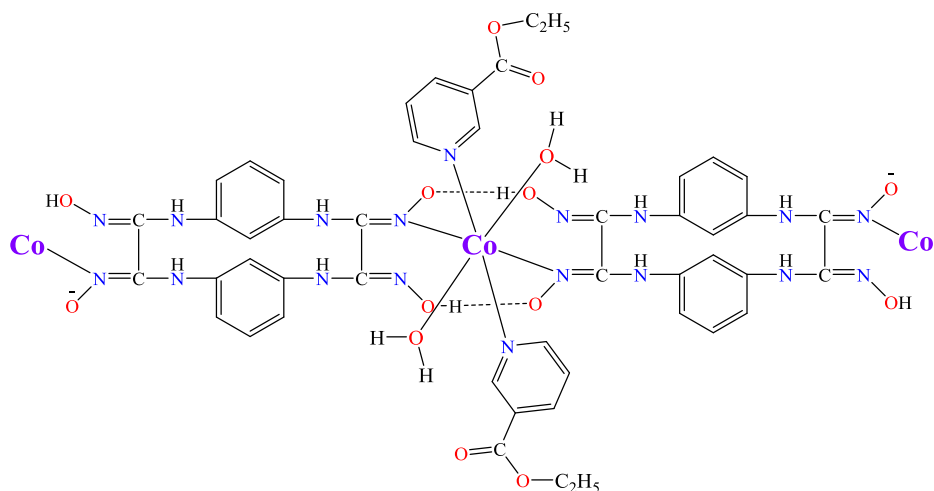


Fig. 14. Formula de structură posibilă a fragmentului polimeric 1D din compusul 30.

Din această formulă de structură posibilă se poate afirma că fiecare atom de Co(III) este hexacoordinat cu setul de atomi donori N_4O_2 , patru atomi de azot aparțin la doi liganzi tetraoximici bideprotonați și doi atomi de azot – la doi liganzi neutri de EN ce ocupă pozițiile axiale, iar sarcina cationului Co^{3+} fiind compensată de anionul Cl^- din sfera externă.

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

În **capitolul 4** sunt descrise activitățile antibacteriene și antifungice ale compușilor **1-4**, dar și activitățile biologice de stimulatori în cultivarea unor tulpini de micromicete pentru compușii **18-20, 22, 23**.

4.1. Activitatea antimicrobiană a agenților de coordinație dioximici noi obținuți

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

Activitatea de inhibare a culturii *in vitro* a proliganzilor vic-dioximă **1-3** a fost evaluată atât împotriva bacteriilor nepatogene gram-pozitive și gram-negative cât și a celor fitopatogenice, dar și împotriva fungilor enumerate în tabelul 1. În urma testărilor efectuate s-a stabilit că compusul **3** prezintă proprietăți antibacteriene și antifungice medii în intervalul concentrației 0,007-0,015% pentru bacterii și fungi.

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

Compuși (conc. 0,5%)	CMB și CMF, %						
	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Pseudomon. Fluorescens</i>	<i>Erwinia amylovora</i>	<i>Erwinia carotovora</i>	<i>Xanthom. Campestris</i>	<i>Candida utilis</i>	<i>Saccharo. Cerevisiae</i>
maba	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
paba	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
pat	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
DAnH₂	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
1	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	0,007	0,015	0,007	0,015	0,015	0,007	0,015
Martor (0,5%)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06

CMB – concentrație minimă bactericidă

CMF – concentrație minimă fungicidă

N/A – nu prezintă activitate

Conform datelor din tabelul 1, sporul activității antibacteriene a compusului **3** în comparație cu compusul martor este de 4-8 ori mai mare, în funcție de specia bacteriană și celei antifungice testate.

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

Structura compusului **4** puțin diferă de cea a compușilor **1-3**, deoarece **4** face parte din clasa tetraoximelor. Cercetările referitoare la tetraoxime sunt rar întâlnite în literatura de specialitate. Noul agent de coordinație tetraoximic **4**, a fost testat pe aceleași tulpini de bacterii și fungi ca și în cazul compușilor **1-3**, rezultatele testării sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Activitatea antibacteriană și antifungică *in vitro* a compusului 4.

