CZU: 547-304.6:546.98 **https://doi.org/10.59295/sum6(186)2025_32**

PARTICULARITĂȚILE COORDINĂRII S-ALCHILTIOSEMICARBAZONEI 8-FORMILCHINOLINEI LA PALADIU(II)

Paulina BOUROȘ,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

Petru BULMAGA,
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

In memoriam
mem. cor. al AȘM, dr. hab., prof. Mihail REVENCO și dr., prof. Iurii SIMONOV

Au fost sintetizate noi combinații complexe ale Pd(II) cu S-metiltiosemicarbazona 8-formilchinolinei (HL) și derivatul ei cu substituentul fenil în poziția 4 (4-Ph-HL). Prin metoda difracției razelor X pe monocristal a fost stabilită compoziția și structura moleculară și cristalină a acestor compuși, care este redată prin formulele [Pd(L)(NO_2)] (**1**), $[Pd(L)(NO_2)]_{0,75}[Pd(L)(Cl)]_{0,25}$ (**2**), [Pd(4-Ph-L)(NO_2)] (**3**) și [Pd(4-Ph-L)(Cl)]·0,25DMFA (**4**). Au fost analizate transformările conformaționale din derivați ai tiosemicarbazidei în funcție de substituenți, de starea coordinată/necoordinată și specificul coordinării acestor liganzi la ionul Pd(II). Se discută modul de împachetare a componentelor în cristalele acestor compuși cu evidențierea interacțiunilor fine.

Cuvinte-cheie**:** *compuși coordinativi, paladiu, tiosemicarbazonă, tiosemicarbazone alchilate, sinteză, coordinare, soluții, raze X, structură cristalină, distanțe interatomice.*

PARTICULARITIES OF THE COORDINATION OF S-ALKYLTHIOSEMICARBAZONE 8-FORMYLQUINOLINE TO PALLADIUM(II)

New complex compounds of Pd(II) with S-methylthiosemicarbazone 8-formylquinoline (HL), and its derivatives with a phenyl substituent in position 4 (4-Ph-HL) were synthesized. The molecular and crystalline composition of these compounds was established by the single crystal X-ray diffraction method, as represented by the following formulas: [Pd(L)(NO_2)] (**1**), $[Pd(L)(NO_2)]_{0.75}[Pd(L)(Cl)]_{0.25}$ (**2**), [Pd(4-Ph-L)(NO_2)] (**3**), and [Pd(4-Ph-L)(Cl)].0.5DMFA (**4**). An analysis was conducted of the conformational transformations in thiosemicarbazide ligands in relation to substituents and their coordination/uncoordination state. In addition, the specificity of coordination of these ligands to the Pd(II) ion was analyzed. The packing mode of the components in the crystals of these compounds is discussed, with particular attention given to the fine interactions that occur.

Keywords: *coordination compounds, palladium, thiosemicarbazone, alkylated thiosemicarbazones, synthesis, coordination, solutions, X-rays, crystal structure, interatomic distances.*

Introducere

Din literatura de specialitate este cunoscut că tiosemicarbazonele S-alchilate $=N^1\text{-}N^2H=C^3(\text{-}S\text{-}R)\text{-}N^4H_2$, obținute prin condensarea tiosemicarbazidei respective cu molecule care conțin pe lângă gruparea carbonil și alte grupări funcționale, coordinează la ionii de metal 3d în special tridentat, neantrenând atomul de sulf. Ca exemplu, tiosemicarbazonele alchilate ale salicilaldehidei și derivații ei implică la coordinare setul de atomi donori O,N,N [1–5]. O analiză a rezultatelor din Baza de Date Structurale Cambridge [6] a evidențiat că acest ligand este versatil, iar configurația lui este în funcție atât de setul de atomi, prin intermediul cărora coordinează la generatorul de complex, cât și de faptul alchilării după atomul de sulf. Dacă în tiosemicarbazona nealchilată în stare liberă, necoordinată, fragmentul de bază este stabilizat în forma E (forma cis în raport cu legătura centrală N=C) [7], atunci în procesul de alchilare acest fragment primește forma Z (trans) [8–10], o formă care ar favoriza coordinarea lui prin atomii terminali N,S. Datele structurale evidențiază o dată în plus versatilitatea configurației E (cis) a fragmentului de bază al

ligandului de tiosemicarbazonă alchilată prin antrenarea la coordinare a atomilor terminali N,N, stabilit în compușii metalelor de tranziție Cu(II), Co(II), Ni(II) [1–5], cât și în liganzii necoordinați protonați [11–14]. Același mod de coordinare prin atomii de azot terminali a fost stabilit și în compusul complex al Cu(II) cu S-metiltiosemicarbazona 8-formilchinolinei sau derivații ei [13–14]. Cunoscut e că configurația trans în raport cu legătura centrală N=C din fragmentul tiosemicarbazidic se realizează nu numai în ligandul necoordinat alchilat [8–10], dar și în ligandul alchilat/nealchilat, coordinat la ionul Pd(II) [20] sau în ligandul nealchilat coordinat la ionii Ni(II), Cu(II), Fe(II) [15–19]. Un mod de coordinare netrivial al acestui ligand alchilat a fost stabilit în compușii coordinativi cu liganzii tetradentați cu lanț deschis, care conțin câte două fragmente tiosemicarbazidice alchilate, unul dintre care este stabilizat în forma cis și coordinat tradițional prin atomii N,N, iar celălalt – stabilizat în forma trans, care antrenează la coordinare doar atomul de N central [21, 22]. Au fost stabilite condiții pentru stabilizarea atât a formei cis, cât și trans în compușii S-alchiltiosemicarbazonelor cu așa metale ca Pd(II) [20, 23], Cu(II) și Zn(II) [14], în care acești liganzi coordinează la atomul de metal central prin setul de atomi donori N,N ai fragmentului de bază, cât și antrenând atomul de sulf – prin atomii donori N,S.

Pe lângă importanța investigațiilor compușilor coordinativi ai tiosemicarbazonelor cu metalele de tranzitie, inclusiv paladiul(II), în stabilirea particularităților structurale funcție de conformația și forma tautomerică a liganzilor, aceștea manifestă o varietate largă de proprietăți valoroase, printre care se pot enumăra activitatea catalică a unor reacții cu participarea substanțelor organice [24], activitatatea antimicrobiană [25, 26], antibacteriană [27–29], antioxidantă [30], citotoxică [31], anti-HIV și antitumorală [32, 33], anticancer [34, 35].

În lucrarea dată sunt prezentate rezultatele sintezei și a studiului cu raze X a unui șir de compuși noi ai Pd(II) cu S-metiltiosemicarbazona 8-formilchinolinei (HL) și cu derivatul acesteia, care conține în poziția 4 radicalul fenil (4-Ph-HL) - [Pd(L)(NO_2)] (**1**), $[Pd(L)(NO_2)]_{0,75}[Pd(L)(Cl)]_{0,25}$ (**2**), [Pd(4-Ph-L)(NO_2)] (**3**) și [Pd(4-Ph-L)(Cl)]×0,25 DMF (**4**).

Metode și materiale aplicate

Compușii inițiali ai paladiului tetracloropaladatul(II) și tetranitropaladatul(II) au fost obținuți conform [36]. S-metiltiosemicarbazona 8-formilchinolinei (HL) și derivatului acesteia cu substituentul fenil în poziția 4 (4-Ph-HL) au fost sintetizați conform [12].