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

CMB – concentrație minimă bactericidă

CMF – concentrație minimă fungicidă

N/A – nu prezintă activitate

Din datele tabelului 2 se poate confirma că sporul activității antibacteriene a compusului **4** în comparație cu compusul martor este de 2-4 ori mai înaltă, în dependență de specia bacteriană și antifungică de până la 4 ori. Dar totodată, acest compus prezintă o activitate de două ori mai mică decât cea a compusului **3**.

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

Pe lângă evaluarea activității antimicrobiene realizată în cazul compușilor **1-4**, au mai fost efectuate testări microbiologice ale compușilor **18-20**, **22** și **23**, dar și elaborarea strategiei de aplicare a acestor compuși în cultivarea submersă a tulpinilor de funghi miceliali *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03, *Aspergillus niger* CNMN FD 06, *Lentinus edodes* CNMN FB 01 și *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12. Conform datelor prezentate în tabelele 3 și 4, se observă că nivelul maxim al activității lipolitice în proba de referință a fost înregistrat în a doua zi de cultivare, activitatea constituind 18750 u/mL, comparativ cu valorile 17930 și 5625 u/mL, marcate în prima și, respectiv, a 3-a zi de cultivare în cazul compușilor **18**, **22** și **23**. În cazul compușilor **19** și **20**, acest nivel a fost înregistrat la fel în a 2-a zi de cultivare, însă activitatea constituind 30000 u/mL, comparativ cu 20708,8 și 22083,3 u/mL, stabilite în prima și, respectiv, a 3-a zi de cultivare. De asemenea, din datele tabelului 3 se observă o activitate sporită pentru compușii **18**, **22** și **23** chiar din prima zi de cultivare, aceasta depășind nivelul maxim al matorului cu 7,3-98,4%, iar în a 2-a zi aceasta fiind cu 6,7-86,7% mai sporită față de matorul zilei.

Tabelul 3. Influența compușilor coordinativi 18, 22 și 23 asupra activității lipolitice a micromicetei *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03

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

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

Compușii **19** și **20** la fel prezintă o creștere a activității lipolitice cu 36,6-98,6% față de mator chiar din prima zi de cultivare, ceea ce nu se observă în ziua a 2-a de cultivare.

Pentru compușii **22** și **23** a fost testată influența acestora asupra activității amilolitice a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06. Studiul dat a avut drept scop stabilirea condițiilor optime de aplicare a compușilor coordinativi heterometalici **22** și **23** ce conțin atomi de Ba(II) și

Sr(II) în tehnologia cultivării micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06 ca strategie de sporire a biosintezei amidazelor exocelulare.

Tabelul 4. Influența compușilor coordinativi 19 și 20 asupra activității lipolitice a micromicetei *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03

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

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

În baza rezultatelor obținute se constată că compusul **23**, în concentrație de 1 și 5 mg/L, influențează pozitiv acumularea amidazelor la micromiceta *Aspergillus niger* pe parcursul ambelor zile de cultivare, activitatea variind între 96,68-110,08 u/mL în ziua a 5-a și 132,15-143,94 u/mL în ziua a 6-a, comparativ cu nivelul de 72,86 și 79,09 u/mL marcat la proba martor în zilele respective. Sporul activității enzimatică asigurată de suplimentarea mediului cu compusul bariului a variat între 32,7-82,0% (Tabelul 5).

Tabelul 5. Influența diferitor concentrații ale compușilor 22 și 23 asupra activității amidolitice a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06

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

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

În contextul rezultatelor expuse în tabelul 5, s-a decis extinderea diapazonului de cercetare a activităților acestor compuși. Astfel, pentru compusul **23** a fost monitorizată influența acestuia asupra acumulării de biomasă la micromiceta *Lentinus edodes*. În baza rezultatelor obținute s-a confirmat efectul stimulator al compusului **23** asupra procesului de acumulare a biomasei la

macromiceta *Lentinus edodes*, concentrația optimă ce asigură cu mici diferențe sporul maximal al cantității de biomasă (22,1-62,5%) fiind de 5,0 și 10,0 mg/L (Tabelul 6).

Tabelul 6. Influența diferitor concentrații ale compusului 23 asupra acumulării de biomasă la macromiceta *Lentinus edodes*

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

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

Totodată pentru compusul **22** a fost evaluat efectul diferitor concentrații ale acestuia asupra activității complexului de enzime proteolitice acide (pH-3,6), neutre (pH-7,4) și alcaline (pH-9,0) la micromiceta producătoare susmenționată. Cultivarea s-a realizat pe parcursul a 4, 5 și 6 zile de cultivare – durata optimă de cultivare submersă a micromicetei producătoare ce asigură biosinteza enzimelor proteolitice la cote înalte. Toate datele ce reflectă influența complexului **22** asupra activității proteazelor acide, neutre și alcaline sunt prezentate în Tabelele 7, 8 și 9.

Tabelul 7. Influența compusului 22 asupra activității proteazelor acide (pH-3,6) la micromiceta *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

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

Din datele tabelului 7 se observă că compusul contribuie la intensificarea procesului de sinteză a enzimelor este de 10 mg/L, astfel că deja la a patra zi de cultivare activitatea este prezentată prin valori înalte – 1,18 u/mL, depășind cu 40% nivelul martorului din aceeași zi.

În baza acestor date putem observa că compusul ce conține atomi de Sr(II) adăugat la mediul de cultivare a tulpinii de *Fusarium gibbosum* în concentrația de 10 mg/L, chiar din a patra zi de cultivare asigură un spor de 89,3% al activității enzimatice față de maxima martorului din aceeași zi.

Tabelul 8. Influența compusului 22 asupra activității proteazelor neutre (pH-7,4) la micromiceta *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

Compus coordinativ	Conc., mg/L	a 4-a zi		a 5-a zi		a 6-a zi	
		Activitatea, u/mL	%, față de martor	Activitatea, u/mL	%, față de martor	Activitatea, u/mL	%, față de martor
22	1	0,97	92,0	2,23	99,4	1,85	90,6
	5	1,11	105,3	1,64	73,1	2,58	126,3/115,2*
	10	1,99	189,3	2,14	95,6	2,46	120,8/106,8*
	15	0,85	81,3	1,26	56,3	2,21	108,4
Martor	-	1,05	100,0	2,24	100,0	2,04	100,0

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

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

Compus coordinativ	Conc., mg/L	a 4-a zi		a 5-a zi		a 6-a zi	
		Activitatea, u/mL	%, față de martor	Activitatea, u/mL	%, față de martor	Activitatea, u/mL	%, față de martor
22	1	0,92	82,5	1,26	96,9	0,98	99,6
	5	1,02	91,3	2,37	182,0	1,54	155,6
	10	1,06	95,0	2,32	178,8	1,67	168,3
	15	1,27	113,8	1,83	141,1	0,92	93,3
Martor	-	1,12	100,0	1,30	100,0	0,99	100,0

Din datele tabelului 9 rezultă că compusul de Sr(II) prezintă o gamă mai largă de concentrații ce exercită influență pozitivă asupra biosintezei proteazelor alcaline. Astfel, în ziua a cincea durata optimă de cultivare a micromicetei ce asigură manifestarea la maxim a potențialului biosintetic a enzimelor de interes, activitatea proteolitică a probelor cultivate în prezența compusului **22** variază între 1,26 – 2,37 u/mL, fiind cu 41,1 – 82,0% mai înaltă comparativ cu martorul. Astfel, un efect pozitiv exercitând toate concentrațiile testate, cu excepția concentrației de 1 mg/L ce nu influențează activitatea biosintetică. La concentrația de 5 și 10 mg/L activitatea este practic identică (sporul fiind de 82% și, respectiv, 78,8%), menținându-se la cote superioare inclusiv în ziua a șasea de cultivare.