*Sinteza compusului [Pd(L)(NO_2)] (**1**).* 0,2440 g (1 mmol) de S-metiltiosemicarbazona 8-formilchinolinei și 0,3684 g (1 mmol) de tetranitropaladat(II) de potasiu au fost dizolvate respectiv în volume minimale de dimetilformamidă și apă distilată, slab acidulată cu acid azotic de 0,01 mol/L (10:1). Soluțiile preparate au fost încălzite la baia de apă până la circa 70 °C și amestecate la agitare continuă, adăugând soluția tetranitropaladatului(II) la soluția HL. La răcirea soluției rezultante se formează un precipitat de culoare oranj. Peste câteva ore precipitatul format se separă de soluție prin filtrare, se spală cu volume mici de alcool etilic și eter dietilic și se usucă în aer.

*Sinteza compusului $[Pd(L)(NO2)]_{0.75}[Pd(L)(Cl)]_{0.25}$ (**2**).* 0,2440 g (1 mmol) de S-metiltiosemicarbazona 8-formilchinolinei și 0,3684 g (1 mmol) de tetranitropaladat(II) de potasiu au fost dizolvate respectiv în volume minimale de dimetilformamidă și apă distilată, slab acidulată cu acid clorhidric de 0,01 mol/L (10:1). Soluțiile preparate au fost încălzite la baia de apă până la circa 70 °C și amestecate la agitare continuă, adăugând soluția tetranitropaladatului(II) la soluția HL. La răcirea soluției rezultante se formează un precipitat de culoare galbenă-oranj. Peste câteva ore precipitatul format se separă de soluție prin filtrare, se spală cu volume mici de alcool etilic și eter dietilic și se usucă în aer.

*Sinteza compusului [Pd(4-Ph-L)(NO_2)] (**3**).* 0,3200 g (1 mmol) de S-metil-4-feniltiosemicarbazona 8-formilchinolinei și 0,3684 g (1 mmol) de tetranitropaladat(II) de potasiu au fost dizolvate respectiv în volume minimale de dimetilformamidă și apă distilată, slab acidulată cu acid azotic de 0,01 mol/L (10:1). Soluțiile preparate au fost încălzite la baia de apă până la circa 70 °C și amestecate la agitare continuă, adăugând soluția tetranitropaladatului(II) la soluția 4-Ph-HL. Precipitatul de culoare oraj care se formează la răcirea lentă a soluției se separă de soluție prin filtrare, se spală cu volume mici de alcool etilic și eter dietilic și se usucă în aer.

Sinteza compusului [Pd(4-Ph-L)(Cl)]×0,25DMF (4). 0,3200 g (1 mmol) de S-metil-4-feniltiosemicarbazona 8-formilchinolinei și 0,3684 g (1 mmol) de tetracloropaladat(II) de potasiu au fost dizolvate respectiv în volume minimale de dimetilformamidă și apă distilată, slab acidulată cu acid clorhidric de 0,01 mol/L (10:1). Soluțiile preparate și încălzite la baia de apă până la circa 70 °C se amestecă la agitare continuă, adăugând soluția tetracloropaladatului(II) la soluția 4-Ph-HL. Precipitatul de culoare galbenă-verzuie, care se formează la răcirea lentă a soluției se separă de soluție prin filtrare, se spală cu volume mici de alcool etilic și eter dietilic și se usucă în aer.

Toți compușii au fost obținuți în formă de cristale foarte mărunte, de aceea pentru a stabili componența lor și modul de coordinare a S-metiltiosemicarbazonei 8-formilchinolinei și derivatului ei la ionul de Pd(II) au fost întreprinse mai multe încercări de a căpăta cristale cu dimensiuni necesare pentru studiul cu raze X. Modificarea compoziției solventului mixt dimetilformamidă-propan-2-ol-apă a permis, în rezultatul recristalizării compușilor, obținerea acestora în fază monocristalină, care s-au utilizat la efectuarea studiului cu raze X.

Studiul cu raze X

Datele structurale de bază și caracteristicile experimentului pentru structurile cristaline **1** – **4** sunt prezentate în Tabelul. 1. Date experimentale pentru **1** au fost primite utilizând difractometru KUMA KM4CCD la temperatură joasă 120 K, pentru **2** – la difractometru Xcalibur E la 150 K, iar **3** și **4** – la difractometru Nonius Kappa CCD la 100/ 293 K, respectiv, radiația MoK_a (monocromatorul de grafit). Datele experimentale pentru **1** au fost prelucrate în cadrul complexului de program Kuma Diffraction (Poznan, Polonia). Determinarea parametrilor celulei elementare și prelucrarea datelor experimentale au fost efectuate utilizând software-ul CrysAlis Oxford Diffraction Ltd. [37]. Integrarea valorilor intensităților și reducerea acestora la o scală comună pentru **3** și **4** a fost efectuată folosind programele DENZO și SKALEPACK [38]; absorbția a fost luată în considerare folosind programul XEMP (Varșovia, Polonia) [39]. Parametrii celulei unitare pentru cristalele compușilor **1** – **4** au fost rafinați folosind setul întreg de date experimentale.

Structurile cristaline au fost soluționate prin metode directe în cadrul complexului de program *SHELX-97* [40, 41]. Toți atomii nehidrogenici din structură au fost localizați din sinteza Fourier *E*, iar pozițiile lor au fost precizate prin metoda celor mai mici pătrate în aproximație anizotropică. Coordonatele atomilor de hidrogen au fost calculate geometric și precizate în aproximație izotropică. Distanțele interatomice și unghiurile de valență din poliedrele de coordinare ale atomilor de paladiu sun incluse în Tabelul 2, iar parametrii legăturilor de hidrogen din **1** – **4** sunt prezentate în Tabelul 3. Rezultatele structurale pentru **1** – **4** au fost depuse în Baza de Date Structurale Cambridge cu numerele de depozitare CCDC 2497727-2497730. Aceste date pot fi obținute gratuit prin intermediul site-ului www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, prin e-mail la adresa data_request@ccdc.cam.ac.uk sau contactând Centrul de Date Cristalografice Cambridge, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Marea Britanie; fax: +44 1223 336033.

Tabelul 1. Datele structurale de bază și caracteristicile experimentului pentru cristaline 1 - 4

Compusul	1	2	3	4
Formula empirică	$C_{12}H_{11}N_5O_2Pd_1S_1$	$C_{12}H_{11}Cl_{0.25}N_{4,75}O_{1.50}Pd_1S_1$	$C_{18}H_{15}N_5O_2Pd_1S_1$	$C_{18.75}H_{16.75}Cl_1N_{4,25}O_{0,25}Pd_1S_1$
M	395,72	393,08	471,81	479,52
T, K	120(2)	150(2)	100 (2)	293(2)
Singonia	monoclinică	monoclinică	monoclinică	monoclinică
Grupul spațial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/a$
Parametrii celulei elementare				
a, Å	8,0316(4)	8,0630(3)	8,0880(3)	15,7390(4)

b, Å	15,7657(10)	15,5213(6)	9,9450(5)	13,0140(6)
c, Å	10,3849(6)	10,4207(3)	22,6940(10)	18,6930(6)
β, deg.	90,445(4)	90.844(3)	109,404(3)	100.2290(19)
V, Å^3	1314,94(13)	1303.99(8)	1721,71(13)	3768,0(2)
Z	4	4	4	8
$D_{(calc)}$, mg/m^3	1,999	2,002	1.820	1,691
μ, mm^{-1}	1,582	1,641	1,225	1,250
F(000)	784	778	944	1920
Dimensiunele cristalului, mm	0,4 x 0,1 x 0,1	0,2 x 0,08 x 0,04	0,4 x 0,2 x 0,1	0,4 x 0,2 x 0,1
Intervalul θ, deg.	4,11 – 25,49°.	3,27 – 25,49°.	2,67 – 27,00°.	1,92 – 26,00°.
Reflexele colectate	6818	4081	7008	20037
Reflexele independente	2431 [R(int) = 0,0181]	2370 [R(int) = 0,0193]	3747 [R(int) = 0,0411]	7398 [R(int) = 0,0819]
Completitudine, %	99,5 (θ = 25,49°)	97,7 (θ = 25,49°)	99,5 (θ = 27.00°)	100,0 (θ = 26.00°)
Parametrii precizați	190	201	255	468
GOOF	1,008	1,000	1,017	1.002
Indicii finali *R* (*I*>2s(*I*))	*R*1 = 0,0254, *wR*2 = 0,0700	*R*1 = 0,0254, *wR*2 = 0,0603	*R*1 = 0,0533, *wR*2 = 0,1542	*R*1 = 0,0673, *wR*2 = 0,1828
Indicii *R* (în baza tuturor datelor)	*R*1 = 0,0320, *wR*2 = 0,0724	*R*1 = 0.0338, *wR*2 = 0,0617	*R*1 = 0,0710, *wR*2 = 0,1654	*R*1 = 0,1225, *wR*2 = 0,2152

Rezultate obținute și discuții

Compușii **1** – **4**, din care doar în **4** au fost stabilite molecule de cristalizare de *dmf*, cristalizează în singonia monoclinică, **1** și **2** fiind practic izostructurali (Tabelul 1). Studiul structural a determinat că aceștia sunt compuși complecși moleculari (Fig. 1), în care ligandul organic coordinează la atomul central Pd(1) tridentat prin cei trei atomi N_3 în formă sa monodeprotonată (HL^- sau 4-Ph-L^-). Atomul de metal în complecșii din **1** – **4** are numărul de coordinație 4, înconjurarea coordinativă fiind plan-pătrată, deci în poziția a patra ea este completată de atomii N, O sau Cl ai anionilor NO_2^- și Cl^-, respectiv. În cristalul compusului **2** sunt evidențiați doi complecși, unul având aceeași compoziție ca și complexul **1**, în care înconjurarea coordinativă este completată de anionul NO_2^-, coordinat prin atomul de azot (75%), iar în celălalt poziția a patra este ocupată de anionul de clorură (25%). Aici se poate menționa și un moment important pentru cristalul **3**, în care au fost stabiliți doi complecși, aceștia fiind diferiți prin modul de coordinare al anionului NO_2^-: atât prin atomul de azot (50%), ca și în compușii **1** și **2**, cât și prin unul din atomii de oxigen (50%). În cristalul **4** au fost stabiliți doi compuși cristalografic independenți, identici după conținut și structură la general.

Distanțele interatomice medii din **1** – **4** sunt: Pd–N(1) 2,068(4), Pd–N(2) 1,963(5), Pd–N(4) 1,990(5), Pd–N(5) 2,047(11), Pd(1)–O(1B) 2,13(1) и Pd–Cl(1) 2,314(8) Å (Tab. 2) sunt în bună concordanță cu cele stabilite în compușii plan-pătratici ai Pd(II) cu liganzi tridentați coordinați prin setul de atomi donor N_3, poliedrul de coordinare al cărora este completat de anionii NO_2^- sau Cl^- [42–44]. Analiza acestor rezultate a evidențiat, de exemplu, că în complexul cu azotatului de Pd(II) cu dietiltriamina [42] distanțele interatomice Pd–N sunt egale respectiv cu 2,047 și 2,047 Å.

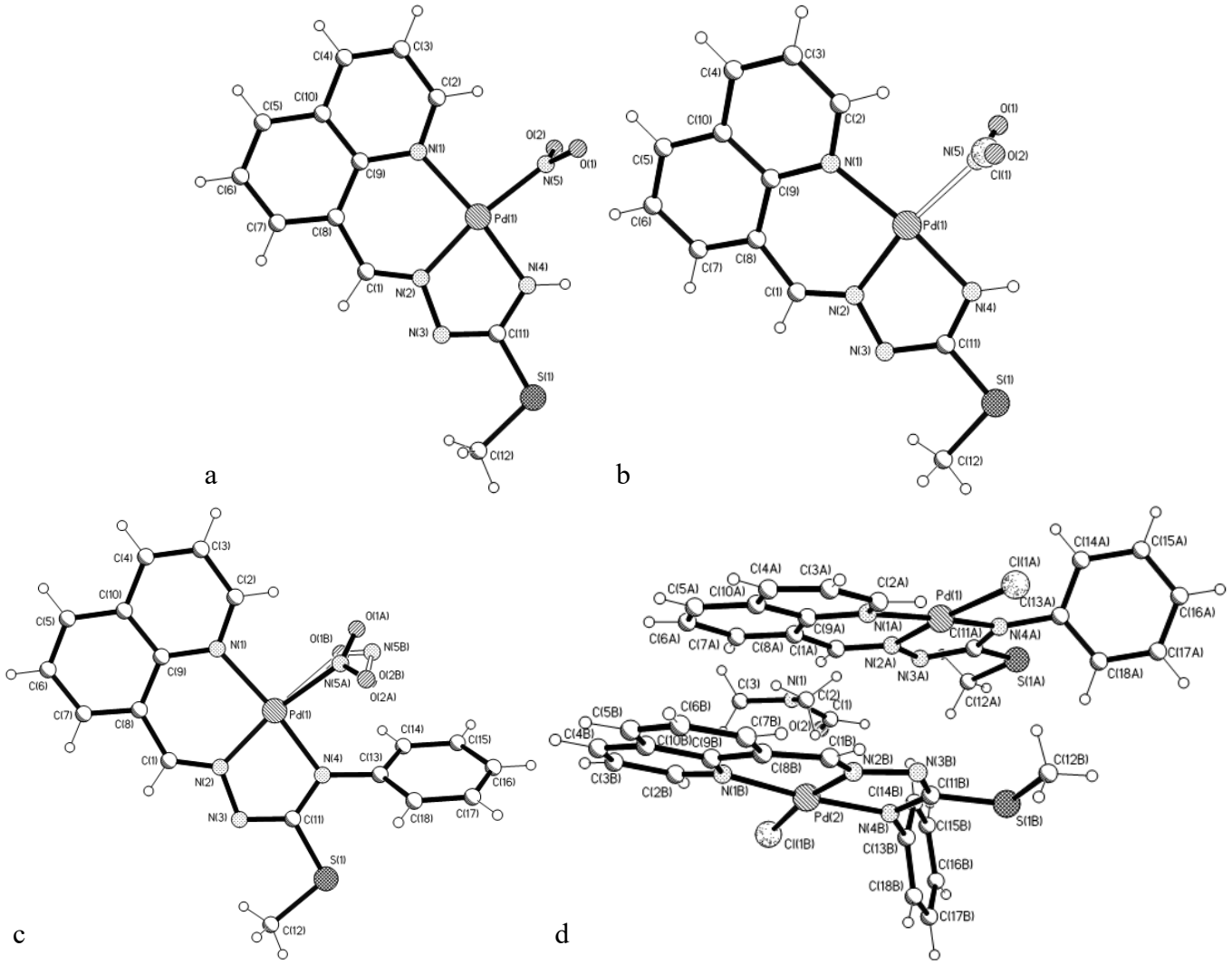


Figura 1. Structurile complecşilor moleculari ai Pd(II) din compuşii 1 – 4.

Înconjurarea coordinativă a atomilor de metal Pd(1)/Pd(2) în complecşii din **1** – **4** practic este planară, abaterea atomului central din planul celor patru atomi coordinaţi fiind în intervalul 0,003 – -0,085 Å, iar devierea atomilor N(1), N(2), N(4) şi N(5)/Cl(1)/O(1B) din aceste plane este în intervalul ±0,003 – ±0.100 Å. Aici o deviere mai evidenţiată este stabilită pentru complecşii din **3**, în care la atomul de metal coordinează anionul NO_2^- în mod diferit, atât prin atomul de azot, cât şi prin unul din cei doi atomi de oxigen. În rezultatul coordinării la Pd(1)/Pd(2) a liganzilor L^- sau 4Ph-L^- în complecşii **1** – **4** se formează două cicluri metalice practic coplanare cu unghiurile diedre între ele egale cu 4,6, 4,6, 2,8, 5.8 şi 7,1° corespunzător (în complecşii A şi B din 4, inclusiv). Ciclurile aromatice din fragmentele de 8-chuinolinadlehidă formează cu ciclul conjugat din şase atomi unghiuri având valori în intervalul 0,5 – 6,7°.

Tabelul 2. Distanţele interatomice şi unghiurile de valenţă caracteristice din 1 – 4

Atomii	1	2	3	4 (A)	4 (B)
	d, (Å)				
Pd(1)-N(1)	2,072(2)	2,069(3)	2,061(4)	2,075(7)	2,063(7)
Pd(1)-N(2)	1,974(3)	1,971(3)	1,957(5)	1,951(6)	1,964(7)
Pd(1)-N(4)	1,982(3)	1,975(3)	1,999(4)	1,992(6)	2,000(7)
Pd(1)-N(5) / Cl(1)	2,037(3)	2,03(2)	2,073(12)	2,319(2)	2,324(2)
Pd(1)- Cl(1)/O(1B)		2,30(2)	2,128(14)		

S(1)-C(11)	1,762(3)	1,753(3)	1,779(5)	1,778(8)	1,761(9)
S(1)-C(12)	1.794(3)	1,790(3)	1,817(6)	1,810(9)	1,799(9)
N(1)-C(2)	1,326(4)	1,330(4)	1,333(7)	1,324(10)	1,315(11)
N(1)-C(9)	1,388(4)	1,392(4)	1,384(7)	1,401(11)	1,400(12)
N(2)-C(1)	1,291(4)	1,289(4)	1,281(7)	1,294(10)	1,297(10)
N(2)-N(3)	1,402(4)	1,405(4)	1,400(6)	1,396(9)	1,383(9)
N(3)-C(11)	1,320(4)	1,323(4)	1,320(7)	1,310(10)	1,320(10)
N(4)-C(11)	1,336(4)	1,333(4)	1,330(7)	1,321(10)	1,333(11)
Atomii	**w, (°)**				
N(1)-Pd(1)-N(2)	93,80(11)	93,73(11)	93,93(18)	93,6(3)	93,2(3)
N(1)-Pd(1)-N(4)	173,05(10)	173,10(10)	173,33(18)	173,0(3)	172,2(3)
N(1)-Pd(1)-N(5) / Cl(1)	95,28(10)	96,2(7)	95,0(3)	95,4(2)	95,6(2)
N(2)-Pd(1)-N(4)	79,26(10)	79,38(11)	79,64(19)	79,4(3)	79,3(3)
N(2)-Pd(1)-N(5) / Cl(1)	170,92(10)	169,9(7)	166,0(4)	171,0(2)	170,7(2)
N(4)-Pd(1)-N(5) /Cl(1)	91,67(10)	90,7(7)	91,6(3)	91,7(2)	92,0(2)
N(1)-Pd(1)-Cl(1) / O(1B)		96,2(6)	92,8(3)		
N(2)-Pd(1)-Cl(1)/ O(1B)		170,0(6)	167,5(4)		
N(4)-Pd(1)-Cl(1)/ O(1B)		90,7(6)	93,2(3)		
C(11)-S(1)-C(12)	102,48(15)	102,8(2)	101,8(3)	102,5(4)	101,8(4)
C(2)-N(1)-C(9)	118,3(3)	118,4(3)	118,3(5)	118,9(7)	117,6(8)
C(2)-N(1)-Pd(1)	118,1(2)	118,1(2)	117,7(4)	118,4(6)	119,0(7)
C(9)-N(1)-Pd(1)	123,6(2)	123,5(2)	124,0(3)	122,6(6)	123,4(6)
C(1)-N(2)-N(3)	117,1(3)	117,2(3)	116,4(5)	116,6(7)	117,2(7)
C(1)-N(2)-Pd(1)	126,2(2)	126,3(2)	126,6(4)	126,5(6)	125,5(6)
N(3)-N(2)-Pd(1)	116,6(2)	116,5(2)	116,9(3)	116,9(5)	117,1(5)
C(11)-N(3)-N(2)	108,9(2)	108,9(3)	108,8(4)	108,7(6)	109,0(7)
C(11)-N(4)-Pd(1)	111,5(2)	111,8(2)	110,2(4)	110,3(5)	110,1(5)
N(2)-C(1)-C(8)	126,3(3)	126,4(3)	126,5(5)	126,8(8)	126.9(8)
N(1)-C(2)-C(3)	124,6(3)	124,3(3)	124,6(6)	124,1(9)	126,1(10)
N(1)-C(9)-C(10)	119,4(3)	119,5(3)	119,9(5)	122,7(8)	122,0(7)
N(1)-C(9)-C(8)	122,6(3)	122,4(3)	122,1(5)	118,6(8)	118,9(9)
N(3)-C(11)-N(4)	123,4(3)	123,2(3)	124,4(5)	124,5(7)	124,2(8)
N(3)-C(11)-S(1)	119,4(2)	119,2(2)	117,4(4)	118,3(6)	118,2(7)
N(4)-C(11)-S(1)	117,2(2)	117,5(2)	118,1(4)	117,1(6)	117,6(6)

În compușii **1** – **4** ligandul HL^- și derivatul lui 4-Ph-HL^- coordinează tridentat, antrenând atomii de azot hidrazinic și tioamidic din fragmentul central al liganzilor, cât și atomul de azot din fragmentul quinolinic. Acest mod de coordinare este dictat de stabilizarea ligandului în configurația *cis*, mod de coordinare întâlnit practic în toți compușii metalelor de tranziție cu liganzii tridentați ai S-alchilizotiosemicarbazonelor [6]. Ceea ce ține de fragmentul quinolinic, se poate menționa că, de exemplu, în compușii complecși ai Cu(II) cu metiltio-, tio- și semicarbazonelor [45, 46] acest atom este întotdeauna antrenat în coordinare, astfel setul de atomi donori ai acestor liganzi este N,N,N, N,N,S sau N,N.O.

Distanțele interatomice din fragmentele centrale N(2)–N(3), N(3)–C(11), N(4)–C(11) și S(1)–C(11) din **1** – **4** respectiv sunt egale cu 1,397(6), 1,319(7), 1,331(7) și 1,767(6) Å (Tabelul 2) și se deosebesc esențial

de acestea din lanțul N2-N3-C11-N4 al liganzilor coordinați tridentat din [1–5], în care valorile C(11)–N(4) (N(4) – atomul de azot terminal) sunt cu mult mai mici decât N(3)–C(11). Ca exemplu, în complexul $[Cu(HL)(NO_2)_2]$, în care ligandul organic este coordinat în forma sa neutră, lungimile de legătură N(3)–C(11) și C(11)–N(4) sunt egale cu 1,371 și 1,292 Å, respectiv, și indică la stabilizarea formei imine a ligandului. Valorile lungimilor de legătură din **1** – **4** evidențiază o delocalizare a densității electronice din fragmentul central al ligandului (din ciclul metalic din cinci atomi) și stabilizarea acestui în forma sa amină. Această formă a fost stabilită doar în compușii complecși ai Pd(II) cu ligandul tridentat de S-metiltiosemicarbazonă aldehidei salicilice, coordinată însă prin atomii donori O,N,S cu antrenarea atomului de sulf, sau în derivatul acestea coordinat prin atomii O,N,N [20], sau chiar în proliganzii necoordinați [8–10, 15].

Structura cristalină a compusului complex $[Pd(L)(NO_2)]$ (**1**) este determinată de formarea lanțurilor supramoleculare în formă de zig-zag (Fig. 2), la baza cărora sunt sintonii $R^2_2(8)$, formați de legăturile de hidrogen intermoleculare N(4)-H···N(3) (*x*, -*y*+1/2, *z*+1/2) (N(4)...N(3) 3,254(4) Å, H... N(3) 2,41 Å, unghiul N(4)HN(3) 168°) și legăturile de hidrogen fine C(1)-H..S(1) (*x*, -*y*+1/2, *z*-1/2) (C(1)...S(1) 3,731(3) Å, H...N(3) 2,80 Å, unghiul N(4)HN(3) 174°). Suplimentar structura este stabilizată de legături de hidrogen intermoleculare fine C(12)–H…O(2) (*x*, *y*+1/2, -*z*+1/2) (C(12)…O(2) 3,300(4) Å, H…O(2) 2,41 Å, unghiul C(12)HO(2) 155°) și C(4)–H…O(1) (1-*x*, *y*-1/2, -*z*+1/2) (C(4)…O(1) 3,267(4) Å, H…O(1) 2,39 Å, unghiul C(12)HO(1) 157°) (Fig. 3) și interacțiuni π…π, care acționează între ciclurile aromatice ale fragmentului chinolonic, distanțele dintre centrele respective, unite prin 1-*x*, -*y*, -*z*, sunt egale cu 3,604 și 3.599 Å. Luând în considerație interacțiunile C–H…O și π…π, se poate afirma că în cristal se realizează o structură tridimensională supramoleculară.

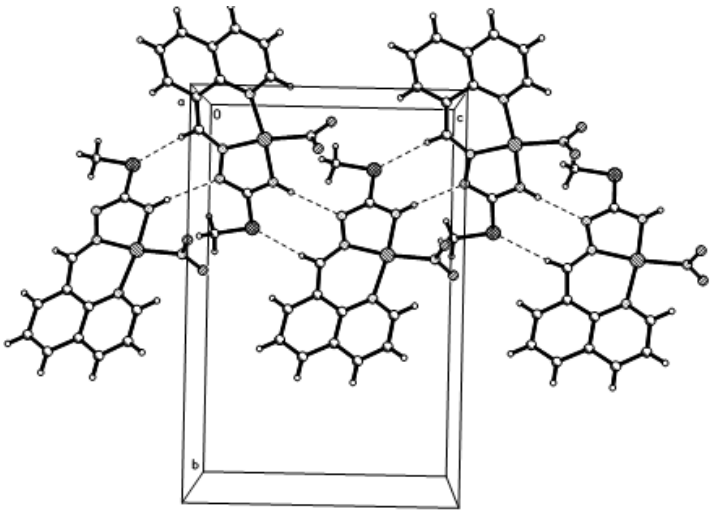


Figura 2. Formarea lanțurilor în cristalul compusului 1 prin intermediul legăturilor de hidrogen.

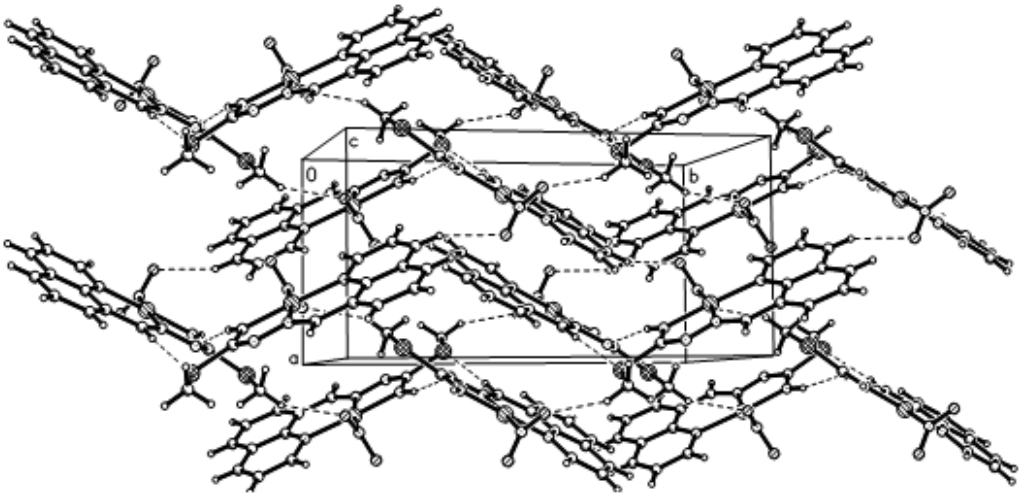


Figura 3. Împachetarea în cristalul compusului 1 al Pd(II).

În cristalul compusului **2**, care se deosebește de **1** doar prin aceea ca avem o alternanță în aranjamentul complecșilor în care la atomul central de metal Pd(1) coordinează anionii NO_2^- sau Cl^-, se evidențiază aceiași sintonii $R^2_2(8)$, formați de legăturile de hidrogen intermoleculare N(4)-H…N(3) (*x*, -*y*+1/2, *z*+1/2) (N(4)…N(3) 3,256(4) Å, H…N(3) 2,39 Å, unghiul N(4)HN(3) 168°) și a legăturilor de hidrogen fine C(1)-H…S(1) (*x*, -*y*+1/2, *z*-1/2) (C(1)…S(1) 3,741(3) Å, H…N(3) 2.79 Å, unghiul N(4)HN(3) 175°). În cristal se formează lanțuri unidimensionale prin legături de hidrogen fine, în care ca acceptor sunt implicați ori atomii de oxigen din anionii NO_2^- sau Cl^-: C(2)–H…Cl(1) (-*x*+1, -*y*, -*z*+1) (C(2)…Cl(1) 3,51(2) Å, H…Cl(1) 2.85 Å, unghiul C(2)HCl(1) 127°), C(3)–H…Cl(1) (-*x*+1, -*y*, -*z*+1) (C(3)…Cl(1) 3,48(2) Å, H…Cl(1) 2,84 Å, unghiul C(3)HCl(1) 126°) (Fig. 4) sau C(12)–H…O(1) (*x*, -*y*+1, *z*-1/2) (C(12)…O(1) 3,368(5) Å, H…O(1) 2,58 Å, unghiul C(12)HO(1) 137°), C(12)–H…O(1) (-*x*, *y*+1/2, -*z*+1/2) (C(12)…O(1) 3,243(6) Å, H…O(1) 2,44 Å, unghiul C(3)HCl(1) 139°).

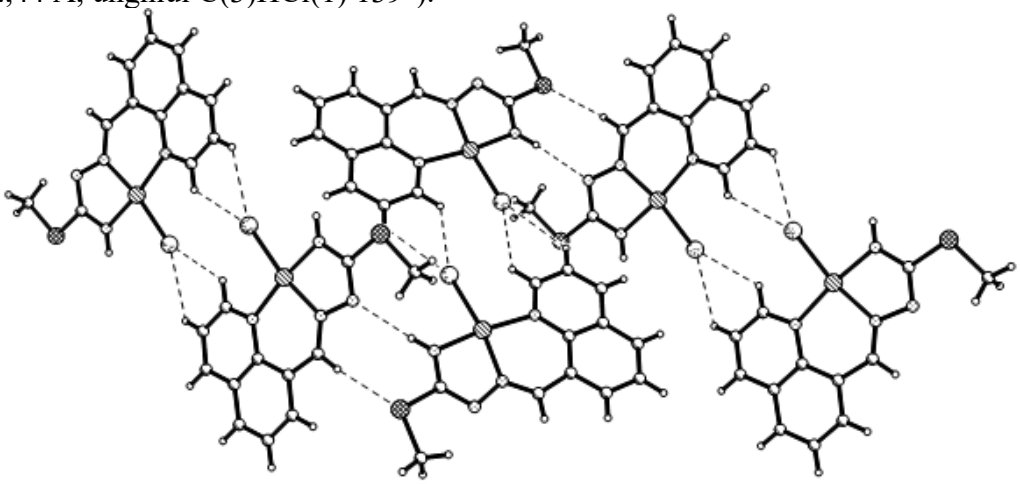


Figura. 4. Fragment al lanțului din structura compusului 2 cu evidențierea sintonilor $R^2_2(8)$ și modul de antrenare al atomilor Cl(1) la formarea legăturilor C-H...Cl.

În cristalul compusului **3** se pot evidenția lanțuri unidimensionale formate deja doar de legaturi de hidrogen fine de tipul C–H…O: C(2)–H…O(2B) (-*x*, *y*+2, -*z*) (C(2)…O(2B) 3,24(2) Å, H…O(2B) 2,57 Å, unghiul C(2)HO(2B) 129°), C(3)–H…O(2A) (-*x*, *y*+2, -*z*) (C(2)…O(2B) 3,29(3) Å, H…O(2A) 2,66 Å, unghiul C(3)HO(2A) 126°) și C(14)–H…O(1A) (-*x*+1, -*y*+2, -*z*) (C(14)…O(1A) 3,504(12) Å, H…O(1A) 2.61 Å, unghiul C(14)HO(1A) 161°) (Fig. 5).

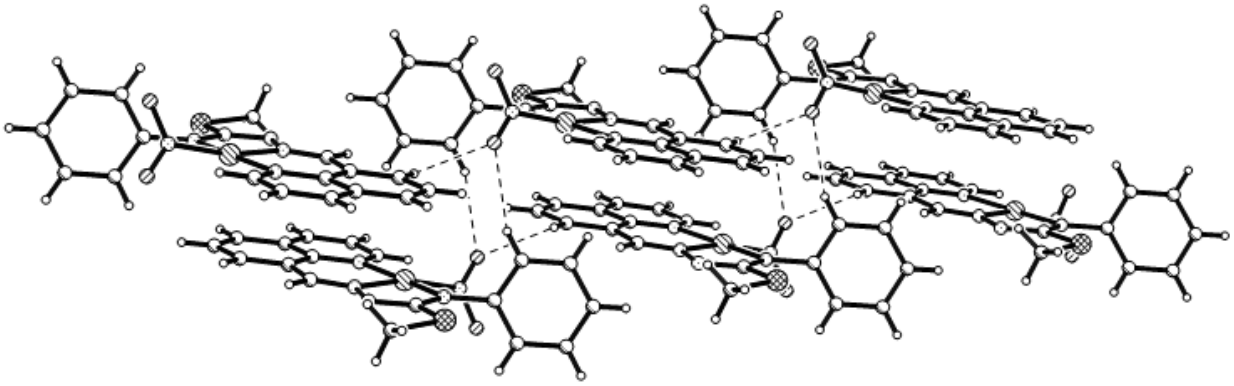


Figura 5. Fragment din structura cristalină a compusului 3 cu participarea atomilor de O din anionul NO_2^- coordinat prin azot la formarea legăturilor fine C-H...O.

În **4** structura cristalină este stabilizată doar de legături fine de hidrogen C–H…acceptor. Aici se poate menționa că în cristal complecșii A și B se unesc între ei prin legături de hidrogen fine C(14B)–H…N(3A) (C(14B)…N(3A) 3,424(12) Å, H…N(3A) 2,51 Å, C(14B)HN(3A) 168°), complecșii B între ei prin C(3B)–H…Cl(1B) (-*x*+1/2, *y*+1/2, -*z*+1) (C(3B)…Cl(1B) 3,842(12) Å, H…Cl(1B) 2,97 Å, unghiul C(3B)

HCl(1B) 157°), molecula de dimetilformamidă se unește cu complexul molecular prin legături fine de hidrogen A C(1A)–H…O(2) (-*x*, -*y*, -*z*+1) (C(1A)…O(2) 3,27(2) Å, H…O(2) 2,39 Å, unghiul C(1A)HO(2) 159°). De menționat e că molecula de dimetilformamidă în raport cu complexul B este poziționată în așa mod, că atomul de oxigen al ei se apropie de atomul central Pd(2) la 3,562 Å, completând practic poliedrul de coordinare până la o piramidă tetragonală printr-o legătură coordinativă slabă Pd…O.

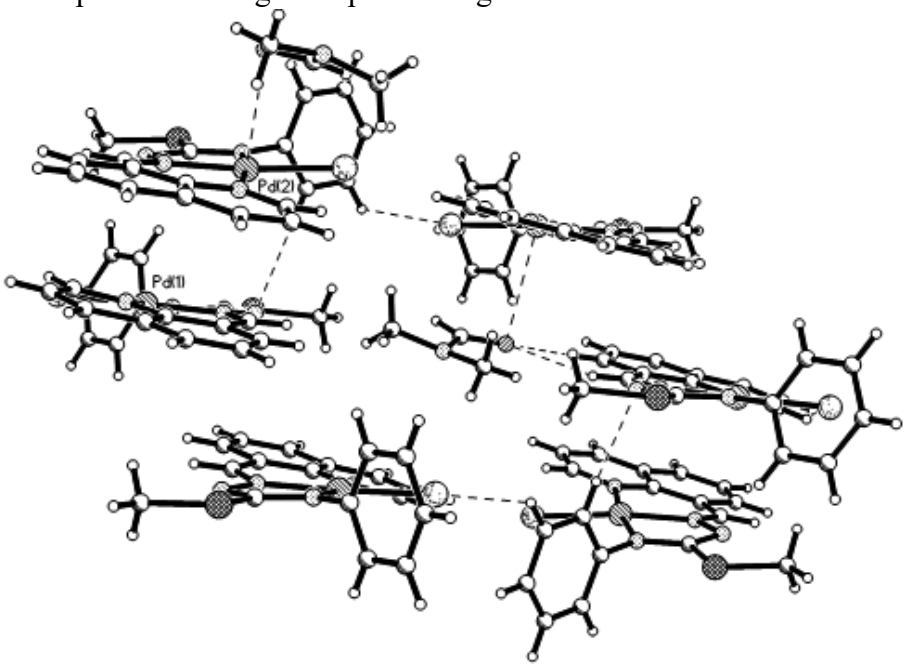


Figura 6. Fragment din structura cristalină a compusului 4.

Structura compușilor complecși ai Pd(II) cu tiosemicarbazona S-metilată a 8-quinolinaldehidei din **1** – **4** a arătat că fragmentul central tiosemicarbazidic în ei coordinează la ionul Pd(II) “clasic” – în mod chelat-bidentat prin atomii donori N,N. În acești compuși nu a influențat modul de coordinare a fragmentului de bază nici utilizarea unui așa metal „mai moale” ca paladiu, nici includerea unui substituent mai voluminos de fenil pe lângă atomul de azot terminal. Pe lângă aceasta, în complecșii **1** – **4**, ca și în cei cunoscuți din literatură ai Pd(II), indiferent de modul de coordinare al fragmentului tiosemicarbazidic, prin N,N ori N,S, se stabilizează forma amină cu legătură mai apropiată de dublă N^1-N^2H=C^3(-S-R)-N^4H_2, pe când în compușii metalelor de tranziție din perioada a patra se stabilizează forma imină.

Concluzii

Studiul cu raze X al celor patru compuși de Pd(II) cu S-metiltiosemicarbazona 8-formilchinolinei (HL) și derivatul ei cu substituentul fenil în poziția terminală (4-Ph-HL) în fază monocristalină a stabilit structura moleculară și cristalină a acestora. Ca urmare s-a evidențiat că liganzii, indiferent de faptul conțin sau nu substituenți voluminoși în poziție terminală, coordinează la atomul de metal central tridentat prin setul de atomi donori N_3 în formă sa monodeprotonată. Pe lângă aceasta, necătând la o delocalizare a densității electronice în fragmentul de bază al ligandului, distanțele interatomice N–C evidențiază stabilizarea liganzilor în conformația E și forma tautomerică amină.

Autorii aduc mulțumiri pentru experimentul cu raze X pentru cristalele compușilor **1**, **3** și **4** doamnei profesor universitar Maria Gdaniec, Poznan, Polonia și domnului academician Janusz Lipkowski, Varșovia, Polonia.

Referințe bibliografice:

1. DIVJAKOVIC, V., LEOVAC, V. M., RIBÁR, B., ARGAY Gy., KÁLMÁN, A. Tetrahedral and octahedral cobalt(II) in the structure of tris(pyridine)(salicylaldehyde S-methylisothiosemicarbazonato)cobalt(II) trichloro(pyridine)cobaltate(II) În: *Acta Cryst.,* 1982, B38, p. 1738-1741.

2. LEOVAC, V. M., PETROVIĆ A. F. Synthesis, structure and spectra of ammonium (2,4-dihydroxybenzaldehydeS-methylthiosemicarbazonato) dioxovanadate(V). În: *Transition Met. Chem.,* 1983, 8, p. 337-340.
3. TAKJOO, R., MASHMOUL MOGHADAM, S.M., AMIRI RUDBARI, H., BRUNO, G. Synthesis and X-ray crystal structures of some isothiosemicarbazone complexes. În: *Transition Met. Chem.,* 2019, 44, p. 525-534.
4. FASIHIZAD, A., AKBARI, A., AHMADI, M., DUSEK, M., HENRIQUES, M. S., POJAROVA, M. Copper(II) and molybdenum(VI) complexes of a tridentate ONN donor isothiosemicarbazone: Synthesis, characterization, X-ray, TGA and DFT. În: *Polyhedron,* 2016, 115, p. 297-305.
5. БОУРОШ, П. Н., ГЭРБЭЛЭУ, Н. В., РЕВЕНКО, М. Д., СИМОНОВ, Ю. А., БЕЛЬСКИЙ, В. К., ВЫРТОСУ, Н. И. Синтез и кристаллические структуры S-метил-4-фенилизотиосемикарбазона салицилового альдегида и его медного координационного соединения. În: *Ж. неорган. химии,* 1987, 32(10), p. 2482-2488.
6. ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. In: *Acta Cryst.,* 2002, B58(3), p. 380-388.
7. CHATTOPANHYAY D., MAZUMDAR, S. K., BANERJEE, D., GHOSH, S., MAK, T. C. Structure of salicylaldehyde thiosemicarbazone. În: *Acta Cryst.,* 1988, C44, p. 1025-1028.
8. ARGAY, Gy., KALMAN, A., RIBAR, B., V.M.LEOVAC, V. M. Synthesis and molecular structure of salicylaldehydeS-methyl-isothiosemicarbazone, C9H11N3OS. În: *Monat. Chem.,* 1983, 114(11), p. 1205-1211.
9. GÜVELI, Ş., KILIÇ-CIKLA. I., ÜLKÜSEVEN, B., YAVUZ, M., BAL-DEMIRCI, T. 5-Methyl-2-hydroxy-acetophenone-S-methyl-thiosemicarbazone and its nickel-PPh3 complex. Synthesis, characterization, and DFT calculations. În: *J.Mol. Struct.,* 2018, 1173(12), p. 366-374.
10. БОУРОШ, П.Н., ЯМПОЛЬСКАЯ, М.А, СИМОНОВ, Ю.А., ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., ШОВА, С.Г. S-Allylisothiosemicarbazone salicylic aldehyde. În: *Ж. структ. химии,* 1986, 27(5), p. 95-99.
11. БОУРОШ, П.Н., ЯМПОЛЬСКАЯ, М.А., ДВОРКИН, А.А., ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., СИМОНОВ, Ю.А., МАЛИНОВСКИЙ, Т.И. Строение иодида S-метил-N1-(пирролил-21-метилен)изотиосемикарбазидил тартрата. În: *Докл. АН СССР,* 1990, 311(5), p. 1122-1125.
12. BOTOSHANSKII, M., BOUROSH, P. N., REVENKO, M. D., KOZHA, I. D., SIMONOV, Yu. A., PANFILIE, T. Structure of quinoline-8-aldehyde S-methyl thiosemicarbazone dihydrochloride. În: *J. Struct. Chem.,* 2009, 50(1), p. 181-184.
13. GRAUR, V., USATAIA, I., GRAUR, Ia., GARBUZ, O., BOUROSH, P., KRAVTSOV, V., LOZAN-TIRSU, C. BALAN, G., FALA, V, GULEA, A. Novel Copper(II) Complexes with N4,S-Diallylisothiosemicarbazones as Potential Antibacterial/Anticancer Drugs. În: *Inorganics,* 2023, 11(5), p. 195.
14. GRAUR, V., USATAIA, I., BOUROSH, P., KRAVTSOV, V., GARBUZ, O., HUREAU, C., GULEA, A. Synthesis, characterization, and biological activity of novel 3d metal coordination compounds with 2-acetylpyridine N4-allyl-S-methylisothiosemicarbazone. În: *Appl. Organomet. Chem.,* 2021, p. 35:e6172.
15. ASADOLLAHI, P., BIKAS, R., KRAWCZYK, M. S., SICZEK, M., LIS, T. The effect of azide and thiocyanate anions on the coordination mode of thiocarbohydrazone ligand in preparing Mn(II) coordination compounds. În: *Inorg. Chem. Res.,* 2022, 6(1), p. 17-25.
16. GÓMEZ–SAIZ, P., GIL-GARCÍA, R., MAESTRO, M. A., PIZARRO, J. L., ARRIORTUA, M. I., LEZAMA, L., ROJO, T., GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, M., BORRÁS, J., GARCÍA-TOJAL, J. Structure, magnetic properties and nuclease activity of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazonecopper(II) complexes. În: *J. Inorg. Biochem.,* 2008, 102(10), p. 1910-1920.
17. STACY, A. E., PALANIMUTHU, D., BERNHARDT, P. V., KALINOWSKI, D. S., JANSSON, O.J., RICHARDSON, DES R. Structure–Activity Relationships of Di-2-pyridylketone, 2-Benzoylpyridine, and 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones for Overcoming Pgp-Mediated Drug Resistancebis. În: *J. Med. Chem.,* 2016, 59(18), p. 8601-8620.
18. GRAUR, Ia., BESPALOVA, T., GRAUR, V., TSAPCOV, V., GARBUZ, O., MELNIC, E., BOUROSH, P., GULEA, A. A new thiosemicarbazone and its 3d metal complexes: Synthetic, structural, and antioxidant studies. În: *J. Chem. Res.,* 2023, 47(6), p. 1–8.

19. GRAUR, Ia., GRAUR, V., CADIN, M., GARBUZ, O., BOUROSH, P., MELNIC, E., LOZAN-TIRSU, C., BALAN, G., TSAPCOV, V., FALA, V., GULEA, A. Synthesis and Characterization of Copper(II) and Nickel(II) Complexes with 3-(Morpholin-4-yl)propane-2,3-dione 4-Allylthiosemicarbazone Exploring the Antibacterial, Antifungal and Antiradical Properties. În: *Molecules,* 2024, 29, 3903.
20. REVENCO, M. D., SIMONOV, Yu. A., DUCA, G. G., BOUROSH, P. N., BULMAGA, P. I., KKUKUSHKIN V. Yu., JORA, E. I., GDANIEC, M. Versatility and reactivity of salicyialdehyde S-methylisotiosemicarbazone in palladium(II) complexes. În: *Rus. J. Inorg. Chem.,* 2009, 54, 5, p. 698–707.
21. GRADINARU, J. I., SIMONOV, Yu. A., V.B. ARION, V. B., BOUROSH, P. N., POPOVICI, M. A., V.K. BEL'SKII, V. K., GERBELEU, N. V. The coordination compounds of dithiocarbamic acid derivatives with some transition metals. În: *Inorg. Chim. Acta,* 2001, 313, p. 30-36.
22. GRADINARU, J. I., A. FORNI, A., N. BUZA, N., N. GERBELEU, N. Cu(II) Schiff-base complex with $[N_3O]$ binding site and a pendant S-methylisothiosemicarbazide arm. În: *Inorg. Chim. Acta,* 2004, 357, p. 875-881.
23. REVENCO, M., BULMAGA, P., JORA, E., PALAMARCIUC, O., KRAVTSOV, V., BOUROSH, P. Specificity of salicylaldehyde S-alkylisothiosemicarbazones coordination in palladium(II) complexes. În: *Polyhedron,* 2014, 80, p. 250-255.
24. MIYAUR, N, SUZUKI, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. În: *Chem. Rev.*, 1995, 95(7), p. 2457-2483.
25. ALY, A.A., ABDALLAH, E. M., AHMED, S. A., RRABEE, M.M., FUHR, O., IBRAHIM, M. A. A., ALZAHRANI, H. A., YOUSSIF, B. G. M. Synthesis and characterization of new palladium (II) and silver (I) thiosemicarbazone derived by acenaphthenequinone complexes and their antimicrobial activity. În: *Polyhedron*, 2024, 15, p. 116851.
26. KIZILCIKLI, I. YASEMIN D. KURT, BARBAROS AKKURT, A. Y. GENEL. Antimicrobial activity of a series of thiosemicarbazones and their Zn(II) and Pd(II) complexes. *În: Folia Microbiol.,* 2007, 52 (1), p. 15-25.
27. KHAN, S.A., YUSUF, M. Synthesis, spectral studies and in vitro antibacterial activity of steroidal thiosemicarbazone and their palladium (Pd (II)) complexes. În: *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, 44. p. 2270-2274.
28. ASIRI, A. M., KHAN. S. A. Palladium(II) complexes of NS donor ligands derived from steroidal thiosemicarbazones as antibacterial agents. În: *Molecules*, 2010, 7/08, p. 4784-91.
29. RAMACHANDRAN, E., RAJA, D. S., BHUVANESH, N., NATARAJAN, K. Mixed ligand palladium(II) complexes of 6-methoxy-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde 4N-substituted thiosemicarbazones with triphenylphosphine co-ligand: Synthesis, crystal structure and biological properties. În*: Dalton Trans.,* 2012, 43, 13308-23.
30. MUNIKUMARI, G., KONAKANCHI, R., NISHTALA, V.B., RAMAESH, LAXMA REDDY KOTHA, G., CHANDRSSEKHAR, K. B., RAMACHANDRAIAH. C. Palladium(II) complexes of 5-substituted isatin thiosemicarbazones: Synthesis, spectroscopic characterization, biological evaluation and *in silico* docking studies. În*: Synthetic Comm.,* 2019, 49(1), p. 146-148.
31. ANU, D., NAVEEN, P., RATH, N.P., KAVERI, M.V. Palladium (II) complexes containing substituted thiosemicarbazones. Synthesis, spectral characterization, X-ray crystallography, biomolecular interactions and *in vitro* cytotoxicity. În: *J. Mol. Struct.,* 2020, 1206, p. 127703.
32. HERNANDEZ, W., PAZ, J., FCARRASCO, F., VAISBERG, A., SPODINE, E., MANZUR, J., HENING, L., SIELER, J., BLAUROCK, S., BEYER, L. Synthesis and Characterization of New Palladium(II) Thiosemicarbazone Complexes and Their Cytotoxic Activity against Various Human Tumor Cell Lines. În: *Bioinorg. Chem. Appl.,* 2013, (12), p. 524701-12.
33. ALMEIDA, C. M., NASCIMENTO, E. C. M., MARTINS, J. B. L., GATTO. C. C. Crystal Design, Antitumor Activity and Molecular Docking of Novel Palladium(II) and Gold(III) Complexes with a Thiosemicarbazone Ligand. În: *Int. J. Mol. Sci.,* 2023, 24(14), p. 11442.
34. MISIGO, W. O., NJENGA, L. W., ODHIAMBO, R. A., MEYER, M., JULIUS, L., SIBUYI, N., LALANCETTE, R.A., ONANI, M. O. New thiosemicarbazones and their palladium(II) complexes: Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and anticancer evaluation. În: *Inorg. Chim. Acta*, 2023, 558, p. 121746.

35. GABRIELA P. OLIVEIRA, MAURO A. LIMAA, GEORGE PEREIRA, ANALU ROCHA COSTA. Palladium(II) and Platinum(II) Thiophene-Based Thiosemicarbazones: Synthesis, Properties, and Anticancer Studies. *În: J. Mol. Struct.*, 2024, 1322(11), p.140306.
36. ЧЕРНЯЕВ. И. И., БАБАЕВ, А. В., ГОЛОВНЯ, И. А. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Издательство “Наука”, Москва, 1964, с. 176.
37. CrysAlis RED, O.D.L. Version 1.171.34.76. 2003.
38. OTWINOWSKI, Z., MINOR, W. Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, in Methods in Enzymology. În: *Macromolecular Crystallography. Part A. edited by C.W. Carter & R..M. Sweet, New York: Academic Press.* 1997, 276, p. 307.
39. XEMP ver. 4.2. Siemens Analytical X-ray Inst. Inc. 1990.
40. SHELDRICK, G. M. A Short History of SHELX. În: *Acta Cryst.,* 2008, A64, p. 112-122.
41. SHELDRICK, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. În: *Acta Cryst.,* 2015, C71, p. 3-8.
42. PAHOR, N. B., CALLIGARIS, M., RANDACCIO, L. Geometry and bonding of nitro an azido-groups in palladium(II) four-co-ordinate complexes containing terdentate ligands. În: *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1976, p. 725–7531.
43. HANOT, V.P., ROBERT, T.D., HAASNOOT, J.G., KOOIJMAN, H., SPEK, A.L. Crystal structure and resonance Raman spectroscopic study of {1,3-bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]triazenido-N′4,N2,N″4}chloro palladium(II)-methanol (1/1) . In: *J. Chem. Cryst.,* 1998, 28, p. 343-351.
44. CASTINEIRAS, A., GARCIA-SANTOS, I., SAA M. Structural basis and effect of copper(II) complexes with 4-oxothiazolidine ligands on DNA binding and nuclease activity. În: *Z. Anorg. Allg. Chem.,* 2008, 634, p. 2281–2288.
45. REVENCO, M. D., BOUROSH, P. N., STRATULAT, E. F., M. GDANIEC, M., LIPKOVSKI, Ya., KORZHA, I. D., SIMONOV, Yu. A. Synthesis and Structure of Copper(II) Coordination Compounds with 8-Quinolincarboxaldehyde Thio- and 4-Phenylthiosemicarbazones. În: *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2010, 55(9), p. 1387–1397.
46. REVENCO, M. D., BOUROSH, P. N., STRATULAT, E. F., CORJA, I. D., GDANIEC, M., SIMONOV, Yu. A., TUNA, F. Copper(II) Coordination Compounds with 8-Quinolinaldehyde Semicarbazone Synthesis and Structure. În: *Rus. J. Inorg. Chem.,* 2009, 54(4), p. 530–538.

N. B.: *Investigațiile au fost realizate în cadrul subprogramelor instituționale ”Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică”, cod 010602 și ”Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminiscente și biologic active”, cod 011202.*

Date despre autori:
Paulina BOUROȘ, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, cercetător științific coordonator, Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova.
ORCID: 0000-0002-3418-531X
E-mail: bourosh.xray@gmail.com

Petru BULMAGA, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, cercetător științific, Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova.
ORCID: 0000-0003-0141-4902
E-mail: petru.bulmaga@usm.md, pbulmaga@mail.ru

Prezentat: 30.09.2025