CONCLUZII GENERALE

1. Studiul literaturii de specialitate, realizat în teză, a demonstrat că subiectele înaintate spre cercetare la nivel internațional sunt insuficient studiate sau realizate tangențial. Această situație demonstrează necesitatea realizării cercetărilor propuse în teză pentru obținerea agenților de coordinație noi și compușilor coordinativi în baza lor cu proprietăți fizico-chimice, spectrale, structurale și utile noi.
2. Au fost elaborate procedee de sinteză, care au condus la obținerea a patru agenți de coordinație noi (*bis-m*-aminobenzoilgloxima (**1**), *bis-p*-aminobenzoilgloxima (**2**), *bis-p*-aminotoluengloxima (**3**) și *bis-m*-fenilendiamintetraoxima (**4**)), dintre care: dioxime monofuncționale (**3**), dioxime heterofuncționale (**1** și **2**) și o tetraoximă (**4**), iar în baza acestora – a compușilor coordinativi noi ai Mn(II), Co(II, III), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Ca(II), Sr(II) și Ba(II).
3. Proliganzii dioximici clasici coordinează la atomul de metal în calitate de liganzi monofuncționali în formă neutră, mono- și bideprotonată prin intermediul a doi atomi de azot. În cazul în care la atomul de metal coordinează două molecule de ligand, preponderent acestea pot fi stabilizate în două forme – neutră și monodeprotonată.
4. În rețeaua cristalină a complecșilor cobaltului(III) sunt incluse molecule, care formează cavități cu dimensiunile cuprinse în intervalul 7,2–23,5% din volumul celulei elementare (compușii **9** și **10**), în timp ce în rețelele cristaline ale compușilor, care nu conțin molecule de cristalizare acest volum este mai mic de 6,0% (**6-8**).
5. La sinteza compușilor binucleari de Mn(II) și Zn(II) un rol important îi revine naturii solventului și gradul de puritate al acestuia. La utilizarea DMSO de 99,9% complexul binuclear (compusul **13**) se transformă în polimer coordinativ cunoscut, iar utilizarea DMSO de 98,9% conduce la formarea compusului dimeric cu coordonarea DMSO în pozițiile axiale ale octaedrului (compusul **14**).
6. Metalele alcalino-pământoase (Ca, Sr, Ba) formează cu cobaltul(II) compuși bimetalici, în care componența și structura compușilor bimetalici sunt funcție de natura metalului alcalino-pământos. În cazul calciului și stronțului formula generală este $[Ca/SrL_3][Co(NCS)_4]$, iar în cazul bariului $[BaCoL_3(\mu-NCS)_2(NCS-kN)_2]$ și $[BaL_4][Co(NCS)_4]$, în care L – ligand tridentat, dimetil/dietilpiridin-2,6-dicarboxilatul. Diferă și numărul de coordinație în compușii bimetalici, în primii – NC al calciului și stronțului este 9 (compușii **19-22**), iar în compușii bariului NC este 11 și 12 (compușii **23** și **24**), fapt care probabil este determinat de raza atomului metalului alcalino-pământos.

7. La sinteza compușilor complecși cu nuclearitate sporită, inclusiv a polimerilor coordinativi care au la bază dioxime se pot utiliza două strategii: a) antrenarea liganzilor suplimentari cu rolul de punte; b) utilizarea dioximelor care conțin substituenți cu alte grupe funcționale.
8. Studiul proprietăților antimicrobiene ale compușilor **3** și **4** a scos în evidență o activitate esențială a acestora împotriva a cinci specii de bacterii gram-pozitive și gram-negative: *Bacillus subtilis* NCNM bb-01, *Pseudomonas fluorescens* NCNM PFB-01, fitopatogene: *Xanthomonas campestris* NCNM BX-01, *Erwinia amylovora* NCNM BE-01, *Erwinia carotovora* NCNM BE-03 și două tulpini de fungi: *Candida utilis* NCNM Y-22 și *Saccharomyces cerevisiae* NCNM Y-20.
9. Compușii coordinativi bimetalici manifestă activitate biologică în calitate de biocatalizatori ai proceselor de enzimogeneză la o serie de micro- și macromicete: *Rhizopus arhizus* CNMN FD 03 (**18–23**, 7,3-98,6%); *Aspergillus niger* CNMN FD 06 (**22, 23**, 8,57-82,0%); *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 (**22**, 5,5-89,3%) și *Lentinus edodes* CNMN BD 01 (**23**, 18,6-62,5%).

RECOMANDĂRI:

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

BIBLIOGRAFIE

1. CHAKRAVORTY, A. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 1974, 13(1), pp. 1-46. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80250-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80250-7)
2. BAILAR, Jr., J.C. *Preparative Inorganic Reactions*, ed. W. L. Jolly, Interscience, New York, 1964, vol. 1, pp. 1–25.
3. GODYCKI, L.E., RUNDLE, R.E. The structure of nickel dimethylglyoxime. *Acta Crystallographica*, 1953, 6(6), pp. 487-495. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X5300137X>
4. BOUROSH, P., BULHAC, I., COVACI, O., ZUBAREVA, V., MITINA, T. Iron(II) bis- α -benzyldioximate complexes with 3- and 4-pyridine hemiacetals as axial ligands: synthesis, structure and physicochemical properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2018, 44(8), pp. 507-517. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070328418080018>
5. BOUROSH, P.N., COROPCEANU, E.B., CILOCI, A.A., CLAPCO, S.F. BOLOGA, O.A., BIVOL, C.M., TIURINA, J.P., BULHAC, I. New Co(III) dioximates with hexafluorophosphate ion as stimulator of the proteolytic activity of the micromycete *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2013, 39(11), pp. 777-786. DOI: <https://doi.org/10.1134/S107032841311002X>
6. FRASSON, E., BARDI, R., BEZZI, S. Structure of copper-dimethylglyoxime at low temperature. *Acta Crystallographica*, 1959, 12(3), pp. 201-205. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X59000573>
7. BOUROSH, P.N., COROPCEANU, E.B., RIJA, A.P., BOLOGA, O.A., GDANIEC, M., BULHAC, I.I. Structural evidence of $[\text{Rh}(\text{Thio})_6]^{3+}$ and $[\text{Rh}(\text{Thio})_5\text{Cl}]^{2+}$ cations in the novel ionic systems based on Co(III) dioximates. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 998(1-3), pp. 198-205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.05.033>
8. ROGACHEV, B.G., KHIDEKEL, M.L. Selective reduction of butadiene in the presence of the bisdimethylglyoximate complex of rhodium. *Russian Chemical Bulletin*, 1969, 18(1), pp. 127-128. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00907608>
9. МАТКОВСКИЙ, К.Л. О противогипоксических свойствах диоксиминов кобальта. *Известия АН МССР. Серия "Биологические и Химические науки"*, 1971, 5, с. 88-89. ISSN 1857-064X
10. МАТКОВСКИЙ, К.Л., БОЛОГА, О.А. Об антидотных свойствах диоксиматов трёхвалентного кобальта. *Глобус науки*, 2006, 6, с. 34-36. ISSN 1561-4190

11. CANPALOT, E., KAYA, M., GÜR, S. Synthesis, characterization of some Co(III) complexes with *vic*-dioxime ligands and their antimicrobial properties. *Turkish Journal of Chemistry*, 2004, 28(2), pp. 235-242. ISSN 1300-0527
12. HARBECK, M., ŞEN, Z., GÜROL, I., GÜMÜŞ, G., MUSLUOĞLU, E., AHSEN, V., ÖZTÜRK, Z.Z. *Vic*-dioximes: a new class of sensitive materials for chemical gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 156(2), pp. 673-679. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.017>

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

Articole în reviste cu factor de impact.

1. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; RIJA, Andrei; COROPCEANU, Eduard; BOUROSH, Pavlina. Dianilineglyoxime salt and its binuclear Zn(II) and Mn(II) complexes with 1,3-benzenedicarboxylic acid: synthesis and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2019, 45(12), pp. 843-855. DOI: <https://doi.org/10.1134/S107032841912008X>
2. **URECHE, Dumitru**; RIJA, Andrei; BULHAC, Ion; COROPCEANU, Eduard; BOUROSH, Pavlina. Synthesis and structural study of 2D coordination polymers of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) based on diaminobenzoylglyoxime. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020, 65(12), pp. 1838-1847. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023620120189>
3. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; CIOCÂRLAN, Alexandru; ROSHCA, Daniel; LUPASCU, Lucian; BOUROSH, Pavlina. Novel vic-dioximes: synthesis, structure characterization, and antimicrobial activity evaluation. In: *Turkish Journal of Chemistry*. 2021, 45(6), pp. 1873-1881. DOI: <https://doi.org/10.3906/kim-2104-24>
4. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; SHOVA, Sergiu; BOUROSH, Pavlina. Pseudomacrocyclic bis(dianilineglyoximate)cobalt(III) complex cations: synthesis and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2022, 48(6), pp. 333-343. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070328422060070>
5. BULHAC, Ion; **URECHE, Dumitru**; KRAVTSOV, Victor; BOUROSH, Pavlina. Synthesis and structure of heterometallic compounds with dimethylpyridine-2,6-dicarboxylate. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2023, 49(2), pp. 77-85. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070328422700245>

Articole în reviste naționale.

1. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; SHOVA, Sergiu; BOUROSH, Pavlina. Novel Zn(II) binuclear and Ni(II) 1D polymeric coordination compounds based on dianilineglyoxime and dicarboxylic acids: synthesis and structure. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2022, nr. 2(17), pp. 62-72. DOI: <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.954>

Articole în culegeri ale conferințelor.

1. **URECHE, Dumitru**. A new method for synthesis of 3d zinc(II) polymer $\{[Zn_2(1,3bdc)_2(DMSO)_2(H_2O)] \cdot 3DMSO\}_n$. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă consacrată jubileului "90 de ani ai Facultății Biologie și Chimie*. Vol.2, 2020,

Chişinău. Tipografia UST, pp. 116-122. ISBN 978-9975-76-308-0.
https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/107911

2. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; BOUROSH, Pavlina. A new Co(III) mononuclear complex containing dianilineglyoxime and pyridine ligands: synthesis and structure. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă. Ediția 8*, Vol.2, 2021, Chişinău. Tipografia UST, pp. 67-73. ISBN 978-9975-76-326-4.
https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/127812
3. CONDRUC, Viorica; CILOCI (DESEATNIC), Alexandra; BULHAC, Ion; CLAPCO, Steliana; COCU, Maria; BOUROȘ, Pavlina; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; **URECHE, Dumitru**. Influența compușilor coordinativi ai bariului și stronțului asupra biosintezei amilazelor extracelulare la micromiceta *Aspergillus niger* CNMN FD 06. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă. Chimie. Ediția 9*, Vol.2, 2022, Chişinău. Tipografia UST, pp. 95-102. ISBN 978-9975-76-389-9.
https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/152632

Rezumate la conferințele naționale și internaționale.

1. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; RIJA, Andrei; BOUROSH, Pavlina. New binuclear compounds of Zn(II) and Mn(II) based on dianilineglyoxime and isophthalic acid. In: *Materials Science and Condensed Matter Physics. Ediția 9*, 25-28 septembrie 2018, Chişinău, Republica Moldova: Institutul de Fizică Aplicată, p. 138.
https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/71568
2. **URECHE, Dumitru**; BOUROSH, Paulina; RIJA, Andrei; BULHAC, Ion. Thermal analysis of new binuclear compounds of Zn(II) and Mn(II) based on dianilineglyoxime and isophthalic acid. In: *12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, Braşov, Romania, p. 539. ISBN 978-3-940237-50-7
3. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; KRAVTSOV, Victor; BOUROSH, Pavlina. A novel copper(II) 2D coordination polymer constructed of iminodiacetic acid. In: *Achievements and perspectives of modern chemistry*. 9-11 octombrie 2019, Chisinau, Republic of Moldova: Tipografia Academiei de Ştiinţe a Moldovei, p. 150. ISBN 978-9975-62-428-2.
https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/87089
4. **URECHE, Dumitru**. Thermal decomposition of the monodimensional polymer of Ni (II) with dianilineglyoxime and terephthalic acid. In: *Book of Abstracts of the 28th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry – Eugen Segal – of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy (CATCAR28)*. 9-10 mai 2019, România, Arad:

- Gutenberg Univers Arad Publishing House, p. 65. ISBN 978-606-675-208-4.
https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/103942
5. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; BOUROSH, Pavlina. A novel cooper(II) 2D coordination polymer and its thermal decompositio. In: *Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis. Editia 5*, 28-31 august 2017, Roma, Italy: Academica Greifswald, p. 312. ISBN 978-3-940237-59-0. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/105475
 6. CILOCI (DESEATNIC), Alexandra; BULHAC, Ion; CLAPCO, Steliana; **URECHE, Dumitru**; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; MATROI, Alexandra. Sinteză orientată a enzimelor lipolitice la tulpina fungică *Rhizopus Arrhizus* CNMN FD 03 în cultură submersă. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă. Chimie. Ediția 9, Vol.2*, 2022, Chișinău. Tipografia UST, pp. 80-83. ISBN 978-9975-76-389-9. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/152574
 7. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; BOUROȘ, Pavlina. Sinteză și structura complexului bimetalic $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă. Chimie. Ediția 9, Vol.2*, 2022, Chișinău. Tipografia UST, pp. 153-155. ISBN 978-9975-76-389-9. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/152647
 8. CILOCI (DESEATNIC), Alexandra; CLAPCO, Steliana; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; BULHAC, Ion; **URECHE, Dumitru**. Influence of some coordination compounds with polydentate ligands on the proteolytic activity of *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12. In: *Life sciences in the dialogue of generations: connections between universities, academia and business community*. 2022, Chișinău. Republica Moldova: Moldova State University, p. 86. ISBN 978-9975-159-80-7. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/167489
 9. **URECHE, Dumitru**. Novel vic-dioxime ligands and its antimicrobial activity. In: *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection. Ediția a 13-a*, 2021, Timișoara, România: Institute of Chemistry Timișoara of the Romanian Academy, p. 41. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/140636
 10. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; BOUROȘ, Pavlina. Compuși hetero-bimetalici ai Ba(II) ce conțin ligand *O,N,O*-donor și anion $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$. In: *10th Edition international scientific-practical conference „Education through research for a prosperous society”*. Volumul 1, 2023, Chișinău, Republica Moldova: UPSC, pp. 50-52. DOI: <https://doi.org/10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p50-52>

11. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; BOUROȘ, Pavlina. Sinteza și structura unui compus binuclear al Mn(II) cu dianilinglioxima și acidul izoftalic. In: *10th Edition international scientific-practical conference „Education through research for a prosperous society”*. Volumul 1, 2023, Chișinău, Republica Moldova: UPSC, pp. 53-55. DOI: <https://doi.org/10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p53-55>

Brevete de invenție.

1. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; BOUROȘ, Pavlina; ROȘCA, Daniel; LUPAȘCU, Lucian. *Bis-(N,N'-bis(4-tolil)diaminoglioximă)-4-metilanilin-trihidrat pentru utilizare în calitate de remediu antibacterian în agricultură*. Brevet MD 4762 C1 din 2022.02.28, BOPI 7/2021.
2. **URECHE, Dumitru**; BULHAC, Ion; VEVERIȚĂ, Anastasia; BOUROȘ, Pavlina; LUPAȘCU, Lucian. *Compusul 2,5,11,14-tetraazatriciclo-[13,3,1,16,10]-icosa-1(19),6,8,10(20),15,17-hexaen-3,4,12,13-tetraontetraoximă bis(N,Ndimetilformamidă) cu activitate antibacteriană și antifungică*. Brevet MD 4745 C1 din 30.09.2021, BOPI 2/2021.
3. CILOCI, Alexandra; CLAPCO, Steliana; TIURINA, Janeta; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; BULHAC, Ion; **URECHE, Dumitru**. *Procedeu de cultivare submersă a tulpinii de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 – producător de lipaze*. Brevet de invenție de scurtă durată MD 1624 Z din 31.12.2022, BOPI 5/2022.
4. BULHAC, Ion; **URECHE, Dumitru**; CILOCI, Alexandra; BOUROȘ, Paulina; TIURINA, Janeta; LABLIUC, Svetlana. *Tetra(izotiocianat)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-dicarboxilat)stronțiu cu proprietăți de biostimulator al activității lipolitice pentru tulpina de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03*. Brevet de invenție MD 4831 B1 din 30.11.2022.
5. BULHAC, Ion; **URECHE, Dumitru**; BOUROȘ, Paulina; COCU, Maria; CILOCI, Alexandra; CONDRUC, Viorica; DVORNINA, Elena. *Tris(2,6-dimetil piridincarboxilat-1kONO-di-μ-(izotiocianato-1,2kN)-(diizotiocianato-2kN)bariu(II)cobalt(II) cu proprietăți de biostimulator al sintezei principiilor bioactive la fungi*. Brevet de invenție MD 4847 B1 din 28.02.2023.
6. CILOCI, Alexandra; DVORNINA, Elena; RUDIC, Valeriu; BULHAC, Ion; **URECHE, Dumitru**; COCU, Maria. *Procedeu de cultivare submersă a tulpinii Lentinus edodes (Berk.) Sing. CNMN FB 01*. Brevet de invenție MD 4843 B1 din 31.01.2023.
7. BULHAC, Ion; **URECHE, Dumitru**; BOUROȘ, Paulina; DANILESCU, Olga; CILOCI, Alexandra; CLAPCO, Steliana. *Tetra(izotiocianato)cobaltat(II) de tris(dimetil piridin-2,6-*

dicarboxilat)calciu cu proprietăți de biostimulator al activității lipolitice pentru tulpina de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03. Brevet de invenție MD 4853 B1 din 30.04.2023.

8. CILOCI, Alexandra; BULHAC, Ion; CLAPCO, Steliana; DANILESCU, Olga; DVORNINA, Elena; LABLIUC, Svetlana; MATROI, Alexandra; **URECHE, Dumitru**. *Procedeu de cultivare submersă a tulpinii de fungi Rhizopus arrhizus CNMN FD 03 – producător de lipaze*. Brevet de invenție MD 4828 B1 din 31.10.2022.

Cerere de brevet de invenție.

BULHAC, Ion; **URECHE, Dumitru**; CILOCI, Alexandra; COCU, Maria; CLAPCO, Steliana; LABLIUC, Svetlana. *Tetra(izotiocianato)cobaltat(II) de tris(diethyl piridin-2,6-dicarboxilat)calciu cu proprietăți de biostimulator al activității lipolitice pentru tulpina de fungi rhizopus arrhizus CNMN FD 03*. Cerere de brevet de invenție Nr. a 2022 0004 din 2022.02.04.

ADNOTARE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ANNOTATION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

URECHE DUMITRU

**SINTEZA, STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ȘI ARHITECTURII
MOLECULARE ALE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI
METALELOR DE TIP „s” ȘI „d” CU LIGANZI
POLIFUNCȚIONALI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 12.09.2023

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 30 ex.

Coli de tipar.: 2,09

Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova
str. Academiei 3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova