UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
INSTITUTUL DE CHIMIE

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: **546.5:547.497.1(043)**

TALMACI NATALIA

SINTEZA ȘI STUDIUL COMPUȘILOR COMPLECȘI AI UNOR METALE 3d CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător ştiinţific: DRAGANCEA Diana
doctor în științe chimice

Autor: TALMACI Natalia

CHIŞINĂU, 2025

© **Talmaci Natalia, 2025**

Mulțumiri

Cu profundă recunoștință și admirație, îi adresez cele mai sincere mulțumiri doamnei ***Dragancea Diana****, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, care m-a ghidat cu profesionalism, răbdare și dedicare pe parcursul realizării acestei lucrări.*

Sub îndrumarea sa atentă, am descoperit nu doar frumusețea și complexitatea științei, ci și puterea perseverenței, a gândirii critice și a pasiunii pentru cercetare. Sfaturile sale valoroase, sprijinul constant și încrederea pe care mi-a insuflat-o au fost esențiale în depășirea provocărilor și în atingerea acestui rezultat.

ADUC MULȚUMIRI:

tuturor colegilor de la Institutul de Chimie a Universității de Stat din Moldova, Laboratorul „Chimie Coordinativă", pentru sfaturi utile, încurajarea și bunăvoința lor; dlui dr. Sergiu Șova, Institutul de Chimie Macromoleculară "P. Poni"; dlui Prof. Vladimir Arion, Universitatea din Viena, Austria; dnei dr. Paulina Bouroș, Institutul de Fizică Aplicată; dlui dr. Victor Kravțov, Institutul de Fizică Aplicată; dnei dr. Elena Gorincioi, Institutul de Chimie; dnei dr. Garbuz Olga de la Institutul de Zoologie, Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie „N. Testemițanu", care au contribuit, la realizarea acestei lucrări și pentru colaborare la publicarea lucrărilor științifice.

Mulțumesc enorm familiei mele pentru dragostea și sprijinul pe care mi le oferă.

Cuprins:

ADNOTARE 4

АННОТАЦИЯ 8

ANNOTATION 9

LISTA TABELELOR 10

LISTA FIGURILOR 10

LISTA ABREVIERILOR 16

INTRODUCERE 17

1. COMPUŞI COORDINATIVI AI METALELOR TRANZIŢIONALE DE TIP 3d CU LIGANZI SIMETRICI OBȚINUȚI LA CONDENSAREA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI CU ALDEHIDA SALICILICĂ 22

1.1. Compuşi coordinativi ai metalelor tranziţionale de tip 3d cu liganzi simetrici obținuți în baza carbohidrazidei și aldehidei salicilice 22

1.2. Compuşi coordinativi ai tiocarbohidrazonelor simetrice în baza aldehidei salicilice 36

1.3. Compuşi coordinativi ai bis-diaminoguanizonelor în baza aldehidei salicilice 51

1.4. Concluzii la capitolul 1 55

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE 56

2.1. Reagenții și substanțele inițiale 56

2.1.1. Prepararea liganzilor 56

2.1.2. Sinteza compușilor coordinativi 60

2.2. Metode utilizate în cercetare 72

2.3. Metode de testare a activității catalitice 73

2.4. Metode de testare a activității antiproliferative 74

2.5. Concluzii la capitolul 2 75

3. STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI VANADIULUI(V) CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI 76

3.1. Compuși coordinativi ai vanadiului(V) cu liganzi în baza carbohidrazidei si diamnoguanidinei 76

3.2. Spectroscopia RMN pentru compușii vanadiului(V) 89

3.3. Compuși coordinativi heterometalici ai vanadiului(V) 99

3.4. Concluzii la capitolul 3 105

4. STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI(II), NICHELULUI(II), ZINCULUI(II) ȘI MANGANULUI(II) CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI 107

4.1. Compuși ai cuprului(II) cu bis-carbohidrazona aldehidei salicilice cu structură polimerică 107

4.2. Compuși ai cuprului(II) cu (tio)carbohidrazona 2-hidroxi-1-naftaldehidei (H_4L^5, H_4L^8) 114

4.3. Compuși ai cuprului(II) cu bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7).....117
4.4 Compuși ai nichelului(II) cu bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^6).....120
4.5. Compuși coordinativi ai Cu(II), Mn(III) și Zn(II) cu bis(3,5-di-tert-butil-salicilaldehidă)carbohidrazona (H_4L^2).....122
4.6. Concluzii la capitolul 4.....127
5. UNELE PROPRIETĂȚI ALE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI VANADIULUI(V), CUPRULUI(II) ȘI ZINCULUI(II) CU 1,5-BIS(SALICILALDEHIDĂ)CARBOHIDRAZONE SUBSTITUITE.....129
5.1. Studiul compușilor coordinativi ai dioxovanadiului(V) cu 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazone substituite în calitate de catalizatori în reacția de oxidare a ciclohexanului.....129
5.2. Proprietățile antiproliferative ale compusului $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3]\cdot CH_3OH$ (23).137
5.3. Proprietățile fotoluminescente ale compușilor $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2]\cdot H_2O$ (27) și $[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(MeOH)_2]\cdot H_2O$ (28).....138
5.4. Concluzii la capitolul 5.....139
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....140
BIBLIOGRAFIE.....142
ANEXE.....167
Anexa 1. Spectrele IR ale unor compuși.....167
Anexa 2. Date cristalografice și parametri de structura ale unor compuși din teză.....178
Anexa 3. Spectrele ^{1}H RMN ale unor ale unor liganzi și compuși coordinativi ai vanadiului(V).....185
Anexa 4. Spectrele de masă ESI ale unor compuși coordinativi ai vanadiului(V) măsurate în regimul de ioni negativi.....192
Anexa 5. Formulele moleculare ale compușilor descriși în teză.....195
DECLARAȚIE PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII.....196
CURRICULUM VITAE.....197
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE.....199

ADNOTARE

TALMACI Natalia, „Sinteza și studiul compușilor complecși ai unor metale 3d cu liganzi simetrici ditopici în baza (tio)carbohidrazidei”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2025

Structura tezei: introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 203 de surse, 5 anexe, 123 de pagini de text de bază, 103 figuri și 5 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 10 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, (tio)carbohidrazidă, aldehidă salicilică, cationi 3d, difracție a razelor X, spectroscopie IR, activitate catalitică.

Scopul lucrării: sinteza și studiul compușilor coordinativi noi ai unor metale 3d cu liganzi obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații săi substituiți, precum și studiul influenței naturii ionului de metal și a liganzilor asupra compoziției, structurii și proprietăților acestora.

Obiectivele cercetării: obținerea compușilor cordinativi ai unor metale 3d cu liganzi simetrici (tio)carbohidrazonici; stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline, caracterizarea compușilor coordinativi obținuți, utilizând metode de cercetare contemporane complementare; studiul proprietăților compușilor coordinativi.

Noutatea și originalitatea științifică: constă în sinteza a **30** de compuși coordinativi noi, a căror compoziție și structură a fost confirmată cu metodele difracției razelor X pe monocristal, spectroscopiei IR și RMN.

Problema științifică soluționată: au fost sintetizați compuși coordinativi ai V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu nuclearitate și structuri variate (bi-, tetra, octanucleari și polimeri), care manifestă proprietăți catalitice, activitate antiproliferativă și proprietăți luminescente.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: constau în optimizarea procedeelor de sinteză și cercetare a combinațiilor complexe noi, ceea ce a generat complecși cu arhitectură originală, în vederea aplicării ulterioare în cataliză și tehnică.

Semnificația teoretică: au fost obținuți compuși ai V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu nuclearitate și structură variate (bi-, tetra, octanucleari și polimeri).

Valoarea aplicativă: compușii coordinativi ai vanadiului(V) manifestă activitate catalitică la oxidarea selectivă a ciclohexanului, iar un compus al cuprului(II) a prezentat activitate antiproliferativă împotriva celulelor de cancer ovarian HeLa; doi compuși ai zincului(II) sunt luminescenți.

Implementarea rezultatelor științifice: compușii coordinativi ai cuprului(II) și cei ai vanadiului(V) sintetizați și studiați în această lucrare lărgesc spectrul de substanțe care manifestă activitate antiproliferativă selectivă față de celulele canceroase HeLa, și respectiv demonstrează activitate catalitică la oxidarea ciclohexanului cu randament și selectivitate înalte. Acești compuși pot fi utilizați atât în aplicații de laborator, cât și în procese industriale.

АННОТАЦИЯ

ТАЛМАЧИ Наталия, "Синтез и исследование комплексных соединений 3d-металлов с симметричными дитопными лигандами на основе (тио)карбогидразида", кандидатская диссертация по химии, Кишинев, 2025

Структура диссертации: Введение, 5 глав, общие выводы и рекомендации, библиография из 203 источников, 5 приложений, 123 страницы основного текста, 103 рисунка и 5 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 10 научных работах.

Ключевые слова: координационные соединения, (тио)карбогидразид, салициловый альдегид, 3d-катионы, рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, каталитическая активность.

Цель работы: Синтез и исследование новых координационных соединений 3d-металлов с лигандами, полученными при конденсации (тио)карбогидразида с салициловым альдегидом и его замещёнными производными, а также изучение влияния природы иона металла и лигандов на состав, структуру и свойства этих соединений.

Задачи исследования: Получение координационных соединений 3d-металлов с симметричными (тио)карбогидразоновыми лигандами; установление химического состава, молекулярной и кристаллической структуры полученных соединений с использованием современных комплексных методов исследования; исследование свойств координационных соединений.

Научная новизна и оригинальность: Заключается в синтезе **30** новых координационных соединений, состав и структура которых подтверждены методами рентгеноструктурного анализа на монокристаллах ИК и ЯМР спектроскопии.

Решена научная задача: синтезированы координационные соединения V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с различной нуклеарностью и структурой (би-, тетра-, октануклеарные комплексы и полимеры), обладающие каталитическими, антипрофилиферативными и люминесцентными свойствами.

Полученные результаты, способствующие решению важной научной задачи в диссертации: оптимизированы методы синтеза и исследования новых комплексных соединений, что позволило получить комплексы с оригинальной архитектурой для их дальнейшего применения в катализе и технологии.

Теоретическая значимость: синтезированы координационные соединения V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с различной нуклеарностью и структурой (би-, тетра-, октануклеарные комплексы и полимеры).

Применение: координационные соединения ванадия(V) проявляют каталитическую активность в селективном окислении циклогексана, а один из комплексов меди(II) демонстрирует антипрофилиферативную активность в отношении клеток рака яичников HeLa. Два соединения цинка(II) обладают люминесцентными свойствами.

Внедрение научных результатов: синтезированные и изученные в данной работе координационные соединения меди(II) и ванадия(V) расширяют спектр веществ, обладающих селективной антипрофилиферативной активностью в отношении раковых клеток HeLa, а также демонстрируют каталитическую активность в окислении циклогексана с высокой селективностью и выходом. Эти соединения могут найти применение как в лабораторных исследованиях, так и в промышленных процессах.

ANNOTATION

TALMACI Natalia, "Synthesis and study of complex compounds of 3d metals with symmetrical ditopic ligands based on (thio)carbohydrazide", PhD thesis in chemistry, Chisinau, 2025

Structure of the thesis: Introduction, 5 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography with 203 sources, 5 appendices, 123 pages of core text, 103 figures, and 5 tables. The obtained results have been published in 10 scientific papers.

Keywords: coordination compounds, (thio)carbohydrazide, salicylaldehyde, 3d cations, X-ray diffraction, IR spectroscopy, catalytic activity.

The aim of the thesis: the synthesis and investigation of new coordination compounds of 3d metals with ligands obtained by the condensation of (thio)carbohydrazide with salicylaldehyde and its substituted derivatives, as well as the study of the influence of the metal ion's nature and ligands on the composition, structure, and properties of these compounds.

Research objectives: synthesis of coordination compounds of 3d metals with symmetrical (thio)carbohydrazone ligands; determination of the chemical composition, molecular and crystalline structure, and characterization of the obtained coordination compounds using contemporary complementary research methods; investigation of the properties of the synthesized coordination compounds.

The scientific novelty and originality: The novelty of this work lies in the synthesis of 30 new coordination compounds, whose composition and structure have been confirmed using single-crystal X-ray diffraction, IR spectroscopy, and NMR spectroscopy.

Scientific novelty and originality: of V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) coordination compounds with diverse nuclearities and structures (bi-, tetra-, octanuclear complexes, and polymers) have been synthesized, exhibiting catalytic properties, antiproliferative activity, and luminescent properties.

The results obtained that contribute to solving an important scientific problem: The optimization of synthetic and analytical methodologies for novel coordination complexes has led to the development of compounds with original architectures, paving the way for their potential applications in catalysis and technology.

Theoretical significance: New coordination compounds of V(V), Mn(III), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with varying nuclearities and structural architectures (bi-, tetra-, octanuclear complexes, and polymers) have been obtained.

Application value: The coordination compounds of vanadium(V) exhibit catalytic activity in the selective oxidation of cyclohexane, while a copper(II) complex has demonstrated antiproliferative activity against HeLa ovarian cancer cells. Additionally, two zinc(II) compounds exhibit luminescent properties.

Implementation of scientific results: The synthesized and investigated coordination compounds of copper(II) and vanadium(V) expand the range of substances exhibiting selective antiproliferative activity against HeLa cancer cells and demonstrate high-yield and highly selective catalytic activity in the oxidation of cyclohexane. These compounds have potential applications in both laboratory research and industrial processes.

LISTA TABELELOR

Tabelul 3.1	Oscilații caracteristice (cm^{-1}) din spectrele IR și valori ale legăturilor din fragmentul N–C(O)–N ale unor liganzi și compuși ai dioxovanadiului(V)	p.86
Tabelul 3.2	Deplasările chimice ^{1}H și ^{13}C pentru H_4L^4 (I) în soluție DMSO-d_6 la 298 K	p.89
Tabelul 5.1	Date ale oxidării ciclohexanului de către 1, 2 și 7-9 în calitate de catalizatori	p.130
Tabelul 5.2	Caracteristicile reacției de oxidare a ciclohexanului în prezența de diferiți compuși coordinativi de vanadiului din diverse surse.	p.136
Tabelul 5.3	Valorile IC_{50} ale proligandului H_4L^7 și compușilor coordinativi 23, $[Cu_2(HL^7)(HSO_4]\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O$ [79] față de linia celulară HeLa	p.138

LISTA FIGURILOR

Fig. 1.1	Bis-(tio)carbohidrazone obținute la condensarea cu compuși carbonilici, ce conțin grupe funcționale piridină, carboxilat și oximă	p.22
Fig. 1.2	Liganzii (tio)carbohidrazonici și formele tautomerice ale acestora	p.22
Fig. 1.3	Structura moleculară a compusului $[H_3O][(VO_2)_2(HL^1)]\cdot 2DMF$	p.24
Fig. 1.4	Structura moleculară a compusului $[VO(OCH_3)(CH_3OH)(HL)VO_2]$	p.25
Fig. 1.5	Împachetarea în cristal în compusul $[VO(OCH_3)(CH_3OH)(HL)VO_2]$	p.26
Fig. 1.6	Structura moleculară a compusului $[Ni(H_4L)_2](ClO_4)_2$	p.27
Fig. 1.7	Structura moleculară a compusului$[Ni_4(HL^1)_2(O_2CCMe_3)_3(CH_3OH)_4]$	p.28
Fig. 1.8	Structura moleculară a compusului $[Cu_2(HL)(DMSO)_2(H_2O)]NO_3\cdot H_2O$	p.29
Fig. 1.9	Asociatul dimeric în structura compusului $[Cu_2(HL^1)(DMSO)_2(H_2O)]NO_3\cdot H_2O$	p.29
Fig. 1.10	Reprezentare ORTEP pentru a) $[Cu_2(HL^1)(DMF)(H_2O)]^+$ și b) $[Cu_2(HL^1)(DMF)NO_3]$ în $[\{Cu_2(HL^1)(DMF)NO_3\}_n\{Cu_2(HL^1)(DMF)(H_2O)\}_n](NO_3)_n$	p.30
Fig. 1.11	Structura compusului $\{[Cu_2(HL^1)(\mu_{1,5}\text{-dca})]_2\cdot 2(CH_3OH)\}_n$ (a); lanțul polimeric 1D al aceluiași compus (b)	p.32
Fig. 1.12	Structura compusului [Cu(o-phen)(HL^1)Cu(OAc)] și [Cu(*o*-phen)(HL^1)Cu(*o*-phen)](OAc)	p.33
Fig. 1.13	Diagrama ORTEP a compusului Zn(*o*phen)(HL^1)Cu(OAc)·0,5H_2O·0,5CH_3OH	p.34
Fig. 1.14	(a) Diagrama ORTEP a compusului $[Zn(H_3L^1)(o\text{phen})(H_2O)](OAc)\cdot H_2O$ cu elipsoizi cu probabilitate de 40%; (b) Ambalarea moleculele din celula unitate	p.35
Fig. 1.15	Structura moleculară a compusului $[VO(H_3L_{ciclic})(EtOH)_2]$ cu schema de numerotare a atomilor (atomii de hidrogen au fost omişi pentru claritate) și elipsoizii termici cu probabilitatea de 50%	p.37
Fig. 1.16	Schema procesului de ciclizare în compusul $[VO(HL_{ciclic})(EtOH)_2]$	p.38
Fig. 1.17	Legăturile intermoleculare de hidrogen (prezentate ca linii punctate) din compusul[VO(HLciclic)$(EtOH)_2$]	p.38
Fig. 1.18	Reprezentarea speciilor octanucleare $\{Cu_8L_4\}$ a structurii $[Cu_8L_4(DMF)_8(H_2O)]\cdot 3.5DMF\cdot 3H_2O$. Moleculele de DMF care au coordinat la Cu2, Cu4, Cu6 şi Cu8 au fost omise pentru claritate	p.39

Fig. 1.19	Reprezentarea structurală a fragmentului $\{Cu_2(L^6)(DMF)_2\}$ în $[Cu_8(L^6)_4(DMF)_8(H_2O)]\cdot 3.5DMF\cdot 3H_2O$. Atomul N15 aparține celei de-a doua unități $\{Cu_2(L^6)\}$, care este situat perpendicular pe vectorul N1 – Cu1.	p.39
Fig. 1.20	Lanț unidimensional de molecule de 2 în $2\cdot 6DMSO\cdot 1.32H_2O$. A doua poziție a ligandului punte dezordonat DMSO este omisă pentru claritate	p.40
Fig. 1.21	Schema modului de coordinare al ligandului ciclizat cu formarea subunității CuL (a) și structura propusă pentru [(*o*-phen)Cu(HL)Cu(HL)] în soluție (b)	p.41
Fig. 1.22	(a) Structura moleculară a compusului tetranuclear $[Cu(o\text{-phen})(HL)Cu(HL)]_2$ observată în sare solidă; (b) unitatea asimetrică dinucleară [Cu(o-phen)(HL)Cu(HL)]	p.42
Fig. 1.23	(A) Structura moleculară a compusului $[Cu(HL)(o\text{-phen})]\cdot H_2O$; (B) Împachetarea în cristal	p.43
Fig. 1.24	Structura moleculară a complexului $[MoO_2(H_2L^6)(DMSO)]$ și $[MoO_2(HL^{Me})(CH_3OH)]$	p.44
Fig. 1.25	Structura $[Mo^{IV}O(o\text{-phen})(H_2L^6)]$ cu elipsoizii cu probabilitate de 50%. Legătura de hidrogen intramoleculară O–H···N este indicată printr-o linie punctată	p.45
Fig. 1.26	Unitatea asimetrică din $[Sn(CH_3)_2(H_2L^6)]$, care arată probabilitatea de deplasare a elipsoizilor de 30%. Toți atomii de H din carbon și atomul dezordonat O2A au a fost omiși pentru claritate	p.46
Fig. 1.27	Structurile moleculare a compușilor $[(Me)_2Sn(H_2L^6)]$ (a) și $[(Ph)_2Sn(H_2L^6)]$ MeOH (b)	p.46
Fig. 1.28	Citotoxicitatea compușilor testați împotriva celulelor HepG2 și QSG7701, în comparație cu Mitoxantona. Toate datele sunt exprimate ca: media ± abaterea standard (SD) de la trei determinări separate.	p.47
Fig. 1.29	Structura moleculară a compusului binuclear $Ph_4Sn_2L^9$	p.48
Fig. 1.30	Conformația ligandului liber 1,5-bis*(*3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7) comparativ cu cea din complexul $[Cu_2(HL^7)(HSO_4)(CH_3OH)_3]$. Sunt notați doar atomii donori ai ligandului	p.49
Fig. 1.31	Structura moleculară a complexului $[Cu_2(HL^7)(HSO_4)(CH_3OH)_3]$	p.49

Fig. 1.32	Structura moleculară a complexului $[Ni(L)(PPh_3)]\cdot EtOH$ cu schema de numerotare a atomilor	p.50
Fig. 1.33	Structura moleculară a bis(2-hidroxibenzaldehida)diaminoguanizona (H_4L^9). Liniile întrerupte denotă legături de hidrogen intramoleculare	p.52
Fig. 1.34	Structura moleculară a complecșilor dimerici (a) $[K(EtOH)_{0.5}\{VO_2(H_2L^9)\}]_2$ și (b) $[Cs(H_2O)_2\{(V^VO_2)_2(HL^9)\}]_2$. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate	p.53
Fig. 1.35	Structura moleculară a $[(MoO_2)(MeOH)(H_3L)]$	p.53
Fig. 1.36	Structura moleculară a $[(MoO_2)_2(HL)][(MoO_2)_2(H_2O)_2(HL)]$	p.54
Fig. 1.37	Structura moleculară a compusului $[Ru^{II}H(CO)(HL^9)(PPh_3)_2]$	p.54
Fig. 3.1	Reprezentarea schematică a liganzilor utilizați în această lucrare	p.77
Fig. 3.2	Formulele de structură ale liganzilor și complecșilor 1- 4	p.78
Fig. 3.3	Formulele de structură ale complecșilor 5-10	p.79
Fig. 3.4	Unitatea asimetrică și clusterul tetranuclear $[(VO_2)_2(HL^1)]^-$ în structura cristalină a compusului 1	p.80
Fig. 3.5	Rețeaua supramoleculară 3D în structura cristalină a compusului 1	p.81
Fig. 3.6	Structura anionului complex $[(VO_2)_2(L^4)]^{2-}$ în 4	p.81
Fig. 3.7	Structura moleculară a $[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$ (7). Moleculele de solvenți co-cristalizați au fost omise pentru claritate	p.82
Fig. 3.8	Rețeaua supramoleculară 2D din cristalul compusului 7	p.82
Fig. 3.9	Reprezentarea asociatului dimeric în 8	p.83
Fig. 3.10	Structura moleculară a complexului 9	p.84
Fig. 3.11	Interacțiuni π–π stacking în clusterul octanuclear din 9	p.84
Fig. 3.12	Structura infinită în formă de panglici cu arătarea interacțiunilor π-π stacking în compusul 9	p.85
Fig. 3.13	Structura compusului $[(VO_2)(VO)(HL^4)(EtO)]_2\cdot EtOH$ (10)	p.85
Fig. 3.14	Schema izomerilor s*yn* (a) și *anti* (b) ai 1,5-bis(metoxi-salicilaldehidă)carbhidrazonei (H_4L^4)	p.86
Fig. 3.15	Structura moleculelor A, B și C în H_4L^4 cu schema de numerotare a atomilor	p.88
Fig. 3.16	Legăturile intermoleculare de hidrogen în H_4L^4 (I)	p.88
Fig. 3.17	Spectrele ^1H RMN (500 MHz) ale compușilor 1 (a) și 2 (b) în DMSO-d_6	p.89

Fig. 3.18 Spectrele ^{1}H, ^{13}C 2D RMN HMBC și 2D RMN (^{1}H, ^{1}H COSY) ale compusului 1 în DMSO-d_6 p.90
Fig. 3.19 Spectrele ^{1}H RMN ale compusului 1 în DMSO-d_6; experimental (negru) și teoretic (verde) p.91
Fig. 3.20. Fragmentul spectrelor ^{1}H RMN (500 MHz) a) pentru compusul 1 în DMSO-d_6 și b) pentru compusul 7 în CD_3OD la temperatura camerei p.91
Fig. 3.21 Fragmentul spectrelor ^{1}H RMN (500 MHz) a) pentru compusul 2 în DMSO-d_6 și b) pentru compusul 8 în CD_3OD la temperatura camerei p.92
Fig. 3.22 ^{51}V Spectrele RMN ale compușilor 2 și 8 în CD_3OD și DMSO-d_6 p.93
Fig. 3.23 Regiuni selectate ale spectrelor ^{1}H RMN ale compusului 8 în DMSO-d_6 p.94
Fig. 3.24 a) Spectrele COSY ^{1}H RMN ale compusului 8 în DMSO, care arată corelarea dintre protonii CH_3 și CH_2 ai etanolului coordinat și din sfera exterioară; b) spectrele ^{1}H NMR experimental și simulat ale $CH_3CH_2O^-$ coordinat p.94
Fig. 3.25 Dependența spectrelor ^{1}H RMN (regiuni selectate) de timp ale compusului 8 (500 MHz cu concentrația (C) = 3,5 mM la temperatura camerei în DMSO-d_6) p.95
Fig. 3.26 Evoluția ratelor relative de populație ale semnalelor CH=N pentru A și B și derivații lor (linii continue), în funcție de timp în DMSO-d_6 pentru 8 (^{1}H, 500 MHz, c = 3,5 mM în DMSO-d_6) la temperatura camerei p.96
Fig. 3.27 Schema propusă pentru calea de substituție a EtO^- în 8 p.96
Fig. 3.28 Schema liganzilor derivați ai 1,3-diaminoguanidinei utilizați anterior în această lucrare p.97
Fig. 3.29 Structurile moleculare ale compușilor $(NH_4)[(VO_2)_2(HL^9)]$ (5) și $(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^{10})]$ (6) (moleculele de apă de cristalizare sunt omise pentru claritate p.98
Fig. 3.30 Schema liganzilor utilizați și schema de obținere a sistemelor heteronucleare p.100
Fig. 3.31 Anionul complex $[(VO_2)_2(L^1)]^{2-}$ (a) și cationul centrosimetric $[Na_4(H_2O)_{16}]^{4+}$ (b) din compusul 11 p.102
Fig. 3.32 Unitatea asimetrică din compusul $[(VO_2)_2(L^1)K_2(H_2O)_4)]_n$ (12) p.103
Fig. 3.33 (a) Împachetarea în pachet a compusului 12; (b) Împachetarea unui fragment din cristal al compusului 12. p.103

Fig. 3.34 Unitatea asimetrică în compusul $[(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2 \cdot 2H_2O$ (13) p.104

Fig. 3.35 Structura compusului $[(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2 \cdot 2H_2O$ (13) p.104

Fig. 4.1 Formulele de structură ale ligandului 1,5-*bis*(salicialdehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) și a compușilor de tip bis(piridil) p.108

Fig. 4.2 Unitatea asimetrică în structura compusului $\{[Cu_2(HL^1)(bpy)(H_2O)(NO_3)](DMF)\}_n$ (14) p.108

Fig. 4.3 Modul de formare a lanțului polimeric în compusul 14 (anionul nitrat și molecula de apă coordinate sunt omise pentru claritate) p.109

Fig. 4.4 Unitatea asimetrică) în compusul $\{[Cu_2(HL^1)(bpyeta)(H_2O)(NO_3)](DMF)(H_2O)\}_n$ (15) (anionul nitrat și molecula de apă coordinate sunt omise pentru claritate) p.109

Fig. 4.5 Modul de formare a lanțului polimeric în compusul $\{[Cu_2(HL^1)(bpyeta)(H_2O)(NO_3)](DMF)(H_2O)\}_n$ (15) (anionul nitrat și molecula de apă coordinate sunt omise pentru claritate) p.110

Fig. 4.6 Structura unui fragment din polimerul cationic $\{[Cu_4(HL^1)_2(bpyeta)_3)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1{,}5DMF \cdot 1{,}5H_2O\}_n$ în (16) (ionii perclorat sunt omiși pentru claritate) p.110

Fig. 4.7 Structura polimerică cu ilustrarea punților bpyeta la ionii de cupru pari în 16 (ionii perclorat sunt omiși pentru claritate) p.111

Fig. 4.8 Structura $\{[Cu_2(HL^1)(P)(DMF)]_2(NO_3)_2$, unde P = bpyeti (17) p.111

Fig. 4.9 Structura $\{[Cu_2(HL^1)(P)(DMF)]_2(NO_3)_2$, unde P = azpy (18) p.111

Fig. 4.10 Formarea punților lanțurilor polimerice prin intermediul punților fenoxi în $\{[Cu_2(HL^1)(bpyeti)(DMF)]_2(NO_3)$ (18) (anionul nitrat din sfera externă și molecula de apă de cristalizare sunt omise pentru claritate) p.112

Fig. 4.11 Structura compusului $\{[Cu_2(HL^2)(bpyeta)(DMF)](NO_3) \cdot 2DMF\}_n$ (19) p.113

Fig. 4.12 Structura compusului $[Cu_2(HL^5)(MeOH)_2(NO_3)]_2$ (20) (anionii nitrat coordinați la atomii Cu3 și Cu4 sunt omiși pentru claritate) p.115

Fig. 4.13 Structura polimerică a compusului $[Cu_2(HL^5)(HCOO)]_n \cdot H_2O$ (21) p.116

Fig. 4.14 Compusul $[Cu_2(HL^8)(HSO_4)(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ (22) p.117

Fig. 4.15 Schema de ciclizarea ligandului H_4L^7 p.118

Fig. 4.16 Structura moleculară a compusului $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3] \cdot CH3OH$ (23) p.118

Fig. 4.17	Reprezentarea speciei octanucleare în compusul 24. Moleculele de DMSO coordinate la ionii Cu(3) și Cu(4) sunt omise pentru claritate.	p.120
Fig. 4.18	Structura moleculară a compusului $[Ni_2(HL^6)Py_3H_2O]NO_3$ (25)	p.121
Fig. 4.19	Structura compusului $[Ni_3(HL^6)(H_2L^6)(Py)_2](NO_3)\cdot 2CH_3OH$ (26)	p.122
Fig. 4.20	Compusul 2-hidroxinaftaldehidă[(1E)-(2-hidroxinaftil)metilen]hidrazonă	p.123
Fig. 4.21	Formele conformaționale ale ligandului H_4L^2	p.124
Fig. 4.22	Unitatea asimetrică și structura moleculară a compusului $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2]$ (27)	p.125
Fig. 4.23	Structura moleculară a compusului $[Zn_2(HL^2)((CH3)_3CCOO)(CH_3OH)_2]$ (28)	p.125
Fig. 4.24	Structura unității asimetrice a ligandului H_4L^2	p.126
Fig. 4.25	Structura compusului $[Cu_2(HL^2))(CH_3)_3CCOO)(CH_3OH]\cdot 2CH_3OH\cdot H_2O$ (29)	p.126
Fig. 4.26	Structura compusului $[Mn_2(HL")_2]$ (30) (a) și a ligandului nou format (b) (atomii de hidrogen aromatici și ale grupei *terț*-butil au fost omiși pentru claritate)	p.127
Fig. 5.1	Oxidarea sub acțiunea iradierii cu microunde (MW) a ciclohexanului până la hidroperoxidul de ciclohexil, ciclohexanol și ciclohexanonă cu hidroperoxid de *terț*-butil, catalizată de complecșii vanadiului (V) 1, 2 și 7-9	p.132
Fig. 5.2	Randamentul total al ciclohexanolului și ciclohexanonei obținut prin oxidarea ciclohexanului cu ajutorul iradierii cu microunde (MW) cu HPTB catalizată de complecșii 1, 2 și 7-9	p.133
Fig. 5.3	Efectul timpului de reacție, temperaturii și cantității de catalizator 7 asupra randamentului ciclohexanolului și ciclohexanonei, obținute prin oxidarea ciclohexanului cu HPTB la iradiere cu microunde (MW) și fără aditivi	p.134
Fig. 5.4	Voltamogramele ciclice ale 1 (a) și 2 (b) în DMSO/*n*-$Bu_4N[PF_6]$ cu electrodul de lucru de Pt la o rată de scanare de 100 mV s^{-1} (linia neagră și roșie reprezintă prima și a doua scanare, corespunzător).	p.137
Fig. 5.5	Spectrele de absorbție (a) și de fluorescență (b) în stare solidă ale compușilor 27 și 28 la temperatura camerei	p.139

LISTA ABREVIERILOR

H_4L^1	1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă
H_4L^2	1,5- bis(3,5-di-*terț*-butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă
H_4L^3	1,5-bis(3,5-di-cloro-salicilaldehidă)carbohidrazonă
H_4L^4	1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă
H_4L^5	1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)carbohidrazonă
H_4L^6	1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă
H_4L^7	1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă
H_4L^8	1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)tiocarbohidrazonă
H_4L^9	1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă
H_4L^{10}	1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)diaminoguanizonă
H_4L^{Br}	1,5-bis(5-bromo-salicilaldehidă)carbohidrazonă
H_4L^{OEt}	1,5-bis(3-etoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă
H_4L^{Me}	1,5-bis(5-metil-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă
DMSO	N,N´-dimetilsulfoxid
DMF	N,N´-dimetilformamidă
IR	spectroscopie în infraroșu
RMN	Rezonanță Magnetică Nucleară
s	singlet
bs	semnal larg (broad signal)
m	multiplet
td	triplet de dublete
dd	dublet de dublete
MS	Spectrometrie de masă
ESI	Ionizare electrosprei
GC MS	Spectrometrie de masă prin cromatografie cu gaz

INTRODUCERE

În prezent, unul din obiectivele științei contemporane constă în transferul cunoștințelor fundamentale spre domeniul tehnologiilor moderne cu scopul de a produce materiale noi. Astfel, a apărut *știința materialelor* domeniu interdisciplinar, care se ocupă cu descoperirea și proiectarea de noi materiale, în particular a substanțelor solide. Baza științei materialelor implică studierea structurii materialelor și stabilirea corelației acestora cu proprietăţile lor. Odată ce un cercetător din domeniul științei materialelor știe despre această corelație structură-proprietate, el poate continua apoi să studieze performanța unui material într-o aplicație dată. Principalii factori determinanți ai structurii unui material și, prin urmare, ai proprietăților acestuia sunt elementele sale chimice constitutive și modul în care a fost transformat în forma sa finală. Proiectând aceste considerente asupra chimiei coordinative, este clar că dezvoltarea acesteia se bazează pe liganzi programați, care reprezintă molecule organice menite să genereze complecși cu proprietăți predeterminate. Liganzii joacă un rol fundamental și versatil în obținerea complecșilor cu structură și nuclearitate predefinită. Comportamentul coordinativ al unui ligand față de un ion metalic corespunzător depinde de trasăturile caracteristice proprii și anume: denticitate și topicitate, caracterul acidic/bazic, preferințe sterice etc., pe de o parte, și de condițiile reacției, pe de altă parte (solvent, pH, temperatură, raport molar).

Actualitatea și importanța problemei abordate

Hidrazidele includ un grup vast de derivați organici ai hidrazinei, care conțin gruparea funcțională –C(=O)NHNH$_2$ [1]. Primele hidrazide reprezentative sunt cele ale acidului formic și acetic, au fost obținuți încă în 1895. Interesul pentru chimia hidrazidelor și a derivaților acestora se explică prin diversitatea și uneori prin originalitatea proprietăților lor. Hidrazidele găsesc aplicații largi în calitate de medicamente, conservanți chimici pentru plante, pentru fabricarea polimerilor, cleiurilor etc., în industrie și pentru multe alte scopuri. Această clasă de compuşi şi derivaţii lor precum hidrazonele au demonstrat aplicații interesante ca produse farmaceutice, erbicide, agenţi antibacteriali și coloranți. Hidrazidele acide, de obicei, se formează prin combinarea hidrazinei cu diferiți derivați de acil care includ esteri, anhidride ciclice, și halogenuri de acil.

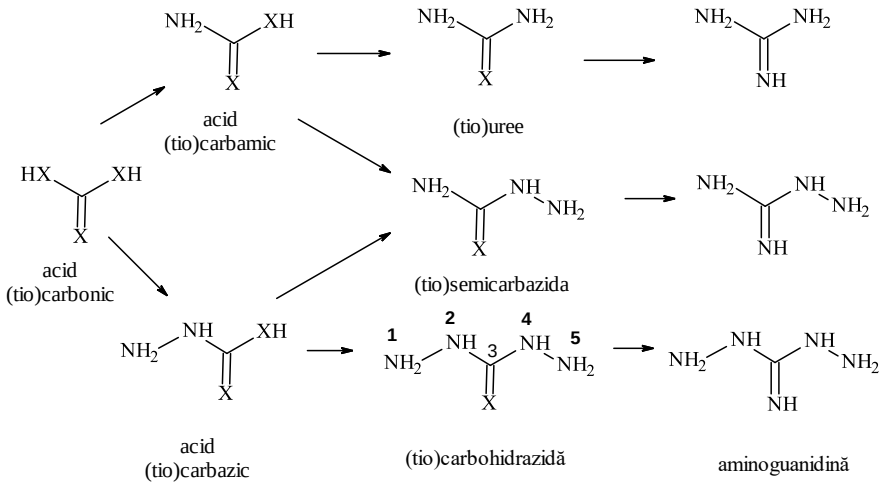
Hidrazidele unor acizi R–CO–NH–NH$_2$ și aroilhidrazonele lor corespunzătoare, R–CO–NH–N=CH–R', au primit o atenție deosebită, deoarece manifestă proprietăți coordinative versatile, care se datorează prezenței mai multor site-uri de coordinare. Bis(aril)hidrazone, având situsuri de coordinare bine definite și separate, sunt potrivite pentru sinteza compușilor coordinativi cu o nuclearitate predefinită. Pornind de la aldehida salicilică și doar din exemplele recente, merită de

menționat bis-hidrazonele, care conțin două noduri de coordinare (furnizate de fragmentul central oxalic, malonic, succinic sau adipic) și au fost folosite pentru sinteza compușilor polinucleari ai Cu(II), V(V), Zn(II) cu structura discretă și polimerică [2-6].

Înrudite cu hidrazidele și hidrazonele sunt tiosemicarbazida şi tiosemicarbazonele, care au fost studiate foarte detaliat atât ca substanțe organice, cât și în calitate de liganzi, formând compuși complecși cu majoritatea metalelor tranziționale [7-10]. Utilizând ionii VO(IV), Ni(II), Cu(II), Fe(III) în calitate de ioni ”template” a fost posibilă condensarea calcogensemicarbazidelor cu două molecule de aldehidă salicilică, iar aceasta a condus la obținerea compuşilor coordinativi poliazamacrociclici noi cu liganzi în baza tiosemicarbazidelor S-substituite [11-14].

În special, trebuie menționați compușii cordinativi ai Fe(III) [15], Ni(II) [16-18] și Cu(II) [19,20] cu tiosemicarbazona aldehidei salicilice, care au manifestat un șir de proprietăți utile și anume, spin crossover, antimicrobiene, fluorescente și anticancer. Dacă să privim în general, carbohidrazida şi tio- analogul ei, tiocarbohidrazida, sunt reprezentanţii unei clase mari de substanţe, derivaţi simetrici ai hidrazinei şi acizilor carbonic sau tiocarbonic. Ambele constituie membrii finali al şirului structural (tio)uree, (tio)semicarbazidă, (tio)carbohidrazidă [21].

Carbohidrazida și tiocarbohidrazida sunt derivați hidrazinici ai acizilor carbonic și tiocarbonic (X = O, S), corespunzător. Șirul structural de mai jos ilustrează gradul de asemănare structurală dintre fiecare membru. (Tio)carbohidrazida este considerată a fi membrul final al secvenței structurale (tio)uree, (tio)semicarbazidă, (tio)carbohidrazidă şi are, similarități strânse cu acidul (tio)carbamic și (tio)carbazic, la fel și cu aminoguanidinele.



Comportamentul chimic al carbohidrazidei și tiocarbohidrazidei arată asemănări generale evidente de așteptat din relaţia lor structurală foarte strânsă. Totuși, deși mulți compuși prezintă reacții comune, anumite proprietăți sunt specifice fie unuia, fie altuia sau au fost studiate mai

detaliat pentru un anumit analog. În general, versatilitatea chimică mai mare a grupării tionice, comparativ cu cea cetonică, este responsabilă pentru comportamentul mai divers al tiocarbohidrazidei.

Ambele grupe hidrazinice ale (tio)carbohidrazidei manifestă reactivitate egală în raport cu compușii carbonilici (diferite cetone sau aldehide polifuncţionale) și printr-o reacție simplă de condensare se poate obține o varietate de mono- și dihidrazone. În general, produsele simetrice de diadiție se formează atât de rapid, încât monoaducții pot fi obținuți doar în conditii controlate. Carbohidrazone nesimetrice pot fi sintetizate după o metodologie pas cu pas, când mai întâi se obțin mono-aducții, apoi aceștea interacționează cu un alt compus carbonilic.

Capacitatea înaltă de coordinare la ionii metalelor de tranziţie este caracteristică nu numai pentru carbohidrazida însăşi, dar şi pentru (tio)carbohidrazone, care se obţin prin reacţii simple de condensare a acestora cu diferite cetone sau aldehide polifuncţionale. Ambele grupe hidrazinice ale carbohidrazidei posedă o reactivitate egală faţă de compuşii carbonilici şi au servit ca bază la obţinerea unei varietăţi de bis-hidrazone, uneori numite şi bis baze Schiff. Obținerea acestor baze Schiff este simplă, reacțiile de condensare decurg în condiții blânde și cu un randament înalt. Ele reprezintă sisteme de liganzi polidentați cu cinci heteroatomi în fragmentul carbohidrazidic, plus atomii donori din componentele carbonilice cu diferită topologie. Toți acești atomi donori au un impact puternic asupra capacității de coordinare a acestor agenți de coordinație și oferă posibilităţi bogate de sinteză a compuşilor cordinativi.

Scopul lucrării constă în sinteza și determinarea structurii și proprietăților unor compuși coordinativi noi ai V(V), Cu(II), Ni(II), Zn(II) și Mn(III) cu liganzi simetrici obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații substituiți ai ei.

Obiectivele cercetării

Pentru realizarea scopului acestor cercetări s-au stabilit următoarele obiective:

- obținerea combinațiilor complexe ale V(V), Cu(II), Ni(II), Zn(II) și Mn(III) cu liganzi simetrici obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații substituiți ai ei;
- stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline, caracterizarea complecșilor obținuți, utilizând metode de cercetare contemporane complementare;
- studiul proprietăților catalitice și biologice ale combinațiilor complexe sintetizate ale V(V) și Cu(II).

Ipoteza de cercetare se bazează pe faptul că liganzii simetrici obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații substituiți ai ei reprezintă sisteme, amplasarea atomilor donori ai cărora va oferi posibilităţi variate de sinteză a compuşilor cu

nuclearitate diversă. Plus la aceasta, acești liganzi se caracterizează printr-o multitudine de forme tautomere și izomeri geometrici, grade de deprotonare, topicitate, care de asemenea vor influența structura și compoziția complecșilor generați.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru atingerea obiectivelor enumerate în secțiunea anterioară, metodologia de cercetare a inclus sinteza și caracterizarea compușilor coordinativi cu ajutorul tehnicilor analitice și sintetice ale chimiei coordinative clasice. Cu scopul de a studia rolul liganzilor/contraanionilor auxiliari asupra structurii cristaline, au fost sintetizați o varietate de complecși. Au fost utilizați liganzi-punte disponibili comercial (4,4'-bpy și derivați). Investigarea compușilor obținuți a fost efectuată prin intermediul metodelor spectrale moderne de cercetare ^{1}H, ^{13}C RMN, IR, difracția razelor X pe pulbere și monocristal, pentru o serie de compuși studiați a fost înregistrate spectrele de masă cu electrospray (ESI-MS). Activitatea catalitică a fost efectuată la Departamentul de Inginerie Chimică, Institutul Superior Tehnic al Universității din Lisabona, Portugalia.

Sumarul capitolelor tezei

Lucrarea constă din introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 203 surse științifice. Materialul tezei este expus pe 123 pagini și conține 103 figuri, 5 tabele și 5 anexe.

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

Capitolul 1, *„Compuşi coordinativi ai metalelor tranziţionale de tip 3d cu liganzi simetrici obținuți la condensarea (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații substituiți ai ei”* este structurat în 4 subcapitole și cuprinde o trecere în revistă a literaturii de specialitate în domeniul sintezei, structurii și proprietăților compușilor coordinativi ai unor metale tranziționale de tip 3d bis-carbo- și tiocarbohidrazonele aldehidei salicilice și, de asemenea a unor liganzi izostructurali în baza diaminoguanidinei.

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

Capitolul 3, *„Studiul compuşilor coordinativi ai vanadiului(V) cu liganzi simetrici ditopici în baza (tio)carbohidrazidei”* constă din 4 subcapitole și include rezultatele cercetărilor a 13 compuși coordinativi ai vanadiului(V) (inclusiv trei cu structură polimerică) cu diferită nuclearitate (bi- și tetranucleari) cu liganzi simetrici în baza (tio)carbohidrazidei și derivaților

substituiți ai aldehidei salicilice. Studiul fizico-chimic conține rezultatele investigațiilor spectrale IR și RMN, a difracției razelor X pe monocristal.

Capitolul 4, *„Studiul compușilor coordinativi ai cuprului(II), zincului(II), nichelului(II) și manganului(III) cu liganzi simetrici ditopici în baza (tio)carbohidrazidei”* include 6 subcapitole unde sunt prezentați 17 comuși coordinativi: 12 compuși coordinativi ai cuprului(II) (inclusiv șase cu structură polimerică), doi compuși ai nichelului(II), doi compuși ai zincului(II) și un compus al manganului(III) cu liganzi simetrici în baza (tio)carbohidrazidei și derivaților substituiți ai aldehidei salicilice. Studiul fizico-chimic conține rezultatele investigațiilor spectrale IR și a difracției razelor X pe monocristal.

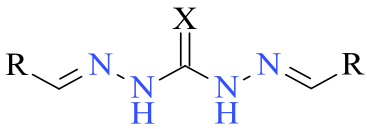
Capitolul 5, *„Unele proprietăți ale compușilor coordinativi ai vanadiului(V), cuprului(II) și zincului(II) cu 1,5-bis(2-hidroxibenzaldehidă)carbohidrazone substituite”* include 4 subcapitole unde sunt analizate rezultatele testărilor activității catalitice și biologice ale complecșilor V(V) și Cu(II) cu liganzi carbohidrazonici și proprietățile luminescente ale compușilor tetranucleari ai zincului (II).

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, (tio)carbohidrazidă, aldehidă salicilică, ioni 3d, difracție a razelor X, spectroscopie IR, activitate catalitică.

Teza de doctorat a fost realizată în laboratorul Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova, în conformitate cu planurile de cercetare ale laboratorului.

1. COMPUŞI COORDINATIVI AI METALELOR TRANZIŢIONALE DE TIP 3d CU LIGANZI SIMETRICI OBȚINUȚI LA CONDENSAREA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI CU ALDEHIDA SALICILICĂ

Liganzii ditopici în baza fragmentului de carbohidrazidă, obținuți la condensarea cu compuși carbonilici, ce conțin grupe funcționale ca piridina, carboxilat și oximă (Figura 1.1) au condus la diverse motive structurale, prezentând versatilitate coordinativă [22-40].



R = 2-Py, COOH, -C=NOH
X = O, S

Figura 1.1. *Bis*-(tio)carbohidrazone obținute la condensarea cu compuși carbonilici, ce conțin grupe funcționale piridină, carboxilat, oximă

Liganzii polidentați din clasa bazelor Schiff, care se obțin în urma condensării dintre aldehida salicilică și carbohidrazidă sau tiocarbohidrazidă, sunt potențial pentadentați. Ca și în cazul hidrazidelor corespunzătoare, pentru ei este caracteristic fenomenul de tautomerie ceto-enolică. Mai mult decât atât, tautomerii enol și tioenol pot exista ca izomeri geometrici *syn* sau *anti* ca o consecință de legătură dublă a legăturii centrale N-C. În forma *anti*, liganzii sunt potențial hexadentați cu două seturi neechivalente de coordinare (Figura 1.2) [41].

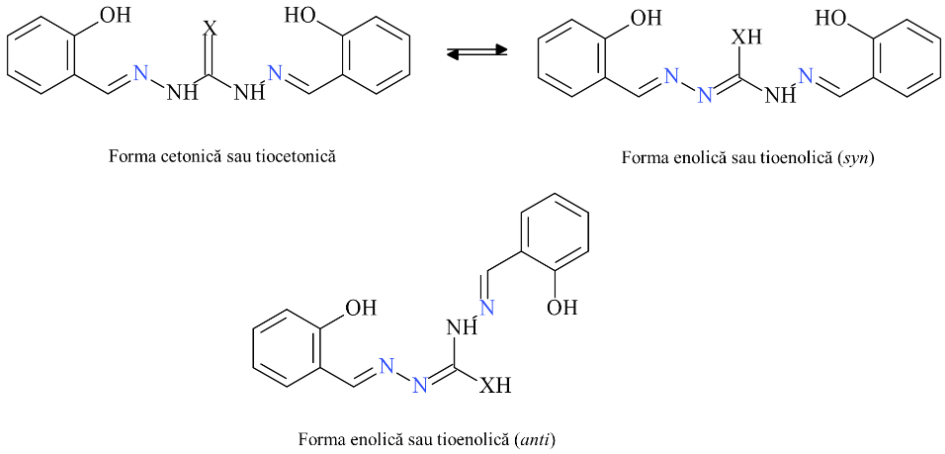


Figura 1.2. Liganzii (tio)carbohidrazonici și formele tautomerice ale acestora (X = O și S)

1.1. Compuşi coordinativi ai metalelor tranziţionale de tip 3d cu liganzi simetrici obținuți în baza carbohidrazidei și aldehidei salicilice

Vanadiul este un metal tranziţional ai căror compuşi sunt pe larg utilizaţi în medicină, iar acţiunea sa împotriva diabetului zaharat și a cancerului, este cauzată de rolul semnificativ în

sistemele biologice. Un alt imbold important pentru chimia coordinativă a vanadiului este în contextul reacțiilor de oxidare catalitică. Oxidarea catalitică a compușilor organici cu oxidanți precum oxigenul molecular și peroxidul de hidrogen sunt mai puțin costisitoare și sunt reacții importante atât în laborator, cât și la scară industrială.

Sinteza complecşilor vanadiului implică utilizarea liganzilor, care prezintă mai multe site-uri de coordinare şi au capacitatea de stabilizare a vanadiului în cea mai înaltă stare de oxidare; potrivite în acest sens sunt hidrazidele R−CO−NH−NH_2 şi aroilhidrazonele lor corespunzătoare, R−CO−NH−NCHCH−R'. Chimia vanadiului (V) este dominată de cationii stabili de oxovanadiu (VO^{3+}) și dioxovanadiu (VO_2^+), care rămân intacți în timpul multor reactii.

Astfel, la interacțiunea acetilacetonatului de vanadil(II) cu 1,5-bis(saliciliden)carbohidrazona (H_4L^1) în metanol în condiții de reflux a fost obținut compusul coordinativ binuclear al dioxovanadiului(V) $[H_3O][(VO_2)_2(HL^1)]$ [42]. Structura moleculară şi proprietățile acestui compus au fost minuțios analizate printr-o serie de studii spectroscopice și termice. Spectroscopia IR a fost utilizată pentru a înregistra schimbarea frecvențelor grupelor functionale în compus, în raport cu proligandul necoordinat. Ligandul H_4L manifestă un semnal la 1609 cm^{-1}, care este caracteristic benzii $\nu_{C=N}$, sugerând obținerea cu succes a acestuia. O bandă puternică și ascuțită $\nu_{C=O}$ apare la 1708 cm^{-1}, ceea ce presupune existența liganzilor în forma cetonică în stare solidă. În plus, mai apar două semnale late $\nu_{O–H}$ în intervalul 3398–3413 cm^{-1} și $\nu_{N–H}$ în intervalul 3254–3260 cm^{-1}. În spectrul compusului $[H_3O][(VO_2)_2(HL^1)]$ apar câteva benzi scindate cauzate de vibrațiile ν_{sym}(O=V=O) și ν_{asym}(O=V=O) ale speciilor V^VO_2, în intervalul de 914–932 cm^{-1} și, respectiv, 908–944 cm^{-1}. Benzile ν(C=O) și ν(C=N) apar puțin deplasate spre lungimi de undă mai mici în comparație cu cele ale ligandului, ceea ce sugerează coordinarea atomului de oxigen a grupei carbonil și atomului de azot a grupei azometinice la ionul de vanadiu.

Difracția cu raze X pe monocristal a fost utilizată pentru a confirma structura moleculară a complexului în stare solidă. Compusul constă din anionul complex binuclear al oxovanadiului(V) $[(VO_2)_2(HL^1)]–$, ionul de hidroniu $[H_3O]^+$ în calitate de contracation și două molecule de DMF (solvent de cristalizare). Structura moleculară a complexului este prezentată în Figura 1.3. Ligandul este hexadentat în formă trianionică ($HL^{3–}$) și coordinează la două centre de *cis*-dioxovanadiu cu o distanța între atomii de metal de 5,007 Å. Interesant este faptul că ambele unități *cis*-VO_2 din anionul complex sunt în poziție *trans* una față de cealaltă. Indicele de trigonalitate τ (parametru structural unghiular definit și propus ca descriptor general al moleculelor centrice pentacoordinate) este 0,23, ($\tau = 0$ pentru piramidă pătrată ideală și $\tau = 1$ pentru geometrie bipiramidal trigonală perfectă) și descrie gradul de distorsiune în geometria din jurul centrelor

metalice [43]. Drept urmare, poliedrele de coordinare ale atomilor de metal primesc forma unei piramide pătrate.

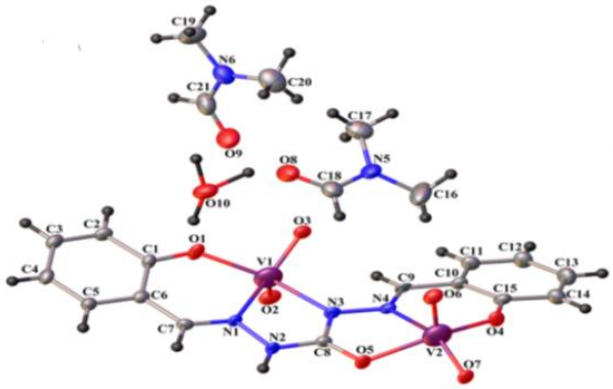


Figura 1.3. Structura compusului $[H_3O][(VO_2)_2(HL^1)]\cdot$din [42]

Planul bazal în jurul atomului V1 este ocupat de atomul de oxigen a grupării fenolat O1, atomul de azot azometinic N1 și atomul de azot N3 din fragmentul carbohidrazidic, în timp ce atomul V2 este înconjurat de către oxigenul fenolat O4, azotul azometinic N4 și oxigenul carbonil O5 al grupării carbohidrazide din ligandul HL–. Lungimea legăturii C8–O5 este de 1,264 Å, ceea ce este puțin mai mare decât lungimea legăturii duble >C=O, dar semnificativ mai mică decât legătura simplă C–O indicând faptul că O5 este un atom de oxigen carbonil.

De asemenea, a fost studiată activitatea catalitică a acestui compus în reacția de oxidare a unor alchene alifatice și aromatice, proces care permite obținerea compușilor funcționali cu atomi de oxigen în moleculă, ceea ce este extrem de important pentru producerea de chimicale fine. Rezultatele au arătat că compusul este extrem de eficient în comparație cu catalizatorii de vanadiu omologi disponibili în prezent.

Anterior, în anul 2014, autorii H. Hosseini-Monfared și colegii săi au raportat sinteza unui complex dinuclear neutru de vanadiu $[VO(OCH_3)(CH_3OH)(HL)VO_2]$, care conține atât fragmentul de oxovanadiu(V), VO^{3+}, cât și dioxovanadiu(V), VO_2^+ cu un ligand foarte asemănător bis[(E)-N-(5-brom-2-hidroxibenziliden)]carbohidrazidă (H_4L^{Br}) [44]. Compusul a fost preparat prin tratarea soluției metanolice a ligandului cu doi echivalenți de $VO(acac)_2$. În timpul reacției, vanadiul(IV) este oxidat până la vanadiu(V). Lucrarea descrie caracterizarea acestuia prin difracție cu raze X, metode spectroscopice (IR, UV/Vis, RMN), comportamentul său electrochimic și reactivitatea sa catalitică.

Spectrul IR al ligandului prezintă benzi de alungire atribuite legăturilor C=O, C=N, C–OH (fenolic) și N–H la 1690, 1616, 1269 și 3258 cm^{-1}, corespunzător. Banda slab intensă de la 3365 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor ν(O–H), care implică legături de hidrogen intramoleculare, în timp

ce banda de la 1211 cm^{-1} este atribuită δ(O–H) (fenolic). Dispariția benzilor de la 3365 și 1269 cm^{-1} și aspectul benzilor de la 1346 și 1297 cm^{-1} susțin implicarea atomilor de oxigen fenolic în coordinare în urma deprotonării. Acest fapt este confirmat de banda de la 453 cm^{-1} atribuită V–O (fenolic). La complexare absența δ(O–H) (fenolic) și a benzii carbonil a ligandului arată coordinarea ligandului trinegativ în formă de enolat. Fragmentul –C=N–N=C– este observat în forma unei benzi puternice la 1616 cm^{-1}. Spectrul IR al complexului $[VO(OCH_3)(CH_3OH)(HL)VO_2]$ mai prezintă o bandă lată la 3435 cm^{-1} datorită vibrațiilor O–H a moleculei de metanol. De asemenea, se depistează benzi intense la aprox. 939 și 896 cm^{-1}, care sunt atribuite vibrațiilor antisimetrice și simetrice ν(O=V=O) ale grupei *cis*-VO_2, corespunzător. Structura moleculară a $[VO(OCH_3)(CH_3OH)(HL)VO_2]$ este reprezentată în Figura 1.4.

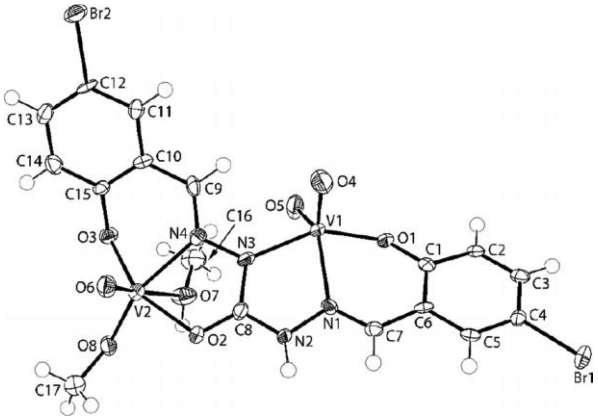


Figura 1.4. Structura complusului $[VO(OCH_3)(CH_3OH)(HL)VO_2]$ [44]

Atomul V1 este într-o înconjurare pentacoordinată definită de atomii O1 fenoxo-, N1 iminic, un N3 azo și doi atomi de oxigen. Indicele de trigonalitate *τ*, este egal cu 0,21 indicând pentru atomul V1 o geometrie de coordinare N2O3 distorsionată, cel mai bine descrisă de o piramidă pătrată cu atomul de O4 ocupând poziția apicală. O aranjare hexacoordinată este evidentă pentru atomul V2, care este definită de cinci atomi de oxigen O2 (carbonil), O3 (fenoxo), O6 (oxo), O8 (metoxo), O7 (metanol) și un atom de azot N4 (iminic). Setul de atomi donori NO5 formează un octaedru, ligandul fiind trinegativ $(HL)^{3-}$ și hexadentat.

În complex ligandul $(HL^{Br})^{3-}$ formează o consecutivitate de inele chelate conjugate cu șase, cinci, cinci și șase membri, toate acestea deviind de la planaritate. Comparând parametrii geometrici din compusul $[VO(OCH_3)(CH_3OH)(HL)VO_2]$ cu cei ai moleculei necoordinate, H_4L^1 [45], devine clar că legătura carbonil C–O2 de 1,274(6) Å în complex este semnificativ alungită față de 1,217(3) Å datorită coordinării. În plus, diferența în lungimile legăturilor C–N2/C–N3 [1,335(6)/1,342(6) Å în complex, față de 1,3754(19) Å în H_4L, și N1–N/N3–N4 [1,387(6)/1,381(6) Å față de 1,3617(16) Å] nu sunt atât de mari pe cât ar trebui, dat fiind faptul că atomul N3 poartă în mod formal o

sarcină negativă. Aceste observații indică faptul că sarcina negativă din complex este parțial delocalizată peste atomii de O2/C/N3/N4. Compușii binucleari ai vanadiului, care au atât nuclee V=O, cât și $V(=O)_2$, sunt destul de rari în literatură.

Având atât grupe hidroxil, cât și amino, împachetarea complexului molecular în cristal este dominată de legături puternice de hidrogen. Grupa O-H din molecula de metanol coordinată este antrenată într-o legătură de hidrogen cu atomul de oxigen O4 formând un lanț supramolecular liniar de-a lungul axei *b*. Lanțurile sunt conectate în straturi în planul *ab* prin legături de hidrogen formate între grupele NH și al doilea atom de oxigen O5 legat de V1. Straturile centrosimetrice vecine se situiază de-a lungul axei *c*, așa cum se arată în Figura 1.5, fiind conectate pe o parte prin interacțiuni π···π între inele fenil interpenetrate și pe de altă parte prin interacțiuni C–H···Br. Imaginea în proiecție în jos pe axa *a* a celulei elementare evidențiază aranjarea straturilor de-a lungul axei *c*.

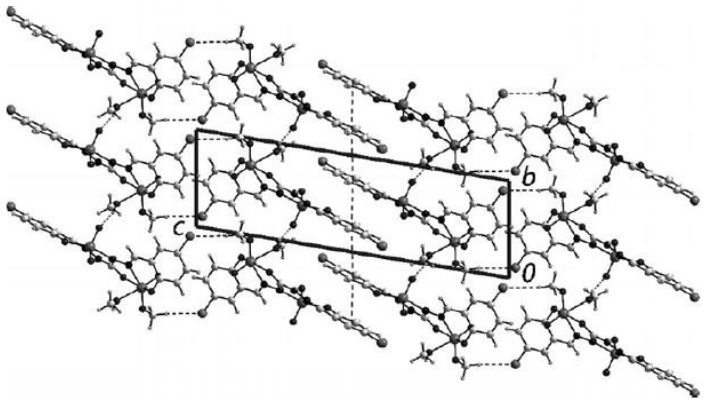


Figura 1.5. Împachetarea în cristal a compusului $[VO(OCH_3)(CH_3OH)(HL^{Br})VO_2]$ [44]

Activitatea catalitică a complexului a fost testată în oxidarea *cis*-ciclooctenei. Scopul a fost evaluarea avantajelor H_2O_2 în calitate de oxidant ieftin. Oxidarea catalizată a *cis*-ciclooctenei a fost efectuată cu H_2O_2, pentru a obține oxidul de *cis*-ciclooctenă ca singurul produs. Experimentele de control au arătat că prezența oxidantului și a catalizatorului sunt esențiale pentru oxidare. Pentru a determina condițiile experimentale optime, au fost studiate influența raportului molar H_2O_2/*cis*-ciclooctenă, temperaturiireacției, solventului. La un raport oxidant:alchenă de 1:1, conversia a avut loc până la 35% după 4 ore. Majorarea raportului H_2O_2/*cis*-ciclooctenă la 2:1 a crescut conversia de la 35 la 98% după 4 ore. Creșterea în continuare a raportului până la 3:1 și 4:1 nu a dat o creștere vizibilă a conversiei; iar raportul de 4:1 a scăzut conversia la 92%. Acetonitrilul s-a dovedit a fi solventul cel mai potrivit pentru reacție, iar creșterea temperaturii de reacție (40, 60, și 80°C) a condus la randamente semnificativ mai mari de obținere a oxidului de *cis*-ciclooctenă.

Abilitatea versatilă de coordinare a ligandului 1,5-*bis*(salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) a fost explorată și cu referință la ionii de Ni(II) [46]. Interacțiunea acestuia cu

$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ în acetonitril a permis obținerea compusului ionic cu compoziția $[Ni(H_4L^1)_2](ClO_4)_2$, având cationul complex mononuclear de tip bis-chelat (Figura 1.6.). Studiul cu raze X a elucidat, că ligandul coordinează în forma cetonică neutră, cu toate grupele sale acide rămânând protonate, fapt absolut rar întâlnit pentru așa tip de liganzi. Până în prezent există doar un exemplu de compus coordinativ caracterizat cristalografic cu ligand în baza carbohidrazidei, în care acesta este în formă cetonică [47].

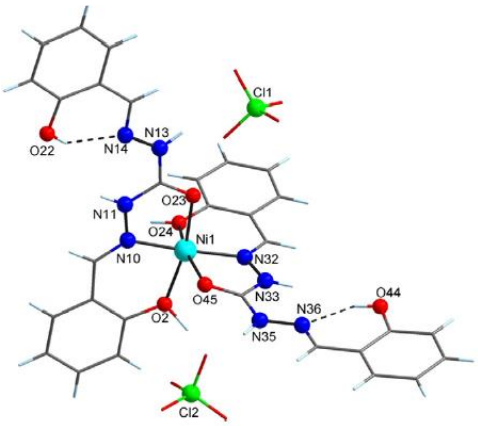


Figura 1.6. Structura moleculară a compusului $[Ni(H_4L^1)_2](ClO_4)_2$ [46]

Autorii explică că acest fapt se datorează atomului de oxigen mai electronegativ, care preferă să coordineze prin intermediul formei enolice. Prezența unei sarcini negative după deprotonare al atomului de oxigen enolic satisface simultan și numărul de coordinare și sarcina ionului de nichel, care este cunoscut prin formarea compușilor complecși cu sferă interioară (”inner complex”). Ionul de Ni(II) central este hexacoordinat și are o geometrie octaedrică distorsionată formată din atomii donori N2O4. Cei doi liganzi coordinează prin intermediul următorilor atomi donori: oxigen fenolici O2/O24, azot iminic N10/N32 și oxigen cetonic O23/O45 a celor doi liganzi, corespunzător. Atomii donori protonați N11, N14, N33, N36 și atomii de oxigen fenolici O22 și O44 rămân necoordinați și sunt, în principiu, disponibili pentru a se manifesta ca al doilea nod coordinativ pentru încă un ion metalic. Cei doi liganzi tridentați formează două planuri meridionale reciproc perpendiculare.

În aceeași lucrare, un alt compus, obținut la interacțiunea pivalatului de Ni(II), $[Ni_2(\mu\text{-}OH_2)(O_2CCMe_3)_4(HO_2CCMe_3)_4]$ cu același ligand în metanol, reprezintă un complex tetranuclear $[Ni_4(HL^1)_2(O_2CCMe_3)_3(CH_3OH)_4]$ (Figura 1.7).

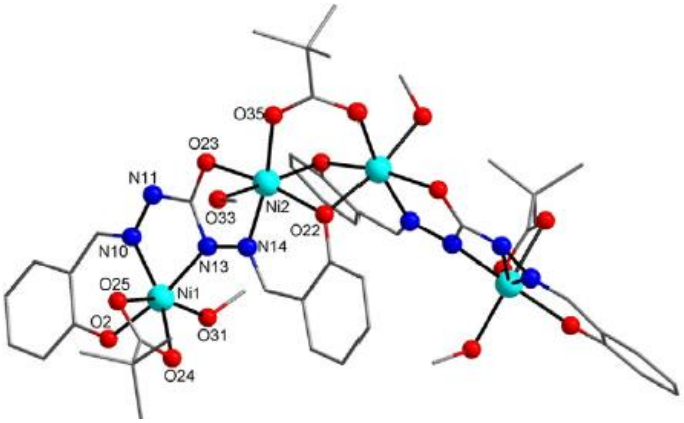


Figura 1.7. Structura moleculară a compusului $[Ni_4(HL^1)_2(O_2CCMe_3)_3(CH_3OH)_4]$ [46]

Este un exemplu de coordinare neobișnuită a ligandului, deoarece acesta coordinează simultan la trei ioni de Ni(II). Ionul Ni(1) are numărul de coordinare egal cu 6, 3 din aceste poziții fiind ocupate de 3 atomi donori ai ligandului: O2, N10 și N13. Doi atomi de oxigen O24, O25 și un atom de oxigen O31, ce aparțin, respectiv, anionului pivalat și unei molecule de metanol coordinate, completează sfera de coordinare. Atomii donori rămași ai ligandului O23, N14 și O22 coordinează de ionul Ni2. Surprinzător, lungimea legăturii C\O25 în acest compus este mai mare decât lungimea legăturii corespunzătoare C\O23 și C\O45 din compusul descris anterior, însă mai mică decât o legătură normală enolică C-O al aceeluiași ligand [41], fapt ce indică prezența legăturii duble (forma cetonică) în compusul mononuclear și o legătură de ordinul 1,5 (o formă intermediară a legăturilor ceto și enolică) în compusul tetranuclear. Deprotonarea parțială a grupei enolice din cei doi liganzi care sunt situați simetric contribuie o sarcină formal egală cu −1/2 pentru a compensa sarcina pozitivă a complexului. Două moduri diferite de coordinare au fost observate în $[Ni_4(HL^1)_2(O_2CCMe_3)_3(CH_3OH)_4]$ pentru liganzii pivalat, $\eta^1{:}\eta^1$ la ionul Ni1, și *syn–syn* $\eta^1{:}\eta^1{:}\mu_2$ la atomul Ni2, ambele cunoscute pentru liganzii carboxilat [48]. Măsurătorile susceptibilității magnetice a compusului tetranuclear au arătat interacțiuni antiferomagnetice moderate între ionii de Ni(II).

Cei mai numeroși compuși în baza 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonei (H_4L^1) au fost obținuți la interacțiunea ei cu ionii de cupru(II), iar natura anionului din sarea inițială și solventul utilizat au influențat mult compoziția și structura compușilor coordinativi, care au rezultat. Astfel, interacțiunea cu nitratul de cupru în etanol/DMSO/apă în raport de 5:1:1,25 la temperatura camerei a produs compusul binuclear $[Cu_2(HL^1)(DMSO)_2(H_2O)]NO_3{\cdot}H_2O$ [49]. Dacă în calitate de mediu de reacție se folosește amestecul de solvenți etanol/DMF/apă în aceleași proporții de 5:1:1.25 are loc formarea unui alt compus cu structură polimerică cu compoziția $[\{Cu_2(HL^1)(DMF)NO_3\}_n\{Cu_2(HL)(DMF)(H_2O)\}_n](NO_3)_n$. În compusul

$[Cu_2(HL^1)(DMSO)_2(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ cei doi ioni de cupru, unul cu geometrie plan-pătrată și celălalt cu o geometrie de piramidă pătrată ($\tau_5 = 0.18$), sunt legați prin intermediul unei punți diazinice N-N a fragmentului ligandului hexadentat cu o distanță Cu1···Cu2 de 4,7673(4) Å (Figura 1.8).

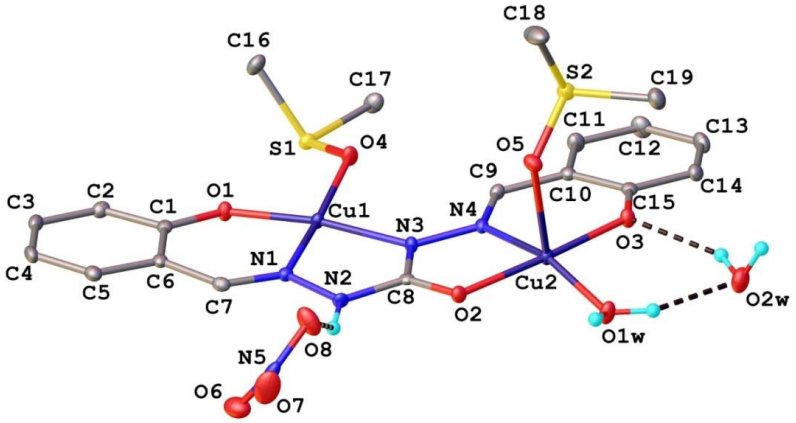


Figura 1.8. Structura moleculară a compusului $[Cu_2(HL^1)(DMSO)_2(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ [49]

Atomii Cu1 și Cu2 care sunt situați în nodurile de coordinare alcătuite de seturile de atomi donori ONN și ONO, corespunzător, au nevoie de liganzi auxiliari (DMSO sau DMSO și H_2O) pentru a completa sferele lor de coordinare. Ligandul triplu deproptonat HL^{3-}este legat la doi ioni bivalenți ai metalului cu formarea unei unități structurale $\{Cu_2(HL^1)\}^+$. Sarcina sa pozitivă este contrabalanțată de un anion nitrat. Lungimea legăturii C8−O2 se mărește de la 1.217(3) Å în ligandul liber până la 1.264(3) Å în $[Cu_2(HL^1)(DMSO)_2(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$, iar legătura C−N se scurtează de la 1.375(2) Å până la 1.343(3) Å, fapt ce indică că ligandul adoptă forma tautomerică enolică. Datorită multiplelor legături de hidrogen, care sunt prezente în cristal, cei doi cationi complecși $[Cu_2(HL^1)(DMSO)_2(H_2O)]^+$ și doi anioni nitrat NO_3^- sunt asamblați într-un asociat tetranuclear centrosimetric, după cum se vede în Figura 1.9.

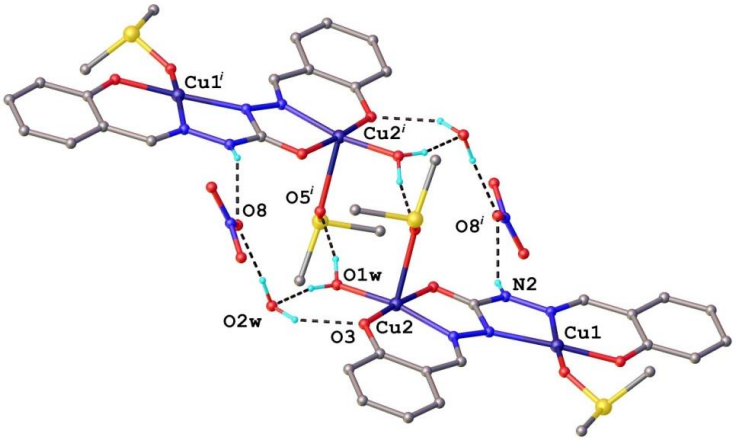


Figura 1.9. Asociatul dimeric al compusului $[Cu_2(HL^1)(DMSO)_2(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ [49]

Analiza cu raze X efectuată asupra monocristaleleor celui de-al doilea complex, $[\{Cu_2(HL^1)(DMF)NO_3\}_n\{Cu_2(HL^1)(DMF)(H_2O)\}_n](NO_3)_n$ a demonstrat că acesta constă din două fragmente planare tetranucleare diferite: una cationică $[Cu_2(HL1)(DMF)(H_2O)]^+$ (Figura 1.10, a) și alta neutră $[Cu_2(HL^1)(DMF)NO_3]$ (Figura 1.10, b).

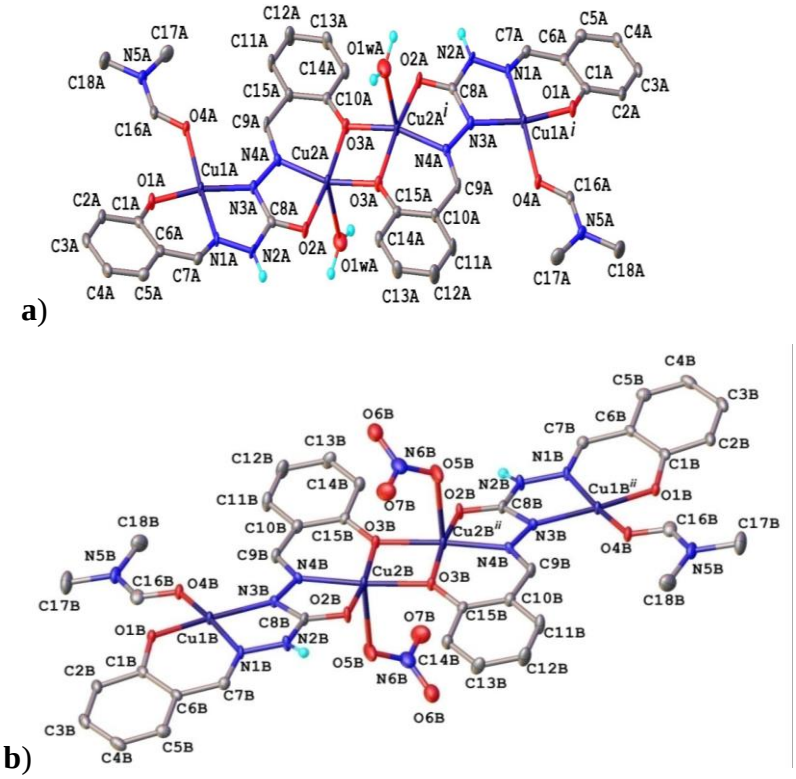


Figura 1.10. Reprezentare ORTEP pentru a) $[Cu_2(HL^1)(DMF)(H_2O)]^+$ și b) $[Cu_2(HL^1)(DMF)NO_3]$ în $[\{Cu_2(HL^1)(DMF)NO_3\}_n\{Cu_2(HL^1)(DMF)(H_2O)\}_n](NO_3)_n$ [49]

Ambele fragmente sunt situate reciproc față de un centru de inversie cu o distanță dintre atomii de cupru Cu···Cu de 2.9686(8) și 2.9665(8) Å (pentru perechile ce au ca punte atomul de oxigen al inelului benzenic), Cu2A···Cu2A^i, Cu2B···Cu2B^i, și 4.8027(6) sau 4.7990(6) Å pentru perechile cu puntea diazinică N−N, Cu1A···Cu2A, Cu1B···Cu2B, corespunzător. Unghiurile de torsiune Cu1A–N3A–N4A–Cu2A, și Cu1B–N3B–N4B–Cu2B sunt egale cu 179.6(2) și 172.3(2)º, respectiv. Atomii de cupru Cu2A și Cu2B sunt într-o înconjurare patrat-pipramidală (τ_5 = 0.15 și 0.10, respectiv) având ca atomi donori setul ONO al ligandului și atomul de oxigen fenolic al unui alt ligand. Pozițiile apicale sunt ocupate de atomii de oxigen din ionul nitrat sau a moleculei de apă.

În cristal ambele lanțuri polimerice menționate interacționează puternic prin intermediul legăturilor de hidrogen intermoleculare N−H···O și O−H···O care includ grupele NH și moleculele

de apă coordinate în calitate de donori de proptoni și atomii de oxigen din anionii NO_3^- în calitate de acceptori de protoni. Drept rezultat, rețeaua cristalină din compus poate fi caracterizată ca un ansamblu 3D supramolecular.

Un compus foarte asemănător, dar obținut din alt amestec de solvenți prin metoda difuziei este $\{[Cu_4(HL^1)_2(NO_3)_2(DMF)_2]\cdot(CH_2Cl_2)_2\}_n$ [50]. Structura lui a fost caracterizată prin analiză elementală, IR și difracția de raze X pe monocristal. Acesta are la baza clusterul tetranuclear cu structură polimerică 1D datorită legăturilor Cu–O. Au fost studiate proprietățile luminescente și magnetice ale lui, iar analiza suprafeței Hirshfeld a arătat că în cristal complexul $\{[Cu_4(HL^1)_2(NO_3)_2(DMF)_2]\cdot(CH_2Cl_2)_2\}_n$ a fost consolidat prin interacțiuni intermoleculare H···H, O···H și H···Cl.

Profitând de capacitatea de coordinare a liganzilor carbohidrazonici cu formarea de complecși metalici polinucleari și capacitatea de legare a ligandului dicianamidă (dca), a fost sintetizat un polimer coordinativ 1D al Cu(II), care conține în același timp punți fenoxi și de dca [51], $\{[Cu_2(HL^1)(\mu_{1,5}\text{-dca})]_2\cdot 2(CH_3OH)\}_n$. Acesta se formează la interacțiunea 1,5-bis(2-hidroxibenzaldehidă)carbohidrazonei (H_4L^1), nitratului de cupru(II) și dicianamidei de sodiu într-un raport molar 1:2:2 în metanol. Spectrul IR al acestui compus prezintă benzi caracteristice ale dicianamidei – trei benzi la 2195, 2255 și 2320 cm^{-1} care sunt atribuite ν_{sym}(CN), ν_{asym}(CN) și ν_{sym} + ν_{asym} (CN), corespunzător. Frecvențele de alungire ν_{asym} (C-N) și ν_{sym} (C-N) apar la 1359 și respectiv 952 cm^{-1}. O bandă C=O Se observă în spectrul IR al compusului complex și ligandului liber, dar aceasta este deplasată către frecvențe mai joase în cazul $\{[Cu_2(HL^1)(\mu_{1,5}\text{-dca})]_2\cdot 2(CH_3OH)\}_n$. Această constatare sugerează coordinarea ligandului în forma cetonică. Banda de la 1626 cm^{-1} servește drept dovadă a coordinării atomului de azot azometinic (C=N) la centrul metalic. Suplimentar, există o bandă la 3210 cm^{-1}, care se datorează prezenței unei legături N−H în $\{[Cu_2(HL^1)(\mu_{1,5}\text{-dca})]_2\cdot 2(CH_3OH)\}_n$ și confirmă prezența unui hidrogen amidic.

Structura cu etichetarea atomilor pentru compusul $\{[Cu_2(HL^1)(\mu_{1,5}\text{-dca})]_2\cdot 2(CH_3OH)\}_n$ sunt afișate în Figura 1.11. Studiul prin difracția razelor X a arătat că structura lui polimerică este centrosimetrică și conține doi ioni de cupru(II) independenți. Centrul Cu1 este pentacoordinat, [CuN2O3], cu o geometrie de coordinare de piramidă tetragonală distorsionată (τ = 0,42). Sfera de coordinare a atomului Cu1 este formată de setul de atomi donori ONO al ligandului hidrazonic HL^{3-}(atomul de azot azometinic N1, atomii de oxigen fenolic O1 și amidic O2), iar a patra poziție este ocupată de atomul N51 al ligandului-punte de dicianamidă. Atomul de oxigen fenolat acționează ca o punte între doi atomi Cu1, care sunt simetrici, în timp ce poziția axială este ocupată de un atom de oxigen fenolat al ligandului coordinat adiacent (Figura 1.11).

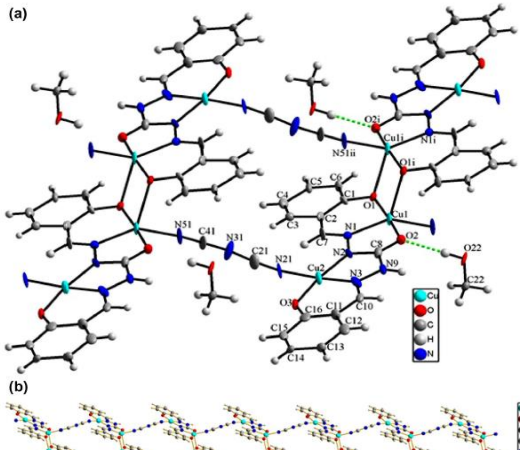


Figura 1.11. Fragment din compusul $\{[Cu_2(HL^1)(\mu_{1,5}\text{-dca})]_2 \cdot 2(CH_3OH)\}_n$ (a); lanțul polimeric 1D al aceluiași compus (b) [51]

Atomii de Cu1 și două grupe-punte fenoxi formează un fragment planar din patru membri, unitatea ciclică Cu···O. Ligandul formează inele chelate consecutive din șase, cinci, cinci și șase atomi și este aproape planar. Atomul Cu2 are geometria de coordinare plan-pătrată [CuN3O], cu un atom de oxigen și doi atomi de azot (N2, N3 și O3) furnizați de ligandul carbohidrazonă și atomul de azot (N21) al ligandului-punte de dicianamidă. Ultimul conectează atomul Cu2 la atomul $Cu1^{ii}$ și prin această legătură se formează lanțul polimeric 1D (Figura 1.11, b). În timp ce distanța Cu2···Cu1 prin intermediul ligandului HL^{3-}este 4.850(5) Å, separarea Cu2−$Cu1^{ii}$ prin puntea de dicianamidă este 8.062(5) Å. Studiul criomagnetic a dezvăluit un comportament antiferomagnetic prezent în unitățile tetranucleare de cupru (II). Cele două punți lungi de dca într-un mod ”end-to-end”, care unesc unitățile tetranucleare, transmit interacțiuni antiferomagnetice foarte slabe.

După cum s-a menționat, la interacțiunea ligandului cu ionii de Cu(II), are loc formarea unei entități binucleare $\{Cu_2(HL^1\}^+$, în care ligandul asigură cu atomi donori doar 3 poziții coordinative pentru fiecare ion metalic. Utilizând co-liganzi auxiliari (anioni, liganzi chelați) a fost posibil de a obține și alte ansambluri cu structură discretă [52-54]. Complecșii homobinucleari liganzi micști $[Cu(o\text{-phen})(HL^1)Cu(OAc)]_2$ și $[Cu(o\text{-phen})(HL^1)Cu(o\text{-phen})](OAc)$, unde *o*-phen = 1,10-fenantrolină, OAc=CH_3COO^-, au fost obținuți la interacțiunea ligandului cu acetatul de Cu(II) în metanol în prezența 1,10-fenantrolinei în raport 1:2:1 și 1:2:2, corespunzător. Primul conţine ca co-ligand *o*-phen coordinată la primul ion de Cu(II) și un ion acetat coordinat la al doilea centru Cu(II), în timp ce în al doilea compus ambele centre Cu(II) conțin câte o moleculă *o*-phen coordinată și un contraanion acetat în sfera externă. Ambii compuși au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei IR, UV-Vis și spectrometriei de masă, iar structura lor cristalină a fost determinată prin difracție cu raze X pe monocristal.

Unitatea asimetrică a compusului [Cu(*o*-phen)(HL^1)Cu(OAc)] conține doi compuși binucleari de cupru cristalografic independenți, care conține câte o moleculă de apă și methanol cu coeficientul de ocupare ½ (Figura 1.12). În compusul [Cu(*o*-phen)(HL^1)Cu(OAc)] ionii centrali de cupru(II) sunt pentacoordinați având poliedrul de coordinare o piramidă pătrată distorsionată. Ligandul hexadentat coordinează la doi ioni de cupru(II), ce se află la o distanța Cu···Cu de 4,75 Å. Anionul acetat este coordinat bidentat la ionii Cu1 și Cu3, iar 1,10-fenantrolina este coordinată la Cu2 și Cu4. Unitatea asimetrică a compusului [Cu(*o*-phen)(HL^1)Cu(*o*-phen)](OAc)·H_2O conține un complex binuclear de cupru(II), un anion acetat și o moleculă de apă. Ionii de cupru(II) de asemenea sunt pentacoordinați cu o geometrie pătrat-piramidală distorsionată. Anionul acetat dezordonat nu participă la coordinare.

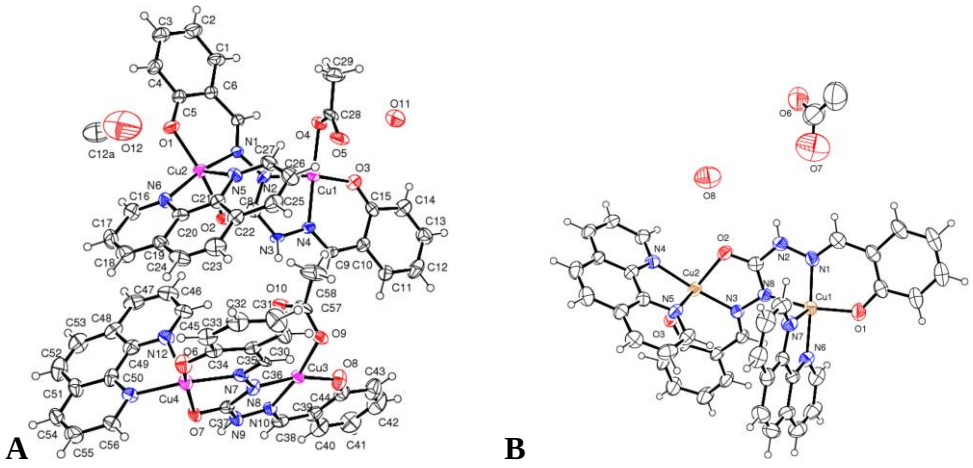


Figura 1.12. a) Structura compusului [Cu(o-phen)(HL^1)Cu(OAc)]$_2$ și b) [Cu(*o*-phen)(HL^1)Cu(*o*-phen)](OAc)·H_2O [52]

Ambii compuși prezintă o citotoxicitate ridicată față de linia celulară A549 de cancer pulmonar uman (valorile IC_{50} sunt 4,34 și 8,46 μM pentru [Cu(o-phen)(HL^1)Cu(OAc)] și [Cu(o-phen)(HL^1)Cu(o-phen)](OAc), corespunzător) și linia celulară MCF7 de cancer de sân (valorile IC_{50} sunt 6,50 și 8,68 μM pentru [Cu(o-phen)(HL^1)Cu(OAc)] și [Cu(o-phen)(HL^1)Cu(o-phen)](OAc), corespunzător) și sunt relativ mai puțin toxice față de celulele normale HaCaT (valorile IC_{50} sunt 11,19 și 16,01 μM pentru [Cu(o-phen)(HL^1)Cu(OAc)] și [Cu(o-phen)(HL^1)Cu(o-phen)](OAc), corespunzător).

Folosind o strategie pas-cu-pas, care include mai întâi obținerea compusului mononuclear [Cu(*o*-phen)(H_2L^1)], apoi adăugarea la acesta a $Zn(CH_3COO)_2·2H_2O$, a fost sintetizat și caracterizat compusul heteronuclear [Zn(o-phen)(HL^1)Cu(OAc)] [53]. Structura acestuia a fost caracterizată cu ajutorul spectroscopiei IR și a difracției razelor X pe monocristal. S-a constatat, că banda ν(C=O) de la 1690 cm^{-1} prezentă în spectrul ligandului liber, lipseşte în cel al compusului

heterometalic, în timp ce banda ν(C=N) al ligandului liber este deplasată de la 1605 cm^{-1} la 1625 cm^{-1}, indicând coordinarea grupării iminice la ionul metalic.

În cristal raportul complex molecular:apă:metanol este 2:1:1 (Figura 1.13). Metanolul și moleculele de apă sunt dezordonate față de axa de ordinul doi. Atomii de Cu din ambele molecule (Cu1 și Cu2) au o coordinare plan-pătrată formată de doi atomi de azot, un atom de oxigen fenolat O^- și un atom de oxigen acetat O^-. Ambii ioni de Zn(II) sunt pentacoordinați, iar geometria de coordinare este mai aproape de o piramidă pătrată.

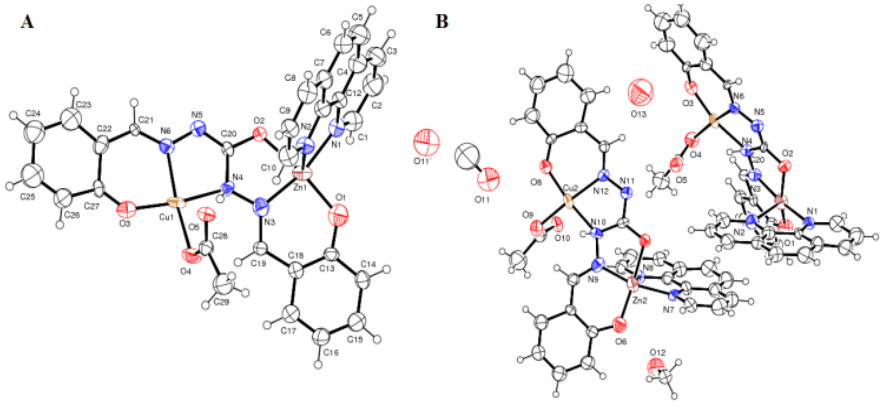


Figura. 1.13. Diagrama ORTEP a compusului
[Zn(*o*-phen)(HL^1)Cu(OAc)]·0,5H_2O·0,5CH_3OH [53]

Compușii s-au dovedit a avea capacități eficiente de legare a ADN-ului cu constanta de legare până la 2,63×105 M^{-1} și se leagă de ADN prin modul de intercalare cu ADN-ul timusului de vițel. Compusul a prezentat citotoxicitate anticancer *in vitro*, valorile IC_{50} pentru linia celulară A549 de cancer pulmonar uman egală cu 4,80 μM și pentru linia celulară MCF7 de cancer de sân - 3,6 μM, așa cum este evident din scăderea semnificativă a viabilității celulare pentru doze de 0,5-10 μM pentru ambele linii celulare și după cum arată valoarea IC_{50}.

Sidhali U. Parsekar și colaboratorii săi au obținut un nou complex al Zn(II), urmând metoda similară descrisă în raportul lor, folosind $Zn(OAc)_2·2H_2O$ ca materie primă. Ca rezultat s-a obținut un compus octaedric mononuclear [Zn(H_3L^1)(*o*-phen)(H_2O)](OAc)·H_2O, în care ligandul este stabilizat în forma sa cetonică. Același compus se obține chiar și atunci când reacția se efectuează având $Zn(OAc)_2·2H_2O$:H_4L în raport 2:1, sugerând că numai compusul mononuclear al Zn(II) se formează în aceaste condiții experimentale. Acest compus a fost caracterizat prin analiza elementală, spectrometrie de masă, spectroscopie ^1H RMN, IR și difracție cu raze X pe un monocristal [54]. În spectrul de masă înregistrat în CH_3OH este prezent un pic $[M^+H]^+$ la m/z = 619,20, care corespunde $\{[Zn(H_3L^1)(o\text{-phen})(H_2O)](OAc)^+H\}^+$. Compusul a prezentat de

asemenea proprietatea de fluorescență intrinsecă. Spectrele electronice ale compusului au arătat o absorbanță puternică în regiunea 400-250 nm. Spectrul IR al ligandului liber H_4L^1 a prezentat ν(C=O) la 1690 cm^{-1} și ν(C=N) la 1625 cm^{-1}, respectiv, sugerând forma sa cetonică în stare solidă. S-a constatat, că banda ν(C=O) este deplasată la 1660 cm^{-1}, iar banda ν(C=N) la 1602 cm^{-1}, sugerând coordinarea atomului de oxigen cetonic și a grupării imince la ionul metalic. Banda ν(C=N) a celui de-al doilea fragment al ligandului apare în aceeași poziție în care a fost observată în ligandul liber, indicând absența coordinării ionului metalic. Spectrul ^1H RMN al complexului în soluție de DMSO deuterat a arătat clar prezența ionului acetat și a unei grupe OH necoordinate. Este de remarcat faptul, că spectrul RMN a soluției proaspăt preparate de compus în DMSO-d_6 a prezentat două seturi de semnale în regiunea aromatică. Autorii explică acest lucru prin existența a doi izomeri geometrici, care coexistă în soluție. Cu toate acestea, difracția cu raze X pentru cristale obținute atât din soluția mamă, cât și prin recristalizarea compusului izolat din etanol, a dus la un singur izomer (mer), posibil datorită stabilității sale termodinamice mai mari în stare solidă.

Unitatea asimetrică a cristalului conține un complex de zinc(II), un anion acetat și o moleculă de apă (Fig. 1.14, A). Ionul de zinc(II) este hexacoordinat, datorită coordinării ligandului monodeprotonat tridentat, moleculei de fenantrolină bidentate și a unei molecule de apă. Poliedrul de coordinare are o geometrie octaedrică distorsionată. Anionul acetat nu participă la coordinare cu atomul metal, însă este implicat în legături puternice de hidrogen formând interacțiuni cu fragmentele O–H și N–H ale ligandului tridentat. Legăturile de hidrogen dintre componentele cristalului țin complecșii de zinc(II) împreună în rețeaua cristalină (Fig. 1.14, B).

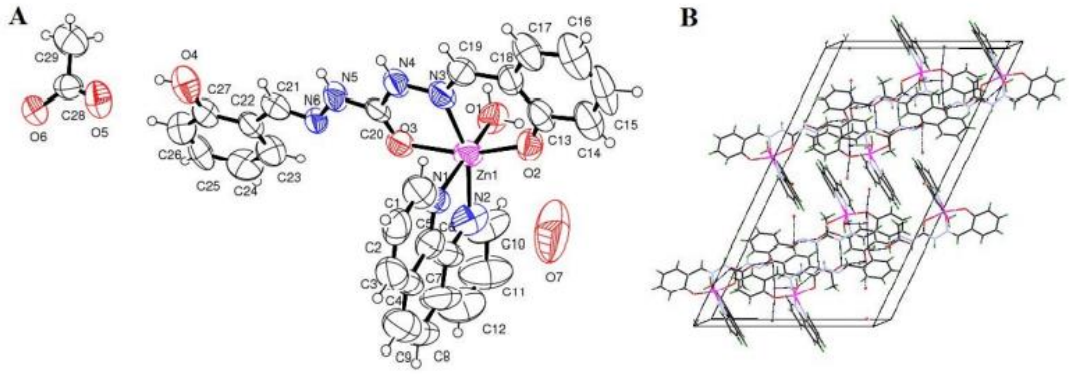


Figura 1.14. (A) Diagrama ORTEP a compusului [Zn(H_3L^1)(*o*-phen)(H_2O)](OAc)·H_2O cu elipsoizi cu probabilitate de 40%; (B) Împachetarea în rețeaua cristalină [54]

Din momentul în care pentru exploatarea eficientă a agenților anticancer pe bază de ioni metalici, este necesară studierea interacțiunii cu proteina de transport, a fost efectuată o

investigație amănunțită a interacțiunii complecșilor cu albumină serică umană (ASU). Faptul că proteinele serice acţionează ca purtători de medicamente ai agenţilor anticancer este bine documentat în literatură [55]. ASU este cea mai abundentă proteină circulantă prezentă în plasma sanguină umană, care leagă și transportă molecule endogene și exogene, astfel că ASU devine un sistem potențial de livrare a medicamentelor și, prin urmare, este proteina de alegere pentru a studia interacțiunea medicament-proteină. ASU este de asemenea cunoscut că se acumulează în țesuturile tumorale, astfel medicamentele care se leagă de ASU sunt transportate către țesuturile bolnave și acest lucru scade efectul toxic în celulele normal, deoarece sunt mai puțin expuse. Prin urmare, pentru dezvoltarea unor agenți anticancer eficienți, este necesar să se studieze interacțiunea și mecanismul de legare cu ASU. Interacțiunea compușilor cu ASU au fost efectuate cu ajutourul stingerii fluorescenței, măsurătorilor fluorescenței sincrone și 3D. În continuare, au fost efectuate studii de ”molecular docking” pentru a stabili locul preferenţial de legare a complecților în ASU. De asemenea, s-au efectuat studii ale citotoxicității *in vitro* ale complecșilor, folosind linia de celule de cancer cervical HeLa. Studiile de fluorescență 3D au arătat că structura ASU a fost modificată la nivel secundar și terțiar în urma legăturii cu complecșii.

Alți compuși ai metalelor 3d cu carbohidrazone ale aldehidei salicilice, includ compușii binucleari ai Cu(II) cu liganzi obținuti în baza 5-bromo-aldehidă salicilică, 3,5-dibromo-aldehidă salicilică, 3,5-dicloro aldehidă-salicilică [56], iar structura lor este foarte asemănătoare cu cei descriși anterior. În ceia ce privește metalele din alte șiruri ale sistemului periodic, se pot menționa compușii Sn [57], Mo(VI) [58] și ionilor de lantanide(III) [59-62].

1.2. Compuşi coordinativi ai tiocarbohidrazonelor simetrice în baza aldehidei salicilice

Tiocarbohidrazida este un compus des utilizat la crearea noilor proliganzi. În ceea ce priveşte tiocarbohidrazida, de asemenea sunt posibile două forme tautomerice pentru H_4L^6: forma tionică (A), şi forma tiolică (B), care sunt în echilibru [41]. Tautomerul tiolic poate adopta o configurație *syn* (B) sau *anti* (B'), drept consecință a caracterului de legătură dublă a legăturii centrale N-C. Studiile de difracție cu raze X au arătat că compusul care nu conține metale cristalizează în formă tionică A [63, 64]. Forma tiolică *syn* a fost observată în complecșii mononucleari $[Mo^{IV}O(H_2L^1)(bpy)]$ [65] și $[Mo^{VI}O_2(H_2L^1)(DMSO)]$ [41], *bpy* = 2,2'-bipiridină.

Lucrări privind compușii coordinativi cu *bis*-tiocarbohidrazone simetrice în baza aldehidei salicilice sunt puține, iar una din ele implică vanadiul [66]. Din amestecul ce conţine $VO(acac)_2$ şi 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă H_4L^1 în etanol s-a sintetizat compusul coordinativ $[VO(HL_{ciclic})(EtOH)_2]$, a cărui structură cristalină confirmă prezenţa unui ligand nou ($H_3L_{ciclic}^{2-}$)

ce conţine un inel tiodiazolic. La ionul V(IV) coordinează patru atomi de oxigen și doi atomi de azot, având o geometrie octaedrică distorsionată (Figura 1.15). Poziția axială este ocupată de un atom de oxigen a unei grupe oxo O1 și un atom de oxigen O3 a unei molecule de etanol coordinate; Cei patru atomi donori din jurul vanadiului nu sunt amplasați strict planar, iar atomul central de vanadiu este deplasat ușor din planul bazal ecuatorial cu 0.8123 Å spre oxo-ligandul apical. Datorită influienţei *trans* destul de puternice a acestui ligand oxo, lungimile V1−O2 şi V1−O3 sunt diferite, astfel legătura V1−O2 şi V1−O3 sunt diferite, astfel V1−O3 (2.390(2) Å) este semnificativ alungită comparativ cu V1−O2 (1.752(2) Å).

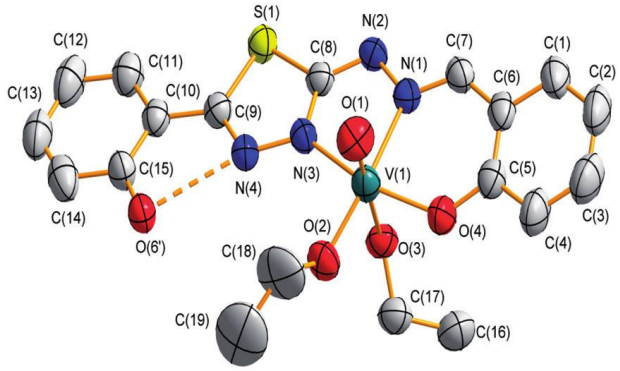


Figura 1.15. Structura moleculară a compusului [VO(H_3L_{ciclic})$(EtOH)_2$] cu schema de numerotare a atomilor (atomii de hidrogen au fost omişi pentru claritate) și elipsoizii termici cu probabilitatea de 50% [66]

O caracteristică structurală deosebită a compusului [VO(HL_{ciclic})$(EtOH)_2$] este aceea că el conține un ligand tetradentat asimetric cu un inel heterociclic de tiodiazol format în urma unei ciclizări oxidative. Cu excepția unui efect indus de metal [67], autorii nu au putut comenta mecanismul acestei reacții interesante de ciclizare. Un compus organic similar ce conține ineleul tiodiazolic a fost obţinut la interacțiunea $ReOCl_3(PPh_3)_2$ și H_4L^6 într-un amestec de acetonă și diclormetan [68]. Cristale potrivite pentru difracția cu raze X pe monocristal au fost obținute direct din produsul de reacție. Starea de oxidare a vanadiului este +4, fapt confirmat prin Rezonanță Electronică de Spin. Ligandul H_3L_{ciclic} rezultat din ligandul inițial H_4L^6 este tribazic în formă neutră și este dianionic în forma coordinativă prin îndepărtarea protonilor din grupările hidroxil fenolic și imină. Ligandul 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă H_4L^6 este divizat în 2 părţi. O parte coordinează bidentat în mod obişnuit, cealaltă suferă o ciclizare intramoleculară indusă de metal, lăsând un atom de azot al inelului tiadiazolic să coordineze la vanadiu și păstrează o grupă hidroxil fenolică liberă (Figura 1.16).

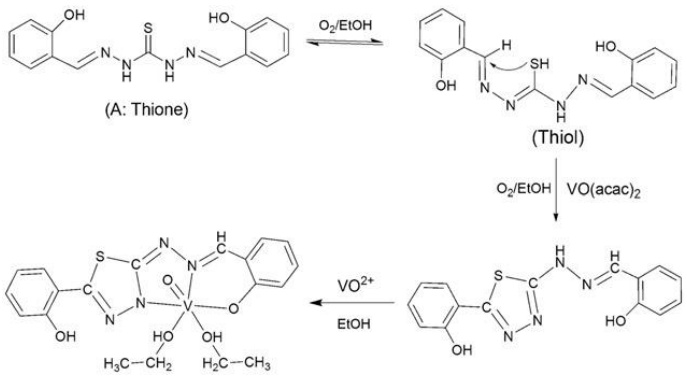


Figura 1.16. Schema procesului de ciclizare în compusul [VO(HL$_{ciclic}$)(EtOH)$_2$] [66]

Rotirea în jurul legăturii C9−C10 include posibilitatea ca O6 să aibă o distribuție dezordonată pe inelul fenolic. În gruparea fenolică liberă, distanţele O6···S1 şi O6···N4 sunt 2.936(6) A şi respectiv 2.652(4) A, arătând posibile legături de hidrogen O−H…N şi O−H…S între grupa hidroxil fenolică liberă şi atomul de N, şi între atomul de S din ciclul tiadiazolic. Calculele obţinute conform teoriei funcționale (DFT) arată că energia de legătură O6'−H…N4 este mai mică decât O6–H…S1 cu 8.3 kcal·mol^{-1} , ceea ce arată că legătura de hidrogen O-H…N4 este favorizată în cadrul compusului. Împachetarea compusului coordinativ este caracterizată de legături intermoleculare de hidrogen (Figura 1.17).

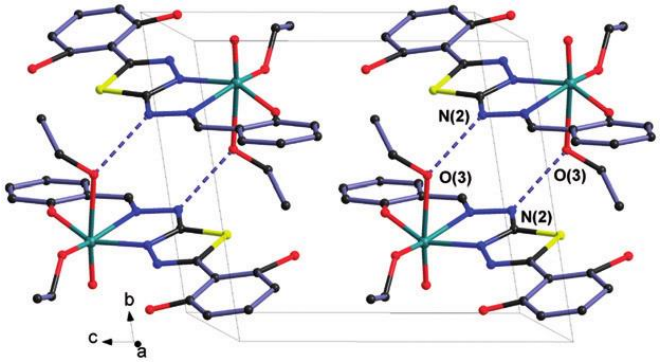


Figura 1.17. Legăturile intermoleculare de hidrogen (prezentate cu linii punctate) din compusul [VO(HL$_{ciclic}$)(EtOH)$_2$] [66]

În cazul ligandului liniar ditopic în baza tiocarbohidrazonei se pot forma sisteme multinucleare ale Cu(II) neobişnuite. S-a stabilit că 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazona (H_4L^6) reacţionează cu acetatul de cupru(II) monohidrat sau sulfatul de cupru(II) în DMF)/etanol (1:10) în prezenţa trietilaminei, formând un complex verde-brun $[Cu_8(L^6)_4(DMF)_8(H_2O)]\cdot 3.5DMF\cdot 3H_2O$. Recristalizarea produsului de reacţie din dimetilsulfoxid a rezultat în complexul $[Cu_8(L^6)_4(DMSO)_7]\cdot 6DMSO\cdot 1.32H_2O$ [69].

Difracţia cu raze X a arat că în $[Cu_8(L^6)_4(DMF)_8(H_2O)]\cdot 3.5DMF\cdot 3H_2O$ cei patru liganzi ai tiocarbohidrazonei adoptă configurația *anti* tiolică B' şi în acest mod oferă două brațe tridentate, unul cu atomii donori NNO şi altul cu ONS, fiecare dintre aceştea putând găzdui câte un ion de cupru(II) Figura 1.18.

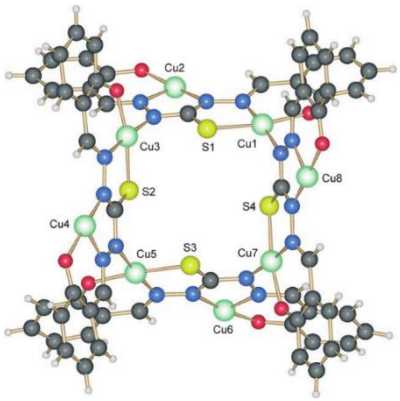


Figura 1.18. Reprezentarea speciiei octanucleare {Cu_8L_4} a structurii $[Cu_8L^6{}_4(DMF)_8(H_2O)]\cdot 3.5DMF\cdot 3H_2O$ [69]. Moleculele de DMF coordinate la Cu2, Cu4, Cu6 şi Cu8 au fost omise pentru claritate

Astfel, șase din cei șapte atomi donori ai unui ligand complet deprotonat $(L^6)^{4-}$ sunt legaţi cu doi ioni de metal formând o unitate neutră de tipul $\{Cu_2L^6\}^0$. Asamblarea a patru unităţi de acest tip într-un ansamblu metalomacrocicilic are loc prin coordinarea celui de-al șaptelea atom donor al fiecărei unități $\{Cu_2L^6\}$ la atomul de cupru(II) al unităţii adiacente, care se află în buzunarul ligandului ONS pentru a obţine o geometrie plan-pătrată.

În arhitectura rezultată patru atomi de cupru Cu1, Cu3, Cu5 și Cu7 sunt tetra-coordinaţi, cu doi liganzi $(L^6)^{4-}$ completând toate cele patru poziții de coordinare, în timp ce celelalte patru centre metalice Cu2, Cu4, Cu6 și Cu8, fiecare cazat într-un buzunar al ligandului ONN, necesită liganzi suplimentari (DMF sau H_2O) pentru a completa sfera de coordinare, așa cum se arată pentru Cu2 în Figura 1.19.

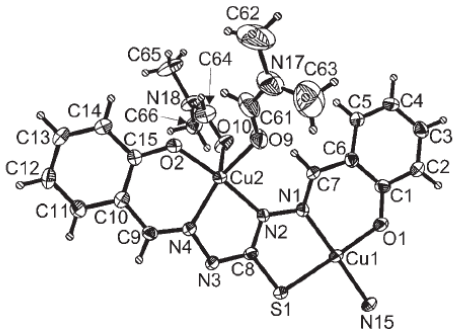


Figura 1.19. Structura fragmentului $\{Cu_2(L^6)(DMF)_2\}$ din $[Cu_8(L^6)_4(DMF)_8(H_2O)]\cdot 3.5DMF\cdot 3H_2O$ [69]. Atomul N15 aparține celei de-a doua unități $\{Cu_2(L^6)\}$, care este situată perpendicular pe vectorul N1 – Cu1.

Poliedrul de coordinare al atomului Cu2 este o bipiramidă trigonală, în timp ce poliedrele atomilor Cu4 și Cu8 pot fi descrise ca piramide pătrate distorsionate. În dependență de poziţiile componentelor dezordonate ale DMF și moleculei de H_2O din jurul lui Cu6 geometria de coordinare a lui se schimbă între bipiramidă trigonală distorsionată și octaedrică distorsionată. În ambele cazuri o moleculă de apă este implicată în coordinarea la ionul Cu6. Sarcinile sunt în concordanță cu formarea speciei neutre $\{Cu_2(L^6)(DMF)_2\}$. Liganzii compensează sarcina pozitivă a ionilor de metal. Ansamblarea a opt ioni de cupru(II), dintre care patru sunt tetracoordinați, iar ceilalți patru - pentacoordinați, într-un metalomacrociclu cu 24 de membri cu punți azinice este un exemplu rar în chimia coordinativă a cuprului(II). Este nevoie de patru liganzi heptadentați, care folosesc capacitatea lor de coordinare într-o manieră fără precedent pentru tiocarbohidrazone. Trebuie de menționat faptul, că $[Cu_8(L^6)_4(DMF)_8(H_2O)]\cdot 3.5DMF\cdot 3H_2O$ are o structură moleculară insulară, în care cea mai scurtă distanță intermoleculară cupru-cupru este de aproximativ 7,6 Å.

Spre deosebire de compusul descris, complexul din $[Cu_8(L^6)_4(DMSO)_7]\cdot 6DMSO\cdot 1.32H_2O$ are o simetrie *C*2. Din patru atomi independenți de cupru, doi (Cu1 și Cu3) au înconjurare plan-pătratică, coordinați ca în 1, în timp ce poliedrele de coordinarea ale Cu2 și Cu4 pot fi descrise ca bipiramide trigonale distorsionate cu molecule de DMSO, care ocupă poziții „axiale”. În timp ce ambele molecule de DMSO de lângă Cu2 sunt legate prin atomi de oxigen, comportamentul de coordinare al celor doi liganzi de DMSO la Cu4 este diferit. Unul coordinează la Cu4 prin atomul de oxigen (Cu4 – O8 de 1,948(6) Å), în timp ce al doilea este dezordonat pe două poziții, coordinând prin O7 (Cu4 –O7 = 2.378(11) Å) sau S5 cu un contact slab (Cu4 –S5 = 3,257(2) Å) în mod alternativ. Ca urmare, molecula de DMSO acționează ca un ligand punte, care duce la asocierea complecșilor $[Cu_8(L^6)_4(DMSO)_7]$ în lanțuri unidimensionale (Figura 1.20).

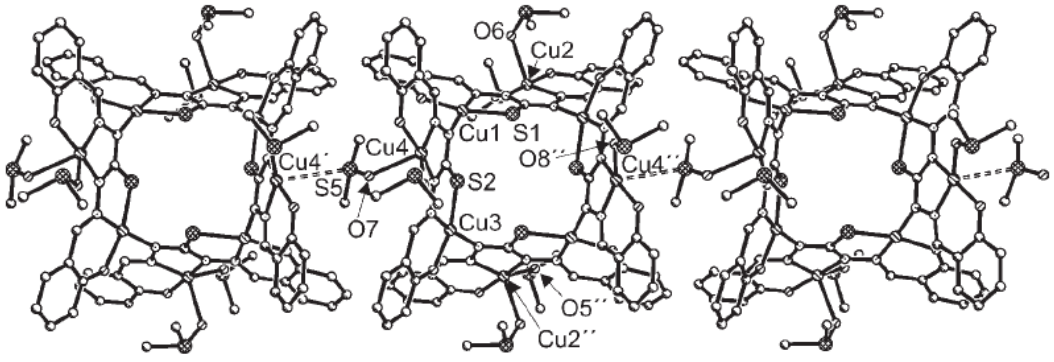


Figura 1.20. Lanț unidimensional de molecule în $2\cdot 6DMSO\cdot 1.32H_2O$. A doua poziție a ligandului punte dezordonat DMSO este omisă pentru claritate [69]

Acești clusteri octanucleari fără precedent sunt obținuți cu ajutorul unui ligand heptadentat unic, care prezintă o flexibilitate specifică și confortabilă, aranjarea spațială corespunzătoare locurilor de legare a metalului, capacitatea de coordinare și proprietățile acido-bazice, care să permită utilizării pe deplin a capacității sale donore pentru a satisface la maxim cerințele stereochimice ale ionilor metalici cu o energie de solicitare minimă. Ansamblul metalomacrociclic asamblat cu opt ioni de cupru(II), dintre care patru sunt planari și patru pătrat-piramidali distorsionați sau trigonal-bipiramidali distorsionați, este, de asemenea, unic în chimia coordinativă a cuprului(II).

La interacțiunea $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ cu H_4L^6 în prezența 1,10-fenantrolinei în metanol se formează compusul $[(o\text{-phen})Cu(HL^6)Cu(HL)]_2$, în care ligandul tiocarbohidrazonic este supus enolizării, urmată apoi de ciclizare în fragmentul care implică atomul de sulf și atomul de carbon al grupării azometinice [70]. Astfel, are loc formarea în situ a unui ligand tiadiazolic, cel mai probabil urmând un mecanism foarte asemănător cu cel propus în [66], cu diferența că este o ciclizare indusă de $Cu(CH_3COO)_2$ în metanol în prezenţa aerului. Autorii menționează în acest context, că în literatura există dovezi ale unor reacții de ciclizare induse de $Cu(CH_3COO)_2$ în prezenţa aerului. De exemplu, utilizând $Cu(CH_3COO)_2$ a fost efectuată sinteza 3-amino-5-acil-1,2,4-tiadiazolului din N1-acetil-N3-tioacilguanidină cu un randament de 87% [71], și a benzoizotiazolonelor cu implicarea formării legături C–S/N–S prin activarea CH [72]. În ambele cazuri [66, 70], se formează inelul tiadiazolic; cu toate acestea, în ultimul se atestă gruparea NH a inelului tiadiazolic heterociclic care a coordinat la ionul metalic ca N−, în timp ce al doilea fragment a coordinat la același ion Cu^{2+} prin intermediul atomului de oxigen fenolat si atomului de azot iminic. Astfel, ligandul nou de tip bază Schiff a acționat ca un ligand tridentat dianionic ocupând trei poziții din înconjurarea pătratică, formând entitățile prezentate în Figura 1.21.

(a) **(b)**

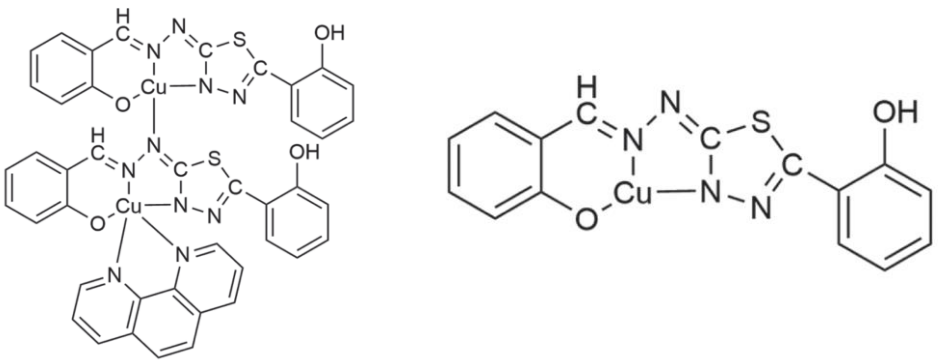


Figura 1.21. Schema modului de coordinare al ligandului ciclizat cu formarea subunității CuL (a) și structura propusă pentru $[(o\text{-phen})Cu(HL^6)Cu(HL^6)]$ în soluție (b) [70]

Cealaltă entitate a complexului are ionul de Cu(II) pentacoordinat, în urma coordinării celor doi atomi donori de azot ai coligandului *o*-phen. Atomul de azot necoordinat al celui de al doilea fragment (N=C) coordinează la ionul de Cu^{2+} al subunități adiacente (fără *o*-phen), făcându-l tetracoordinat și formând astfel un compus dinuclear de cupru (II) asimetric, așa cum este arătat în (Figura 1.22, a). În rețeaua cristalină, acest compus dinuclear există ca dimer, formând o specie tetranucleară, fapt ce a fost confirmat prin difracție cu raze X. Astfel, compusul este tetranuclear în stare solidă, (Figura 1.22, b) ca urmare a coordinării axiale a atomului de oxigen fenolat, în timp ce în soluție s-a constatat că este dinuclear, după cum reiese din spectrul de masă. Studiul proprietăților biologice a stabilit că compusul manifestă citotoxicitate remarcabilă *in vitro* împotriva liniei celulare de cancer a colului uterin uman HeLa și a liniei celulare de cancer de sân uman MCF7. În același timp aceasta a dovedit a fi mai puțin toxic pentru celulele normale HaCaT.

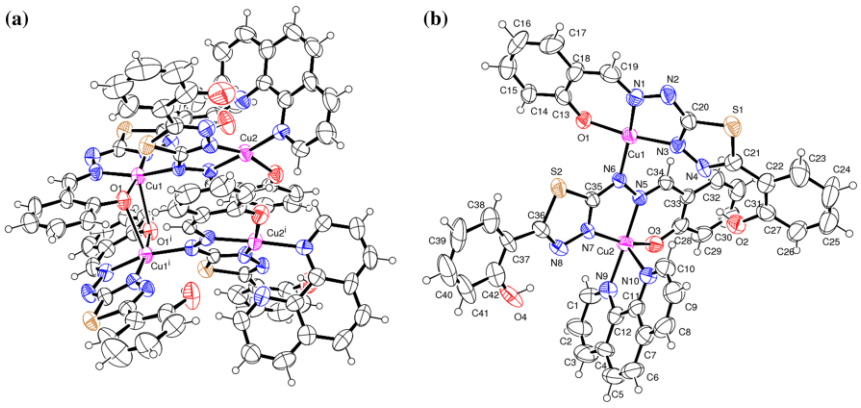


Figura 1.22. (a) Structura moleculară a compusului tetranuclear [Cu(*o*-phen)(HL^6)Cu(HL^6)]$_2$ observată în sare solidă; (b) unitatea asimetrică dinucleară [Cu(o-phen)(HL^6)Cu(HL^6)] [70]

Din soliție de acetonitril a fost izolat complexul mononuclear al Cu(II) cu același ligand ce conține inelul tiadiazolic heterociclic [Cu(HL^6)(*o*-phen)]·H_2O [73]. Ligandul se fomează în situ la interacțiunea $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ și 1,10-fenantrolina cu

1,5-bis(2-hidroxibenzaldehida)tiocarbohidrazona (H_4L^6) și coordinează la ionul de cupru chelat ONN în formă bideprotonată. Compusul format este stabil împreună cu o moleculă de apă, specia $[Cu(HL)(H_2O)]^+$ fiind detectată în experimentul ESI-MS al compusului în CH_3CN cu picul majoritar la m/z = 391,02. În timpul sintezei, poziția a patra din planul bazal este ocupată de un atom de azot al coligandului *o*-phen bidentat, în timp ce celălalt atom de azot a ocupat poziția apicală, formând o geometrie pătrat-piramidală distorsionată. Acest compus a fost caracterizat prin

metode fizico-chimice, iar structura sa moleculară a fost confirmată prin difracție cu raze X pe monocristal.

Două molecule distincte de $[Cu(HL^6)^{2-}(o\text{-phen})]$ au fost găsite într-o unitate asimetrică a cristalului (Figura 1.23, A). Molecula de apă, conectează împreună două molecule de complecși prin interacțiuni intermoleculare de legături de hidrogen. În plus, interacțiunile C−H···π și C−H···O ajută la formarea rețelei cristaline tridimensionale (Figura 1.23, B).

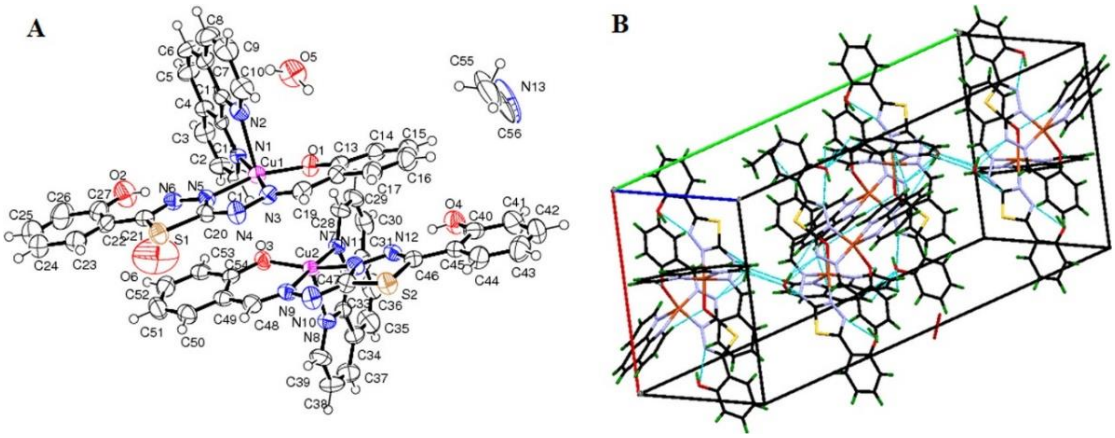


Figura 1.23. (A) Structura moleculară a compusului $[Cu(HL^6)(o\text{-phen})]\cdot H_2O$.
(B) Împachetarea în cristal [73]

Studiile electronice spectroscopice UV-Vis cu ajutorul CT-ADN (Calf-thymus), au sugerat că compusul de mai sus are o afinitate înaltă de a se lega de acesta. Natura intercalativă a legăturii a fost susținutăde comportamentul competitiv al compusului cu bromura de etidiu (marker pentru identificarea și vizualizarea benzilor acidului nucleic în electroforeză); compusul manifestă fluorescență de culoare maro-roșu atunci când este expus la lumină ultravioletă și aceasta se intensifică aprox. 20 de ori după legarea de ADN).. Scindarea oxidativă puternică și hidrolitică moderată pentru ADN SC pUC19 au fost observate în prezența compusului $[Cu(HL)(o\text{-phen})]\cdot H_2O$. Citotoxicitatea semnificativă a acestui compus a fost observată față de celulele canceroase HeLa și MCF7, dovedită cu ajutorul testului MTT, în timp ce față de celulele normale HaCaT a prezentat o toxicitate relativ scăzută. Testele de colorare nucleară au dezvăluit moartea celulelor HeLa, determinată de acest compus printr-o cale apoptotică.

O particularitate structurală interesantă a fost observată în cazul complexării ligandului H_4L^6 cu Mo(VI). Studiile de difracție cu raze X au arătat că în complecși metalici cu Mo(VI) au fost observate ambele forme tiolice: în compusul $[MoO_2(H_2L^6)(DMSO)]$ ligandul dianionic adoptă configurația *syn* [41], în timp ce configuraţia *anti* a fost gasită în complexul $[MoO_2(HL^{Me})(CH_3OH)]$ [74], în care H_4L^{Me} = 1,5-bis(5-metil-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă. Ambii complecși ai dioxomolibdenului(VI) au fost obținuți prin refluxarea $MoO_2(acac)_2$ cu

ligandul corespunzător în proporție molară 1:1 cu un randament ridicat, folosind alcoolul metilic ca mediu de reacție. Cristale acceptabile pentru studiul cu raze X pe monocristal au fost obținute prin recristalizare din DMSO ([$MoO_2(H_2L^6)$(DMSO)]) și MeOH ([$MoO_2(HL^{Me})(CH_3OH)$]), corespunzător. Analiza cu raze X a stabilit că în complexul mononuclear, [$MoO_2(H_2L)$(DMSO)] agentul de coordinație servește drept un ligand dublu negativ în forma tioenolat (*syn*). Ligandul coordinează la o unitate cis-MoO_2 prin atomii donori Sl, N4 și O4 și este astfel tridentat. Al șasea poziție din poliedru loc de coordinare din jurul atomului Mo1 este ocupat de o moleculă de solvent (dimetilsulfoxid), realizând astfel cerința obișnuită de hexacoordinație pentru Mo(VI) (Figura 1.24, a). Geometria din jurul atomului Mo1 este octaedrică distorsionată.

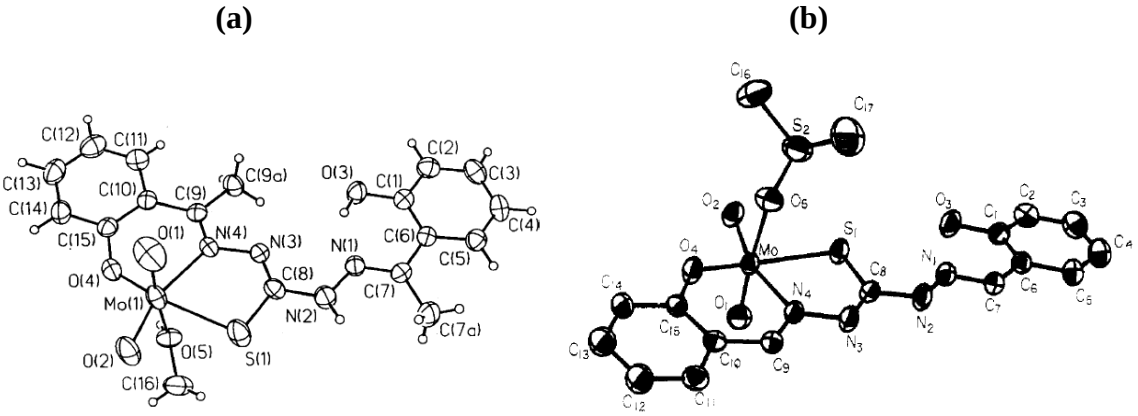


Figura 1.24. Structura moleculară a complexului [$MoO_2(HL^{Me})(CH_3OH)$] [41] (a) și [$MoO_2(H_2L^6)$(DMSO)] [41] (b) [74]

În primul compus grupa fenolică OH necoordinată rămâne de aceeași parte ca și centrul Mo(VI) în raport cu scheletul C10–C9–N4–N3–C8–N2–N1–C7–C6. În cel de-al doilea compus, [MoO_2(HL)(CH_3OH)], ionul de Mo(VI) și fragmentul similar sunt în poziție reciprocă *anti*, în urma unei rotații de ~180° în jurul legăturii C8–N2 împreună cu o mică rotație în jurul legături N2–N1 și C7–N1 (Figura 1.24, b). Probabil acest lucru se întâmplă pentru a evita interacțiunea Van der Waals între C9(a) și C7(a) a grupelor metil.

Strategia generală de sinteză a compușilor coordinativi ai Mo(IV) cu un fragment $[MoO]^{2+}$ din complecșii corespunzători ce conțin $[MoO_2]^{2+}$ prin oxo-extracție cu ajutorul de trifenil sau trialchilfosfină în absența / prezența liganzilor donori N-N (*N–N = bipy* (*2,2'*-bipiridină), *o*-phen (1,10'-fenantrolină) într-o atmosferă purificată și uscată de azot a fost urmată pentru a obține monocristale ale compusului [MoO(H_2L^6)(*o*-phen)] [65]. Cristale rombice de culoare verde închis ale complexului [MoO(HL)(*o*-phen)] au fost obținute din amestecul de reacție prin răcire lentă.

Structura cristalelor este prezentată în Figura 1.25. Ligandul negativ tridentat $(H_2L^6)^{2-}$ este coordinat la unitatea $[Mo^{IV}O]^{2+}$ într-un plan meridional prin intermediul atomilor S1, O2 și atomul de azot iminic N4. Celălalt plan meridional, perpendicular pe cadrul ligandului principal, este ocupat de către atomii N1P și N10P ai 1,10'-fenantrolinei coordinate. Împreună cu oxo-atomul de oxigen O1 aceștia furnizează un mediu de coordinare octaedric distorsionat în jurul atomului Mo. Starea de oxidare mai mică al centrului metalic în [MoO(HL^6)(*o*-phen)], în comparație cu cea din complecșii corespunzători $[Mo^{VI}O_2]$, este responsabilă de modificări în lungimile legăturilor și în consecință, a distorsiunii în geometria de coordinare, datorate diferenței de ocupare a orbitalilor metalici *d* cu electroni în cele două stări diferite de oxidare. O legătură de hidrogen intramoleculară O3–H30···N1 completează un inel cu șase membri și poate afecta conformația locală a moleculei. Legăturile de hidrogen joacă de asemenea un rol important în structura cristalină extinsă.

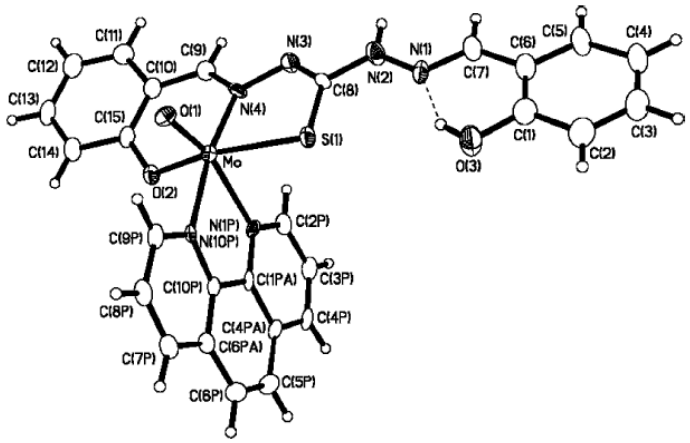


Figura 1.25. Structura $[Mo^{IV}O(o\text{-phen})(H_2L^6)]$ cu elipsoizii cu probabilitate de 50%. Legătura de hidrogen intramoleculară O–H···N este indicată printr-o linie punctată [65]

În ultimii ani, complecșii organometalici ai staniului au atras tot mai mult atenția, parțial datorită valoarii lor farmaceutice demonstrată sau potențială, mai important, activități lor antitumorale.

Compusul $[Sn(CH_3)_2(H_2L^6)]$ a fost preparat la interacțiunea dimetiloxidului de staniu(IV) cu 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbonohidrazonă (H_4L^6) în acetonitril la fierbere pentru aproximativ 5 ore. Solventul a fost îndepărtat prin distilare în vid într-un evaporator rotativ și s-a obținut un produs solid galben. După recristalizarea solidului din metanol, după câteva zile au fost obținute monocristale potrivite pentru analiza cu raze X [75]. Compusul în discuție are două molecule independente în unitatea asimetrică, cu geometrii aproape identice. S-a obținut un complex pentacoordinat al Sn(IV), cu o geometrie de bipiramidă trigonală distorsionată. 1,5-

bis(salicilaldehidă)tiocarbonohidrazona acționează ca un ligand tridentat, coordinând prin intermediul atomului de oxigen fenolat deprotonat, atomul de azot iminic și atomul de sulf tiolat (Figura 1.26). În poliedrul de coordinare, atomii de O și S (din ligand) ocupă pozițiile axiale. Cei doi atomi de C (de la două grupe metil) și atomul iminic de N (de la ligand) sunt situați în planul ecuatorialul; acești atomi ecuatoriali și atomul de Sn sunt aproape coplanari.

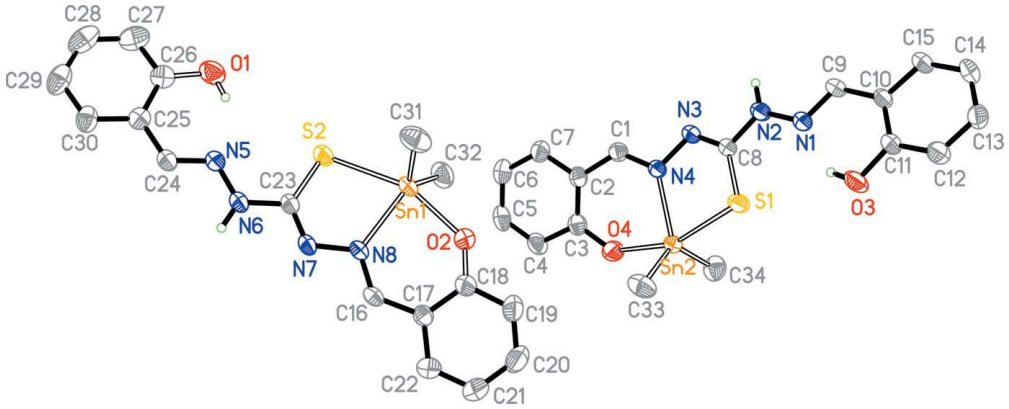


Figura 1.26. Unitatea asimetrică din $[Sn(CH_3)_2(H_2L^6)]$, care arată probabilitatea de deplasare a elipsoizilor de 30%. Toți atomii de H de la carbon și atomul dezordonat O2A au fost omiși pentru claritate [75]

Toate lungimile legăturilor din $[Sn(CH_3)_2(H_2L^6)]$ se încadrează în intervalul obișnuit și sunt în concordanță cu valorile din literatura de specialitate. Lungimea medie a legăturilor C–S și Sn–S sunt 1.726(4) și, respectiv, 2,56(3) Å; aceste valori indică faptul că ligandul există sub formă de tiolat. Legături intermoleculare puternice de hidrogen N-H···N conduc la formarea dimerilor, care sunt ținuți împreună prin intermediul forțelelor van der Waals.

Deși anterior în literatură au fost descrise cazuri în care tiocarbonohidrazonele pot acționa în calitate de liganzi pentru a asambla arhitecturi moleculare frumoase, activitatea lor biologică a fost relativ mai puțin discutată. Astfel, într-o lucrare științifică recentă [76], a fost studiată activitatea antiproliferativă împotriva celulelelor de cancer pentru liniile HepG2 și toxicitatea față de celulele normale de hepatocite QSG7701 pentru compușii $[(Me)_2Sn(H_2L^6)]$ și $[(Ph)_2Sn(H_2L^6)]$ MeOH (H_4L = 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă), (Figura 1.27). De asemenea, autorii au prezentat sintezele și caracterizarea acestor compuși, de rând cu caracteristicile lor structurale.

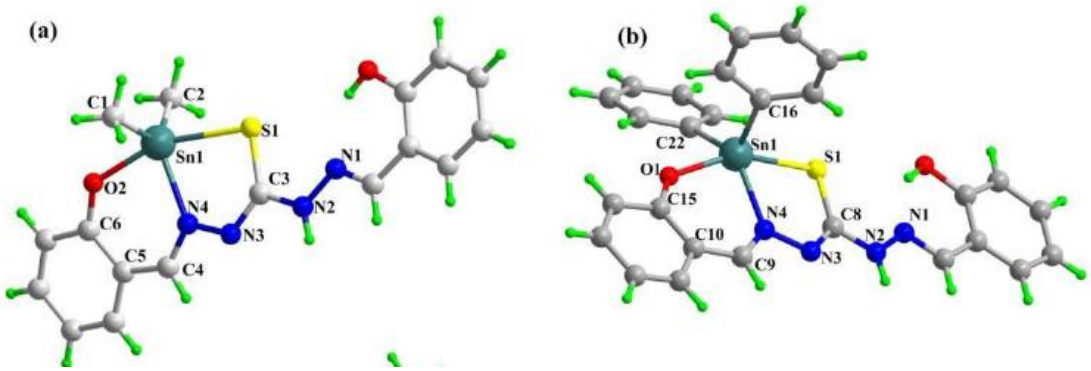


Figura 1.27. Structura moleculară a compușilor $[(Me)_2Sn(H_2L^6)]$ (a) și $[(Ph)_2Sn(H_2L^6)]MeOH$ (b) [76]

Așa cum se arată în Figura 1.28, complecșii $[(Me)_2Sn(H_2L^6)]$ și $[(Ph)_2Sn(H_2L^6)]\cdot MeOH$ au prezentat activitate antiproliferativă semnificatiă împotriva celulelor HepG2. În contrast cu ligandul H_4L^6, valorile IC_{50} ale lor sunt mult mai mici (IC_{50} = 54,36 ± 2,42 μM). Complexul $[(Ph)_2Sn(H_2L^6)]\cdot MeOH$ prezintă activitate antiproliferativă mai mare decât complexul $[(Me)_2Sn(H_2L^6)]$, ceea ce indică faptul că compușii cu fenil ai staniului cu același ligand au o activitate inhibitoare majorată în comparație cu cea a derivaților de metil coresponzători [77].

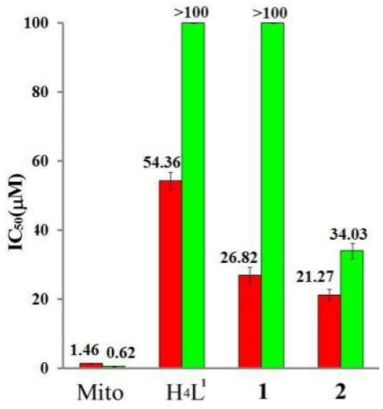


Figura 1.28. Citotoxicitatea compușilor testați împotriva celulelor HepG2 și QSG7701, în comparație cu Mitoxantona. Toate datele sunt exprimate ca: media ± abaterea standard (SD) de la trei determinări separate [76]

Mitoxantona (Mito) este un medicament antitumoral antibiotic, care poate fi utilizat ca compus de referință pentru comparație. Din acești compuși testați, Mito a afișat cea mai mică valoare IC_{50} de 1.46. Cu toate acestea, studiul ulterior al toxicității arată că Mito prezintă valori IC_{50} foarte mici față de celulele normale QSG7701 care indică toxicitatea lui puternică. Ligandul H_4L^1 și complecșii $[(Me)_2Sn(H_2L^1)]$ și $[(Ph)_2Sn(H_2L^1)]$ MeOH arată valori IC_{50} mult mai mari față de celulele normale QSG7701.

Trei complecși ai staniului(IV), $Ph_4Sn_2L^8$, $Me_2Sn(H_2L^8)$ și $Bu_2Sn(H_2L^8)$ s-au format la interacțiunea R_2SnCl_2 (R = Ph, Me și Bu) cu ligandul din aceeași familie, 1,5-bis(2-hidroxinaftaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^8) [78]. Compușii sintetizați au fost investigați prin analiză elementală, spectroscopie IR, ^{1}H RMN și ^{119}Sn RMN. Structura lui $Ph_4Sn_2L^8$ a fost confirmată prin difracție cu raze X. Rezultatele arată că acesta este un compus binuclear, în care tiocarbohidrazonă este complet deprotonată și furnizează pentru coordinare celor două fragmente de difenilstaniu(IV) două seturi tridentate diferite, NNO și ONS (Figura 1.29). Numărul de coordinare al ambelor centre de staniu(IV) este cinci și este menținut și în soluţie. În compușii $Me_2Sn(H_2L^8)$ și $Bu_2Sn(H_2L^8)$, doar o parte a ligandului ca donor ONS dublu deprotonat este coordinată la atomul de staniu și se formează un complex organostanic mononuclear cu număr de coordinare al atomului central – cinci.

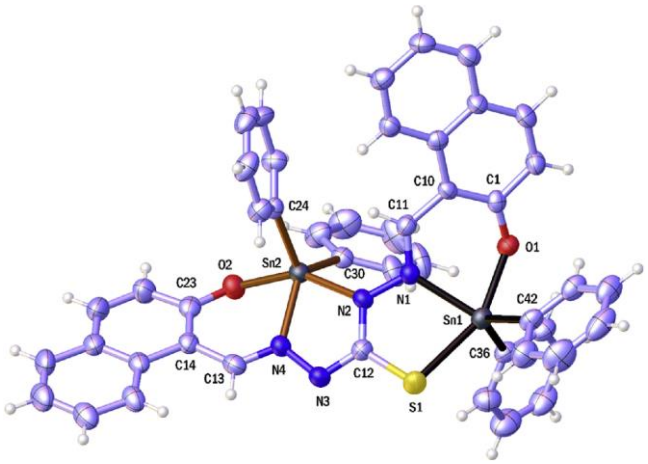


Figura 1.29. Structura moleculară a compusului binuclear $Ph_4Sn_2L^9$ [78]

Activitatea antibacteriană *in vitro* a ligandului și a complecșilor a fost evaluată împotriva bacteriilor Gram-pozitive (B. subtilis și S. aureus) și Gram-negative (E. coli și P. aeruginosa) și comparate cu medicamente standard. Compușii sintetizați au fost, de asemenea, investigați pentru scindarea ADN-ului cromozomial și activitatea plasmidică. Toți trei inhibă semnificativ creșterea bacteriilor și degradează complet ADN-ul tratat.

La interacţiunea *1,5*-bis*(*3-metox-isalicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7) și *1,5*-bis*(*3-etoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^{Oet}) cu sulfatul de cupru(II) în metanol au fost separaţi doi compuşii coordinativi cu formula generală $[Cu_2(HL)(HSO_4)(CH_3OH)_3]$, în care HL^{3-} reprezintă trianionul 1,5-bis*(*3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonăi sau 1,5-bis*(*3-etoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă [79]. Variaţia substituenţilor din fragmentul salicilic, precum şi a poziţiei lor lasă amprente comune, dar şi diferenţe pronunţate. Este necesar de menționat, că spre deosebire de agentul de complexare 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^6), 1,5-bis*(*3-

alcoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonele se comportă în compuşii obţinuţi ca acizi tribazici şi coordinează în forma HL^{3-}. Comparând structura moleculei H_4L necoordinate [80] cu forma coordinată, se observă o schimbare a conformaţiei, care face posibilă apariţia a două compartimente pregătite pentru a se coordina în jurul a doi ioni de cupru (Figura 1.30). Conformaţia coordinată se obţine prin rotirea unui inel benzenic (din partea de jos de pe figura 1.30) la 180° în jurul legăturii C_{ar}–CH, ceea ce duce la planarizarea ligandului.

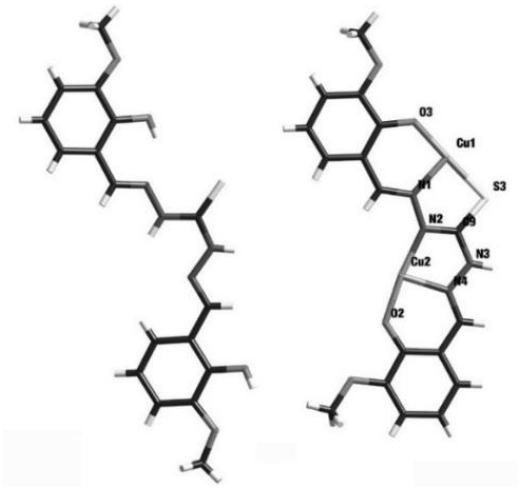


Figura 1.30. Conformația ligandului liber 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7) comparativ cu cea din complexul $[Cu_2(HL^7)(HSO_4)(CH_3OH)_3]$. Sunt notați doar atomii donori ai ligandului [80]

Compartimentele de coordinare oferă ionilor de cupru(II) două seturi diferite de atomi: N,N,O şi O,N,S (Figura 1.31).

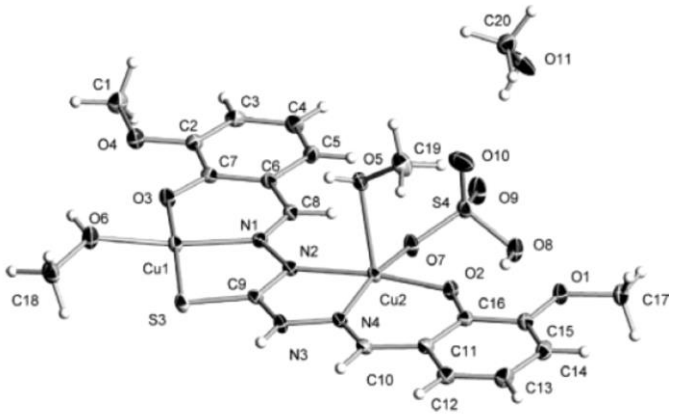


Figura 1.31. Structura moleculară a complexului $[Cu_2(HL^7)(HSO_4)(CH_3OH)_3]$ [80]

Astfel, ca şi în cazul derivaţilor cu carbohidrazida, agentul de coordinare H_4L^7 se comportă ca un acid tribazic şi foloseşte numai şase atomi donori pentru formarea legăturilor cu atomul de metal. Unul dintre protonii pierduţi este cel care a apărut în urma tautomerizării tion-tiolice. În ambii complecşi ionul de cupru(II) din compartimentul O,N,S adoptă o configuraţie plan-pătrată

în urma coordinării în poziţie *trans* faţă de atomul de azot a unei molecule de metanol. Ionul de cupru(II) din al doilea compartiment (N,N,O) adoptă o configuraţie tetragonal-piramidală în urma coordinării în planul bazal a unui ion hidrogenosulfat şi a unei molecule de metanol în poziţia apicală. O particularitate neaşteptată a acestor compuşi este apariţia şi coordinarea ionului de hidrogenosulfat. Cu toate că reacţia formării compuşilor $[Cu_2(HL^{alcoxi})(HSO_4)(CH_3OH)_3]$ nu decurge în prezenţa unei baze, ligandul coordinează în forma anionică după pierderea a trei protoni. Pe de altă parte, în soluţie apare ionul hidrogenosulfat, stabilizarea căruia în condiţii obişnuite ar cere o concentraţie mărită a ionilor H^+. În literatură există doar un număr limitat de cazuri de coordinare monodentată a ionului HSO_4^-. Apariţia acestei specii şi stabilizarea ei poate fi explicată prin rolul protonului din ionul HSO_4^- în formarea structurii complecşilor $[Cu_2(HL^{alcoxi})(HSO_4)(CH_3OH)_3]$.

Printre compușii tiocarbohidrazonici, mai trebuie menționat compusul nichelului(II) $[Ni(H_2L)(PPh_3)]$ [81], preparat la interacțiunea trifenilfosfinei (PPh_3) cu ligandul derivat de la 4-metoxi-2-hidroxibenzofenonă și tiocarbohidrazidă, obținut conform procedurii prezentate în studiul lor precedent [82]. În urma complexării, tiocarbohidrazona a acționat ca un ligand tridentat dibazic. Structura complexului $[Ni(H_2L)(PPh_3)]\cdot EtOH$ a fost caracterizat prin analiză elementală, IR, spectroscopie ^1H și ^{31}P RMN, măsurători de conductivitate.

Complexul conține o moleculă de etanol, o tiocarbohidrazonă și moleculă de trifenilfosfină coordinate la un centru metalic de Ni(II). Bis-tiocarbohidrazona acționează ca un ligand tridentat dibazic și este coordinată prin intermediul atomilor de oxigen fenolic, de azot azometinic și de sulf, în timp ce a patra poziție de coordinare este ocupată de atomul de fosfor al unui ligand de trifenilfosfină (Figura 1.32). Ionul de nichel are o geometrie plan pătrată distorsionată.

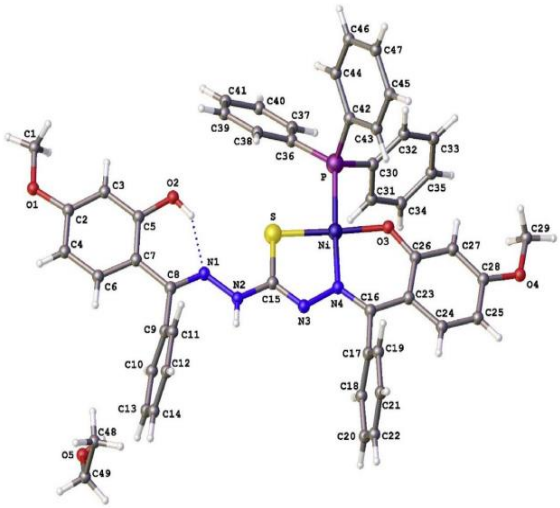


Figura 1.32. Structura moleculară a complexului $[Ni(L)(PPh_3)]\cdot EtOH$ cu schema de numerotare a atomilor [81]

Structura moleculară a complexului de nichel este stabilizată prin legături de hidrogen intarmoleculare (O2−H···N1), iar cele intermoleculare (N2−H···O5 și O5−H···N3), se realizeză prin legături de hidrogen, cu implicarea molecule de solvent.

Pentru compusul descris au fost testate capacitatea antioxidantă și activitatea de captare a radicalilor liberi, iar rezultatele au fost comparate cu un compus antioxidant standard. Activitatea antioxidantă a complexului [Ni(L)(PPh_3)] este mai mare în comparație cu molecula standard, cum ar fi trolox. Pe de altă parte, ligandul prezintă activitate antioxidantă mai mare decât compusul coordinativ. Autorii explică acest lucru ca posibil din cauza grupărilor −NH− și −OH necoordinate din ligand, care permite coordinarea și reducerea ionului Cu(II). Complexul are activitate remarcabilă de captare a radicalilor DPPH în comparație cu troloxul (compus de referință standard), iar activitățile cresc proporțional cu concentrația. În afară de aceasta, activitatea de captare de radicali a complexului este mai mare decât pentru ligand, fapt ce se poate datora unor factori electronici asociați ligandului, coordinarea acestuia la ionii de nichel și configurației *p* extinse a liganzilor aromatici.

1.3. Compuşi coordinativi ai bis-diaminoguanizonelor în baza aldehidei salicilice

În compartimentele precedente a fost analizată capacitatea de complexare a carbohidrazonei şi tiocarbohidrazonei aldehidei salicilice, care diferă prin atomul de chalcogen (X = O, S). Cele expuse mai sus demonstrează că această schimbare păstrează unele caracteristici comune, dar, concomitent, conduce şi la apariţia unor particularităţi specifice, care vizează proprietăţile acido-bazice ale liganzilor şi nuclearitatea compuşilor formaţi. Cercetările au fost extinse pentru 1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă, care reprezintă cazul când X = NH. Diaminoguanidina este un fragment simetric şi, la fel ca şi carbohidrazida (sau tiocarbohidrazida), poate fi condensată cu două molecule cu component carbonilic. Cu toate acestea, numărul de lucrări legate de chimia coordinativă a derivaților simetrici ai *bis*-aminoguanidinei este limitat. O serie de derivați *bis*-guanidinici s-au obținut la condensarea clorhidratului de N,N′-diaminoguanidină cu aril-aldehide și aril-cetone, care au fost publicate, iar unele au prezentat activitate antiinflamatorie și analgezică bună [83].

Deși sinteza ligandului 1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă (H_4L^9) era bine cunoscută [84], structura cristalină a lui a fost determinată relativ recent [85]. După cum se arată în Figura 1.33, molecula de H_4L^9 adoptă o conformaţie plană, care este stabilizată prin două legături de hidrogen intramoleculare O1–H···N1 și O2–H···N5, de fapt la fel ca și în compușii cu X=S, O [8, 9]. Însă în cazul dat ligandul are o formă ce conține o grupare amino centrală, iar atomii de hidrogen ai acesteia (atașați la N3) sunt direcționați către perechile de electroni neparticipați ai

atomilor de azot azometinici N1 și N5. O situație similară a fost găsită în cationul 1,3-diaminoguanidiniu [86], în care au fost stabiliți atomii de H corespunzători ai grupului amino central.

.

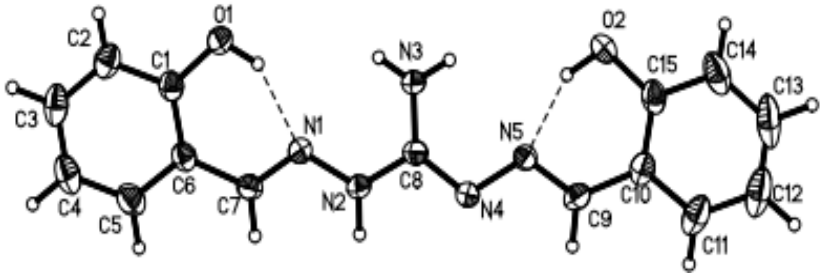


Figura 1.33. Structura moleculară a bis(2-hidroxibenzaldehida)diaminoguanizona (H_4L^9). Liniile întrerupte denotă legături de hidrogen intramoleculare [85]

Liganzii 1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă (H_4L^9) și 1,5-bis(5-brom-salicilaldehidă)diaminoguanizonă (H_4L^{Br}), derivați ai 1,3-diaminoguanidinei și aldehidei salicilice sau 5-brom aldehidei salicilice, reacţionează cu unul sau 2 echivalenți molari de precursor de vanadiu, obținându-se două serii diferite de complecși ai vanadiului [87]. Astfel, complecșii $[V^{IV}O(H_2L^9)(H_2O)]$ și $[V^{IV}O(H_2L^{Br})(H_2O)]$ au fost sintetizați prin reacția unui raport echimolar al acestor liganzi cu $[V^{IV}O(acac)_2]$ în MeOH. În prezența ionilor metalelor alacaline de K^+/Cs^+ și utilizând $[V^{IV}O(acac)_2]$ oxidat în aer, reacţia de mai sus a condus la obținera compușilor mononucleari $[K(H_2O)\{V^VO_2(H_2L^9)\}]_2$, $[Cs(H_2O)\{V^VO_2(H_2L^9)\}]_2$, $[K(H_2O)\{VO_2(H_2L^{Br})\}]_2$ și $[Cs(H_2O)\{V^VO_2(H_2L^{Br})\}]_2$. Complecșii cu valență mixtă $[(H_2O)V^{VI}O(HL^9)V^VO_2]$, $[(H_2O)V^{VI}O(HL^{Br})V^VO_2]$ au fost obținuți la creșterea raportului molar ligandul: precursor de vanadiu la 1:2 în atmosferă de aer. Când liganzii 1,5-bis(salicilaldehida)diaminoguanizonă (H_4L^9) și 1,5-bis(5-brom-salicillaldehidă)diaminoguanizonă (H_4L^{Br}) au reacţionat cu $[V^{IV}O(acac)_2]$ oxidat în aer într-un raport molar de 1:2 în MeOH în prezența ionului K^+/Cs^+, s-au format complecșii $[K(EtOH)_{0.5}\{VO_2(H_2L^9)\}]_2$, $[Cs(H_2O)_2\{(V^VO_2)_2(HL^9)\}]_2$, $[K_2(H_2O)_4\{(V^VO_2)_2(L^{Br})\}]_2$ și $[Cs_2(H_2O)_4\{(V^VO_2)_2(L^{Br})\}]_2$. Structura compușilor tetranucleari $[K(H_2O)\{V^VO_2(H_2L^9)\}]_2$, $[Cs(H_2O)\{V^VO_2(H_2L^9)\}]_2$, $[K(H_2O)\{VO_2(H_2L^{Br})\}]_2$, $[K(H_2O)_5\{(V^VO_2)_2(HL^9)\}]_2$ a fost determinată prin studiul de difracție cu raze X pe monocristal, confirmând comportamentul mono-, bi-, tri- și tetranucleant al liganzilor. Toți compușii menționați s-au dovedit a fi catalizatori eficienți pentru oxidarea benzoinei până la benzil prin transfer de atom de oxigen între DMSO și benzoină. În condiții aerobe, această oxidare are loc în mod eficient și în absența DMSO. Studiile

de rezonanță paramagnetică de electron și ^{51}V RMN au demonstrat rolul activ al unui intermediar stabil V(IV) în timpul OAT între DMSO și benzoină. Structura moleculară a compușilor dimerici $[K(EtOH)_{0.5}\{VO_2(H_2L^9)\}]_2$ și $[Cs(H_2O)_2\{(V^VO_2)_2(HL^9)\}]_2$ este arătată în Figura 1.34.

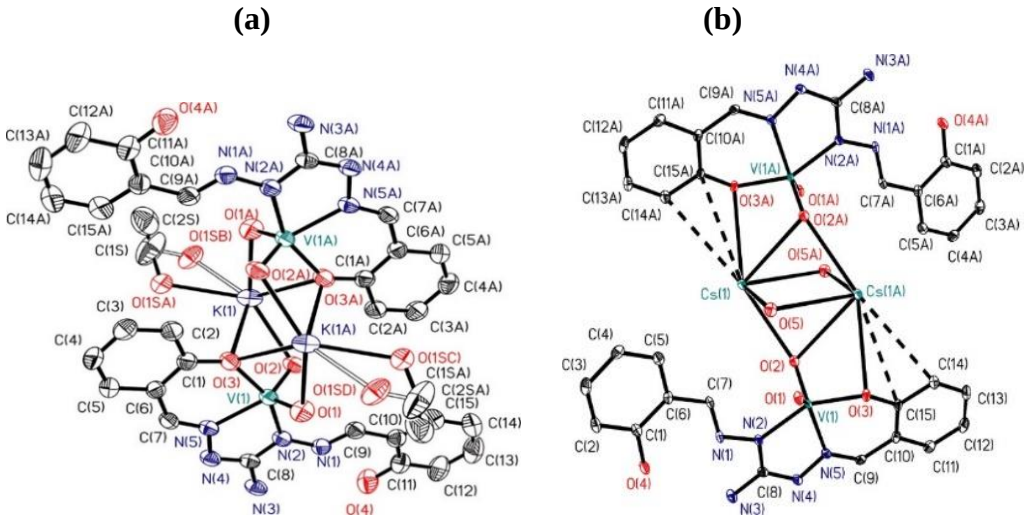


Figura 1.34. Structura moleculară a complecșilor dimerici (a) $[K(EtOH)_{0.5}\{VO_2(H_2L^9)\}]_2$ și (b) $[Cs(H_2O)_2\{(V^VO_2)_2(HL^9)\}]_2$. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate [87]

În literatură mai este menționată obținerea a trei compuși coordinativi ai *cis*-$Mo^{VI}O_2$ cu baza Schiff 1,3-bis(3,5-di-*terț*-butil-salicilaldehidă)diaminoguanidină hidroclorură ($H_4L\cdot HCl$), care au fost obținuți la interacțiunea cu $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ sau $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ în diferite rapoarte molare [87]. Complecșii neutri mono-, di- și tetranucleari ai *cis*-dioxomolibdenului(VI) obținuți $[(MoO_2)(MeOH)(H_3L)]$, $[(MoO_2)_2(MeOH)_2(HL)]\cdot 2DMF$ și $[(MoO_2)_2(HL)]\cdot[(MoO_2)_2(H_2O)_2(HL)]$ au fost caracterizați prin spectroscopie IR și UV/Vis, ^1H RMN. Structura moleculară a complexului $[(MoO_2)(MeOH)(H_3L)]$ este prezentată în Figura 1.35.

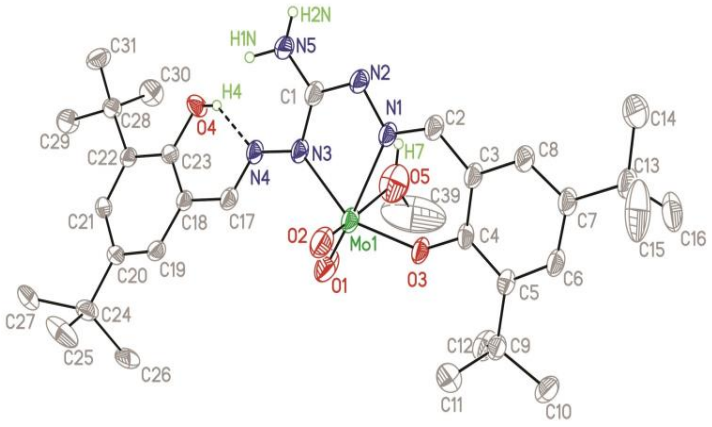


Figura 1.35. Structura moleculară a $[(MoO_2)(MeOH)(H_3L)]$ [88]

Structura moleculară a complexului dimeric $[(MoO_2)_2(HL)]\cdot[(MoO_2)_2(H_2O)_2(HL)]$ este prezentată în Figura 1.36.

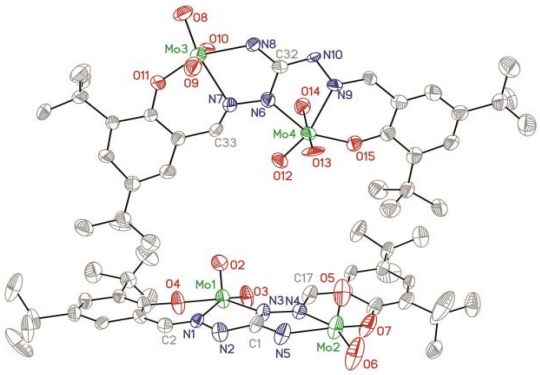


Figura 1.36. Structura moleculară a $[(MoO_2)_2(HL)][(MoO_2)_2(H_2O)_2(HL)]$ [88]

Activitatea catalitică a complecșilor *cis*-dioxo molibdenului(VI) a fost testată în reacții de epoxidare a ciclohexenei. Randamentul de reacție al oxidului de ciclohexenă a fost determinat prin analiză GC MS. Toți complecșii *cis*-dioxomolibdenului(VI) sunt activi în reacția de oxidare a ciclohexenei până la oxid de ciclohexenă, cu selectivitate ridicată (100%) și randamente mari de reacție (peste 90%), în comparație cu alți catalizatori ai *cis*-dioxomolibdenului(VI) utilizați pentru epoxidarea ciclohexenei [89,90].

Pentru a ilustra versatilitatea coordinativă a acestui grup de liganzi, este necesar de menționat compusul $[Ru^{II}H(CO)(HL^9)(PPh_3)_2]\cdot 2CH_2Cl_2$, care a fost obținut la refluxarea $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ cu $H_4L^9\cdot HCl$ în prezența unui exces de trietilamină (Et_3N) în tetrahidrofuran [91]. În spectrul IR al acestuia pot fi încă observate benzi la (3360–3440 cm^{-1}), care indică la faptul ca grupările hidroxil ale ligandului $H_4L^9\cdot HCl$ nu au fost deprotonate de trietilamină. Atomul de ruteniu formează un ciclu cu patru membri $RuCN_2$, iar geometria de coordinare din jurul lui este octaedrică distorsionată cu liganzii hidrură, carbonil, *trans*-fosfină și guanidinat(-1) chelat NN (Figura 1.37).

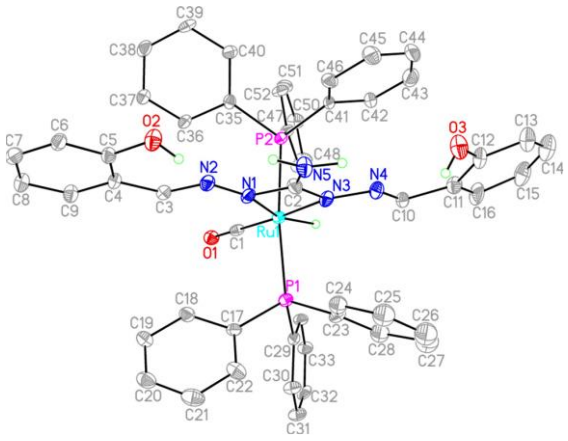


Figura 1.37. Structura moleculară a compusului $[Ru^{II}H(CO)(HL^9)(PPh_3)_2]$ din [91]

1.4. Concluzii la capitolul 1

1. Carbohidrazida și tiocarbohidrazida, la fel ca și dihidrazidele, pot fi ușor condensate cu aldehida salicilică și derivații ei, obținându-se compuși 1,5 simetrici de tip *bis*-bază Schiff. Ca rezultat al coordinării lanțul amidic al acestor liganzi este ușor de deprotonat.
2. Datorită fenomenului de izomerie *cis* și *trans* al legăturii duble C=N, rotirea fragmentelor în jurul legăturilor simple C–N și N–N condiționează formarea izomerilor conformaționali și conversia lanțului amidic [Ar–CH=N–NH–C=O(S)–NH–N=CH–Ar] în forma (tio)cetonică și (tio)enolică.
3. Bis-(salicilaldehidă)(tio)carbohidrazonele reprezintă sisteme de agenți de coordinație cu câteva situsuri de atomi și explorarea abilității lor de coordinare la ionii metalelor 3d și sinteza complecșilor cu structură și proprietăți noi este de o însemnătate iminentă.
4. Bis(tio)carbohidrazonele pot forma atât compuși coordinativi mono-, di- sau polinuclear, cât și să acționeze ca blocuri de construcție în structurile de auto-asamblare.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE

2.1. Reagenții și substanțele inițiale

În lucrare au fost folosiţi reagenţi comerciali, care de regulă, au fost utilizaţi fără purificare preventivă.

2.1.1. Prepararea liganzilor

Sinteza liganzilor are loc cu randament suficient de înalt, purificarea şi izolarea produselor finale nu prezintă dificultăţi majore, în cazul respectării stricte a procedurilor de sinteză descrise în literatura de specialitate. Metodele de obţinere a compuşilor coordinativi sunt descrise mai jos. Pivalații de Mn(II), Zn(II) și Cu(II) au fost obținuți conform metodelor [92-94].

Liganzii 1,5-bis(salicilaldehidă)carbo- şi tiocarbohidrazona (H_4L^1, H_4L^6) și derivații aldehidei salicilice, ca 3,5-di-*terţ*-butil, 3,5-dicloro, 3-metoxi-, 2-hidroxi-1-naftaldehidă) (H_4L^{2-5}, H_4L^{7-8}) au fost obţinuţi conform procedurilor [41, 45, 95] modificate precum urmează.

1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^1, pulbere de culoare alb.

La soluția ce conținea carbohidrazidă (0,225 g, 2,5 mmol) dizolvată în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) s-a adăugat aldehida salicilică (0,61 g, 5 mmol) în 20 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul alb format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 0,76 g, iar randamentul (η) calculat după carbohidrazidă constituie 96%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{16}N_4O_4$ (Mr 316,3):

Calculat %: C, 56.96; H, 5.10; N, 17.71.

Găsit %: C, 56.83; H, 5.02; N, 18.16.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3175, 3054, 1680, 1620, 1270.

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm, J Hz): 10.86 (s*, 2H, NH), 10.62 (bs, 2H, OH), 8.43 (s, 2H, CH=N), 7.70 (m, 2H, H_{Ar}),7.24 (td, 2H, H_{Ar}, 1.4 Hz, 8.3 Hz), 6.90-6.87 (m, 2H, H_{Ar}) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 156.6, 151.9, 143.2, 130.6, 128.1, 119.7, 119.2, 116.1 ppm.

1,5-bis(3,5-di-terţ-butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^2, pulbere de culoare alb.

La soluția ce conținea carbohidrazidă (0,225 g, 2,5 mmol) dizolvată în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) și câteva picături de acid clorhidric s-a adăugat 3,5-di-*terţ*-butil-aldehida salicilică (1,17 g, 5 mmol) în 25 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul alb format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 1,28 g, iar randamentul (η) calculat după carbohidrazidă constituie 98%.

Analiza elementală pentru $C_{31}H_{46}N_4O_3$ (Mr 522,7):

Calculat %: C, 71,23; H, 8,87; N, 10,72.

Găsit %: C, 70,19; H, 8,71; N, 10,62.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3220, 3070, 2958, 1663, 1614, 1270.

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm, J Hz): 11,35 (s, 2H, NH), 11,00 (s, 2H, OH), 8,33 (s, 2H, CH=N), 7,28 (s, 2H, H_{Ar}), 7,21(s, 2H, H_{Ar}), 1,41 (s, 18H, tBu), 1,28 (s, 18H, tBu) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 153,72, 148,08, 140,48, 135,78, 135,55, 125,50, 124,96, 117,52, 34,64, 33,88, 29,35, 28,98 ppm.

1,5-bis(3,5-di-cloro-salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^3, pulbere de culoare galben.

La soluția ce conținea carbohidrazidă (0,225 g, 2,5 mmol) dizolvată în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) s-a adăugat 3,5-di-cloro-aldehida salicilică (0,96 g, 5 mmol) în 15 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul galben format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 1,06 g, iar randamentul (η) calculat după carbohidrazidă constituie 97%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{10}N_4O_3Cl_4$ (Mr 436,07):

Calculat %: C, 41.32; H, 2.31; N, 12.85.

Găsit %: C, 40.93; H, 2.57; N, 12.63.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3670, 3238, 1652, 1580, 1458, 782.

1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazona H_4L^4, pulbere de culoare alb.

La soluția ce conținea carbohidrazidă (0,225 g, 2,5 mmol) dizolvată în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) s-a adăugat 3-metoxi-aldehida salicilică (0,76 g, 5 mmol) în 10 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul alb format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 0,81 g, iar randamentul (η) calculat după carbohidrazidă constituie 90%.

Analiza elementală pentru $C_{17}H_{18}N_4O_5$ (Mr 358,4):

Calculat %: C, 56,98; H, 5,06; N, 15,63.

Găsit %: C, 56,96; H, 5,04; N, 15,60.

^{1}H RMN (DMSO-d_6): 3,8 (s, 6H, O−CH_3), 6,7 – 7,1 (m, 6H, aromatic), 8,5 (s, 2H, H−C=N), 7, 3 (s, 1H, H–N), 11,0 (s, 2H, H−O).

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3726,9, 3530, 3469,7, 3228,3, 1682,1, 1664,9, 1577,7, 1518,2, 1459,6, 1296,9, 1246,6, 1138,1, 1080,9, 972,2, 956,3, 773,1, 726,9.

1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)carbohidrazonă H_4L^5, pulbere de culoare alb.

La soluția ce conținea carbohidrazidă (0,225 g, 2,5 mmol) dizolvată în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) s-a adăugat 2-hidroxi-1-naftaldehida (0,86 g, 5 mmol) în 20 ml C_2H_5OH.

Amestecul format s-a refluxat timp de 2 ore. După răcire precipitatul alb format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 0,60 g, iar randamentul (η) calculat după carbohidrazidă constituie 60%.

Analiza elementală pentru $C_{23}H_{18}N_4O_3$ (Mr 398,4):

Calculat %: C, 69.34; H, 4.55; N, 14.06.

Găsit %: C, 69.80; H, 4.82; N, 13.83.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3692, 3444, 3210, 3056, 1676, 1649, 1623, 1562, 1466, 1415, 1325, 1284, 1239, 853.

1,5-*bis*(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă H_4L^6, pulbere de culoare galben.

La soluția ce conținea tiocarbohidrazidă (0,265 g, 2,5 mmol) dizolvată în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) se adaugă aldehida salicilică (0,61 g, 5 mmol) în 20 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul galben format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 0,415 g, iar randamentul (η) calculat după tiocarbohidrazidă constituie 53%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{14}N_4O_2S$ (Mr 314,4):

Calculat %: C, 57.32; H, 4.48; N, 17.82.

Găsit %: C, 56.87; H, 4.62; N, 17.98.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3130, 2975, 1610, 1533, 1281, 966, 744.

1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă H_4L^7, pulbere de culoare galben,
MS 375.1 (MH^+).

La soluția ce conținea tiocarbohidrazidă (0,265 g, 2,5 mmol) dizolvată în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) s-a adăugat 3-metoxi-aldehida salicilică (0,76 g, 5 mmol) în 20 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul galben format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 0,89 g, iar randamentul (η) calculat după carbohidrazidă constituie 96%.

Analiza elementală pentru $C_{17}H_{18}N_4O_4S$ (Mr 374,4):

Calculat %: C, 54.5; H, 4.86; N, 15.0.

Găsit %: C, 54.5; H, 5.19; N, 15.4.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3676, 3664, 3517, 3237, 2988, 2972, 1610, 1505, 1453, 1249, 1229, 1066, 1056, 727.

1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)tiocarbohidrazona H_4L^8, pulbere de culoare galben.

La soluția ce conținea tiocarbohidrazidă (0,265 g, 2,5 mmol) dizolvată în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) s-a adăugat 2-hidroxi-1-naftaldehidă (0,86 g, 5 mmol) în 20 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul galben format a fost separat,

spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 0,55 g, iar randamentul (η) calculat după tiocarbohidrazidă constituie 53%.

Analiza elementală pentru pentru $C_{23}H_{18}N_4SO_2$ (Mr 414,5):

Calculat %: C, 66.65; H, 4.38; N, 13.52,

Găsit %: C, 66.24; H, 4.82; N, 13.83.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3678, 3444, 3029, 1593, 1327, 1282, 1254, 1184, 820, 751.

Liganzii în baza diaminoguanidinei $H_4L^{9,10}$ au fost obținuți conform referinței [85] prin refluxare în amestec etanol:apă cu adăugare de Na_2CO_3.

1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă H_4L^9, pulbere de culoare galben.

La soluția ce conținea 1,3-diaminoguanidină hidroclorură (0,63 g, 5,0 mmol) și Na_2CO_3 (0,265 g, 2,5 mmol) dizolvate în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) s-a adăugat aldehida salicilică (1,22 g, 10,0 mmol) în 20 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul galben format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 0,70 g, iar randamentul (η) calculat după diaminoguanidină constituie 47%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{15}N_5O_2$ (Mr 297,3):

Calculat %: C, 60.60; H, 5.05; N, 23.56.

Găsit % C, 60.08; H, 5.25; N, 23.44.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3507, 2880, 1648, 1577, 1488, 1432, 1267, 1200, 953, 754.

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm, J Hz): 10.57 (m, 3H, OH and NH), 8.28 (s, 2H, CH=N), 7.63 (d, 2H, H_{Ar}, 6.8 Hz), 7.17 (td, 2H, H_{Ar}, 1.6 Hz, 8.5 Hz), 6.78 (d, 2H, H_{Ar}, 8.2 Hz), 6.84 (t, 2H, H_{Ar}, 8.0 Hz), 6.48 (s, 2H, NH) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-d_6, δ ppm):156.8, 156.3, 143.2, 129.7, 127.9, 120.6, 119.1, 115.8 ppm.

1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)diaminoguanizonă H_4L^{10}, pulbere de culoare galben.

La soluția ce conținea 1,3-diaminoguanidină hidroclorură (0,63 g, 5,0 mmol) și Na_2CO_3 (0,265 g, 2,5 mmol) dizolvate în 20 ml amestec H_2O/C_2H_5OH (1:3) s-a adăugat 3-metoxi-aldehida salicilică (1,52 g, 10,0 mmol) în 20 ml C_2H_5OH. Amestecul format s-a refluxat timp de 1 oră. După răcire precipitatul galben format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic şi uscat la aer. Masa produsului - 1,58 g, iar randamentul (η) calculat după diaminoguanidină constituie 89%.

Analiza elementală pentru $C_{17}H_{19}N_5O_4$ (Mr 357,4):

Calculat %: C, 57.14; H, 5.36; N, 19.60.

Găsit %: C, 57.37; H, 5.24; N, 19.90.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3503, 3304, 2943, 1630, 1576, 1548, 1410, 1248, 1057, 734, 684.

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ ppm, J Hz): 10.33 (m, 3H, OH și NH), 8.29 (s, 2H, CH=N), 7.25 (d, 2H, H_{Ar}, 7.6 Hz), 6.92 (d, 2H, H_{Ar}, 7.4 Hz), 6.78 (t, 2H, H_{Ar}, 7.9 Hz), 6.48 (s, 2H, NH), 3.80 (s, 6H, OCH_3) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ ppm): 156.8, 147.8, 145.8, 143.1, 120.9, 119.6, 118.8, 112.2, 55.8 ppm.

2.1.2. Sinteza compușilor coordinativi

$NH_4[(VO_2)_2(HL^1)]\cdot 0{,}5H_2O$ (1)

Amestecul ce conținea 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) (0,074 g, 0,25 mmol) și metavanadat de amoniu (0,059 g, 0,5 mmol) în metanol (20 ml) a fost agitat la temperatura camerei timp de 2 ore. Suspensia de culoare brun obținută a fost filtrată și filtratul a fost lăsat la temperatura camerei pentru cristalizare. Peste o zi, cristalele dreptunghiulare de culoare galben au fost filtrate, spălate cu metanol și uscate în aer. Masa produsului - 0,034 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(V) constituie 28%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{16}N_5O_{7,5}V_2$ (Mr 488,20):

Calculat %: C, 36,90, H, 3,30, N, 14,35.

Găsit %: C, 36,97, H, 2,86, N, 13,98.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3430, 3134, 2972, 1603, 1579, 1508, 1419, 1290, 1221, 1112, 1019, 891, 837, 758.

ESI-MS în metanol (negativ): m/z 460,95 $[(VO_2)_2(HL^1)]$ - (calculat pentru $C_{15}H_{11}N_4O_7V_2$: 460,95); m/z 229,94 $[(VO_2)_2(HL^1)]^{2-}$ (calculat pentru $C_{15}H_{10}N_4O_7V_2$: 229,97); m/z 474,98 $[(VO)(VO_2)(HL^1)(CH_3O)]$ - (calculat pentru $C_{16}H_{13}N_4O_7V_2$: 474,97).

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ ppm, J Hz): 12.64 (s, 1H, NH), 9.73 (s, 1H, CH=N), 8.55 (s, 1H, CH=N), 7.62 (dd, 1H, H_{Ar}, 1.2 Hz, 7.7 Hz), 7.55 (dd, 1H, H_{Ar}, 1.5 Hz, 8.1 Hz), 7.45-7.38 (m, 2H, H_{Ar}), 6.92 (t, 1H, H_{Ar}, 7.7 Hz), 6.87-6.82 (m, 3H, H_{Ar}) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ ppm): 164.1, 163.7, 163.6, 150.5, 150.4, 134.5, 133.3, 132.9, 132.6, 119.8, 119.5, 119.3, 118.5, 118.1, 117.6 ppm.

$NH_4[(VO_2)_2(HL^2)]\cdot 2H_2O$ (2)

Amestecul ce conținea 1,5-bis(3,5-di-*terț*-butil-2-hidroxibenzaldehidă) carbohidrazonă (H_4L^2) (0,130 g, 0,25 mmol) și metavanadat de amoniu (0,059 g, 0,5 mmol) în metanol (20 ml) a fost agitat la temperatura camerei timp de 2 ore. Suspensia de culoare brun obținută a fost filtrată și filtratul a fost concentrat sub presiune redusă până la ~ 1/2 și lăsat la temperatura camerei pentru

cristalizare. Solventul a fost îndepărtat și apoi precipitatul a fost spălat cu metanol rece (2 ml) și uscat în aer. Masa produsului – 0,060 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(V) constituie 32%.

Analiza elementală pentru $C_{31}H_{51}N_5O_7V_2$ (Mr 707,66):

Calculat %: C, 52,61, H, 7,25,N, 9,89.

Găsit %: C, 52,36, H, 7,22, N, 9,74.

ESI-MS în metanol (negativ): m/z 685,22 $[(VO_2)_2(HL^2)]^-$ (calculat pentru $C_{31}H_{43}N_4O_7V_2$: 685.20); m/z 342,04 $[(VO_2)_2(HL^2)]^{2-}$ (calculat pentru $C_{31}H_{42}N_4O_7V_2$: 342.10); m/z 699,24 $[(VO)(VO_2)(L^2)(CH_3O)]^-$ (calculat pentru $C_{32}H_{45}N_4O_7V_2$: 699,22).

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 2956, 1607, 1515, 1431, 886, 856, 674.

$NH_4[(VO_2)_2(HL^3)]\cdot H_2O$ (3)

Amestecul ce conținea 1,5-bis(3,5-diclor-2-hidroxi-benzaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^3) (0,11 g, 0,25 mmol) și metavanadat de amoniu (0,098 g, 0,84 mmol) în metanol (40 ml) a fost agitat la temperatura camerei timp de 1,5 ore, iar suspensia de culoare brun obținută a fost filtrată și filtratul a fost lăsat la temperatura camerei pentru cristalizare. Peste 6 zile, precipitatul de culoare galben-verde a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat în aer. Masa produsului - 0,060 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(V) constituie 38%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{13}Cl_4N_5O_7V_2$: (Mr 618,99)

Calculat %: C, 28,37; H, 2,06; N, 11,03;

Găsit %: C, 28,13; H, 2,12; N, 10,70.

ESI-MS în metanol (negativ): m/z 598,79 $[(VO_2)_2(HL^3)]^-$ (calculat pentru $C_{15}H_7Cl_4N_4O_7V_2$: 598,80); m/z 298,89 $[(VO_2)_2(L^3)]^{2-}$ (calculat pentru $C_{15}H_6Cl_4N_4O_7V_2$: 298,90); m/z 612,82 $[(VO)(VO_2)(L^3)(CH_3O)]^-$ (calculat pentru $C_{16}H_{11}N_4Cl_4O_7V_2$: 612,83).

$(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^4)]\cdot 2H_2O$ (4)

Amestecul ce conținea 1,5-bis(3-metoxi-benzaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^4) (0,90 g, 0,25 mmol) și metavanadat de amoniu (0,059 g, 0,5 mmol) în metanol:amoniac (30%) (10 ml, 1:1) a fost agitat la temperatura camerei timp de 2 ore, suspensia de culoare portocaliu obținută a fost filtrată, iar precipitatul microcristalin lăsat se se usuce în aer. Masa produsului - 0,115 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(V) constituie 39%. Monocristale acceptabile pentru studiul cu raze X au fost obținute prin recristalizarea 0,010 g de precipitat din amestecul metanol:amoniac (10 ml, 1:1).

Analiza elementală pentru $C_{17}H_{26}N_6O_{11}V_2$ (Mr 592.32):

Calculat %: C, 34,47; H, 4,42; N, 14,19;

Găsit %: 34,38,; H, 3,98; N, 14,67.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3463, 3157, 2981, 1606, 1523, 1435, 1249, 1228, 975, 954, 899, 888, 732, 720.

ESI-MS în metanol (negativ): m/z 521,0 $[(VO_2)_2(HL^4)]^-$ (calculat pentru $C_{17}H_{15}N_4O_9V_2$: 520,97); m/z 535,0 $[(VO)(VO_2)(HL^4)(CH_3O)]^-$ (calculat pentru $C_{18}H_{17}N_4O_9V_2$: 534,99).

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm, J Hz): 9.27 (s, 1H, CH=N), 8.40 (s, 1H, CH=N), 7.01-6.97 (m, 2H, H_{Ar}), 6.89-6.85 (m, 2H, H_{Ar}), 6.73 (t, 1H, H_{Ar}, 7.8 Hz), 6.63 (t, 1H, H_{Ar}, 7.8 Hz), 3.76 (s, 3H, OCH_3), 3.74 (s, 3H, OCH_3) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 153.2, 149.4, 149.2, 149.0, 143.1, 123.1, 122.8, 121.6, 121.0, 116.6, 115.9, 113.8, 113.7, 113.0, 112.9, 55.7, 55.5 ppm.

$NH_4[(VO_2)_2(HL^9)]\cdot H_2O$ (5)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă (H_4L^9) (0,075 g, 0,25 mmol) şi NH_4VO_3 (0,059 g, 0,5 mmol) în metanol:amoniac (10 ml, 1:1) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale (aprox. 4 ore). Soluţia de culoare oranj-roșu puțin tulbure obţinută a fost filtrată, iar filtratul lăsat la temperatura camerei pentru evaporare lentă. Peste 10 zile cristalele formate au fost filtrate, spălate cu MeOH şi uscate în aer. Masa produsului - 0,066 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(V) constituie 56%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{15}N_6O_6V_2$ (Mr 477,21):

Calculat %: C, 37,75; H, 3,17; N, 17,61.

Găsit %: C, 37,66; H, 3,18 N, 17,60.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3348, 3002, 1610, 1527, 1297, 959, 913, 762.

ESI-MS în DMSO diluat cu MeOH (negativ): m/z 460,1 $[(VO_2)_2(HL^9)]^-$ (calculat pentru $C_{15}H_{12}N_5O_6V_2$: 459,97).

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm, J Hz): 9.66 (s, 2H, CH=N), 8.62 (s, 2H, CH=N), 7.56 (dd, 1H, H_{Ar}, 1.0 Hz, 7.6 Hz), 7.50 (dd, 1H, H_{Ar}, 1.6 Hz, 7.9 Hz), 7.40 (td, 1H, H_{Ar}, 1.6 Hz, 8.3 Hz), 7.34 (td, 1H, H_{Ar}, 1.5 Hz, 8.4 Hz), 6.89 (t, 1H, H_{Ar}, 7.3 Hz), 6.84-6.81 (m, 3H, H_{Ar}), 6.79 (s, 1H, NH) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 163.97, 163.34, 162.57, 150.95, 149.52, 134.01, 132.53, 132.09, 131.97, 120.63, 119.34, 119.18, 118.75, 117.62, 117.30 ppm.

$(NH_4)_2[(VO_2)_2(HL^{10})]\cdot H_2O$ (6)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)diaminoguanizonă H_4L^{10} (0,090 g, 0,25 mmol) şi NH_4VO_3 (0,059 g, 0,5 mmol) în metanol:amoniac (10 ml, 1:1) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale (aprox. 2 ore). Soluţia de culoare oranj-roșu obţinută a fost filtrată, iar filtratul lăsat la temperatura camerei pentru evaporare lentă. Peste 4 zile cristalele de

culoare roșie formate au fost filtrate, spălate cu MeOH şi uscate în aer. Masa produsului – 0,085 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(V) constituie 58%.

Analiza elementală pentru $C_{17}H_{26}N_7O_{10}V_2$ (Mr 590,31):

Calculat %: C, 34,58, H, 4,60, N, 16,58.

Găsit %: C, 34,54, H, 4,52, N,16,48.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3530, 3013, 1616, 1557, 1281, 1229, 922, 895.

ESI-MS în DMSO diluat cu MeOH (negativ): m/z 520,1 $[(VO_2)_2(HL^{10})]^-$ (calculat pentru $C_{17}H_{16}N_5O_8V_2$: 519,9).

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ ppm, J Hz): 9.29 (s, 2H, CH=N), 8.35 (s, 2H, CH=N), 7.03 (dd, 1H, H_{Ar}, 1.5 Hz, 8.0 Hz), 6.94 (dd, 1H, H_{Ar}, 1.4 Hz, 8.0 Hz), 6.89-6.84 (m, 2H, H_{Ar}), 6.74 (t, 1H, H_{Ar}, 7.8 Hz), 6.63 (t, 1H, H_{Ar}, 7.8 Hz), 5.90 (s, 1H, NH), 3.76 (s, 6H, OCH_3) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ ppm): 153.79, 152.92, 149.40, 149.20, 145.86, 145.29, 144.76, 122.97, 122.80, 122.04, 121.01, 116.61, 116.00, 113.64, 112.54, 55.68, 55.46 ppm.

$[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$ (7)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) (0,037 g, 0,125 mmol) și $VO(acac)_2$ (0,066 g, 0,25 mmol) în metanol (15 ml) a fost agitat la temperatura camerei timp de o oră până când s-a obținut o soluție de culoare brun transparentă. Aceasta a fost filtrată și plasată într-un flacon închis cu parafilm. După o săptămână, cristalele dreptunghiulare de culoare brun-deschis obținute au fost filtrate, spălate cu etanol, și uscate în aer. Masa produsului - 0,035 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(IV) constituie 54%.

Analiza elementală pentru $C_{16}H_{14}N_4O_7V_2$ (Mr 476,19):

Calculat %: C, 40,36, H, 2,96, N, 11,77.

Găsit %: C, 40,03, H, 2,90, N, 11,36.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3242, 2907, 1599, 1588, 1496, 1411, 1267, 1115, 1032, 932, 911, 758.

ESI-MS în metanol (negativ): m/z 474,99 $[(VO_2)(VO)(L^1)(CH_3O)]^-$ (calculat pentru $C_{16}H_{13}N_4O_7V_2$: 474,97); m/z 460,98 $[(VO_2)_2(HL^1)]^-$ (calculat pentru $C_{15}H_{11}N_4O_7V_2$: 460,95); m/z 229,95 $[(VO_2)_2(HL^1)]^{2-}$ (calculat pentru $C_{15}H_{10}N_4O_7V_2$: 229,97).

$[(VO_2)(VO)(HL^2)(C_2H_5O)]_2 \cdot H_2O$ (8)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(3,5-di-*terț*-butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^2) (0,065g (0,125 mmol) și $VO(acac)_2$ (0,066 g, 0,25 mmol) în etanol(20 ml) a fost agitat la temperatura camerei timp de 1 oră până a fost obținută o soluție de culoare brun. Aceasta a fost filtrată și plasată într-un flacon închis cu parafilm. După 72 de ore, cristalele dreptunghiulare de

culoare brun-deschis au fost filtrate, spălate cu etanol și uscat în aer. Masa produsului – 0,028 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(IV) constituie 30,6%.

Analiza elementală pentru $C_{33}H_{50}N_4O_8V_2$ (Mr 732,66):

Calculat %: C, 54,10, H, 6,88, N, 7,65.

Găsit %: C, 54,26, H, 7,16, N, 7,25.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 2954, 1607, 1519, 1048, 907, 864, 654.

ESI-MS în metanol (negativ): m/z 699,25 $[(VO_2)(VO)(L^2)(CH_3O)]^-$ (calculat pentru $C_{32}H_{45}N_4O_7V_2$: 699,22); m/z 685,22 $[(VO_2)_2(L^2)]^{2-}$ (calculat pentru $C_{31}H_{43}N_4O_7V_2$: 685,20); m/z 342,09 $[(VO_2)_2(HL^2)]^-$ (calculat pentru $C_{31}H_{42}N_4O_7V_2$: 342,10).

$[(VO_2)(VO)(HL^3)(CH_3O)(H_2O)]_2 \cdot 1.5H_2O$ (9)

La soluția ce conținea $VO(acac)_2$ (0,122 g, 0,5 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugată 1,5-*bis*(3,5-diclor-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^3) (0,11 g, 0,25 mmol) și amestecul a fost agitat timp de 5 minute până când a devenit limpede. După filtrare, soluția a fost lăsată să stea la temperatura camerei 96 h. Precipitatul de culoare brun a fost colectat, spălat cu metanol și recristalizat din metanol. Masa produsului - 0,145 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(IV) constituie 44%.

Analiza elementală pentru $C_{16}H_{15}Cl_4N_4O_9V_2$ (Mr 651,01):

Calculat %: C, 29,52, H, 2,32, N, 8,61.

Găsit %: C, 29,54, H, 2,17, N, 8,62.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 1599, 1506, 1433, 1215, 847, 771, 634.

ESI-MS în metanol (negativ): m/z 612,83 $[(VO_2)(VO)(L^3)(CH_3O)]^-$ (calculat pentru $C_{16}H_9Cl_4N_4O_7V_2$: 612,82). ESI-MS în CD_3OD (negativ): m/z 615,85 $[(VO_2)(VO)(L^3)(CD_3O)]^-$ (calculat pentru $C_{16}H_6D_3Cl_4N_4O_7V_2$: 615,84);

ESI-MS în etanol: m/z 626,84 $[(VO_2)(VO)(L^3)(C_2H_5O)]^-$ (calculat pentru $C_{17}H_{11}Cl_4N_4O_7V_2$:626,83).

^{1}H RMN (DMSO-d_6, 5): 3,18 (s, 3H, CH_3O), 7,70 (s, 4 H, CH arom.), 8,51 (s, 1H, CH=N), 9,58 (s, 1 H, CH=N), 13,00 (br.s, 1H, NH).

$[(VO_2)(VO)(C_2H_5OH)(HL^4)]_2 \cdot 2C_2H_5OH$ (10)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^4) (0,045 g, 0,125 mmol) și $VO(acac)_2$ (0,066 g, 0,25 mmol) în 20 ml de etanol a fost agitat la temperatura camerei timp de 2 ore obţinându-se o suspensie de culoare maro, care a fost filtrată, iar filtratul lăsat pentru evaporare lentă. Pezte 2 zile în filtrat au fost depistate cristale de culoare maro. Acestea au fost filtrate şi uscate în aer. Masa produsului - 0,036 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(IV) constituie 25%.

Analiza elementală pentru $C_{42}H_{52}N_8O_{20}V_4$ (Mr 1192,68):

Calculat %: C, 42,30; H, 4,39; N, 9,40.

Găsit %: C, 42,33; H, 4,33; N, 9,32.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 2971, 2933, 1601, 1557, 1251, 1228, 1079, 948, 896, 871, 733, 702.

ESI-MS în metanol (negativ): m/z 520,9 $[(VO_2)_2(HL^4)]^-$ (calculat pentru $C_{17}H_{15}N_4O_9V_2$: 520,97); m/z 534,9 $[(VO)(VO_2)(HL^4)(CH_3O)]^-$ (calculat pentru $C_{18}H_{17}N_4O_9V_2$: 534,99).

$[Na_2(H_2O)_8][(VO_2)_2(L^1)]\cdot 3H_2O$ (11)

La soluția ce conținea $VO(acac)_2$ (0,066 g, 0,25 mmol) în metanol (5 ml) a fost adăugată 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) (0,037 g, 0,125 mmol) și amestecul a fost agitat timp de 1 oră până când se obține o soluție cafeniu transparenta. La aceasta s-a adăugat Na_2CO_3 (0,026 g, 0,25 mmol) dizolvat în H_2O (5 ml) și agitarea continuată încă 1 oră. Soluția de culoare roșu a fost filtrată, apoi lăsată pentru cristalizare. Peste 10 zile cristalele de culoare roșu-maroniu au fost filtrate și lăsate să se usuce. Masa produsului - 0,039 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(IV) constituie 45%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{32}N_4Na_2O_{18}V_2$ (Mr 704,30):

Calculat %: C, 25,58, H, 4,58, N, 7,96.

Găsit %: C, 25,38, H, 4,87, N, 8,03.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 1599 (C═N), 893, 842 (ν_{sym}O═V═O).

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm, J Hz): 9.24 (s, 1H, CH=N), 8.41 (s, 1H, CH=N), 7.38-7.34 (m, 2H, H_{Ar}), 7.21-7.17 (m, 2H, H_{Ar}), 6.78 (t, 1H, H_{Ar}, 7.4 Hz), 6.70-6.67 (m, 3H, H_{Ar}) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 175.1, 162.9, 162.7, 146.6, 144.7, 131.0, 130.9, 130.7, 130.3, 121.7, 121.2, 118.7, 118.5, 117.0, 116.3 ppm.

$[(VO_2)_2(L^1)K_2(H_2O)_4)]_n$ (12)

La soluția ce conținea $VO(acac)_2$ (0,066 g, 0,25 mmol) în etanol (5 ml) a fost adăugată 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) (0,037 g, 0,125 mmol) și amestecul a fost agitat timp de 1 oră, până când se obține o soluție cafeniu transparentă. La aceasta s-a adăugat K_2CO_3 (0,034 g, 0,25 mmol) dizolvat în H_2O (5 ml) și agitarea continuată încă 1 oră. Soluția de culoare roșu puțin tulbure a fost filtrată, apoi lăsată pentru cristalizare. Peste 1 săptămână cristalele de culoare roșu-maroniu au fost filtrate și lăsate să se usuce. Masa produsului - 0,065 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(IV) constituie 87%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{18}N_4K_2O_{11}V_2$ (Mr 610,41):

Calculat %: C, 29,52, H, 2,97, N, 9,18.

Găsit %: C, 29,80, H, 2,87, N, 9,13.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 1601 (C═N), 895, 855 (ν_{sym}O═V═O).

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm, J Hz): 9.24 (s, 1H, CH=N), 8.41 (s, 1H, CH=N), 7.38-7.35 (m, 2H, H_{Ar}), 7.21-7.17 (m, 2H, H_{Ar}), 6.79 (t, 1H, H_{Ar}, 7.4 Hz), 6.71-6.67 (m, 3H, H_{Ar}) ppm.

{[$(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2\cdot 2H_2O$}$_n$ (13)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă (H_4L^9) (0,037 g, 0,125 mmol) şi $VO(acac)_2$ (0,066 g, 0,25 mmol) în metanol (5 ml) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale (aprox. 1 oră). La soluţia de culoare maro obținută a fost adăugată soluția ce conținea K_2CO_3 (0,034 g, 0,25 mmol) în H_2O (5 ml) și amestecul obținut a fost agitat la temperatura camerei încă 1 oră, apoi filtrat, iar filtratul lăsat la temperatura camerei pentru evaporare lentă. Peste 2 zile cristalele formate au fost filtrate, spălate cu metanol şi uscate în aer. Masa produsului - 0,024 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de vanadiu(IV) constituie 30%.

Analiza elementală pentru $C_{15}H_{22}KN_5O_{11}V_2$ (Mr 589,35):

Calculat %: C, 30,57, H, 3,76, N, 11,88.

Găsit %: C, 30,08, H, 4,01, N, 12,03.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 1596 (C═N), 950, 892, 850 (ν_{sym}O═V═O).

^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm, J Hz): 11.53 (s, 1H, NH), 9.66 (s, 1H, CH=N), 8.61 (s, 1H, CH=N), 7.56 (dd, 1H, H_{Ar}, 1.3 Hz, 7.3 Hz), 7.51 (dd, 1H, H_{Ar}, 1.3 Hz, 8.1 Hz), 7.41 (td, 1H, H_{Ar}, 1.3 Hz, 8.1 Hz), 7.34 (td, 1H, H_{Ar}, 1.5 Hz, 8.1 Hz), 6.89 (d, 1H, H_{Ar}, 7.3 Hz), 6.84-6.79 (m, 4H, H_{Ar} and NH) ppm.

^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 170.0, 163.4, 162.4, 151.1, 149.5, 134.1, 132.6, 132.1, 132.0, 120.6, 119.4, 119.2, 118.7, 117.6, 117.3 ppm.

{[$Cu_2(HL^1)$(bpy)$(H_2O)(NO_3)]\cdot$DMF}$_n$ (14)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^1 (0,030 g, 0,1 mmol) şi $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ (0,048 g, 0,2 mmol) în dimetilformamidă (5 ml) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale, după care s-a adăugat 4,4-bipiridină (0,062 g, 0,4 mmol). Soluţia transparentă de culoare verde obţinută a fost filtrată şi lăsată la temperatura camerei. Peste 2 săptămâni cristalele formate au fost filtrate şi uscate în aer. Masa produsului - 0,053g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 37%.

Analiza elementală pentru $C_{28}H_{28}Cu_2N_8O_8$ (Mr 731,67):

Calculat % C, 45,96; H: 3,86; N, 15,32.

Găsit % C, 45,83; H, 3,81; N, 15,26.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3625, 2919, 1653, 1601, 1497, 1418, 1228, 1196, 1077, 958, 819, 749.

{[Cu_2(HL^1)(bpyeta)(H_2O)(NO_3)]·DMF}$_n$ (15)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^1 (0,030 g, 0,1 mmol) şi $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,048 g, 0,2 mmol) în dimetilformamidă (5 ml) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale, după care s-a adăugat 1,2-bis(4-piridil)etan (0,073 g, 0,4 mmol). Soluţia verde transparentă obţinută a fost filtrată şi lăsată la temperatura camerei. Peste 2 săptămâni cristalele formate au fost filtrate şi uscate în aer. Masa produsului - 0,043 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 56%.

Analiza elementală pentru C_{30} $H_{34}Cu_2$ N_8O_9 (Mr 777,73)

Calculat % C, 46,33; H: 4,41; N, 14,41.

Găsit % C, 47,76; H, 4,37; N, 14,66.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3378, 3053, 1655, 1599, 1490, 1298, 1197, 1103, 960, 841,753, 660.

{[Cu_4(HL^1)$_2$(bpyeta)$_3$(H_2O)](ClO_4)$_2$·1,5DMF·1,5H_2O}$_n$ (16)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^1 (0,030 g, 0,1 mmol) şi $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,048 g, 0,2 mmol) în dimetilformamidă (5 ml) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale, după care s-a adăugat 1,2-bis(4-piridil)etan (0,073 g, 0,4 mmol). Soluţia verde transparentă obţinută a fost filtrată şi lăsată la temperatura camerei. Peste 2 săptămâni cristalele formate au fost filtrate şi uscate în aer. Masa produsului - 0,036 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 37%.

Analiza elementală pentru $C_{70,5}H_{74,5}Cl_2Cu_4N_{15,5}O_{18}$ (Mr 1752.01):

Calculat % C, 48,33; H: 4,29; N, 12,39.

Găsit % C, 48,79; H, 4,86; N, 12,26.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3378, 3053, 1655, 1599, 1490, 1298, 1197, 1103, 960, 841,753, 660.

[Cu_2(HL^1)(bpyeti)(NO_3)(DMF)]·3DMF (17)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^1 (0,037 g, 0,125 mmol) şi $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,060 g, 0,25 mmol) în dimetilformamidă (10 ml) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale, după care s-a adăugat di(4-piridil)etilenă (0,045 g, 0,25 mmol). Suspensia de culoare verde obţinută a fost filtrată, iar filtratul lăsat la temperatura camerei pentru evaporare lentă. Peste 8 zile cristalele formate au fost filtrate şi uscate în aer. Masa produsului - 0,047 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 28%.

Analiza elementală pentru $C_{48}H_{50}Cu_4N_{14}O_{16}$ (Mr 1333,18):

Calculat % C, 43,88; H: 2,95; N, 15,35.

Găsit % C, 43,23; H, 3,61; N, 14,59.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3391, 2988, 1638, 1508, 1327, 1290, 1199, 960, 839, 748, 696.

$[Cu_2(HL^1)(azoPy)(NO_3)(DMF)]\cdot 3DMF$ (18)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^1 (0,030 g, 0,1 mmol) şi $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ (0,048 g, 0,2 mmol) în dimetilformamidă (5 ml) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale, după care s-a adăugat 4,4'-azopiridină (0,091 g, 0,5 mmol). Soluția verde transparentă obţinută a fost filtrată, iar filtratul lăsat la temperatura camerei pentru evaporare lentă. Peste 10 zile cristalele formate au fost filtrate şi uscate în aer. Masa produsului – 0, 036 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 27%.

Analiza elementală pentru $C_{46}H_{48}Cu_4N_{16}O_{16}$ (Mr 1335.16)

Calculat % C, 41,38; H: 3,62; N, 16,79.

Găsit % C, 41,23; H, 3,61; N, 16,76.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3375, 1639, 1599, 1501, 1428, 1319, 1290, 1199, 960, 829, 730, 698.

$\{[Cu_2(HL^2)(bpyeta)(DMF)](NO_3)\cdot 2DMF\}_n$ (19)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(3,5-di-*terţ*-Butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^2) (0,052 g, 0,1 mmol), $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ (0,048 g, 0,2 mmol) și 1,2-*bis*(4-piridil)etan (0,073 g 0,4 mmol) în dimetilformamidă (10 ml) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale. Soluţia verde transparentă obţinută a fost filtrată şi lăsată la temperatura camerei. Peste 10 zile cristalele formate au fost filtrate şi uscate în aer. Masa produsului - 0,038 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 42%.

Analiza elementală pentru $C_{107}H_{161}Cu_4N_{21}O_{20}$ (Mr 2315.72)

Calculat % C, 55,50; H, 7,01, N, 12,70.

Găsit % C, 55,23; H, 6,61; N, 12,46.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3051, 2948, 1655, 1616, 1382, 1252, 1094, 1026, 839, 782, 664.

$[Cu_4(HL^5)_2(CH_3OH)_4(NO_3)_2]$ (20)

La soluţia ce conținea $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ (0.024 g, 1.0 mmol) în metanol (5 ml) s-a adăugat 1,5-*bis*(2-hidroxi-1-naftaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^5) (0.020 g, 0,5 mmol). Amestecul a fost agitat până la dizolvarea ligandului, obținându-se o soluție de culoare verde intens. Peste 2 luni cristalele de culoare verde în formă de prisme dreptunghiulare au fost filtrate şi uscate la aer. Masa produsului – 0,012 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 38%.

Analiza elementală pentru $C_{50}H_{46}Cu_4N_{10}O_{16}$ (Mr 1297,13)

Calculat % C, 46,30; H, 3,57, N, 10,80.

Găsit % C, 46,23; H, 3,61; N, 10,26.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3194, 2935, 1600, 1432, 1277, 1190, 966, 823, 736, 682.

$[Cu_2(HL^5)(HCOO)]_n \cdot 2CH_3OH$ (21)

La soluţia ce conţinea 1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^5) (0.020 g, 0,5 mmol) în dimetilformamidă/etanol 1:2 (8 ml) s-a adăugat soluția de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.024 g, 1.0 mmol) într-o cantitate minimă de apă. Peste 1 lună din soluţia de culoare verde obţinută au cristalizat cristale de culoare verde, care au fost filtrate şi uscate la aer. Masa produsului - 0,008 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 28%.

Analiza elementală pentru $C_{24}H_{18}Cu_2N_4O_6$ (Mr 585,50)

Calculat % C, 49,23; H, 3,10, N, 9,56.

Găsit % C, 49,13; H, 3,01; N, 9,44.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3205, 1614, 1560, 1339, 1140, 1091, 970, 821, 747, 682.

$[Cu_2(HL^8)(HSO_4)(MeOH)_2] \cdot 2CH_3OH$ (22)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^8) (0,041 g, 0,1 mmol) şi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,050 g, 0,2 mmol) în metanol (10 ml) a fost agitat până la dizolvarea substanţelor iniţiale. Soluţia de culoare verde intens transparentă obţinută a fost filtrată şi lăsată la temperatura camerei. Peste 7 zile cristalele formate au fost filtrate, spălate cu MeOH şi uscate în aer. Masa produsului - 0,018 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 47%.

Analiza elementală pentru $C_{25}H_{24}Cu_2N_4O_8S_2$,2($CH_4O$) (Mr 763.81)

Calculat % C, 39,31; H, 3,16; N: 7,36;

Găsit % C, 39,30; H, 3,09; N, 7,27.

$[Cu_2(HL')(CH_3OH)_2Cl_3] \cdot CH_3OH$ (23)

La soluția ce conținea $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,09g, 0,5 mmol) în 10 ml de metanol a fost adăugată 1,5-*bis*(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7) (0,09 g, 0,25 mmol). Amestecul obținut a fost refluxat timp de o oră. După ce s-a răcit, soluția tulbure de culoare cafeniu a fost filtrată. Filtratul de culoare maro a fost lăsat pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Peste 1 zi, precipitatul cristalin format, care conținea cristale în formă de prisme regulate a fost filtrat, spălat cu eter dietilic, apoi uscat în aer. Masa produsului - 0,030 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 47%.

Analiza elementală pentru: $C_{13.33}H_{18}Cl_2Cu_{1.33}N_{2.67}O_{4.67}S_{0.67}$ (Mr 467.30)

Calculat % C, 34,26; H, 3,88; N, 8,00.

Găsit % C, 34,19; H, 3,84; N, 7,97.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3155, 1601, 1446, 1217, 1077, 974, 851, 780, 734.

$[Cu_8(L^7)_4(DMSO)_4]$ (24)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(3-metoxi- salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7) (0,047 g, 0,125 mmol) şi $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,05 g, 0,25 mmol) în dimetilsulfoxid (7,5 ml) a fost agitat până la dizolvarea completă a substanţelor iniţiale. Soluţia de culoare maro transparentă obţinută a fost filtrată şi lăsată la temperatura camerei. Peste 5 zile cristalele formate au fost filtrate şi uscate în aer. Masa produsului - 0,080 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 33%.

Analiza elementală pentru: $C_{76}H_{60}Cu_8N_{16}O_{20}S_8$ (Mr 2282.20)

Calculat % C, 39,99; H, 2,64; N, 9,81.

Găsit % C, 39,88; H, 2,60; N, 9,78.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 2987, 2184, 1979, 1594, 1427, 1211, 1135, 979, 856, 732.

$[Ni_2(HL^6)Py_3H_2O]NO_3$ (25)

Amestecul ce conţinea 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^6) (0,078 g, 0,25 mmol) în metanol:piridină (10 ml, 9:1) a fost agitat la temperatura camerei, obţinându-se o suspensie galben, peste care s-a adăugat $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,145 g, 0,50 mmol), obținându-se o soluţie transparentă de culoare brun. Peste soluţia brun s-a adaugat 2 ml de piridină (câte 1 ml) care a transformat soluţia brun într-o suspensie cafeniu-roșu, aceasta din urmă, după 5 minute de agitare continuă s-a dizolvat, rezultând o soluţie transparentă, care a fost filtrată, iar filtratul lăsat pentru evaporare lentă. Din filtrat au precipitat cristale de culoare brun-roșu, care au fost filtrate, spălate cu puțin metanol și uscate în aer. Masa produsului - 0,17 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de nichel(II) constituie 45%.

Analiza elementală pentru $C_{30}H_{28}N_7Ni_2O_3SNO_3$ (Mr 746.08)

Calculat % C, 48,29; H, 3,78; N, 13,14.

Găsit % C, 48,19; H, 3,84; N, 13,07.

$[Ni_3(HL^6)(H_2L^6)(Py)_2](NO_3) \cdot 2CH_3OH$ (26)

La soluția ce conținea $Ni(NO_3)_2$ (0,145 g, 0,50 mmol) în metanol (20 ml) s-a adăugat 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^6) (0,078 g, 0,25 mmol). Amestecul a fost agitat până la dizolvarea substanțelor inițiale, după care s-au adăugat câteva picături de piridină, din soluţia transparentă de culoare verde obținându-se o soluție de culoare cafeniu-roșu. Aceasta a fost

filtrată, iar filtratul lăsat pentru evaporare lentă. Din filtrat au precipitat cristale de culoare brun-roșu, care au fost filtrate, spălate cu puțin metanol și uscate în aer. Masa produsului - 0,039 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de nichel(II) constituie 47%.

Analiza elementală pentru $C_{40}H_{33}N_{10}Ni_3O_4S_2,2(CH_4O),NO_3$ (Mr 1084.11)

Calculat % C, 44,31; H, 3,07; N, 12,92.

Găsit % C, 44,29; H, 3,10; N, 12,90.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3133, 2568, 1602, 1512, 1444, 1266, 1205, 1022, 911, 751, 686.

$[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(CH_3OH)_2]\cdot H_2O$ (27)

La soluția ce conținea $Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$ (0,044 g, 0,20 mmol) în metanol (10 ml) s-a adăugat 1,5-bis(3,5-di-*terț*-Butil-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^2) (0,026 g, 0,125 mmol). Amestecul a fost agitat aprox. 1 oră. Soluția transparentă de culoare galben obținută a fost filtrată, iar filtratul lăsat pentru evaporare lentă. Din filtrat au precipitat cristale de culoare galben, care au fost filtrate, spălate cu puțin metanol și uscate în aer. Masa produsului - 0,031 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de zinc(II) constituie 45%).

Analiza elementală pentru $C_{35}H_{47}N_4O_8Zn_2$ (Mr 782.50)

Calculat % C, 53,72; H, 6,05; N, 7,16.

Găsit % C, 53,69; H, 6,09; N, 7,10.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3629, 2951, 1612, 1576, 1431, 1247, 1163, 1009, 866, 753, 696.

$[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(CH_3OH)_2]\cdot H_2O$ (28)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **27,** s-a folosit $Zn((CH_3)_3CCOO)_2$ (0.060 g, 0,2 mmol) și H_4L^2 (0,026 g, 0,05 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare galben. Masa produsului - 0,018 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de zinc(II) constituie 41%.

Analiza elementală pentru $C_{41}H_{72}N_4O_{10}Zn_2$ (Mr 911,76)

Calculat % C, 54,01; H, 7,96; N, 6,14.

Găsit % C, 54,19; H, 7,84; N, 7,97.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 2955, 1610, 1532, 1429, 1360, 1248, 1165, 1025, 871, 667.

$[Cu_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(CH_3OH)]\cdot 2CH_3OH\cdot H_2O$ (29)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **27**, s-a folosit $Cu((CH_3)_3CCOO)_2$ (0,070 g, 0,25 mmol) și H_4L^2 (0,065 g, 0,125 mmol). Cristalele obținute sunt

de culoare verde. Masa produsului - 0,036 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de cupru(II) constituie 70%.

Analiza elementală pentru $C_{39}H_{66}Cu_2N_4O_9$ (Mr 862.03)

Calculat % C, 54,34; H, 7,71; N, 6,50.

Găsit % C, 54,41; H, 7,74; N, 6,47.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 2958, 1588, 1415, 1256, 1090, 1016, 795, 784, 660.

$[Mn_2(HL'')_2]$ (30)

Metoda de sinteză a fost similară cu cea de obținere a complexului **27**, s-a folosit $Mn((CH_3)_3CCOO)_2$ (0,049 g, 0,2 mmol) și H_4L^2 (0,052 g, 0,1 mmol). Cristalele obținute sunt de culoare maro. Masa produsului cristalin - 0,009 g, iar randamentul (η) calculat după sarea de mangan(II) constituie 11%.

Analiza elementală pentru $C_{124}H_{176}Mn_2N_{15}O_{13}$ (2194.67)

Calculat % C, 67,86; H, 8,08; N, 9,57.

Găsit % C, 67,69; H, 8,02; N, 9,49.

Benzi selectate din spectrul IR (ν, cm^{-1}): 2954, 1653, 1585, 1249, 1171, 844, 738, 660.

2.2. Metode utilizate în cercetare

Spectroscopia IR şi spectrometria de masă

Spectrele în IR au fost obţinute la spectrofotometrele Bruker FTIR Vertex 70 şi Perkin-Elmer Spectrum One FT înzestrat cu accesoriul pentru probe Universal ATR în domeniul 4000-150 cm^{-1}. Spectrele de masă au fost măsurate pe un spectrometru de masă Varian 310 – MS LC/MS/MS triplu cvadrupol, echipat cu o interfață de ionizare electrospray (ESI). În calitate de gaz de uscare a fost folosit aerul la o presiune de 19 psi. Gazul de nebulizare a fost azot la 40 psi pentru ionizare pozitivă și aer la 55 psi pentru ionizare negativă. Tensiunea acului a fost stabilită la potențialul de 5000 V pentru ionizare pozitivă și -4500 V pentru ionizare negativă. Soluția a fost injectată direct în interfață folosind o pompă cu seringă Harvard 11PLUS, cu un debit de 0,010 ml/min. Valorile m/z au fost calculate pentru izotopul cel mai mult abundent. Analizele elementare au fost efectuate la Serviciul Microanalitic al Facultății de Chimie a Universității din Viena și analizorul de elemente ELEMENTAR vario ELIII al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova.

Studiul prin difracţia cu raze X

Măsurătorile de difracție cu raze X pe monocristal au fost efectuate la difractometrele Oxford Diffraction, Model XCALIBUR E (Institutul de Fizică Aplicată al Universității de Stat din Moldova, Institutul de Chimie Macromoleculară „P. Poni”, Iași), Nonius Kappa

CCD(Universitatea din Viena), STOE X-Red 32, Rigaku XtaLAB Synergy, sursă unică la decalaj/depărtare, HyPix care funcționează cu sursă de radiație MoKα monocromatizată cu grafit (λ = 0,71073 Å) (Universitatea din București). Determinarea celulei elementare și integrarea datelor au fost efectuate folosind pachetul de difracție Oxford CrysAlis [96]. Structurile au fost rezolvate prin metode directe și rafinate prin metoda celor mai mici pătrate cu matrice completă bazate pe F^2. Atomii non-H au fost rafinați cu parametrii de deplasare anizotropi. Calculele au fost efectuate folosind pachetul de software cristalografic SHELXL-2015/2018 [97, 98]. Atribuirea densităților electronice a fost efectuată cu ajutorul programului Olex2 [99].

Spectroscopia RMN

Spectrele ^{1}H, ^{13}C și ^{51}V RMN pentru compușii **1-3**, **7-9** au fost înregistrate cu ajutorul spectrometrelor Bruker Avance III la 500,32 sau 500,10 (^{1}H) MHz și, respectiv, 125,82 sau 125,76 (^{13}C) MHz. Deplasările chimice ^{1}H și ^{13}C au fost atribuite în raport cu semnalele reziduale ale solventului, iar deplasarea chimică ^{51}V față de $VOCl_3$ (0 ppm) drept referință. Spectrele ^{1}H și ^{13}C pentru compușii **4-6**, **10-13** și ale unor liganzi au fost înregistrate cu ajutorul spectrometrului Bruker Advance la 500 MHz de la Universitatea din București.

Voltametrie ciclică

Experiențele de voltametrie ciclică au fost efectuate în atmosferă de argon folosind o instalație cu trei electrozi cu un fir de platină sau o placă sticloasă de carbon ca electrod de lucru, un fir de platină ca contra electrod și o sârmă de Ag ca electrod de pseudo-referință. Studiile voltamperometrice ciclice au fost efectuate într-o celulă electrochimică standard (pentru 2 ml de soluție) utilizând un electrod de lucru de platină (sârmă de platină sigilată într-un capilar de sticlă). Ferocenul a servit drept potențial intern standard în DMSO și etanol și toate potențialele sunt raportate în comparație cu cuplul redox feroceniu/ferocen (Fc^+/Fc). Concentrația probelor investigate în DMSO și etanol a fost de 0,5 mM. În calitate de electroliți de suport au fost folosiți n-$Bu_4N[PF_6]$ de 0,2M în DMSO și $LiClO_4$ de 0,2M în etanol. Un potențiostat Heka PG310USB (Lambrecht, Germania) echipat cu un software PotMaster 2.73 a servit pentru controlul potențialului în studiile voltamperometrice.

2.3. Metode de testare a activității catalitice

Oxidarea catalitică a ciclohexanului a fost efectuată în tuburi cilindrice Pyrex sigilate (capacitate de 5 ml cu un tub cu diametrul intern de 10 mm), sub iradiere focalizată cu microunde (MW) într-un reactor Anton Paar Monowave 300 echipat cu sistem de rotație și un detector de temperatură IR. Condițiile tipice de reacție sunt următoarele: 1-10 μmol de catalizator se adaugă la 2,50 mmol de ciclohexan, după care se adaugă 5,00 mmol de hidroperoxid de *terț*-butil (HPTB)

apos de 70%. Apoi tubul a fost plasat în reactorul cu microunde și sistemul a fost agitat (800 rpm) și iradiat (7W) timp de 0,5-3 ore la 60 sau 100° C. După reacție, amestecul a fost lăsat să se răcească la temperatura camerei. Pentru analize în prezența unei capcane radiculare, la amestecul de reacție a fost adăugat $NHPh_2$ într-o cantitate stoechiometrică în raport cu oxidantul.

Pentru reacțiile efectuate sub încălzire convențională, au fost utilizate baloane cu fundul rotund (25 ml), care au fost echipate cu condensatoare de reflux în băi de petrol în aer. Reactivii au fos introduși în balon și s-au agitat energic la temperatura dorită (60-100°C) pentru un timp de reacție dorit (până la 24h). Măsurătorile prin cromatografie în gaz (GC) s-au efectuat cu ajutorul Cromatografului de gaz FISONS GC 8000 cu detector seria FID și o coloană capilară (DB-WAX, lungimea coloanei = 30 m, diametrul interior = 0,32 mm) și software-ul Jasco-Borwin v.1.50. Temperatura injecției a fost de 240°C. Temperatura inițială a fost menținută la 100° C timp de 1 min, apoi crescută cu o viteză de 10°C/min la 180° C și menținută la această temperatură timp de 1 min. În calitate de gaz purtător a fost folosit heliul. Analizele cromatografice cu gaz-spectroscopie de masă (GC-MS) au fost efectuate utilizând un instrument PerkinElmer Clarus 600 C (cu heliu ca gaz de transport). Tensiunea de ionizare a fost de 70 eV. Gaz cromatografia (GC) a fost efectuată în regim de programare a temperaturii, utilizând o coloană SGE BPX5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 pm). Soluțiile cu probe au fost analizate prin GC după adăugarea de nitrometan (ca un compus standard). Ulterior, a fost adăugată în exces trifenilfosfină solidă (pentru a reduce hidroperoxidul de ciclohexil (produsul primar) la alcoolul corespunzător și peroxidul de hidrogen până la apă) și amestecul a fost analizat din nou pentru a estima cantitatea de hidroperoxid de ciclohexil, utilizând metoda dezvoltată de Shul'pin [100]. Pentru determinarea precisă a concentrației produsului, în mod obișnuit au fost utilizate numai datele obținute după reacția de reducere a probei cu trifenilfosfină, având în vedere că amestecul reactant inițial conține hidroperoxid de ciclohexil, ciclohexanol și ciclohexanonă. Produsele de reacție au fost identificate prin compararea timpului de reținere a lor cu cel cunoscut pentru compușii de referință și prin compararea spectrelor lor de masă la modele de fragmentare obținute din baza de date spectrale NIST stocată în software-ul de calculator al spectrometrului de masă. Experimentele ”goale”, în absența oricărui catalizator, au fost efectuate de asemenea în cadrul studiului în aceleași condiții de reacție și nu a fost observată o conversie semnificativă.

2.4. Metode de testare a activității antiproliferative

Studiul activității antiproliferative a substanțelor sintetizate împotriva celulelelor HeLa (adenocarcinom al colului uterin uman) a fost efectuat de către Dr. Olga Garbuz la Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie ”Nicolae Testemițanu”. Linia de celule HeLa a fost cultivată în

mediul Dulbecco (Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM)) cu L-glutamină (4 mmol), glucoză (4,5 g L^{-1}), fracție albumină bovină (0,2% v/v), tampon HEPES (20 mM) și antibiotice penicilină-streptomicină (concentrație finală 100-U ml^{-1} penicilină și 100-µg ml^{-1} streptomicina) și suplimentat cu ser fetal bovină FBS (10% v/v). Celulele au fost menținute la 37ºC în atmosferă de CO_2 cu umiditatea de 2-5% în incubator în vase de cultură de 75 cm^2 și utilizată pentru experimente între pasajele 5 și 16. Compușii au fost dizolvați la momentul experimentului. Numărul de celulele viabile a fost măsurat folosind drept reactiv sarea de sodiu a resazurinei.

Soluțiile stoc ($1 \cdot 10^{-2}$ M) ale compușilor testați au fost preparate prin dizolvarea a 10^{-5} moli din fiecare substanță în 1 mL DMSO. Aceste soluții stoc au fost apoi utilizate pentru a prepara soluții diluate cu concentrații finale de 0,1, 1, 10 și 100 µM. Pentru procesul de diluare au fost utilizate medii corespunzătoare. Ulterior, soluțiile au fost adăugate în fiecare godeu și incubate timp de 24 h. Apoi, 20 µl soluție indicator de resazurină a fost adăugat în fiecare godeu și incubat timp de 4 ore. În cele din urmă, a fost măsurată absorbanța soluțiilor la 570 și 600 nm, după valorile cărora a fost determinat procentul de inhibiție (I, %). Ca indicator al eficienței compușilor testați asupra proliferării celulelor canceroase s-a folosit jumătatea concentrației maxime inhibitorie, care este un indicator cantitativ al activității reacțiilor antagoniștilor în studiile farmacologice *in vitro*. Valorile IC_{50} au fost calculate conform ecuației Hill.

2.5. Concluzii la capitolul 2

1. Au fost sintetizați 10 agenți de coordinație prin reacția de condensare a (tio)carbohidrazidei și diaminoguanidinei cu aldehida salicilică și derivații ei substituiți (3,5-di-cloro, 3,5-di-*terț*-butil), 3-metoxi, 2-hidroxi-1-naftaldehidă).
2. Au fost descrise sintezele pentru 30 de compuși coordinativi noi ai dioxovanadiului(V), cuprului(II), nichelului(II), zincului(II) și manganului(III) cu liganzi simetrici în baza carbohidrazidei, tiocarbohidrazidei și diaminoguanidinei cu aldehida salicilică și derivații ei (3,5-di-*terț*-butil, 3,5-dicloro, 3-metoxi și 2-hidroxi-1-naftaldehida). Complecșii au fost sintetizați prin agitarea sărurilor (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-, $((CH_3)_3CCOO^-$) ionilor metalelor corespunzători cu liganzii în raport molar 2:1 în solvenți polari (apă, metanol, etanol, DMF, DMSO) la temperatura camerei și în condiții de reflux.
3. Pentru determinarea compoziției și structurii lor moleculare și cristaline au fost efectuate studii cu ajutorul spectroscopiei IR, RMN (compușii vanadiului(V)), spectrometrie de masă și difracția razelor X pe monocristal.

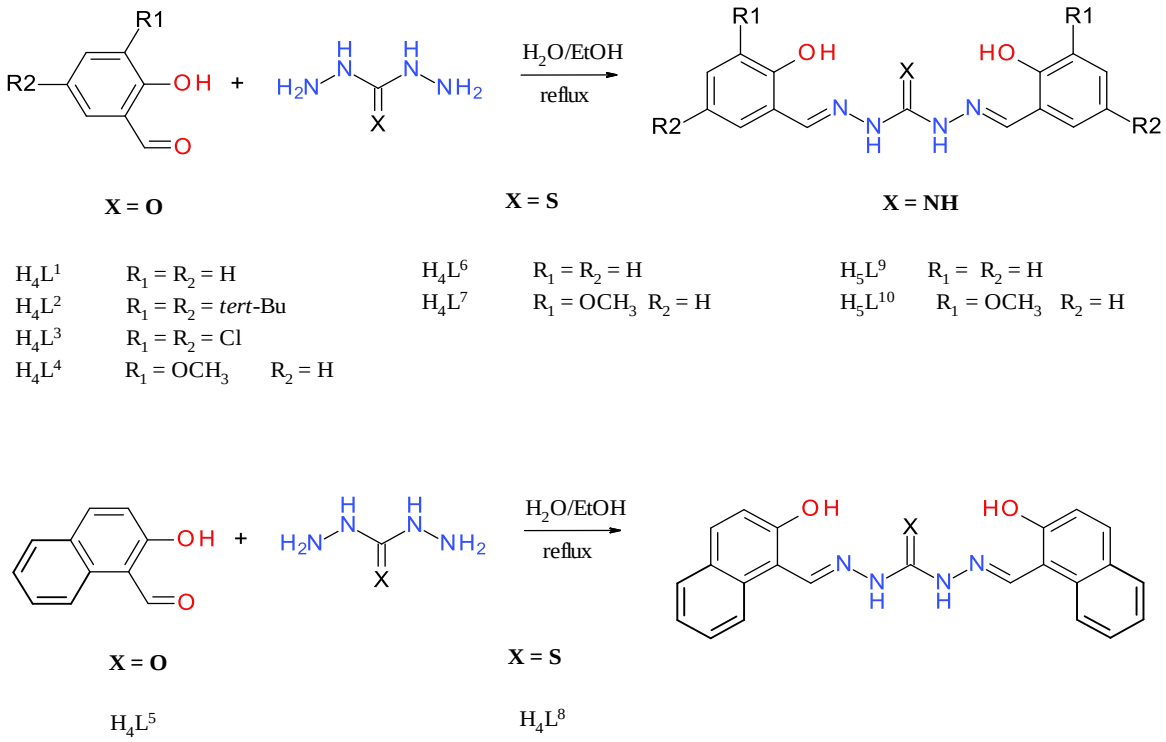
3. STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI VANADIULUI(V) CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI

3.1. Compuși coordinativi ai vanadiului(V) cu liganzi în baza carbohidrazidei si diamnoguanidinei

Activitatea catalitică a compușilor vanadiului și rolul acestora în sisteme biologice (de exemplu, haloperoxidaze [101-103] și nitrogenaze [104-106]), precum și utilizarea lor în calitate de agenți terapeutici, a condus la un interes în creștere în chimia coordinativă a acestui metal de tranziție. În mod deosebit trebuie menționate efectele farmacologice potențiale, printre care acțiunea împotriva diabetului zaharat și a cancerului [107-113], utilizarea complecșilor vanadiului pentru oxidarea catalitică a alcanilor și alcoolilor, epoxidarea alchenelor și alcoolilor alilici, bromurarea oxidativă, sulfoxidarea și reacțiile oxidative Strecker [114-116], și dezvoltarea unei noi clase de materiale multifuncționale cunoscute sub denumirea de polioxovanadați [117-119].

Bis(aril)hidrazonele, care posedă site-uri de coordinare bine definite și separate, sunt liganzi potriviți pentru sinteza complecșilor cu o nuclearitate predefinită. Recent, unele dintre ele conținând două fragmente de legătură (furnizate de fragmente centrale de tip oxalic, malonic, adipic sau tereftalic) au fost utilizate pentru sinteza speciilor dinucleare [120-122] și polimerice [123-125] ale vanadiului(V), care posedă activitate catalitică înaltă în oxidarea alcanilor.

Producerea din abundență pe scară largă de mărfuri din substraturi organice ieftine într-un mod prietenos mediului este un domeniu de mare interes, iar un exemplu relevant este oxidarea selectivă a ciclohexanului [126]. Foarte important din punct de vedere industrial și economic și având în vedere importanța produselor (ciclohexanol și ciclohexanonă) pentru fabricarea acidul adipic și caprolactamului (precursori ai poliamidelor pe scară largă utilizați în mai multe industrii), procesul industrial actual necesită temperaturi ridicate și duce la conversii foarte scăzute (3-8%) pentru a asigura o selectivitate rezonabilă (aproximativ 85%). Cunoașterea faptului, că compușii vanadiului pot acționa în calitate de catalizatori sau precursori de catalizatori pentru funcționalizarea oxidativă a ciclohexanului, în condiții ”moi”, ne-a determinat să căutăm sisteme noi eficiente și selective în baza compușilor coordinativi ai vanadiului. În acest scop au fost utilizați liganzi simetrici ditopici în baza carbohidrazidei, obținuți la condensarea acesteia cu derivați ai aldehidei salicilice, prezentați în Figura 3.1.



X = O **X = S** **X = NH**

H_4L^1 $R_1 = R_2 = H$
H_4L^2 $R_1 = R_2 =$ *tert*-Bu
H_4L^3 $R_1 = R_2 = Cl$
H_4L^4 $R_1 = OCH_3$ $R_2 = H$

H_4L^6 $R_1 = R_2 = H$
H_4L^7 $R_1 = OCH_3$ $R_2 = H$

H_5L^9 $R_1 = R_2 = H$
H_5L^{10} $R_1 = OCH_3$ $R_2 = H$

X = O **X = S**

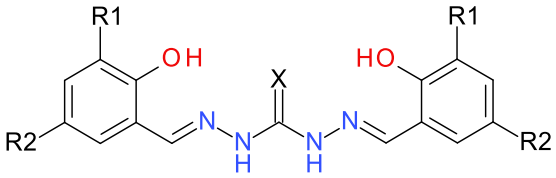
H_4L^5 H_4L^8

Figura 3.1. Reprezentarea schematică a liganzilor utilizați în această lucrare

În continuare ne vom axa pe sinteza și caracterizarea completă pentru 10 complecși ai vanadiului(V), care pot fi împărțiți în 2 grupe convenționale, și anume, $NH_4[(VO_2)_2(HL^1)]\cdot 0{,}5H_2O$ (**1**), $NH_4[(VO_2)_2(HL^2)]\cdot 2H_2O$ (**2**), $NH_4[(VO_2)_2(HL^3)]\cdot H_2O$ (**3**), $(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^4)]\cdot 2H_2O$ (**4**), $NH_4[(VO_2)_2(HL^9)]\cdot H_2O$ (**5**), $(NH_4)_2[(VO_2)_2(HL^{10})]\cdot H_2O$ (**6**), $[(VO_2)(HL^1)(CH_3O)]_2$ (**7**), $[(VO_2)(VO)(HL^2)(C_2H_5O)]_2\cdot H_2O$ (**8**), $[(VO_2)(VO)(HL^3)(CH_3O)(CH_3OH/H_2O]_2\cdot 1.5H_2O$ (**9**) și $[(VO_2)(VO)(HL^4)(CH_3O)(CH_3OH/H_2O]_2\cdot 2C_2H_5OH$ (**10**), H_4L^1 = 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă, H_4L^2 = 1,5-bis(3,5-di-*terț*-butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă, H_4L^3 = 1,5-bis(3,5-diclor-salicilaldehidă)carbohidrazonă și H_4L^4 = 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă, H_4L^9 = 1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă, H_4L^{10} = 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)diaminoguanizonă (Figura 3.2 și Figura 3.3). Compușii **1**, **2** și **7-9** au fost testați în calitate de catalizatori omogeni selectivi alternativi pentru oxidarea ciclohexanului până la ciclohexanol și ciclohexanonă, un proces de o semnificație importantă din punct de vedere industrial.

Primul tip de complecși este anionic, cu NH_4^+ ca contraion. Ambele site-uri de legătură formează legături cu atomul de vanadiu(V) formând o entitate $[(VO_2^+)_2(L)]^{2-}$. Compușii coordinativi sunt diamagnetici, cu maxime de rezonanță ușor de atribuit în spectrele RMN. Al

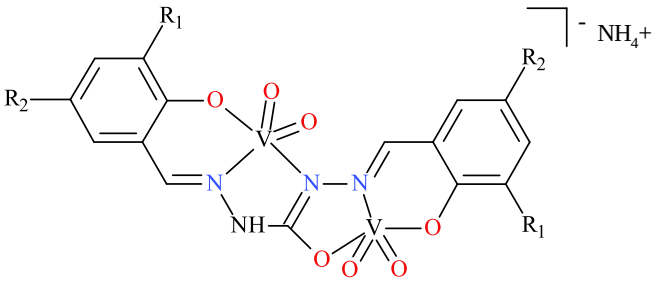
doilea tip de compuși este neutru și constă din două nuclee diferite de vanadiu VO_2^+ și VO^{3+}, plasate în seturile de atomi donori ONN și ONO, corespunzători. Complecșii **1** și **4-9,** caracterizați cu ajutorul difracției cu raze X conțin molecule de solvent co-cristalizat, care este ușor de pierdut sau înlocuit de apă, dacă probele acestora sunt lăsate în aer la temperatura camerei. Prin urmare, tipul și cantitatea de solvent nu vor fi incluse în continuare în formule, dar pot fi găsite în partea experimentală.



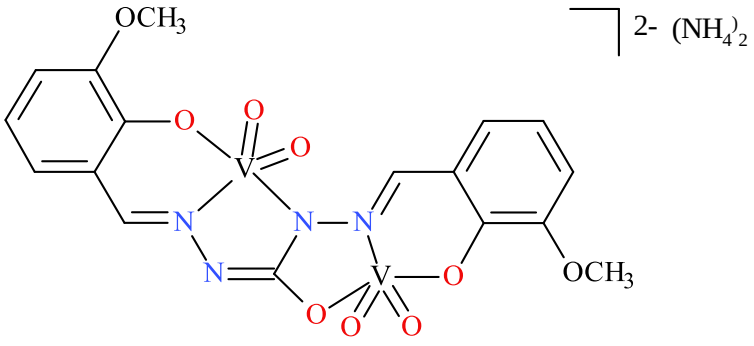
X = O **X = NH**

H_4L^1 $R_1 = R_2 = H$
H_4L^2 $R_1 = R_2 =$ *tert*-Bu
H_4L^3 $R_1 = R_2 = Cl$
H_4L^4 $R_1 = OCH_3$ $R_2 = H$

H_5L^9 $R_1 = R_2 = H$
H_5L^{10} $R_1 = OCH_3$ $R_2 = H$

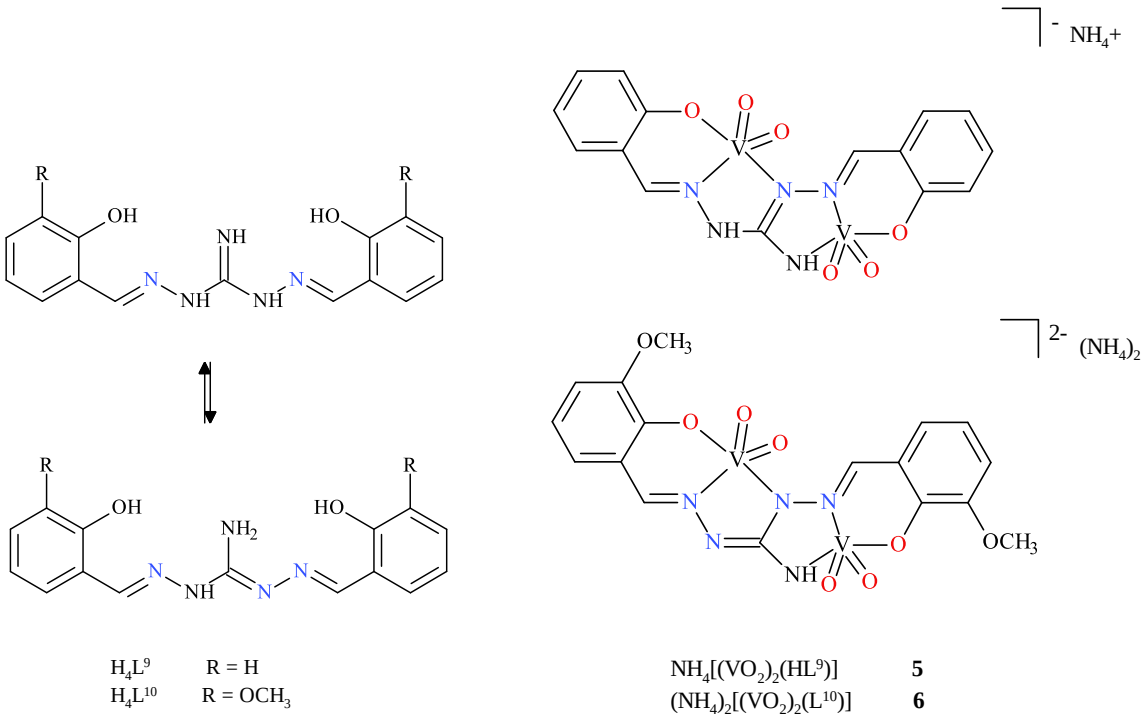


$R_1 = R_2 = H$ $NH_4[(VO_2)_2(HL^1)]$ **1**
$R_1 = R_2 =$ *tert*-Bu $NH_4[(VO_2)_2(HL^2)]$ **2**
$R_1 = R^2 = Cl$ $NH_4[(VO_2)_2(HL^3)]$ **3**



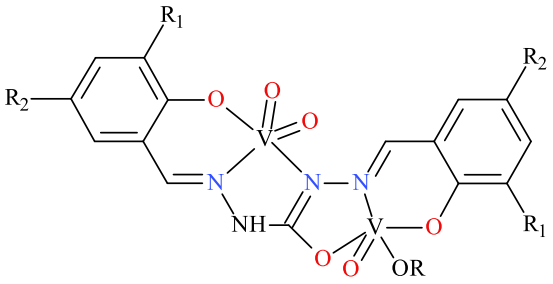
$(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^4)]$ **4**

Figura 3.2. Formulele de structură ale liganzilor și complecșilor 1-4

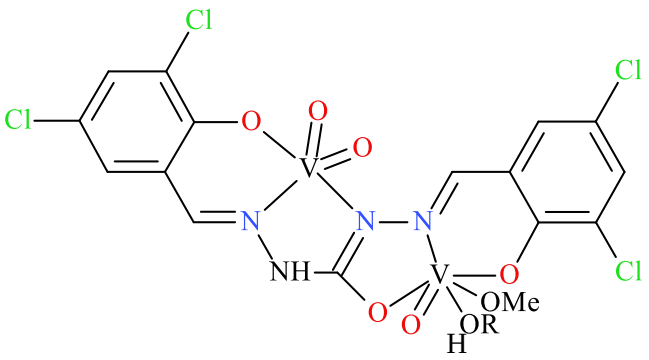


H_4L^9 R = H
H_4L^{10} R = OCH_3

$NH_4[(VO_2)_2(HL^9)]$ **5**
$(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^{10})]$ **6**



$R_1 = R_2 = H$	R = Me	$[(VO_2)(VO)(HL^1)(MeO)]_2$	**7**
$R_1 = R_2 =$ *tert*-Bu	R = Et	$[(VO_2)(VO)(HL^2)(EtO)]_2$	**8**
$R_1 = OCH_3$ $R_2 = H$	R = Et	$[(VO_2)_2(VO)(HL^4)(EtO)]_2$	**10**



R = Me sau H $[(VO_2)(VO)(HL^3)(MeO)(ROH]_2$ **9**

Figura 3.3. Formulele de structură ale complecșilor 5-10

Complecșii **1**, **2** și **3** au fost obținuți la interacțiunea în metanol a NH_4VO_3 cu H_4L^1, H_4L^2 și H_4L^3, respectiv, într-un raport molar 2:1. Compușii **4-6** au fost sintetizați, de asemenea, din

reacția NH_4VO_3 cu H_4L^4, H_4L^9 și H_4L^{10} din amestecul 1:2 de metanol:soluție amoniacală concentrată. La interacțiunea sării de $VO(acac)_2$ cu H_4L^1, H_4L^2, H_4L^3 în raport molar 2:1 în metanol sau etanol a condus la formarea compușilor coordinativi **7**, **8, 9** și **10**, respectiv, cu randamente moderate. Spectrele de masă ESI pentru **1-3** în metanol măsurate în regimul de ioni negativi sunt foarte similare, prezentând picuri cu m/z = 460,95, 229,94, și 474,98 (**1**), 685,22, 342,04 și 699,24 (**2**), și 598,79, 298,89 și 612,82 (**3**), care au fost atribuite la $[(VO_2)_2(HL^{1-3})]^-$, $[(VO_2)_2(L^{1-3})]^{2-}$ și $[(VO_2)(VO)(L^{1-3})(CH_3O)]^-$, corespunzător, și se potrivesc bine modelelor teoretice de distribuție izotopică, spectrele de masă sunt prezentate la anexe (Figurile A4.1, A4.2.). Soluția metanolică de **7** și **8** prezintă semnale cu m/z = 474,99, 460,98 și 229,95 (**7**) și 699,25, 685,22 și 342,04 (**8**), care sunt atribuite $[(VO_2)(VO)(^RL)(CH_3O)]^-$, $[(VO_2)_2(HL^{1-3})]^-$ și $[(VO_2)_2(L^{1-3})]^{2-}$. Spectrul de masă al compusului **9** în CH_3OH, CD_3OD și C_2H_5OH a prezentat maximuri la 612,83, 615,85 și 626,84 atribuite pentru $[(VO_2)(VO)(L^3)(CH_3O)]^-$, $[(VO_2)(VO)(L^3)(CD_3O)]^-$ și $[(VO_2)(VO)(L^3)(C_2H_5O)]^-$, corespunzător, furnizând dovezi pentru o labilitate a liganzilor alcoxi în compușii **7-9**, la figurile A4.4.-A4.6. sunt spectrele compușilor **5** și **6**.

Datele cristalografice și parametrii de structură ale tuturor compușilor structura cărora a fost deteminată cu analiza cu raze X pe monoxristal sunt prezentate la anexe în tabelele A.2.1-A2.7.

Rezultatul studiului analizei cu raze X pe monocristal al compusului **1** este prezentat în Figura 3.4 (a). Unitatea asimetrică a structurii cristaline constă din: un anion complex dinuclear, un cation de NH_4^+ și o moleculă de CH_3OH în raport 1:1:1.

a) **b)**

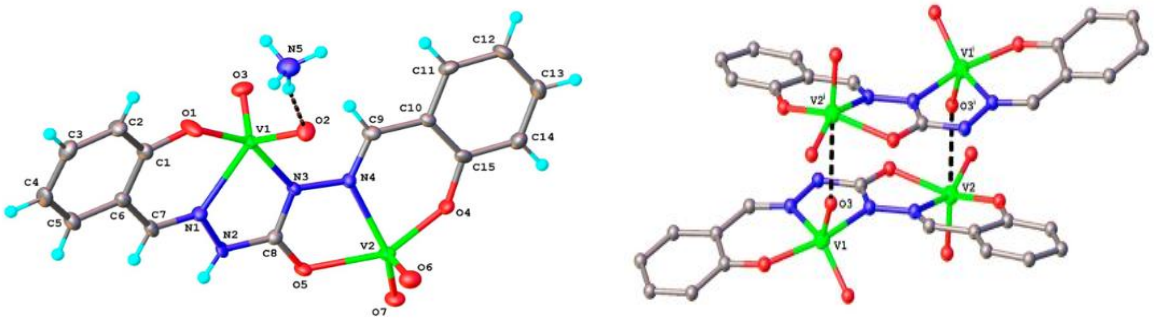


Figura 3.4. Unitatea asimetrică și clusterul tetranuclear $\{[(VO_2)_2(HL^1)]_2\}^{2-}$ în structura cristalină a compusului 1

În anionul complex, ligandul hexadentat triplu deprotonat $(HL^1)^{3-}$ coordinează la doi ioni de dioxovanadiu(V) prin intermediul seturilor de atomi donori ONN și ONO cu o distanță V···V de 4.994(2) Å. Atomii V1 și V2 sunt pentacoordinați și folosesc liganzi *cis*-oxo pentru a-și completa sfera internă de coordinare. Lungimea legăturii în cadrul fragmentului carbohidrazidic indică

faptul că ligandul adoptă forma tautomerică enolat. Lungimile legăturilor dintre vanadiu și atomii donori sunt în intervalul găsit pentru alți complecși descriși în literatură, care conțin dioxovanadiu(V) [127-130].

Doi anioni complecși dinucleari sunt asociați într-un ansamblu centrosimetric tetranuclear prin contacte scurte de tip V2···O3^{i} (2-x, 1-y, 1-z) la 2.744(2) Å, așa cum este arătat în Figura 3.4 (b). Ca urmare, geometria de coordinare a atomului V2 poate fi descrisă ca un octaedru distorsionat, în timp ce atomul V1 prezintă o geometrie de coordinare în formă de piramidă pătrată distorsionată (τ = 0,43). În cristal, clusterii tetanucleari dianionici, cationii NH_4^+ și molecule de cristalizate de CH_3OH sunt implicați în legături de hidrogen intermoleculare N−H···O și O−H···O, generând o arhitectură supramoleculară tridimensională (3D), așa cum este arătat în Figura 3.5.

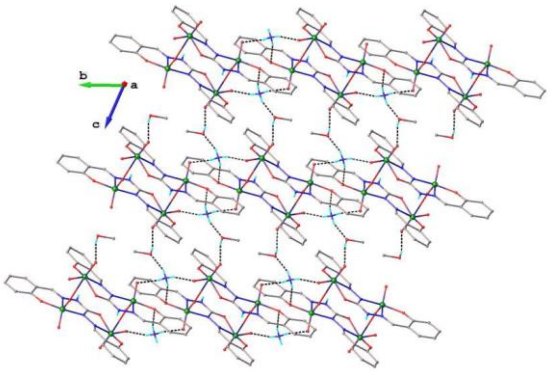


Figura 3.5. Rețeaua supramoleculară 3D în structura cristalină a compusului 1

În compusul **4** observăm prezența unui dianion complex $[(VO_2)_2(L^4)]^{2-}$, alcătuit din două entități VO_2^+, dar coordinate de către ligandul hexadentat tetradeprotonat $(L^4)^{4-}$.

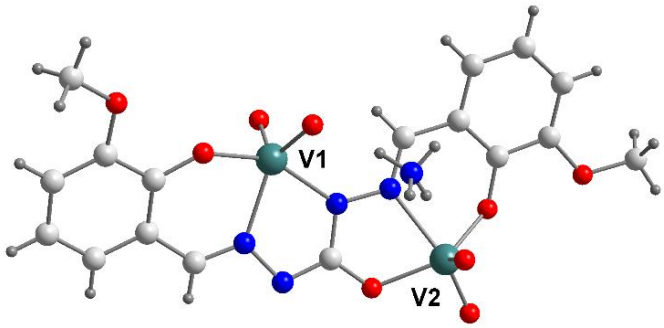


Figura 3.6. Structura anionului complex $[(VO_2)_2(L^4)]^{2-}$ în 4

Studiul cu raze X pe monocristal pentru compusul **7** a demonstrat prezența unui asociat molecular tetranuclear în unitatea asimetrică a celulei elementare, care cuprinde doi ioni VO^{3+} și doi ioni

VO_2^+. Structura clusterului tetranuclear formată din entități, unite prin două punți μ-oxo (O2 și O8) $[(VO_2)_2(VO)_2(HL^1)_2(CH_3O)_2]$ este arătată în Figura 3.7.

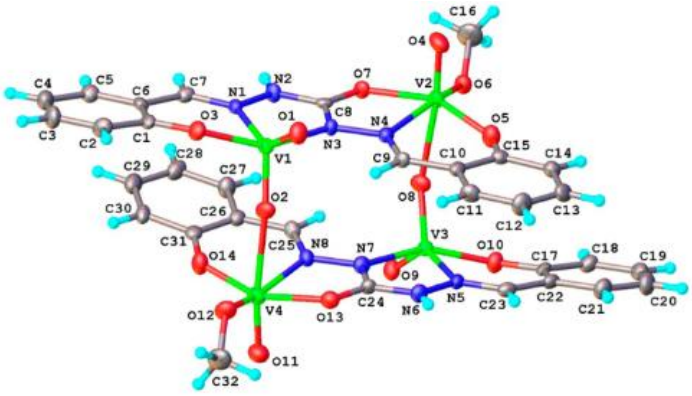


Figura 3.7. Structura moleculară a complexului $[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$ din (7). Moleculele de solvenți co-cristalizați au fost omise pentru claritate

La fel ca și în anionul complex din compusul **1**, ligandul trianionic $(HL^1)^{3-}$, care formează două metalocicluri chelate conjugate din cinci atomi și două cu șase atomi, adoptă o configurație aproape plană cu unghiul diedru dintre două inele fenil de 1,620° și 8,914° pentru ligandul coordinat la V1 și V2 și pentru ligandul de la atomii V3 și V4, corespunzător. Lungimile legăturilor V2−O8 (2.348(3) Å) și V4−O2 (2.307(3) Å) în **7** sunt semnificativ mai scurte, comparativ cu legătura V2···O3i de 2.744(2) Å găsită în **1**. Geometria de coordinare a atomilor de vanadiu în compusul **7** este similară cu cea găsită în compusul **1**. Într-adevăr, valorile τ de 0,39 și 0,44 pentru V1 și atomii de V3, corespunzător, indică o geometrie de coordinare de piramidal/tetragonală (O_3N_2) distorsionată pentru acești atomi. Înconjurarea O_5N a atomilor V2 și V4 poate fi caracterizată ca un octaedru puternic distorsionat, cu deplasarea lui V2 cu 0,413(2) Å și V4 cu 0,397(2) Å spre liganzii lor oxo-O4 și O11, corespunzător. Analiza lungimii legăturilor V−O și V−N, împreună cu prezența unui ligand metoxi la V2 și unul la V4, indică faptul că toți cei patru ioni independenți cristalografic în **7** sunt în starea de oxidare +5 și balanța sarcinilor corespunde speciei neutre $[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$.

Interacțiunea clusterului tetranuclear cu moleculele co-cristalizate de solvenți (CH_3OH și H_2O) din cristal are loc prin numeroase legături de hidrogen N−H···O și O−H···O și conduce la formarea de straturi supramoleculare bidimensionale (2D) dispuse paralel cu planul (011). Structura unui astfel de strat este prezentată în Figura 3.8.

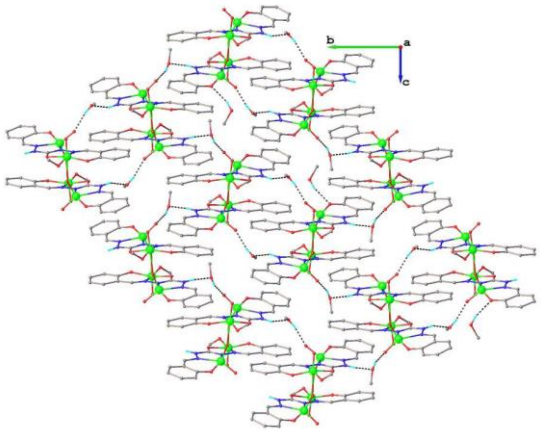


Figura 3.8. Rețeaua supramoleculară 2D din cristalul compusului 7

O moleculă tetranucleară foarte asemănătoare (Figura 3.9), însă centrosimetrică, care constă din două perechi de cationi VO_3^+ și VO_2^+ uniți prin doi atomi μ−O3-oxo, în care V−O3= 1,656(2) Å, O3−V2i (-x, y, 1-z) a fost găsită în structura cristalină a compusului **8**.

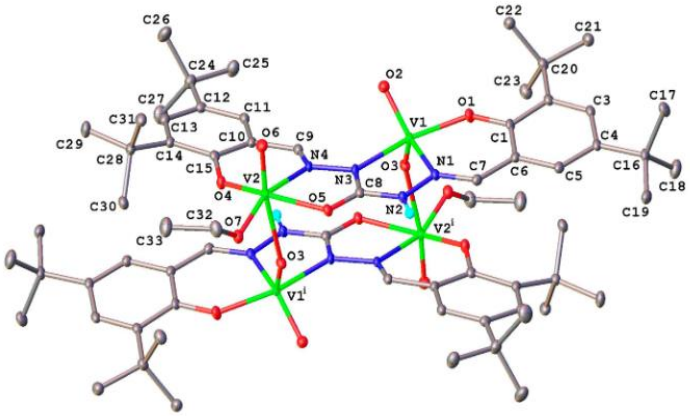


Figura 3.9. Reprezentarea asociatului dimeric în 8

Două perechi de atomi de vanadiu(V), unul într-o înconjurare de piramidă pătrată distorsionată (τ = 0,43 pentru V1), iar celălalt într-un mediu octaedic distorsionat, sunt legați de către unitatea diazinică N−N a ligandului hexadentat triplu deprotonat $(HL^2)^{3-}$ cu o distanță V1···V2 de 5.023(2) Å. Sfera de coordinare al ionilor VO^{3+} este completată cu un ligand etoxi cu formarea unei specii moleculare $[(VO_2)(VO)(HL^2)(C_2H_5O)]_2$.

Rezultatul studiului cu raze X pe monocristal al lui **9** este prezentat în Figura 3.10.

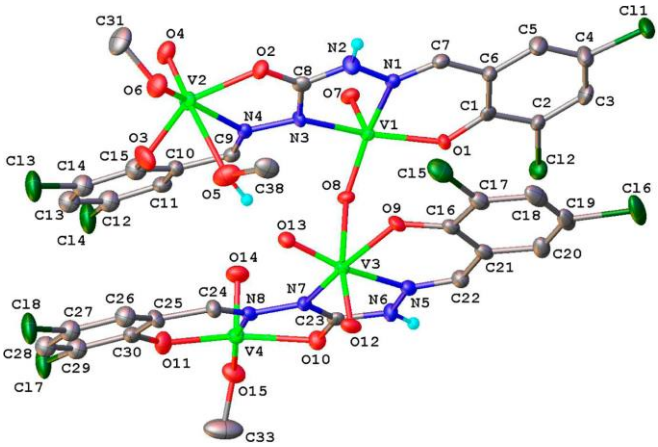


Figura 3.10. Structura moleculară a complexului 9

Unitatea asimetrică include o entitate tetranucleară similară cu cea a compușilor precedenți. Totuși, spre deosebire de structurile compușilor **1** și **7**, acest agregat molecular este consolidat printr-o singură punte V1−O8−V3. Lungimile legăturilor din compusul **9** sunt 1,670(4) Å pentru V2−O8 și 2.239(4) Å pentru V3−O8. Atomii V2 și V3 au o coordinare octaedrică distorsionată formată din seturile de atomi donori NO_5 și N_2O_4, corespunzător. Înconjurarea celorlalți doi atomi de vanadiu este diferită; V1 și V4 adoptă o geometrie de coordinare de piramidă pătrată distorsionată cu valori τ de 0,46 și, respectiv, 0,40. Poliedrul de coordinare al V2 este completat cu o moleculă de CH_3OH în poziție *trans* la ligandul oxo O4 și un ligand metoxi *trans* la atomul de N1, în timp ce V4 este completat de un ligand metoxi *trans* la O14. Trebuie de menționat, că poziția ligandului CH_3OH este partajată cu a o moleculă de apă coordinată într-un raport de 3:1 și atomii lor de hidrogen sunt implicați în formarea legăturii de hidrogen cu ligandul oxo O13. O altă caracteristică specială a compusului **9** este formarea ansamblului molecular octanuclear centrosimetric prin intermediul celei de-a doua punți V3−O12−V4i (-x, -y, 1-z) cu V3−O12 (lungimea legăturii =1,637(4) Å) și V4−O12 (lungimea legăturii = 2,231(4) Å). Structura compusului **9** este un cluster octanuclear și este prezentată în Figura 3.11.

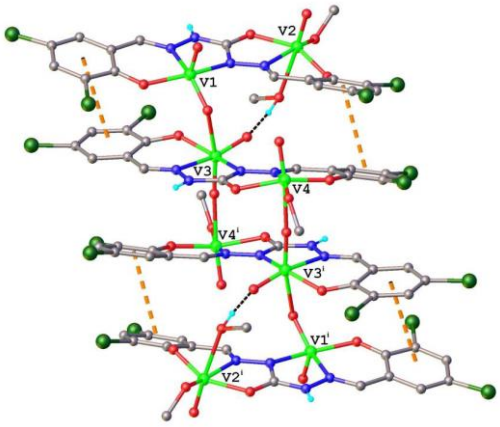


Figura 3.11. Interacțiuni π–π stacking în clusterul octanuclear din 9

În plus, clusterul octanuclear este stabilizat prin interacțiuni π-π stacking intramoleculare cu distanțele centroid-la-centroid în intervalul 3.811-3.884 Å. În continuare interacțiuni suplimentare dintre unitățile octanucleare prin interacțiuni intermoleculare mai slabe la 3,977 și 4,168 Å determină formarea structurii supramoleculare în formă de panglici, care se propagă de-a lungul axei cristalografice *c*, așa cum este arătat în Figura 3.12.

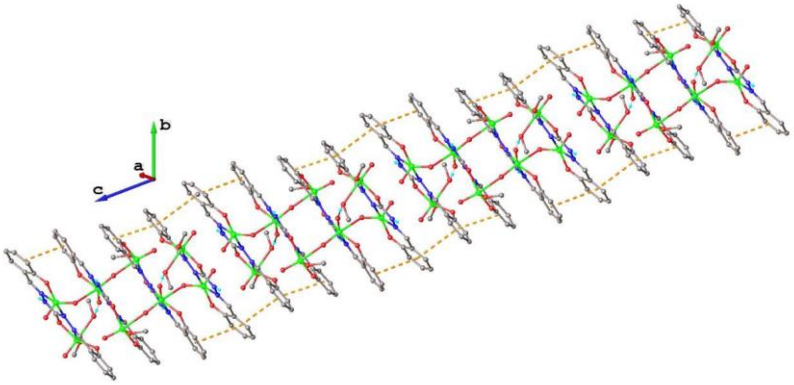


Figura 3.12. Structura 1D în formă de panglică cu arătarea interacțiunilor π-π stacking în cristalul compusul 9

Structura compusului **10** reprezintă un asociat molecular tetranuclear, centrosimetric, care cuprinde doi ioni VO^{3+} și doi ioni VO_2^{+} și este foarte asemănătoare cu cea a compusului **7**, cu observația că sfera de coordinare a atomilor V2 și V4 este completată de liganzi etoxi, cristalele fiind obținute din soluție etanolică (Figura 3.13).

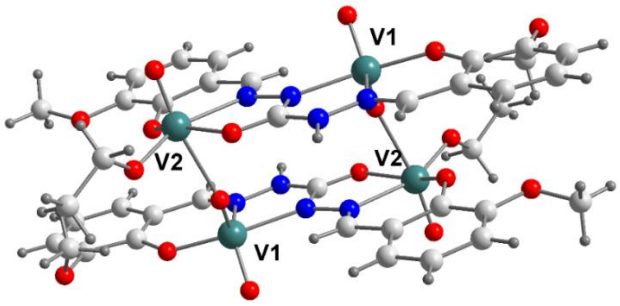


Figura 3.13. Structura compusului $[(VO_2)(VO)(HL^4)(EtO)]_2$ din (10)

Datorită grupelor funcţionale cu frecvenţe caracteristice de grup ale oscilaţiilor foarte apropiate (ex. OH şi NH, C=O şi C=N), utilizarea spectroscopiei în IR pentru caracterizarea acestor sisteme poate reprezenta o provocare. În afară de aceasta, banda ce corespunde ν(C=O), de obicei cea mai pronunţată, scade din intensitate datorită fenomenului de rezonanţă în amide şi este deplasată spre frecvenţe mai joase cu aprox. 20-50 cm^{-1} faţă de o legătură C=O „obişnuită”. Este dificilă şi localizarea legăturii C=N, iar acești liganzi conțin tocmai două grupe de acest fel și adițional procesul de coordinare poate fi însoțit de tautomerizarea unei grupe –NH–C=O în

–N=C–OH, urmată de deprotonarea ei.

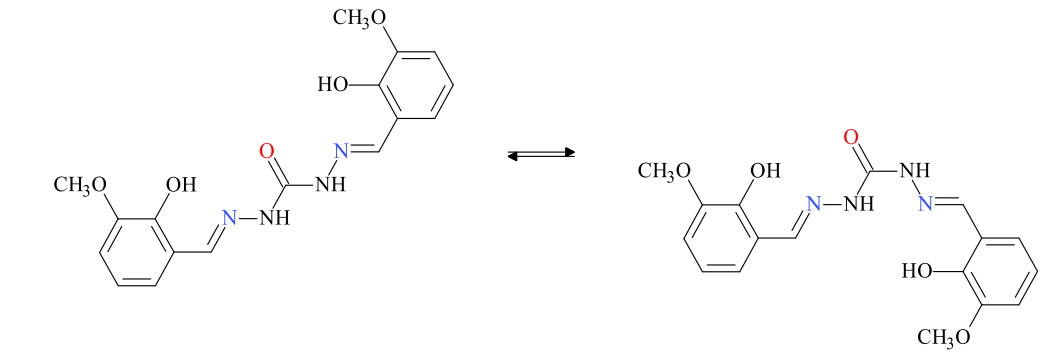
În spectrul IR al reactivilor necoordinați H_4L^{1-2}, H_4L^4 se înregistrează câteva grupe de benzi, care pot fi atribuite oscilaţiilor grupărilor de atomi din fragmentul carbohidrazidic sau aldehida salicilică (Tabelul 3.1, Figura A1.1-A1.3) Benzile late din domeniul 3181–3054cm^{-1} sunt condiţionate de oscilaţiile de valenţă ale grupelor ν(O–H) şi ν(N–H). În regiunea alăturată pot fi prezente şi oscilaţiile caracteristice inelului benzenic. Legăturii azometine pot fi atribuite benzle din domeniul 1619–1521 cm^{-1}. Responsabilă pentru prezenţa grupei carbonilice poate fi banda de la 1680-1660 cm^{-1}. Coordinarea liganzilor la atomii de vanadiu este însoțită de modificări ale spectrelor acestora. În primul rând devin mai puţin intense benzile din regiunea caracteristică pentru grupele OH și NH. Acest fapt poate fi condiţionat de deprotonarea grupelor hidroxil și amino. De exemplu în spectrele compușilor **1**, **4**, **7** și **10** (Figura A1.7, A1.8, A1.11, A1.13) dispar benzile din jurul 1680 cm^{-1}, fapt ce se poate explica prin enolizarea grupei carbonil şi coordinarea ei. Benzile de intensitate medie din jurul 1600-1580 cm^{-1} pot fi atribuite grupelor C=N. De asemenea, se vizualizează dovada prezenței grupelor *cis*-VO_2 prin benzi intense la aprox. 900 cm^{-1} datorită oscilațiilor ν(V=O). Astfel, spectroscopia IR explică calitativ şi parţial transformările pe care le-a suferit reactivul în urma coordinării, dar nu furnizează informaţii complete despre structura compușilor coordinativi obținuți.

Tabelul 3.1. Oscilații caracteristice (cm^{-1}) din spectrele IR și valori ale legăturilor din fragmentul N–C(O)–N ale unor liganzi și compuși ai dioxovanadiului(V)

Compusul	ν(O–H)+ ν(N–H)	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(V=O) *antisim, sim*	d(C–O), Å	d(N–C), Å
H_4L^1	3676 3182	1680	1619 1607	-	1,232	1,352; 1,350
H_4L^4	3726 3228	1682	1665	-	1,243	1,381; 1,381
1	3430 3134	1603	1602 1581	892 837	1,272	1,339; 1,342
4	3463 3157	1672	1606	899 865	1,303	1,357; 1,308
7	3242 3156	-	1588	911 864	1,270 1,273	1,344; 1,329 1,338; 1,335
10	3447 3069	1601	1601	896 871	1,268	1,337; 1,339

1,5-Bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^4), obținută la interacțiunea dintre 3-metoxi-salicilaldehidă (*o*-vanilină) și carbohidrazidă, arată ca un ligand promițător datorită mai multor atomi donori de oxigen și azot, capabili să coordineze, deoarece conține atomi donori suplimentari plasați în poziții convenabile, fapt ce ar putea duce la creșterea denticității sale. Într-adevăr, el și-a dovedit utilitatea în construirea clusterilor de disproziu di- și nonanucleari [131,

132] și, de asemenea, a fost capabil să impună o coordinare asimetrică cu compartimentele de chelare ONO și ONN în proiectarea ansamblurilor discrete și polimerice bazate pe blocuri de construcție dinucleare asimetrice de Mo(VI) [133]. În funcție de condițiile de reacție, acest compus poate adopta diferite configurații geometrice *syn* sau *anti* (Figura 3.14).



(a) **(b)**

Figura 3.14. Schema izomerilor s*yn* (a) și *anti* (b) ai 1,5-bis(metoxi-salicilaldehidă)carbhidrazonă (H_4L^4)

În continuare va fi demonstrată formarea unei noi forme solide distincte al acestui compus cunoscut și urmărită organizarea supramoleculară în interiorul cristalului prin legături non-covalente. Structura moleculară și cristalină a H_4L^4 (I) reprezintă un solvatomorf cu conformație diferită de cea descrisă în literatură, stabilizată ca un conformer *syn* [134]. Stabilitățile relative ale formei cristaline obținute și conversia acesteia au fost investigate cu ajutorul RMN în soluție, iar rezultatele obținute au fost comparate cu datele disponibile pentru 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă și liganzii similari.

H_4L^4 a fost sintetizat conform metodei raportate în literatură [131], iar cristale acceptabile pentru studiul cu raze X au fost obținute ca produs secundar al interacțiunii sale cu $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ în raport molar de 1:2 în metanol. Compusul cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ (Tabelul A2.2, I). Unitatea asimetrică a celulei elementare conține două molecule cristalografic independente, A și B. În molecula B, unul dintre inelele de *o*-vanilină este dezordonat și ocupă două poziții cu coeficienți de ocupare 0,56 și 0,44, notați B și respectiv C. Structura moleculară cu schema de etichetare a atomiclor este prezentată în Figura 3.15 A-C. Analiza configurației moleculelor a stabilit, că în cristal cele trei molecule adoptă aceeași conformație, și anume cea *anti* (Figura 3.14). Mai mult, moleculele A și C sunt stabilizate prin două legături de hidrogen O-H…N intramoleculare, în timp ce în molecula B există o singură legătură de hidrogen intramoleculară de acest tip (Figura 3.15 A-C).

Analiza împachetării acestor molecule în cristal a stabilit legături intermoleculare de hidrogen de tip N-H…O, O-H…O și C-H…O, care leagă molecule de același tip și de tip diferit (A…B, B…A, B…B, C…A) (Figura 3.16).

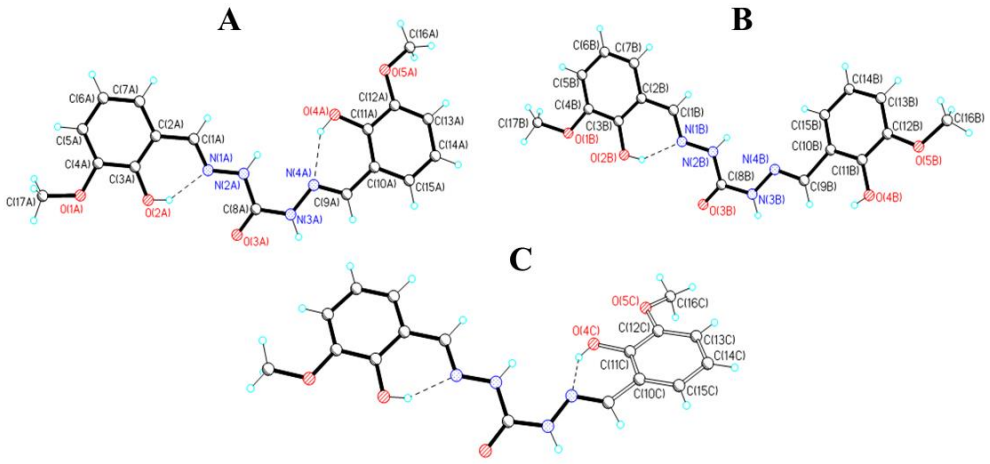


Figura 3.15. Structura moleculelor A, B și C în H_4L^4 cu schema de numerotare a atomilor

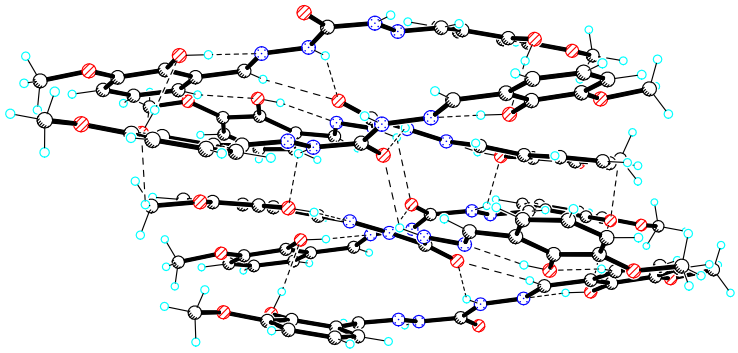


Figura 3.16. Legăturile intermoleculare de hidrogen în H_4L^4 (I)

Profilul RMN ^1H și ^{13}C al compusului H_4L^4 obținut este apropiat de datele RMN descrise în literatură [131, 134]. Conform acestora, compusul H_4L^4 atât în stare cristalină (sub formă de solvat cu 0,47 molecule de metanol), cât și în soluție de DMSO-d_6 există sub forma conformerului *syn*, cu fragmentul de carbamidă în forma ceto și fragmentul de 3-metoxi-salicilaldehidă (*o*-vanilină) în forma enol-imino. Paralele similare și în ceea ce privește caracterizarea structurii în stare solidă și în soluție, au fost raportate pentru carbohidrazidele simetrice disubstituite înrudite cu H_4L^4, și anume 1,5-bis(2,3-dihidroxibenzaldehidă)carbohidrazonă [135] și 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă [136]. În literatură au fost găsite doar câteva lucrări privind caracteristicile RMN în soluție pentru conformeri *anti* ai carbohidrazonelor simetrice și asimetrice [137, 138]. Pe de altă parte, ligandul înrudit, pe bază de tiocarbohidrazidă, 1,5-bis(3-metoxi-

salicilaldehidă)tiocarbonohidrazidă a fost găsit în stare solidă în forma conformerului *anti* [139]. Pentru elucidarea structurală definitivă pentru compusul H_4L^4 (în soluție), au fost efectuate experimente RMN combinate unidimensionale (^1H, ^{13}C și DEPT) și bidimensionale (gHSQC, gHMBC și NOESY).

Tabelul 3.2. Deplasările chimice ^1H și ^{13}C pentru H_4L^4 (I) în soluție DMSO-d_6 la 298 K

Atom[a]	δ_H, *ppm*	δ_C, *ppm*	δ_N[c], *ppm*
C(1), C(9)	8.44	143.33	
C(2), C(10)		148.37	
C(3, C(11)		146.74	
C(4), C(12)		148.08	
C(5), C(13)	6.99	113.67	
C(6), C(14)	6.83	119.31	
C(7), C(15)	7.30	120.16	
C(8)		152.30	
C(16), C(17)	3.81	56.35	
O(2)H, O(4)H	≈ 10.27[b]		
N(2)H, N(3)H	10.85		153

[a] *numerotarea atomilor din Figura 3.14.*
[b] *semnale late cu raport S/N mic.*
[c] *deplasările chimice ^{15}N sunt descrise relativ amoniacului lichid.*

Conform datelor spectrale RMN, în soluție de DMSO-d_6 conformația *syn* reprezintă forma dominantă și tautomerul ceto pentru fragmentul central de carbamidă și cea enol-imino în raport cu resturile de 3-metoxi-salicilaldehidă (Tabelul 3.2, Figura A3.3).

3.2. Spectroscopia RMN pentru compușii vanadiului(V)

Structura și comportamentul în soluție pentru compușii **1**, **2**, **7** și **8** au fost studiate utilizând spectroscopia RMN. Spectrul ^1H RMN al compusului **1** este prezentat în Figura 3.17.

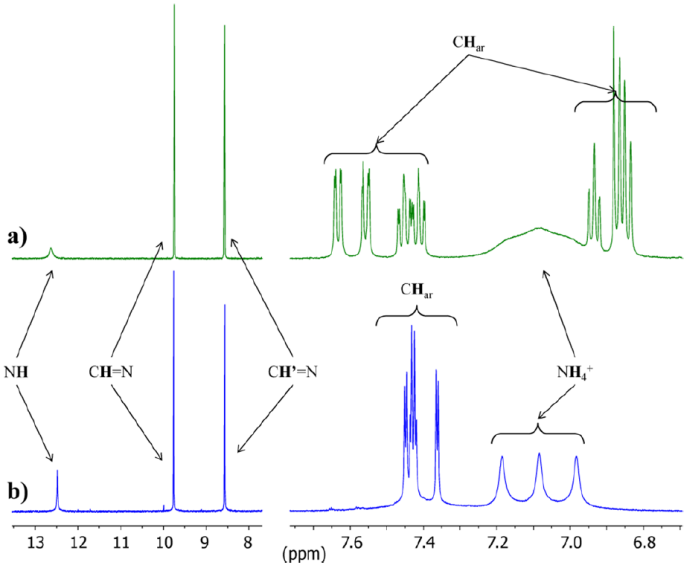


Figura 3.17. Spectrele ^1H RMN (500 MHz) ale compușilor 1 (a) și 2 (b) în DMSO-d_6

Acesta afișează semnale în regiunea aromatică (7,7-6,8 ppm) bine definite și un semnal lat între 7.3 ppm și 6,9 ppm. În regiunea câmpului mai slab, se observă trei semnale cu magnitudine egală la 12,63, 9,75 și 8,57 ppm. În concordanță cu analiza prin difracție cu raze X pe monocristal, semnalul lat de la 12,63 ppm poate fi atribuit atomului de hidrogen de la atomul de azot hidrazinic, care este probabil implicat în schimbul de protoni cu protonii moleculelor reziduale de apă, metanol și amoniu (NH_4^+). Celelalte două semnale de la 9,75 și 8,57 ppm sunt protonii aldiminici (C9H, C7H), care sunt neechivalenți, drept consecință a deprotonării triple a ligandului $(HL^1)^{3-}$ și formarea a două seturi diferite cu atomi donori ONN și ONO. Absența semnalelor de intersecție ^1H, ^{13}C în spectrele 2D RMN HMBC (Figura 3.18 a, b) dintre protonul hidrazinic și carbonul aldiminic face dificilă atribuirea semnalelor; prin urmare, au fost utilizate argumente bazate pe datele de difracție cu raze X.

a **b**

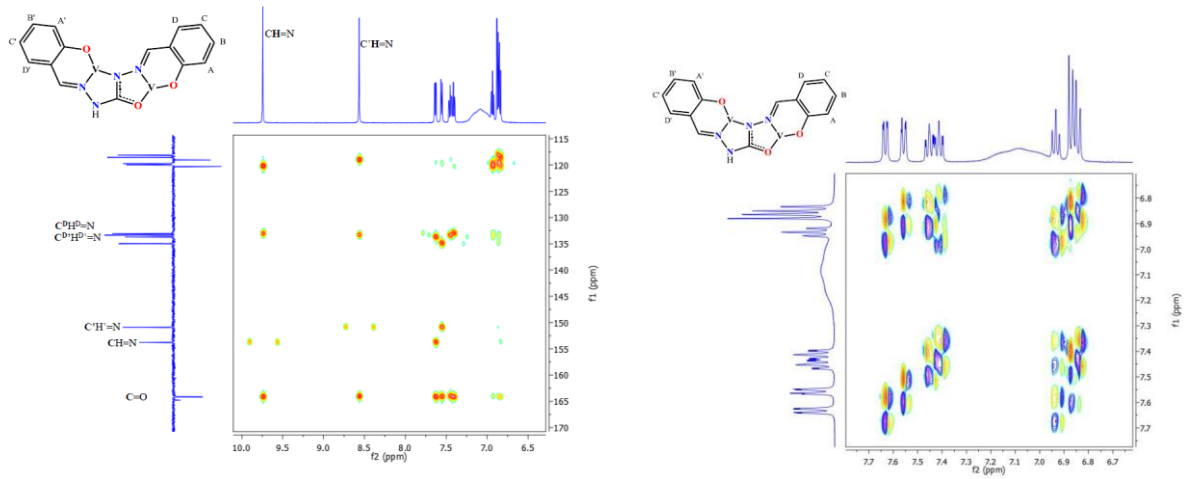


Figura 3.18. Spectrele ^1H, ^{13}C 2D RMN HMBC (a) și 2D RMN (^1H, ^1H COSY) al compusului 1 în DMSO-d_6 (b)

În conformitate cu aceasta, grupa iminică C7H ar trebui să fie mai mult deplasată, în comparație cu C9H, datorită prezenței atomului de azot hidrazinic deprotonat (N2) și celor doi atomi de oxigen (O6 și O7) ai ionului VO_2^+. Cele două seturi de semnale aromatice cu sistemul de spin ABCD sunt arătate în Figura 3.19.

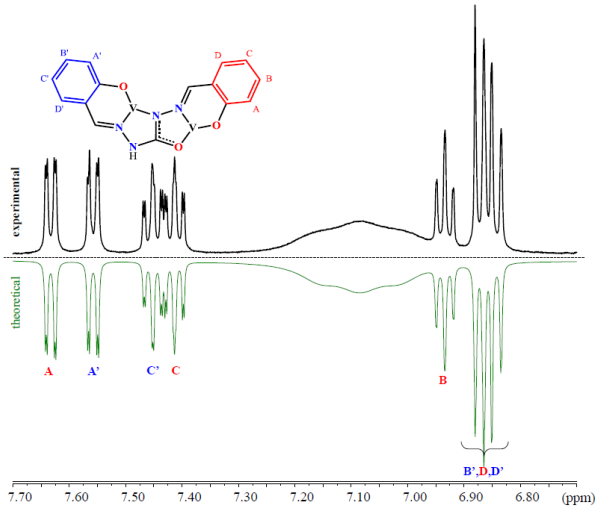


Figura 3.19. Spectrele ^{1}H RMN al compusului 1 în DMSO-*d*$_6$; experimental (negru) și teoretic (verde)

Atribuirea a fost efectuată utilizând metoda 2D RMN, ^{1}H, ^{1}H COSY (Figura 3.18, b), precum și prin simularea spectrelor RMN. Semnalul de la δ = 7,3-6,9 ppm a fost atribuit ionului NH_4^+ scindat într-un triplet datorită cuplării între proton și ^{14}N (spin nuclear I = 1, $^{1}J^{14}_{N}{}^{1}_{H}$ = 50,4 Hz). Spectrele compusului **2** sunt asemănătoare cu cele ale compusului **1** (Figura 3.17, b). Prezența a doi protoni aldiminici neechivalenți (−C=NH) cu deplasări chimice similare (9,76 și 8,56 ppm), precum și prezența semnalului triplu scindat al NH_4^+, indică o compoziție și un mod de coordinare similare a ligandului $(HL^2)^{3-}$ la atomul de vanadiu(V) în **2**. Spectrele RMN ale compușilor **7** și **8** în CD_3OD în comparație cu compușii binucleari corespunzători sunt prezentate în Figura 3.20, b și Figura 3.21, b.

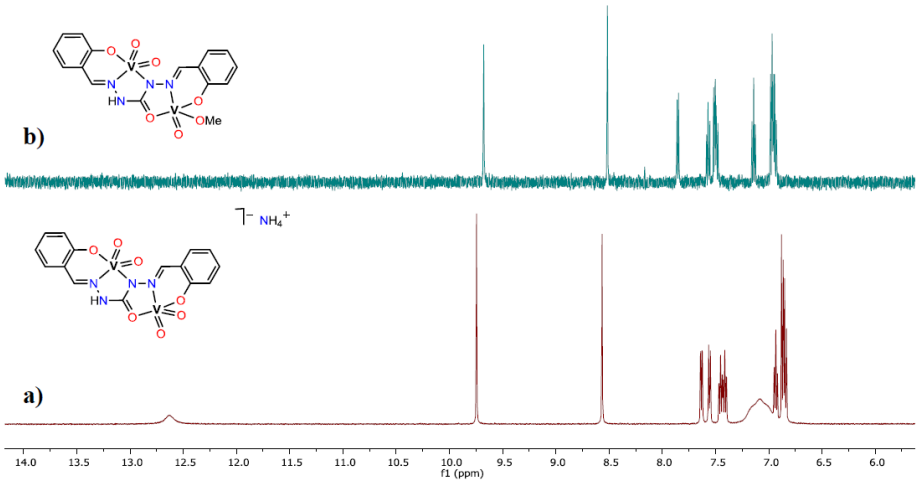


Figura 3.20. Fragmentul spectrelor ^{1}H RMN (500 MHz) a) pentru compusul 1 în DMSO-*d*$_6$ și b) pentru compusul 7 în CD_3OD la temperatura camerei

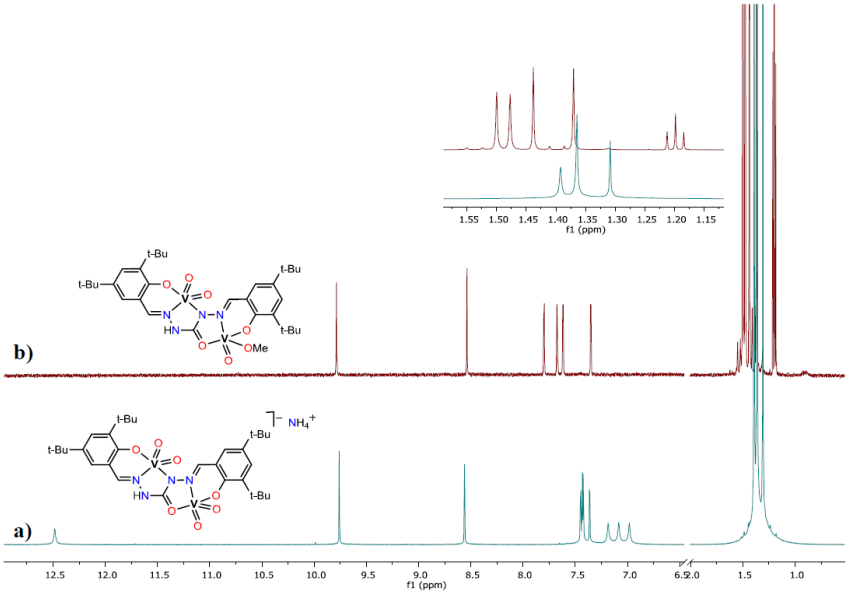


Figura 3.21. Fragmentul spectrelor ^{1}H RMN (500 MHz) a) pentru compusul 2 în DMSO-*d*$_6$ și b) pentru compusul 8 în CD_3OD la temperatura camerei

La fel ca și pentru compușii **1** și **2**, doi protoni aldiminici neechivalenți sunt prezenți. Regiunile aromatice par ușor diferite, deoarece a fost utilizat un solvent cu altă polaritate. Analiza comparativă a spectrelor compușilor **7** și **8** cu spectrele compușilor **1** și **2** sugerează aceeași structură dinucleară a complecșilor în soluții. Disocierea clusterului tetranuclear din compusul **7** în soluție este, de asemenea, coroborată cu spectrele de masă care arată prezența picului cu m/z = 460,95 atribuită $[(VO_2)_2(HL1)]^-$ pentru **1** și m/z = 474,99 atribuită $[(VO_2)(VO)(L^1)(CH_3O)]^-$ pentru **7**. Semnalul protonului al grupei NH nu s-a observat în spectrele ^{1}H RMN ale lui **7** și **8**, din cauza schimbului H/D în metanol-*d*$_4$ și moleculelor reziduale de apă prezente în solvent. Absența rezonanțelor NH_4^+ și prezența semnalelor tipice pentru C_2H_5OH în **8** confirmă similaritatea structurii și compoziției cu cele ale compusului **7.** Atribuirea rezonanțelelor ^{1}H și ^{13}C pentru compușii **2**, **7** și **8** au fost realizate prin aceleași tehnici 2D RMN ca și în cazul compusului **1**.

Deplasările chimice ^{51}V RMN ale complecșilor vanadiului(V) cu liganzi redox inactivi, denumiți și ”inocenți”, se manifestă în intervalul de la -300 ppm la -700 ppm, atât în soluție, cât și în stare solidă, atunci când se utilizează $VOCl_3$ (δ = 0,0 ppm) ca referință [140, 141]. Deplasările chimice ^{51}V pot furniza informații despre (a) numărul de site-uri non-echivalente de vanadiu, (b) numărul de coordinare, (c) natura atomilor donori legați la vanadiu, (d) distorsionarea sferei de coordinare și (e) asocierea poliedrelor vanadiu-oxigen [142]. Spectrele ^{51}V RMN ale compușilor **2** și **8** în CD_3OD prezintă predominant doar două semnale (Figura 3.22), în concordanță cu coordinarea a doi atomi de vanadiu(V) în două înconjurări distincte ale ligandului carbohidrazonic.

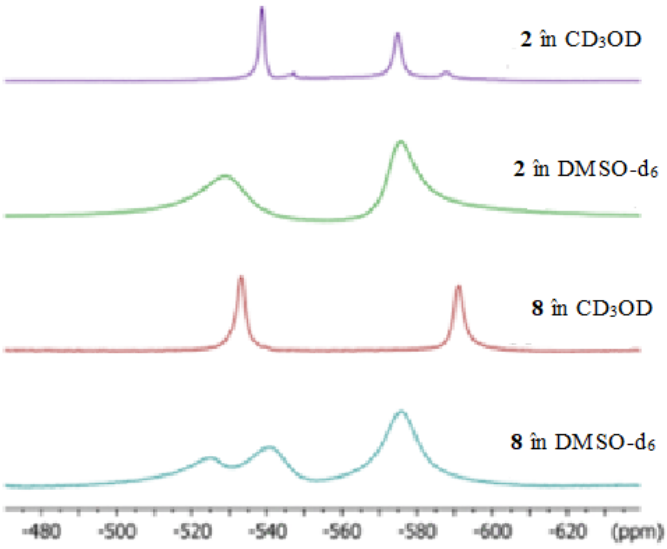


Figura 3.22. ^{51}V Spectrele RMN ale compușilor 2 și 8 în CD_3OD și DMSO-d_6

Pentru a estima ecranarea nucleului ^{51}V în compușii studiați, a fost aplicată o scară de referință propusă de către Rehder ș. a [143] în complecși vanadiului(V) cu numere de coordinare de la 4 la 6, care se bazează pe o corelație a deplasărilor chimice ^{51}V cu suma electronegativităților atomilor coordinați, $\sum\chi$. Suma electronegativităților pentru doi ioni de dioxovanadiu(V) în cele două site-uri de coordinare diferite ONN și ONO în **2** estre 17,05 și 17,63, conform datelor de electronegativitate prezentate în tabelul Zhang [144]. Aplicarea acestor valori la scara de referință ar presupune valori δ din regiunea cu câmp jos între aproximativ -400 ppm și -480 ppm. Aceste valori sunt considerabil mai mici, comparativ cu deplasările chimice observate experimental. Abateri importante de la presupunerile bazate pe datele de electronegativitate au fost raportate anterior pentru complecșii vanadiului(V) cu liganzi non-inocenți [145, 146].

Aceeași complecși **2** și **8** în DMSO-d_6 manifestă două și trei, corespunzător, rezonanțe late, care probabil indică implicarea lor în procesele de schimb/substituire. Ligandul alcoxi din **8** poate fi substituit cu molecule de solvent (apă sau DMSO). S-a constatat, că grupa alcoxi în complecșii asemănători ai vanadiului [VOL(OR)] (în care OR=OCH_3, OC_2H_5 sau OPr și H_2L = 4-feniltiosemicarbazona 2-hidroxibenzaldehidei) poate fi ușor și reversibil substituită atunci când complexul este dizolvat într-un alcool corespunzător [147]. Pentru a clarifica originea creșterii semnificative a lățimii și a apariției liniilor suplimentare în spectrele ^{51}V RMN, a fost efectuată o investigație RMN detaliată pentru compusul **8**. Spectrul RMN al soluției proaspăt preparate al compusului **8** în DMSO este prezentat în Figura 3.23.

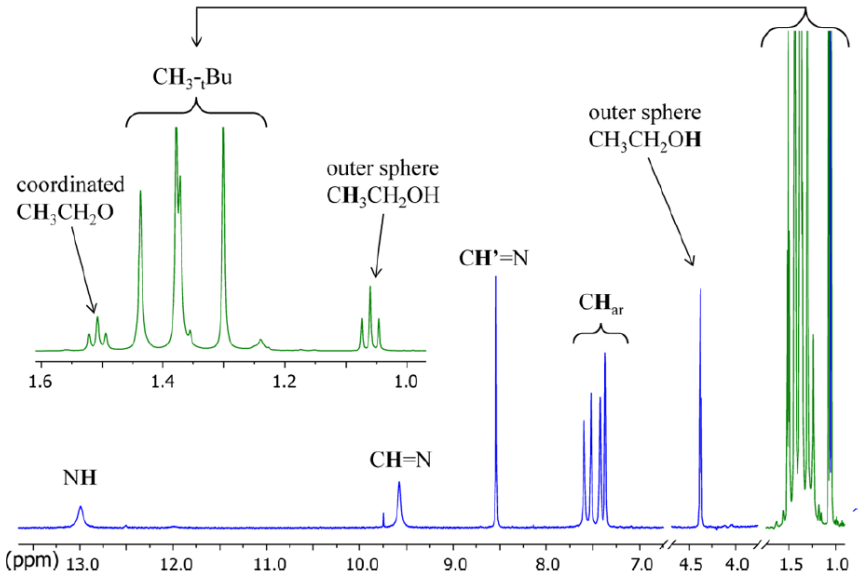


Figura 3.23. Regiuni selectate ale spectrelor ^{1}H RMN ale compusului 8 în DMSO-*d*$_6$

În acesta se pot vedea două seturi de semnale pentru protonii CH=N și *t*-Bu, așa cum este de așteptat din structura sa moleculară. Semnalele pentru grupa etoxi coordinată și etanolul din sfera exterioară pot fi, de asemenea, observate (Figura 3.23, precum și Figura 3.24, a). Coordinarea ligandului etoxi este evidențiată printr-o divizare specifică a grupării O−CH_2− în ^{1}H RMN, care arată neechinevalența protonilor CH_2 (Figura 3.24, b). Cu timpul, spectrele compusului **8** se modifică și apar semnale suplimentare (Figura 3.25).

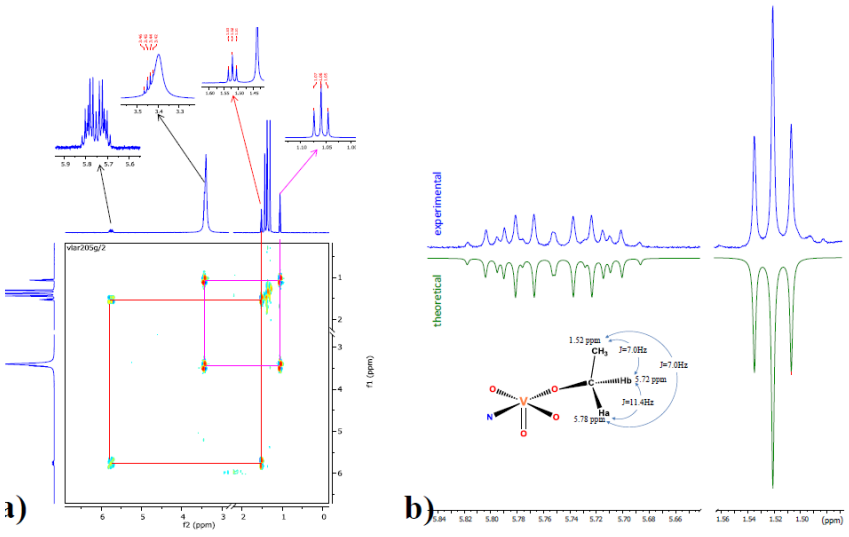


Figura 3.24. a) Spectrele COSY ^{1}H RMN al compusului 8 în DMSO, care arată corelarea dintre protonii CH_3 și CH_2 al etanolului coordinat și din sfera exterioară; b) spectrele ^{1}H NMR experimental și simulat al $CH_3CH_2O^-$ coordinat

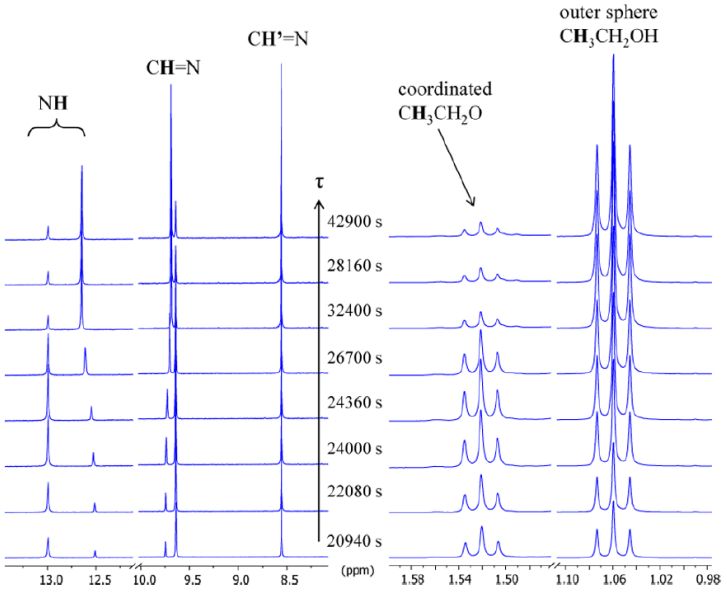


Figura 3.25. Dependența spectrelor ^{1}H RMN (regiuni selectate) de timp ale compusului 8 (500 MHz cu concentrația (C) = 3,5 mM la temperatura camerei în DMSO-*d*$_6$)

Acest fapt indică prezența în soluție a două specii diferite, care conțin vanadiu(V). Semnalele noi cresc în timp, în timp ce semnalele inițiale scad, sugerând transformarea lui **8** într-o altă specie. Trebuie menționat faptul că semnalele ligandului etoxi coordinat scad simultan cu rezonanțele inițiale ale lui **8** și semnalele etanolului din sfera exterioară cresc cu acumularea la aceeași rată. Toate acestea indică substituirea ligandului etoxi cu solvent, iar acest proces este lent pe scara de timp al spectroscopiei RMN. Deplasarea chimică a HDO (semnal rezidual în DMSO-*d*$_6$) este de asemenea modificată, sugerând că moleculele de apa sunt implicate în acest proces. Ecuația propusă pentru reacția de hidroliză este următoarea:

$$[(VO_2)(VO)(^{t\text{-Bu}}HL)(C_2H_5O)] + H_2O \rightleftharpoons [(VO_2)(VO)(^{t\text{-Bu}}HL)(OH)] + C_2H_5OH \quad (\mathbf{1})$$

Forma **A** Forma **B**

Informații suplimentare despre această reacție de substituție au putut fi obținute din analiza spectrelor ^{1}H RMN timp-dependente. Evoluția în timp a ratei populației pentru semnalele protonilor N**H** și C**H**=N din speciile **A** și **B** (ecuația 1) și protonii C**H**$_3$ al EtOH liber și ligandului etoxi au fost extrase prin simularea spectrelor RMN. Semnalul C**H**'=N, care este atribuit părții care conține ionul VO_2^+, nu este sensibil la substituție și nu se schimbă în timp. Prin urmare, acest semnal a fost ales ca referință pentru estimarea ratei populației. Semnalele speciei **A** scad proporțional cu creșterea semnalelor speciei **B** (Figura 3.26).

Această evoluție a ratei populației este pe deplin sincronizată cu evoluția semnalelor care aparțin ligandului etoxi și etanolului din exterior. Concentrația formelor **A** și **B**, în funcție de timp, este prezentată în Figura 3.26.

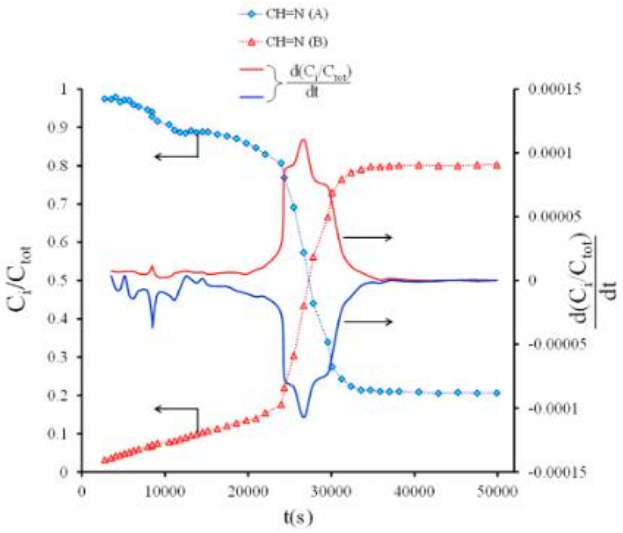


Figura 3.26. Evoluția ratelor relative de populație ale semnalelor CH=N pentru A și B și derivații lor (linii continue), în funcție de timp în DMSO-d_6 pentru 8 (^{1}H, 500 MHz, c = 3,5 mM în DMSO-d_6) la temperatura camerei

Cercetarea atentă a spectrelor RMN indică faptul că semnalul grupei CH_3 din ligandul etoxi are o dependență evidentă a deplasării chimice în timp, ceea ce este posibil în urma protonării, conform echilibrului din ecuația 2:

$$[(VO_2)(VO)(^{t\text{-Bu}}HL)(C_2H_5O^-)] + \mathbf{H}_2O \rightleftharpoons [(VO_2)(VO)(^{t\text{-Bu}}HL)(C_2H_5O\mathbf{H})]^+ + O\mathbf{H}^- \quad (\mathbf{2})$$

Forma **A** Forma **A′**

Ionul hidroxil format este consumat în continuare în reacție bimoleculară cu **A** (ecuația 3):

$$[(VO_2)(VO)(^{t\text{-Bu}}HL)(C_2H_5O)] + OH^- \rightleftharpoons [(VO_2)(VO)(^{t\text{-Bu}}HL)(OH)] + C_2H_5O^- \quad (\mathbf{3})$$

În baza studiului RMN se propune calea probabilă a hidrolizei compusului **8**, așa cum este arătat în Figura 3.27.

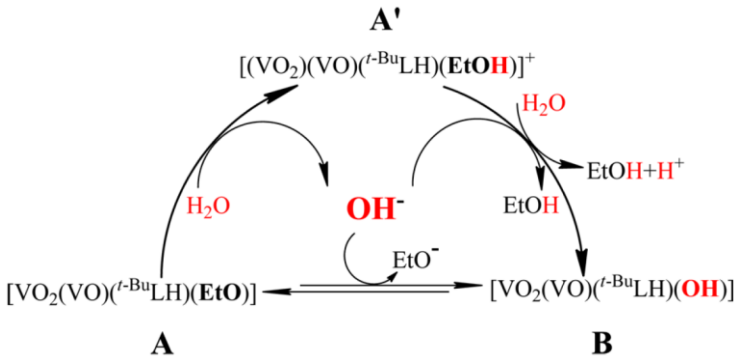


Figura 3.27. Schema pentru calea de substituție propusă a EtO^- în 8

Au fost de asemenea efectuate experimente dependente de timp folosind DMSO-d_6 anhidru. Deoarece în complex este prezentă apa (împreună cu apă reziduală în solvent), aceasta se consumă în reacția de hidroliză și în timp se atinge un echilibru. Consumarea în continuare a D_2O

deplasează echilibrul puternic spre dreapta și substituția este completă. Adăugarea D_2O chiar de la începutul reacției indică de asemenea că rata de hidroliză este puternic dependentă de concentrația de apă din amestecul de reacție, sugerând un mecanism bimolecular de hidroliză (S_N2).

Prima lucrare despre complecșii metalici ai 1,3-diaminoguanidinei condensate cu aldehida salicilică sau derivații ei apare în 2008 și descrie compușii binucleari ai Cu(II), Ni(II), Mn(II) și V(IV). Structurile lor nu au fost confirmate prin studiul cu raze X pe monocristal, dar propuse numai în baza liganzilor corespunzători (tio)carbohidrazidici. În lucrarea [91] sunt descriși complecșii Ru(II) cu liganzi prezentați în Figura 3.28 (R = H, 5-Cl, 3,5-di-Br) în care aceștea coordinează la ionul metalic în mod NN bidentat ca un monoanion, atomii de azot și grupările hidroxil neparticipând la coordinare.

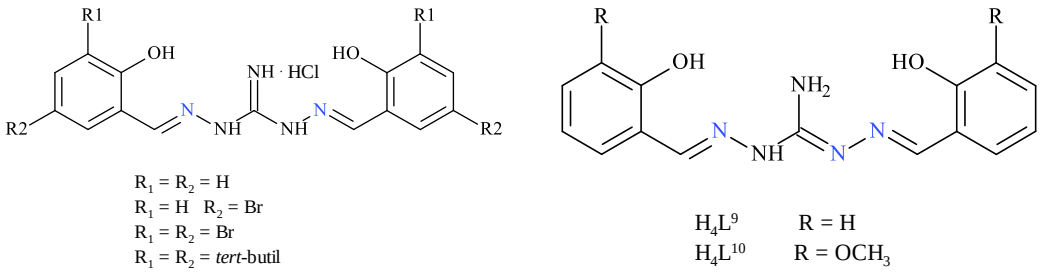


Figura 3.28. Formulele de structură ale liganzilor derivați ai 1,3-diaminoguanidinei utilizați anterior și în această lucrare

În anul 2020 au fost sintetizați compuși coordinativi mononucleari și binucleari ai *cis*-$[Mo^{VI}O_2]$ cu agentul de coordinație R = 3,5-di-tert-Butil din Figura 3.28. Structurile lor au fost confirmate prin studiul cu raze X pe monocristal și potențialul lor catalitic examinat pentru reacția de epoxidare a ciclohexenei [88]. Capacitatea de coordinare a derivaților de bis-aminoguanidină (derivații cu R = H și R = Br) a fost studiată față de ionul de vanadiu în diferite condiţii de reacţie [87]. În compușii rezultați liganzii se comportă ca acizi dibazici, coordinează tridentat ONN în compușii vanadiului(IV) mononucleari. În complecșii binucleari acești liganzi au natură tri- și tetrabazică, cu modul de coordinare bis-ONN. Interacțiunea complecșilor binucleari cu ionii de K^+/Cs^+ generează dimeri și tetrameri (dimeri de dimeri), care se presupune că nu rezistă în soluție, deoarece lungimile legaturilor asociate cationilor K^+/Cs^+ cu vanadiul sunt relativ lungi. Complecșii de vanadiu raportați sunt catalizatori eficienți pentru oxidarea benzoinei până la benzil prin intermediul transferului atomului de oxigen între DMSO și benzoină.

Deoarece liganzii derivați ai 1,3-diaminoguanidina pot manifesta structuri tautomerice variate, se poate presupune și un comportament de coordinare foarte flexibil (monobazic bidentat,

hexadentat tribazic și tetrabazic hexadentat). În principiu, acești liganzi au cinci protoni titrabili, dar până acum doar patru dintre ei s-au dovedit a fi deprotonabili în sinteza complecșilor metalici. Comparativ cu complecșii vanadiului(V) descriși anterior cu 1,5-bis(salicilaldehidă) carbohidrazonă, în care acești liganzi au furnizat două site-uri de coordinare diferite ONN și ONO într-o forma triplă deprotonată, poate fi anticipat un comportament diferit față de ionul de vanadiu.

Liganzii H_4L^9 și H_4L^{10} au fost sintetizați conform procedurii [85], spre deosebire de metoda obișnuită când aceștia se obțin în formă de hidrocloruri. Procedura presupune adăugarea Na_2CO_3 pentru neutralizarea hidroclorurii și obținerea liganzilor neutri. Datele din spectrele ^1H RMN (Fig. A3.4 și A3.5) se potrivesc cu structura liganzilor în care cele două grupe hidrazinice nu sunt echivalente și are loc migrarea unui proton cu formarea unei grupe NH_2 (semnale la aprox. 6,5 ppm). La interacțiunea lor în condiţii aerobe în raport molar 1:2 cu NH_4VO_3 în amestecul metanol: soluție amoniacală concentrată s-au obținut doi complecși diferiți $(NH_4)[(VO_2)_2(HL^9)]\cdot H_2O$ (**5**) și $(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^{10})]\cdot H_2O$ (**6**). Compușii au fost caracterizați prin analiză elementală, spectroscopie IR și RMN ^1H și ^{13}C, iar structura lor cristalină a fost stabilită prin difracția razelor X pe monocristal. În Figura 3.29 sunt arătate unitățile asimetrice ale compușilor **5** și **6**. În compusul **6** este format dintr-un cation NH_4^+ și anionul complex dinuclear $[(VO_2)_2(HL^9)]^-$; în **6** avem doi cationi NH_4^+ și un dianion complex $[(VO_2)_2(L^{10})]^{2-}$. În anionul complex $[(VO_2)_2(HL^9)]^-$ din **5** ligandul hexadentat triplu deprotonat $(HL^9)^{3-}$ cordinează la doi ioni de dioxovanadiu(V) în cele două seturi identice de atomi donori ONN; distanța dintre atomii de vanadiu V···V este de 5,141 Å. În anionul complex $[(VO_2)_2(L^{10})]^{2-}$ din **6** ligandul tetradeprotonat $(L^{10})^{4-}$ este hexadentat și la fel cordinează cu doi ioni de dioxovanadiu(V) prin cele două seturi identice de atomi donori ONN; distanța dintre atomii de vanadiu V···V este de 5,037 Å. În ambii compuși atomii V1 și V2 sunt pentacoordinați și folosesc liganzi *cis*-oxo pentru a-și completa sfera de coordinare.

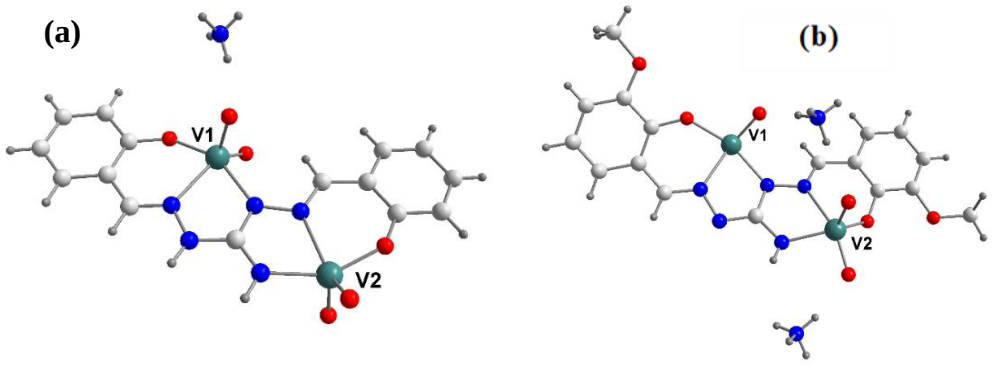


Figura 3.29. (a) Structura moleculară a compusului $(NH_4)[(VO_2)_2(HL^9)]$ (5) și (b) a compusului $(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^{10})]$ (6) (moleculele de apă de cristalizare sunt omise pentru claritate

În spectrele IR ale liganzilor H_4L^9 și H_4L^{10} (Figura A1.5 și A1.6) se observă o bandă slabă la 3507 și 3503 cm^{-1}, corespunzător, o banda lată de intensitate medie cu maximul la 2900-2940 cm^{-1} și benzi ascuțite intense la 1648 și 1630 cm^{-1}, care se datorează oscilațiilor de vibrație ν(O−H), ν(NH) și, respectiv, ν(C=N). În complecși benzile ascuțite se vizualizează la 1610 și 1616, pentru **5** și **6**, respectiv, fapt ce vorbește despre coordinarea atomului de azot azometinic. Domeniul caracteristic prentru frecvențele de grup ν(O−H) și ν(NH) este complicat de interpretat în compușii respectivi și nu permite de a trage careva concluzii despre coordinarea atomului de oxigen fenolat și ceilalți atomi de azot la atomul de vanadiu. Două benzi la 960 și 910/920 și 895 cm^{-1} caracteristice pentru oscilațiile grupului O=V=O atestă prezența dioxovanadiului *cis*-[VO_2] în acești compuși.

Spectroscopia RMN compușilor 5 și 6

Structurile compușilor **5** și **6** au fost confirmate utilizând spectroscopia RMN. În spectrele ^{1}H RMN (Anexa 3, Fig. A3.7 și Fig. A3.8) sunt prezente semnale bine definite în regiunea aromatică (7,6-6,8 ppm) și o linie largă între 7,0 ppm și 6,6 ppm. În regiunea câmpului mai slab, se observă două semnale cu magnitudine egală la 9,66 și 8,62 ppm (compusul **5**) și 9,29 și 8,35 ppm (compusul **6**), care în concordanță cu analiza prin difracția razelor X pot fi atribuite protonilor aldiminici neechivalenți. Un semnal intens de la 3,76 ppm, integrala căruia corespunde la 6 protoni în spectrul compusului **6**, aparține grupelor metoxi OCH_3. La 6,80 ppm (**5**) și 5,91 ppm (**6**) se observă un semnal care cel mai probabil aparține grupei NH coordinate în urma deprotonării grupei NH_2. În ambii compuși nu apare nici un semnal la câmpuri mai slabe de 10 ppm, unde se presupune să se manifeste semnalele grupelor OH și NH, fapt ce demonstrează deprotonarea lor în urma coordinării. Acest lucru este adevărat în cazul compusului **6**, unde ligandul este tetradeprotonat, iar în cazul compusului **5**, unde ligandul este trideprotonat, atomul de hidrogen de la atomul de azot hidrazinic este, probabil implicat în schimbul de protoni cu molecule reziduale de apă prezente în solvent și protonii ionului de amoniu.

3.3. Compuși coordinativi heterometalici ai vanadiului(V)

În contextul interesului în creștere în ultimii ani față de polimerii de coordinație, proiectarea de materiale noi cu proprietăți atractive care conțin vanadiu este asociată în principal cu versatilitatea redox, catalitică și coordinativă unică a ionilor de vanadiu în astfel de rețele metal-organice. În special, căutarea blocurilor organice noi de construcție și a nodurilor pe bază de vanadiu, care să genereze polimeri de coordinație cu proprietățile dorite este o direcție promițătoare de cercetare, care poate duce la materiale noi cu caracteristici structurale, topologice și funcționale neobișnuite. În acest sens, ne-am concentrat atenția asupra liganzilor în baza

carbohidrazidei (H_4L^1), care în ciuda faptului că posedă șapte atomi donori potențiali și capacitatea de a coordina la ionii de vanadiu și alte centre metalice, nu au fost încă utilizate pentru a conecta ionii de vanadiu și ionii metalelor alcaline ca element de bază, cu scopul de a obține rețele de coordinație cu noi tipuri structurale și topologice.

Compușii $[Na_2(H_2O)_8][(VO_2)_2(L^1)]\cdot 3H_2O$ (**11**), $[(VO_2)_2(L^1)K_2(H_2O)_4)]_n$ (**12**) și $\{[(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2\cdot 2H_2O\}_n$ (**13**) au fost sintetizați la interacțiunea $[VO(acac)_2]$ cu H_4L^1 și H_4L^9 și carbonații metalelor alcaline (Na^+, K^+) în amestecul de solvenți metanol:apă așa cum este prezentat în Figura 3.30. Complecșii corespunzători au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei IR și RMN (^1H, ^{13}C) și difracției razelor X pe monocristal, care au evidențiat implicarea cationilor de sodiu și potasiu în formarea unor structuri heterobimetalice. Una din proprietățile fizice importante ale acestor complecși ionici este solubilitatea lor în solvenți polari aprotici și anume: DMSO, DMF și CH_3CN, precum și în solvenți protici, adică apă, metanol și etanol.

Complecșii **11** și **12** sunt construite din blocuri asemănătoare $[(VO_2)_2(L^1)]^{2-}$ ținute împreună de către ionul de sodiu sau potasiu hidratați. Oxidarea precursorului de vanadiu(IV) $[VO(acac)_2]$ în V(V) este cunoscută și se datorează prezenței oxigenului din aer, metanolului și apei.

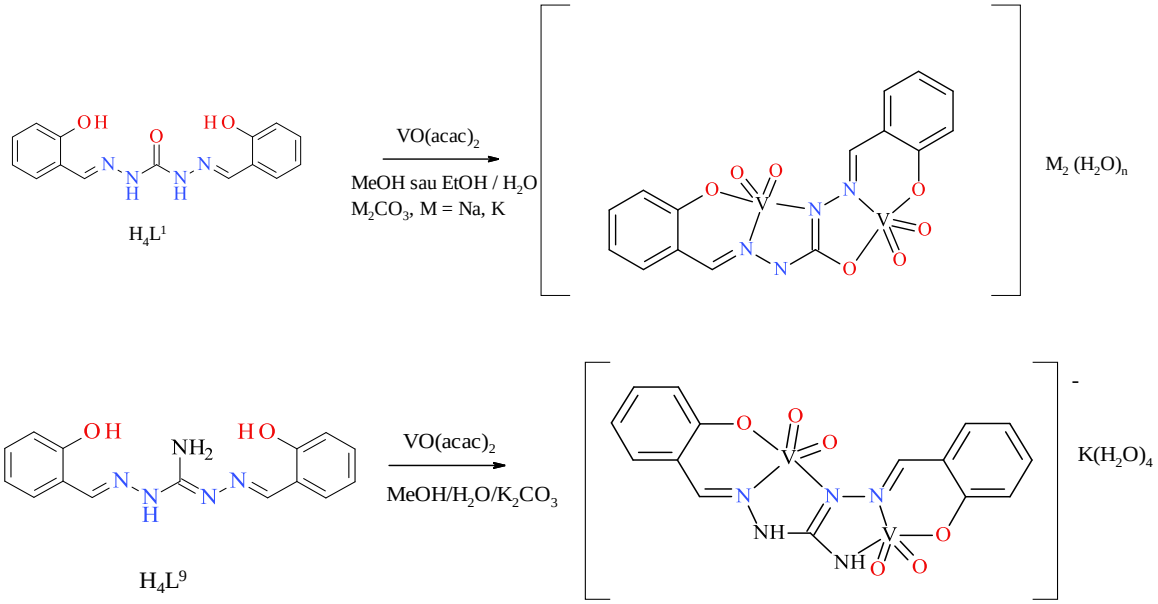


Figura 3.30. Schema liganzilor utilizați și schema de obținere a sistemelor heteronucleare

După cum s-a mai arătat anterior, spectrul ligandului H_4L^1 conține două benzi în regiunile 3175 și 3054 cm^{-1} atribuite vibrațiilor ν(OH) și ν(NH). În plus, benzile intense de la 1680 cm^{-1} și 1620-1607 reprezintă frecvențele caracteristice legăturilor carbonil ν(C=O) și azometinice ν(C=N), corespunzător. Spectrele IR al **11** și **12** (Figura A1.14 și A1.15) prezintă benzi foarte puternice în regiunea 3700−3000 cm^{-1} cu maxime la 3500−3400 cm^{-1} atribuite vibrațiilor ν(H_2O),

caracterul lor lat fiind asociat cu multiple legături de hidrogen. În urma coordinării banda de la 1680 cm^{-1} dispare, și apar benzi noi la 1225−1215 cm^{-1}, indicând prezenţa formei enolice a ligandului, iar benzile vibrațiilor ν(C=N) sunt deplasate la 1610-1620 cm^{-1} drept rezultat al coordinării la atomii de vanadiu. În ambii complecși două benzi intense ascuțite în regiuninea 915−900 și 870−840 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor ν(V=O).

Structurile cristaline a complecșilor **11-13** au fost caracterizate prin difracția cu raze X, iar rezultatele vor fi prezentate în felul următor: vor fi discutate mai întâi structurile anionilor complecși, reflectând asemănarea lor, și apoi va fi prezentat sumarul asupra asociaților supramoleculari mediați de cationi și, în final, împachetarea în cristal. Structura moleculară a constituenților fiecăruia dintre compușii **11** și **12** sunt prezentate în Figura 3.31 și 3.32. În **11**, blocul $[(VO_2)_2(L)]^{2-}$ constă din doi ioni VO_2^+ și un ligand tetradeprotonat în conformație *anti* (Figura 3.31 a). Distanțele legăturilor metal – oxigen sunt următoarele: V1–O1 1,9214(17) Å, V1–O2 1,6332(18) Å, V1–O3 1,6349(17) Å, V2–O4 1,8878(18) Å, V2–O5 1,6321(19) Å, V2–O6 1,6511(17) Å, V2–O7 1,9605(16) Å, în timp ce legăturile metal - azot sunt V1–N1 2,161(2) Å, V1–N3 2,0417(19) Å și V2–N4 2,1582(19) Å. Cationul centrosimetric $[Na_4(H_2O)_{16}]^{4+}$ conține doi ioni independenți de sodiu, ambii fiind hexacoordinați cu geometrie octaedrică distorsionată. Na1 are legate trei molecule terminale de apă O8, O11, O12 cu lungimea legăturilor de 2,444(2), 2,482(2), 2,417(2) Å, corespunzător, și trei molecule de apă în rol de punte la ionul Na2, cu atomii O10, O13 și O14 la 2,362(2), 2,436(2), 2,471(2) Å. Distanțele Na–O până la ionul Na2 sunt de 2,556(2), 2,380(2), 2,458(2) Å. Ionul Na2 este legat de Na2 prin intermediul atomilor O9 cu lungimea legăturilor de 2,415(3) și 2,462(2) Å. Geometria octaedrică din jurul lui Na2 este completată de o moleculă terminală de apă O15 la 2,481(2) Å. Distanța dintre atomii Na1… Na2 este egală cu 3,3188(13) Å, iar Na2…Na2 de 3,4846(17) Å. În general, distanțele Na–O terminale sunt mai scurte decât Na–O cu atomi O cu funcție punte. Componentele structurii cristaline sunt conectate prin intermediul unei rețele extinse de legături de hidrogen O–H···O, dar care nu implică atomii de oxigen ai grupei hidroxil deprotonate a ligandului.

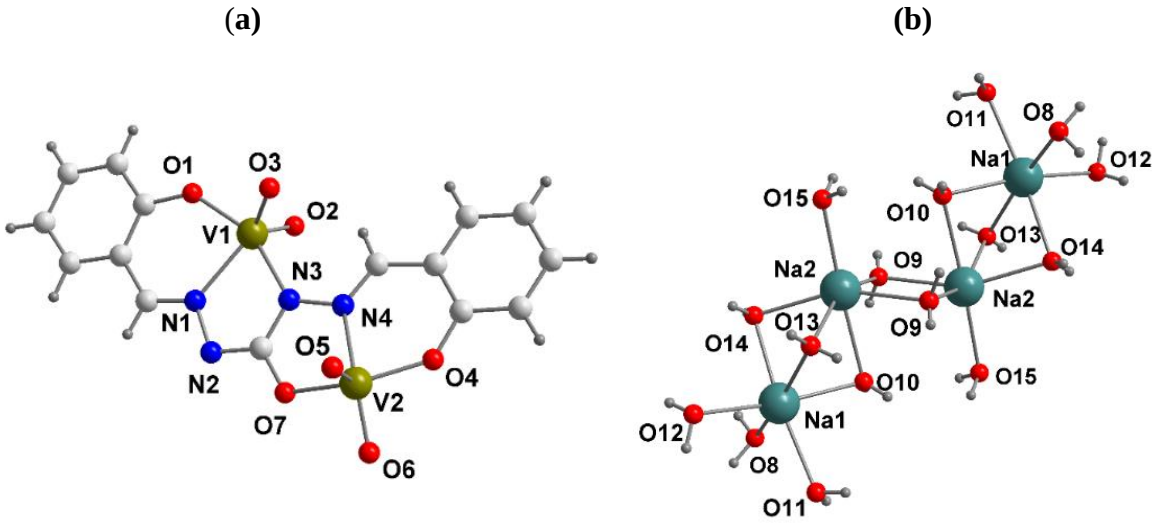


Figura 3.31. Anionul complex $[(VO_2)_2(L^1)]^{2-}$ (a) și cationul centrosimetric $[Na_4(H_2O)_{16}]^{4+}$ (b) din compusul 11

Unitatea asimetrică a lui **12** (Figura 3.32) cuprinde doi cationi de K^+, un anion complex $[(VO_2)(L^1)]^-$, și molecule de apă. La cele două specii de vanadiu(V) din complexul anionic este coordinat ligandul tetranegativ $(L)^{4-}$ bis-tridentat prin cele două seturi de atomi donori ONN și ONO. Pozițiile rămase sunt ocupate de atomi *cis*-oxo, care completează o geometrie cu numărul de coordinare 5. Principala particularitate distinctivă a lui **12** constă în comportamentul de coordinare diferit și mai complex al ionilor de potasiu. De exemplu, cationul K1 se află într-o geometrie de coordinare foarte distorsionată cu n.c. = 6 și formează legături cu atomii de oxigen ale grupelor oxo (O5, O6), atomul de oxigen fenoxi (O1) și atomii de oxigen ce aparțin la trei molecule de apă (O8, O9, O11), care la rândul lor, servesc drept punte la ionul K2. Cationul K2 are coordinate 4 molecule de apă (O8, O9, O10, O11), din care două sunt cu funcție punte, (O8 și O11) unindu-se cu ionul K1 și câte un atom de oxigen al unui oxo-ligand si grupei enolice, O6 și O2, corespunzător. Prin urmare, atomii K1 și K2, generând prin simetrie, sunt hexacoordinați, cu geometrii puternic distorsionate. Atomii de oxigen ai ligandului O1 și O2, care joacă rol de punte, conduc la formarea unor polimeri coordinativi 2D cu formula $[(VO_2)_2(L^1)K_2(H_2O)_4)]_n$, care sunt stabilizate printr-o rețea extinsă de legături de hidrogen O–H···O (Figura 3.33).

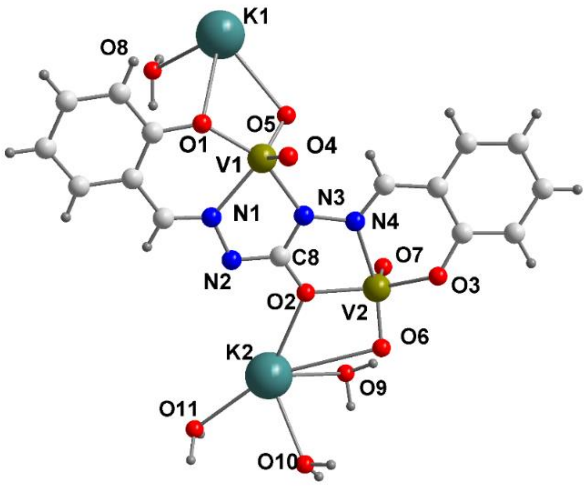


Figura 3.32. Unitatea asimetrică din compusul $[(VO_2)_2(L^1)K_2(H_2O)_4)]_n$ (12)

(a) **(b)**

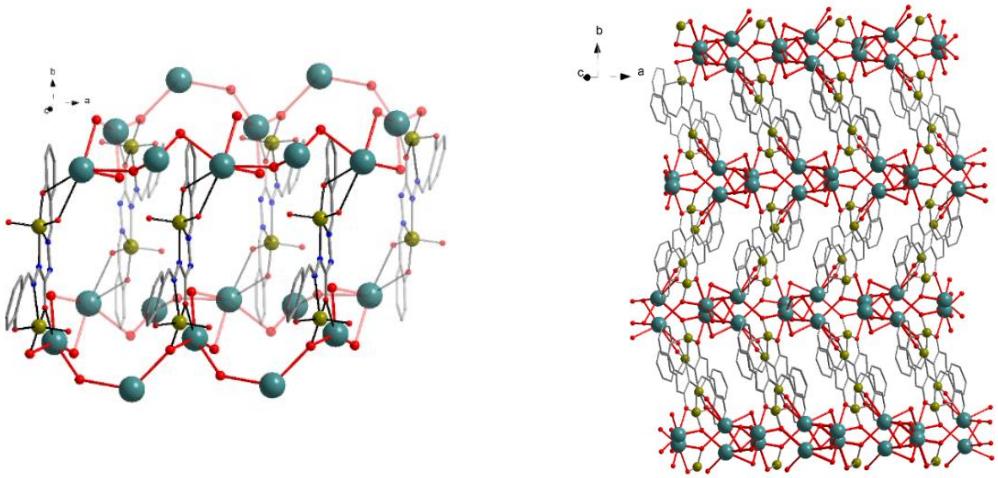


Figura 3.33. (a) Împachetarea în pachet a compusului 12; (b) Împachetarea unui fragment din cristal al compusului 12.

În Figura 3.34 este reprezentată unitatea asimetrică a compusului $\{[(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (**13**). Centrele metalice de vanadiu sunt pentacoordinate prin intermediul a doi atomi terminali de oxigen, unul din care (O2) acționează în calitate de punte cu ionul de potasiu și trei atomi donori ai ligandului, doi atomi de azot și un atom de oxigen. Lungimile legăturilor vanadiu - atomi terminali de oxigen (V1−O2, V1−O3, V2–O4 și V2–O5 sunt de 1,604(3) Å, 1,607(3) Å, 1,635(3) Å și 1,619(3) Å, corespunzător, iar distanțele K−O (H_2O) sunt cuprinse între 2,657(8) și 2,862(4) Å).

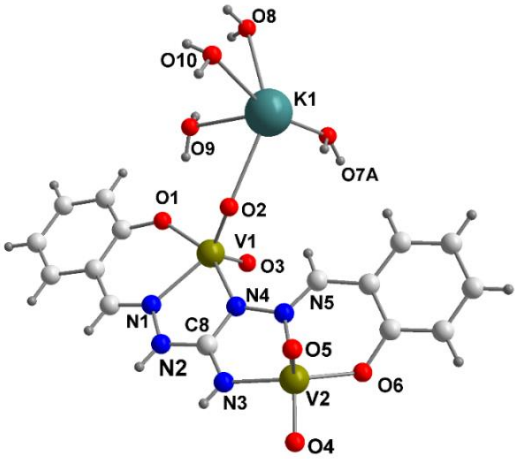


Figura 3.34. Unitatea asimetrică din compusul (13) $\{[(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2 \cdot 2H_2O\}_n$

Interacţiunea a doi cationi K^+ cu atomii de vanadiu V1 a două unități dimerice prin O2 și doi cationi K^+ prin atomul de oxigen (O7) a două molecule de apă-punte diferite forţează asamblarea acestora într-un agregat dimeric (Figura 3.35). Complecșii anionici binucleari cu liganzi în baza diaminoguanidinei **5** și **6** descriși anterior, în care în calitate de contraion este cationul de amoniu, nu facilitează o astfel de dimerizare.

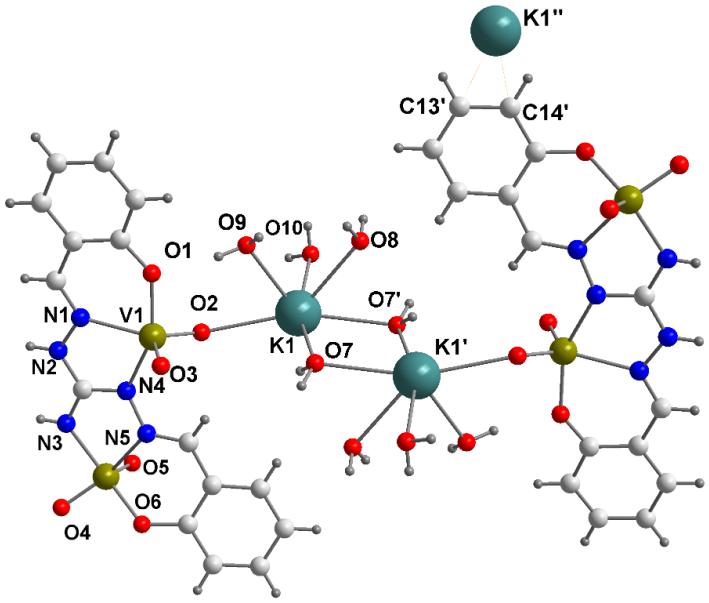


Figura 3.35 Structura dimerică a compusului (13)

Agregatul dimeric din compusul **13** formează interacțiuni C−H···K între ionii de K^+ și atomii de carbon ale grupărilor fenolice unind astfel heteronucleare între ele. Lungimile contactelor sunt de 3,629 Å la atomul C13 și 3,845(3) Å la atomul C15. În cristal, sunt prezente multiple legături de hidrogen și interacțiuni electrostatice.

În spectrul IR al compusului **13** (Figura A1.16) urmărim o bandă lată în regiunea principală de la 3600−3200 cu un maxim la 3346 cm^{-1}, care se datorează moleculelor de apă coordinate și

nu permite tragerea a careva concluzii despre manifestarea oscilațiilor de grup ν(O−H) și ν(NH). Prezența benzii intense la 891 cm^{-1} atestă prezența grupei *cis*-VO_2.

Spectroscopia RMN a complecșiilor 11-13

Secțiunea "Anexe" conține datele spectrale ^{1}H RMN ale liganzilor H_4L^1 (Fig. A3.1), H_4L^9 (Fig. A3.4), H_4L^{10} (Fig. A3.5) și ale complecșilor **11-13** (Fig. A3.11-A3.13) înregistrate în soluții de DMSO-d_6. Absența vreunui semnal la câmpuri mai înalte de 10 ppm în cazul compușilor **11** și **12** indică deprotonarea și comportamentul tetrabazic al ligandului H_4L^1 pentru echivalarea sarcinilor celor doi ioni Na^+/K^+ per moleculă. De asemenea, observăm semnale cu deplasări chimice și integrale aproape identice ale protonilor aldiminici neechivalenți și protonilor aromatici la 9,24 și 8,41 ppm și în regiunea 7,4-6,8 ppm, corespunzător. Dimpotrivă, în spectrul ^{1}H RMN al compusului **13** se depistează semnalele protonilor grupelor NH, care de altfel sunt foarte depărtate, la 11,53 ppm pentru protonul grupei hidrazinice necoordinate și la aprox. 6,80 ppm pentru NH coordinată la una din entitățile VO_2^+. Semnalele de la 9,66 și 8,61 ppm și mai multe dubleturi și tripleturi sunt condiționate de protonii celor două grupe azometinice și protonii inelelor aromatice, corespunzător.

3.4. Concluzii la capitolul 3

1. Pentru ligandul bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^4) a fost demonstrată existența unei forme solide distincte noi (solvatomorf) cu conformație diferită de cea descrisă în literatură, stabilindu-se structura cristalină a acestuia și comportamentul acestuia în soluție.
2. Au fost stabilite procedee optime de sinteză și au fost obținuți 13 compuși coordinativi ai vanadiului(V) cu derivați ai carbohidrazidei, diaminoguanidinei și aldehida salicilică substituită. Cu ajutorul studiului cu difracția razelor X pe monocristal și investigațiilor detaliate RMN a fost stabilită structură discretă (compușii **1-10**) și polimerică (compușii **11-13**) a acestora.
3. La interacțiunea liganzilor H_4L^{1-4} și H_4L^{9-10} cu sărurile de vanadiu NH_4VO_3 și $VO(acac)_2$ se obțin două tipuri de compuși: bi- și tetranucleari. Utilizarea carbonaților metalelor alcaline (Na^+, K^+) în sinteză conduce la obținerea unor compuși heteronucleari cu structură polimerică (compușii **11-13**).
4. Coordinarea agenților de coordinare are loc prin intermediul a două seturi de atomi donori ONN și ONO (compușii **1-3**, **7-10**, **11-12**) și ONN și ONN (compușii **4-6**, **13**). În urma deprotonării se stabilesc două forme a le liganzilor: HL^{3-} (compușii **1-3, 5-10**) și L^{4-} (compușii **4**, **11-12**), aceștea fiind coordinați la doi ioni de vanadiu (V) homovalenți în

formă de două entități identice VO_2^+ (compușii **1**-**6**) sau două forme diferite ale vanadiului pentavalent, de oxovanadiu (VO^{3+}) și dioxovanadiu (VO_2^+) (compușii **7**-**10**). În condiții aerobe în cazul folosirii sării $VO(acac)_2$ are loc oxidarea ionului metalic până la V^{+5}, (compușii **7**-**13**).

5. Compușii caracterizați prin difracția razelor X pe monocristal în cristal formează asociați dimerici (dimeri de dimeri) prin intermediul legăturii V−μ-O−V. Asociaţii dimerici nu se regăsesc în soluție, disociând în specii dinucleare de vanadiu(V), după cum a fost confirmat cu ajutorul experimentelor RMN și măsurătorilor prin spectrometrie de masă ESI.
6. Reacția de complexare a ionilor de vanadiu(V) cu liganzii H_4L^1 și H_4L^9, urmată de asamblarea blocurilor de construcție binucleare în polimeri de coordinare heterometalici V/M (compușii **11**-**13**) este dirijată de ionii metalelor alcaline (M = Na, K). Modul de coordinare diferit al ionilor de Na^+ și K^+ crește complexitatea rețelelor coordinative obținute de la lanțuri 1D (**11**) la straturi 2D (**12**, **13**).

4. STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI(II), NICHELULUI(II), ZINCULUI(II) ȘI MANGANULUI(II) CU LIGANZI SIMETRICI DITOPICI ÎN BAZA (TIO)CARBOHIDRAZIDEI

4.1. Compuși ai cuprului(II) cu bis-carbohidrazona aldehidei salicilice cu structură polimerică

Unul dintre cele mai importante domenii de cercetare în ingineria cristalină se referă la proiectarea polimerilor de coordinație cu proprietăți interesante și funcţionalități utile din punct de vedere tehnologic. Strategia generală de obţinere a polimerilor de coordinație constă în procese de auto-asamblare între ionii metalici (asamblarea cationilor) și liganzii punte. Cationii care sunt asamblați reprezintă specii complexe obținute prin dizolvarea sării metalului corespunzător în apă sau în solvenți neapoși. În construirea polimerilor de coordinație, ionii metalici acţionează ca noduri, fiind conectați prin liganzi exodentați (distanțieri). Ionii metalici pot, de asemenea, avea liganzi auxiliari (de obicei specii chelatoare), care blochează parțial pozițiile de coordinație ale ionului metalic. Rolul liganzilor ”blocatori” este de a controla: (a) dimensionalitatea polimerilor de coordinație; (b) topologia centrelor metalice. Polimeri de coordinație cu topologii interesante pot fi obținuți utilizând în calitate de noduri complecși oligonucleari. Formarea nodurilor dinucleare se realizează prin folosirea liganzilor compartimentali, care țin împreună cei doi ioni metalici. Astfel de liganzi pot fi specii terminale, side-off sau macrociclice, majoritatea fiind obţinute la interacțiunea unor compuși carbonilici cu dferite amine. Ionii metalici pot coordina prin intermediul pozițiilor rămase cu o mare varietate de liganzi.

Utilizarea liganzilor simetrici în baza carbohidrazidei și aldehidei salicilice în acest scop prezintă câteva avantaje, și anume: a) după cum arată datele din literatură această clasă de liganzi acționează de obicei ca liganzi chelați planari, bis-tridentati, coordinând prin două seturi de atomi donori ONO și ONN, prin urmare, lăsând nesaturate sferele de coordinare ale ionului metalic în complecși, care pot fi ocupate de liganzi auxiliari, anioni sau solvenți, adică favorizează asamblarea structurilor polinucleare sau cu dimensionalitate mai înaltă; b) în plus, acest tip de liganzi prezintă un comportament de coordinare extrem de versatil față de cationii metalici deoarece pot acționa ca liganzi mono- , di- și trianionici datorită fenomenului de tautomerie ceto-enolică; c) posedă activitate antimicrobiană și antitumorală.

În continuare va fi arătată utilizarea ligandului 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) și a compușilor de tip bis(piridil) (Figura 4.1), care conțin atomi de N legați la două capete separate, pentru a-i utiliza în calitate de liganzi punte la crearea polimerilor de coordinație unu- și bidimensionali.

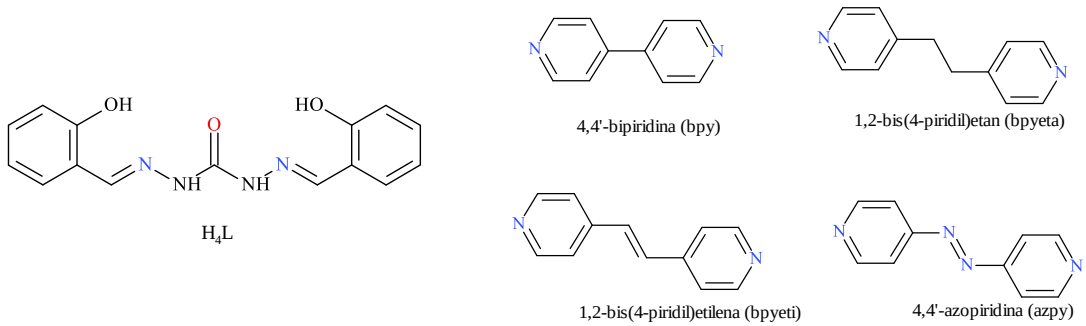


Figura 4.1. Formulele de structură ale ligandului 1,5-bis(salicialdehidă)carbohidrazonă (H_4L^1) și a compușilor de tip bis(piridil)

Prin interacțiunea $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ cu H_4L^1 în prezența 4,4'-bipiridinei (bpy) și 1,2-bis(4-piridil)etanului (bpyeta) în raport 2:1:2 în dimetilformamidă (DMF) au fost obținuți compușii $\{[Cu_2(HL^1)(bpy)(H_2O)(NO_3)] \cdot DMF\}_n$ (**14**) și $\{[Cu_2(HL^1)(bypeta)(H_2O)(NO_3)] \cdot DMF\}_n$ (**15**). În compușii obținuți, ligandul ditopic coordinează hexadentat în forma trideprotonată $(HL^1)^{3-}$ prin seturile de atomi donori ONN și ONO, care se formează ca urmare a tautomerizării sale. De menționat că ionii de cupru din ambele compartimente ONN și ONO sunt implicați în polimerizare. În compusul **14**, atomul de Cu1 (coordinat de setul ONN) în poziție axială are un anion nitrat coordinat monodentat, în timp ce la atomul de Cu2 (situat în setul ONO) este coordinată o moleculă de apă (Figura 4.2). Completează poliedrele de coordinare ale atomilor Cu1 și Cu2 atomii de azot N5 și N6 din liganzii bpy. Formarea polimerilor 1D se datorează punților bpy (în **14**) (Figura 4.3) și bpyeta (în **15**)

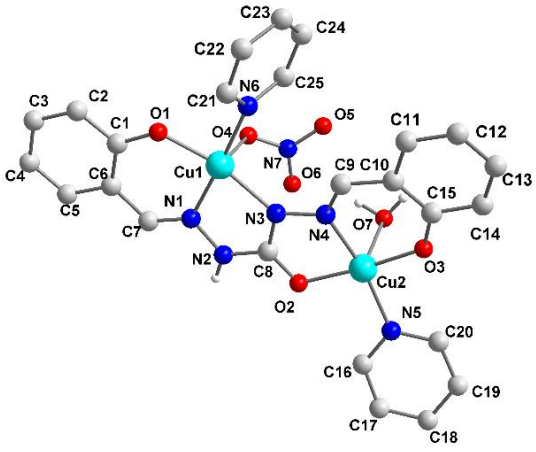


Figura 4.2. Unitatea asimetrică a polimerului $[Cu_2(HL^1)(bpy)(H_2O)(NO_3)]_n$ (14)

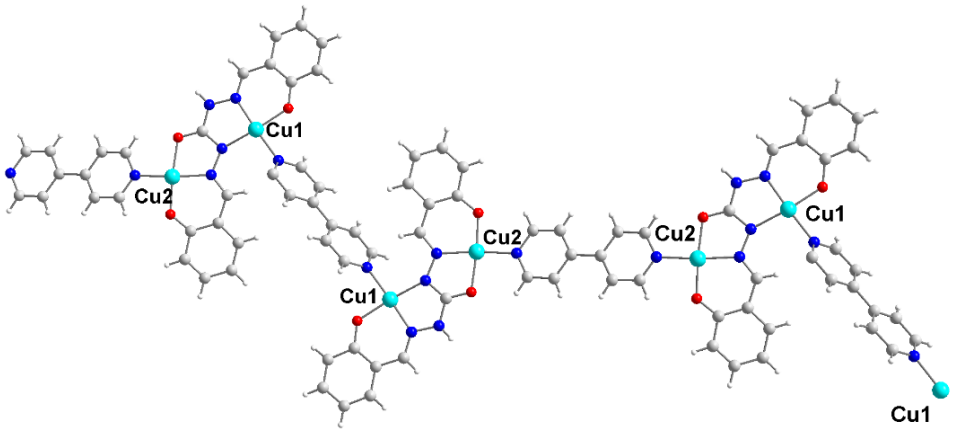


Figura 4.3. Modul de formare a lanțului polimeric în compusul 14 (anionul nitrat și molecula de apă coordinate sunt omise pentru claritate)

În compusul **15** molecula de apă și ionul azotat sunt interschimbate, ambii fiind coordinați prin intermediul atomilor de oxigen . Numărul de coordinare al tuturor ionilor de cupru este 5, iar poliedrele de coordinare sunt piramide pătrate (Figura 4.4). În compusul **14**, distanța Cu1–Cu2 din unitatea binucleară este de 4,812 Å, iar cele conectate prin bpy, Cu1-Cu1' și Cu2-Cu2', sunt 11,108 Å și 11,086 Å, corespunzător. În compusul **15**, aceste valori sunt 4,770 Å, 13,136 Å (Cu1-Cu1') și respectiv 13,357 Å (Cu2-Cu2'). Modul de formare a lanțul polimeric în compusul **15** este arătat în Figura 4.5. rețea extinsă de legături de hidrogen, care implică atomi de azot hidrazinici, anioni azotat și molecule de apă și DMF din sfera externă unesc componentele cristalului în **14** și **15**.

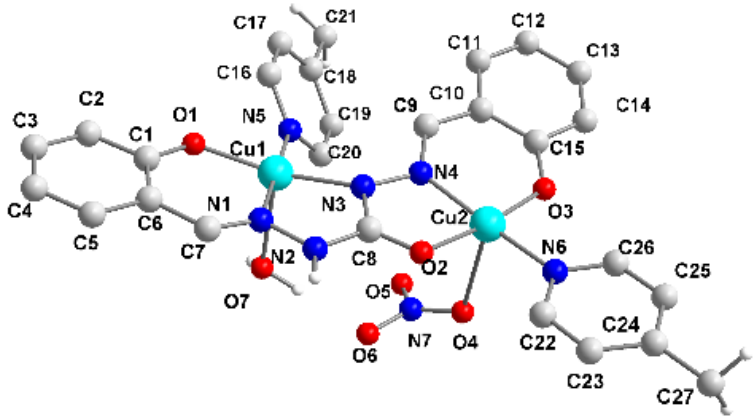


Figura 4.4. Unitatea asimetrică a polimerului $\{[Cu_2(HL^1)(bpyeta)(H_2O)(NO_3)](DMF)(H_2O)\}_n$ (15) (anionul nitrat și molecula de apă coordinate sunt omise pentru claritate)

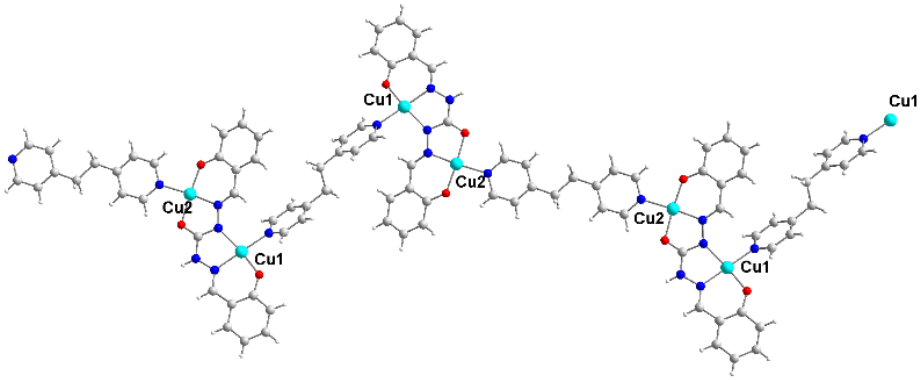


Figura 4.5. Modul de formare a lanțul polimeric în compusul 15 (anionul nitrat și molecula de apă coordinate sunt omise pentru claritate)

Trebuie menționat faptul, că efectuând sinteza folosind raportul molar $Cu(NO_3)_2$:ligand piridilic de 1:2, în cazul 4,4'-bipiridinei se obțin cristale, celula elementară a cărora este identică cu cea a compusului **14**. În cazul 1,2-bis(4-piridil)etanului, dar folosind percloratul de cupru se obține compusul $\{[Cu_4(HL^1)_2(bpyeta)_3)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1{,}5DMF \cdot 1{,}5H_2O\}_n$ (**16**), structura căruia a fost elucidată prin difracție cu raze X pe monocristal. Acesta constă dintr-o entitate tetranucleară $\{[Cu_4(HL^1)_2(bpyeta)_3)(H_2O)]^{2+}$, în care un ligand bpyeta servește drept punte pentru ionii de cupru situați în nodul de coordinare ONO (Cu2 și Cu4) (Figura 4.6). Aceeși ioni au coordinată încă o moleculă de bpyeta, care și ea servește drept punte însă la o altă unitate tetranucleară (Figura 4.7), iar drept rezultat aceși ioni au numărul de coordinare 5. Atomii de Cu1 și Cu3 din celălalt set de atomi donori ONN al ligandului au doar o moleculă de bpyeta în calitate de punte, însă numere de coordinare diferite: Cu1 este tetracoordinat, iar Cu3 – pentacoordinat, deoarece mai are o moleculă de apă coordinată.

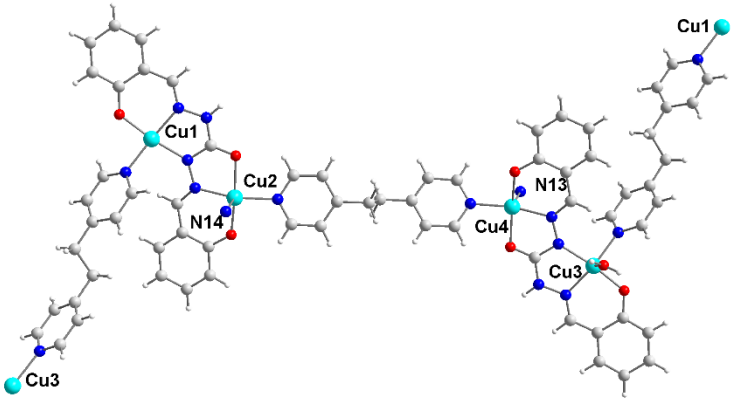


Figura 4.6. Structura unui fragment din polimerul cationic $\{[Cu_4(HL^1)_2(bpyeta)_3)(H_2O)]^{2+}$ din (16) (ionii perclorat și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate)

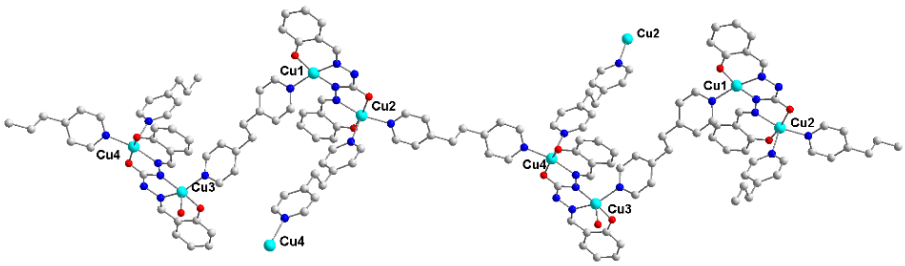


Figura 4.7. Structura polimerică cu ilustrarea punților bpyeta la ionii de cupru(II) pari din 16 (ionii perclorat, molecula de apă și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate)

Pentru a extinde numărul de compuși cu alți liganzi linkeri și pentru a urmări formarea topologiilor care rezultă, au mai fost folosiți 1,2-bis(4-piridil)etilena (bpyeti) și 4,4'-azopiridina (azpy). În aceleași condiții de reacție ca și compușii **14** și **15**, au fost obținuți compușii de tip polimeri coordinativi $\{[Cu_2(HL^1)(P)(DMF)]_2(NO_3)\cdot H_2O\}_n$, unde P = bpyeti (**17**) (Figura 4.8) și azpy (**18**) (Figura 4.9).

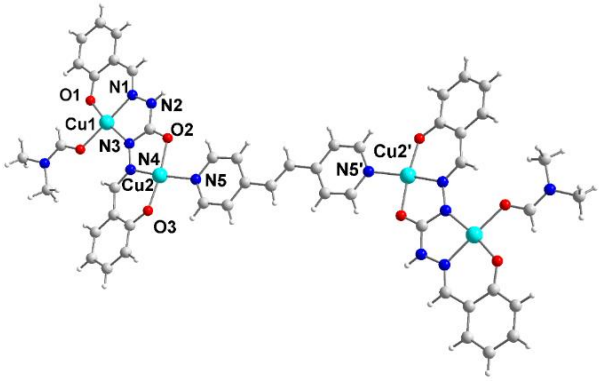


Figura 4.8. Structura fragmentelor $\{[Cu_2(HL^1)(bpyeti)(DMF)]^+$ din polimerul cationic (17) (ionul nitrat din sfera externă și molecula de apă de cristalizare sunt omise pentru claritate)

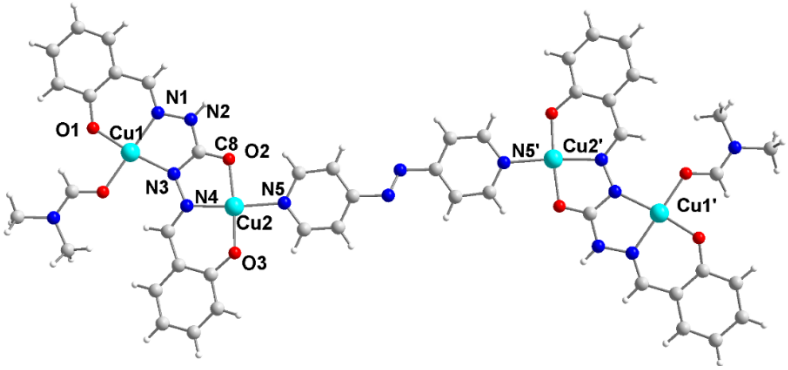


Figura 4.9. Structura fragmentelor $\{[Cu_2(HL^1)(azpy)(DMF)]^+$ din polimerul cationic (18) (ionul nitrat din sfera externă și molecula de apă de cristalizare sunt omise pentru claritate)

În ambii compuși are loc formarea carcasei tetranucleare prin intermediul liganzilor piridinici punte, care coordineaza la ionii de cupru(II) situați în setul de atomi donori ONO ai liganzilor. Ionul Cu1 situat în setul ONN al ligandului are numărul de coordinare 4, poliedrul fiind completat de o moleculă de DMF coordinată, iar anionul nitrat ramâne în sfera externă de coordinare. Formarea structurii polimerice are loc datorită coordinării apicale a atomului de oxigen fenoxi O3 al unei entități tetranucleare vecine (Figura 4.10), iar lungimea legăturii Cu···O fenoxi este de 2,637 Å (**17**) și 2,621 Å (**18**), puțin mai lungă decât intervalul obișnuit pentru lungimea legăturii Cu–O (1,9–2,6Å) [148-151].

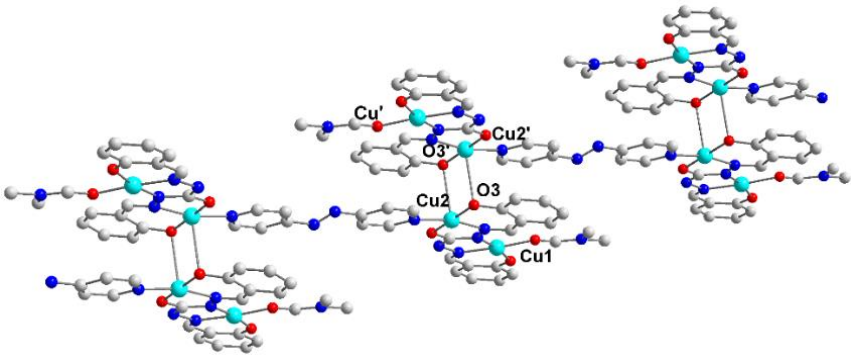


Figura 4.10. Formarea lanțurilor polimerice prin intermediul punților fenoxi în compusul 18 (anionul nitrat din sfera externă și molecula de apă de cristalizare sunt omise pentru claritate)

Încercările de a schimba dimensionalitatea compușilor prin utilizarea unor rapoarte molare Cu:ligand punte mai mari au condus la obținerea unor precipitate amorfe, insolubile. Pe de altă parte, introducerea unor grupe voluminoase, cum ar fi *terț*-butil, în pozițiile 3 și 5 ale inelului benzenic ar putea crea condiții favorabile unei solubilități mai ridicate și ar putea influența reacția de complexare. Pornind de la aceeaşi sare de cupru(II) – $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ şi păstrând acelaşi sistem de solvenţi, la interacţiunea cu 1,5-bis(3,5-di-*terţ*-butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă în prezența 1,2-bis(4-piridil)etanului a fost preparat compusul **19** cu formula $\{[Cu_2(HL^2)(bpyeta)(DMF)(H_2O)][Cu_2(HL^2)(bpyeta)(DMF)(NO_3)](NO_3)\cdot 2DMF\}_n$. Analiza cu raze X pe monocristal a arătat, că gradul de deprotonare, modul de coordinare şi configuraţia ligandului coordinat sunt similare cu cele înregistrate în compușii precedenți, iar structura lui este asemănătoare cu cea a compușilor polimerici **14** și **17**. Numai că structura polimerică a compusului **19** este formată din lanțuri cristalografic independente, primul constituit din cationi binucleari $\{[Cu_2(HL^2)(bpyeta)(DMF)(H_2O)]^+$, iar al doilea din entități binucleare neutre $[Cu_2(HL^2)(bpyeta)(DMF)(NO_3)]$. Ambele entități au coordinate molecule de bpyeta, care asigură polimerului structura unidimensională. Polimerizarea are loc prin intermediul atomilor de cupru

atât din compartimentul ONO, cât și a celor din compartimentul ONN (Figura 4.11). Ca rezultat, numărul de coordinare al tuturor atomilor de metal este 5, aceștea având o geometrie tetragonal-piramidală, care se datorează nu numai atomilor de azot din liganzii bis(piridinic), dar și coordinării moleculelor de apă, DMF și anionului NO_3^- .

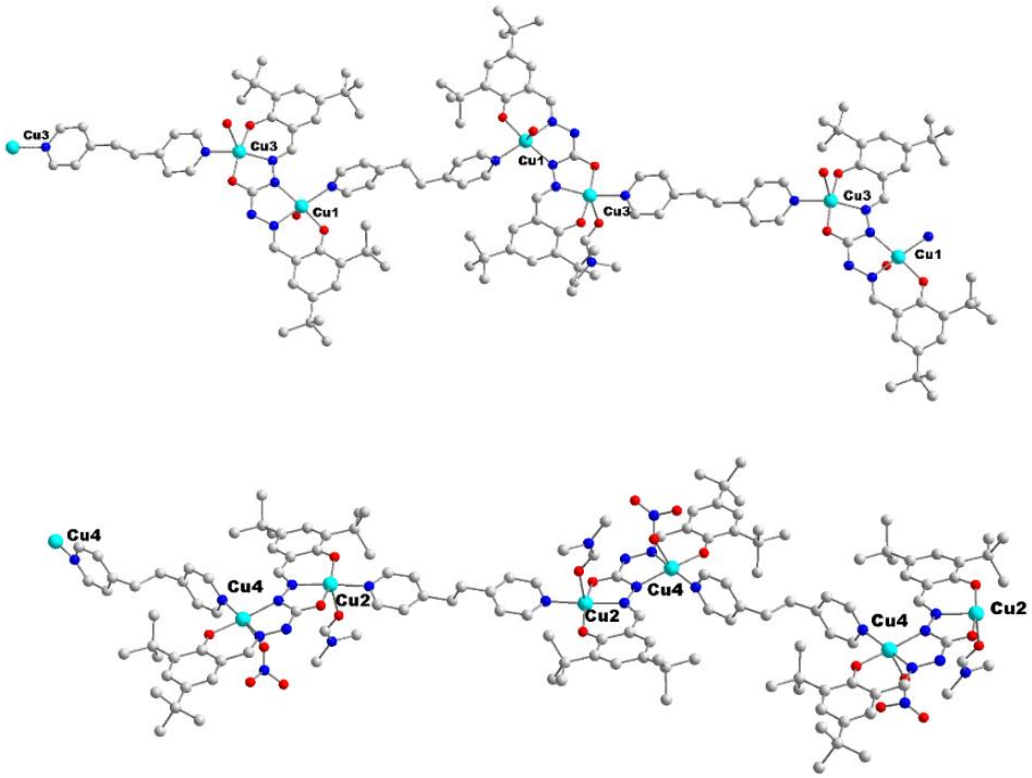


Figura 4.11. Structura celor două fragmente cristalografic independente polimerice din compusul {[$Cu_2(HL^2)$(bpyeta)(DMF)(H_2O)][$Cu_2(HL^2)$(bpyeta)(DMF)(NO_3)](NO_3)·2DMF}$_n$

Analiza spectrelor în IR ale compușilor **14-18** (Figura A1.17-Figura A1.22) arată că banda ν(C=O) observată în spectrul ligandului la 1680 cm $^{-1}$, este deplasată către frecvențe inferioare în spectrele complecșilor (1654 cm^{-1} (**14**), 1655 cm^{-1} (**15**), 1657 cm^{-1} (**16**), 1638 cm^{-1} (**17**), 1639 cm^{-1} (**18**), 1655 (**19**) cm^{-1}). Această constatare sugerează coordinarea ligandului în formă cetonică. Banda de la 1624 cm^{-1} exprimă coordinarea atomului de azot azometinic C=N la ionul de Cu(II), iar benzile slabe de la aprox. 3200-3225 cm^{-1} se datorează prezenței unei legături N–H în **14-19** și confirmă prezența unui atom de hidrogen amidic. În plus, aspectul benzii de vibrație de întindere ν(C=O) sugerează absența enolizării, însă delocalizarea în fragmentul –N–C=O în ligandul coordinat. Benzile slabe de la 3050 cm^{-1} (**14**) cm^{-1}, 3053 cm^{-1} (**15**), 2988 cm^{-1} (**17**), 3045 cm^{-1} (**18**), 3051 cm^{-1} (**19**) și puternice de la 749 cm^{-1} (**14**) 753 cm^{-1} (**15**), 748 cm^{-1} (**17**), 748 cm^{-1} (**18**), 737 cm^{-1} (**19**) se datorează vibrațiilor aromatice ν(C–H). În afară de aceasta, anionului nitrat i-au fost atribuite următoarele benzi: 1418, 1308 cm^{-1} (**14**) 1412, 1338 cm^{-1} (**15**) coordinat în sfera

internă și 1428 cm^{-1} (**17**), 1382 cm^{-1} (**19**), pentru ν(N–O) din sfera externă, iar celui perclorat 1085 cm^{-1} (**16**) pentru ν(Cl–O), corespunzător. Evaluarea lungimilor legăturilor N–C și C=O în fragmentul –N–C=O a arătat că legătura C–O se alungește , iar una din legăturile C–N se scurtează, ceea ce vorbește despre o delocalizare electronică în acest fragment.

În literatură găsim doar câteva lucrări cu compuși ai Cu(II) cu baze Schiff tridentate, care au servit drept precursori pentru obținerea polimerilor cu liganzi bi-piridinici [152-153]. Drept concluzie, creșterea dimensionalității a fost posibilă prin combinarea majorăriii cantității de ligand punte cu utilizarea capacității de coordinare reduse al ionului perclorat, ceea ce drept urmare a lăsat liberă o poziție a ionilor de cupru(II).

4.2. Compuși ai cuprului(II) cu (tio)carbohidrazona 2-hidroxi-1-naftaldehidei (H_4L^5, H_4L^8)

Scopul lucrărilor de cercetare incluse în acest compartiment este de a stabili impactul celor două inele benzenice carbonilice condensate din fragmente carbonilice asupra compoziţiei şi structurii compuşilor cuprului cu (tio)carbohidrazidele respective. Analiza bazei de date structurale a arătat existența doar a unui compus coordinativ binuclear al staniului(IV) cu bis(2-hidroxi-natfaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^8) [$Ph_4Sn_2(L^8)$] caracterizat structural [154]. Activitatea antibacteriană *in vitro* a ligandului și a complexului [$Ph_4Sn_2(L^8)$] a fost evaluată împotriva bacteriilor gram-pozitive (*B. subtilis* și *S. aureus*) și gram-negative (*E. coli* și *P. aeruginosa*) și comparată cu medicamentele standard. Rezultatele au arătat că ligandul nu a avut niciun efect antibacterian împotriva tuturor bacteriilor testate, în timp ce compusul coordinativ [$Ph_4Sn_2(L^8)$] a inhibat semnificativ creșterea bacteriană. Mai devreme, o serie de complecși binari ai fierului(III), cobaltului(II), nichelului(II), cuprului(II), zincului(II), ceriului(III) și uranil(VI), a fost sintetizată folosind 1,10-fenantrolină sau acidul oxalic ca liganzi secundari. Caracterizarea și elucidarea structurii compușilor obținuți a fost realizată cu ajutorul analizei elementare și termice, spectroscopiei IR și RMN (^1H și ^{13}C), măsurătorilor conductivități molare precum și susceptibilității magnetice [155]. Într-o publicație recentă, ligandul H_4L^8 a fost supus polimerizării în urma reacției cu 4,4′ -diiodobifenil și investigate proprietățile luminescente și antioxidante [156].

La interacțiunea 1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^5) cu $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ în metanol și în amestecul de solvenți DMF/EtOH/H_2O, corespunzător, au fost obținuți compușii [$Cu_4(HL^5)_2(MeOH)_4(NO_3)_2$] (**20**) și [$Cu_2(HL^5)(HCOO)]_n \cdot H_2O$ (**21**). Structură lor a fost determinată cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal, care a depistat o structură tetranucleară discretă în cazul compusul **20** și o structură polimerică, datorată coordinării punte a

ionului formiat în cazul compusului **21**. Cum e caracteristic pentru liganzii carbohidrazonici discutați anterior, și în cazul acesta ligandul coordinează bis-tridentat prin seturile ONN și ONO în formă trideprotonată $(HL^5)^{3-}$. Structura compusului **20** este arătată în Figura 4.12. Aceasta este formată din patru ioni de Cu(II), doi liganzi HL^{3-}, doi anioni nitrat coordinați monodentat și câte două molecule de MeOH.

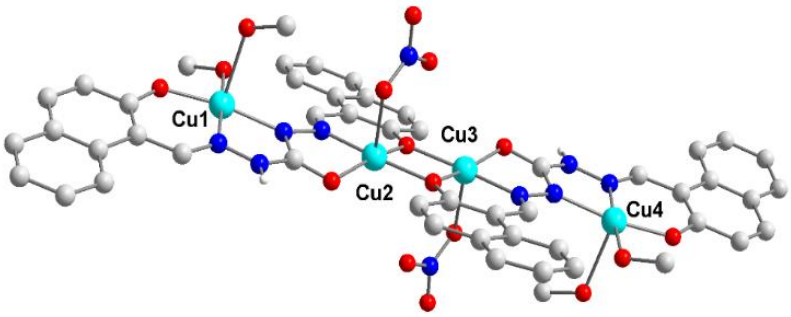


Figura 4.12. Structura compusului $[Cu_4(HL^5)2(MeOH)_4(NO_3)_2]$ (20) (anionii nitrat coordinați la atomii Cu3 și Cu4 sunt omiși pentru claritate)

Înconjurarea atomilor Cu1 și Cu2 din setul ONN al liganzilor (HL^5) este de tip O_3N_2, în timp ce a atomilor Cu3 și Cu4 din setul ONO – de tip O_4N. Cu1 și Cu2 se află într-o geometrie piramidal-tetragonală distorsionată având coordinați un atom de oxigen și doi atomi de azot ce aparțin ligandului (HL^5) și doi atomi de O de la două molecule de metanol. Cu3 și Cu4 sunt, de asemenea, într-o înconjurare piramidal-tetragonală distorsionată completată de doi atomi de oxigen și unul de azot al ligandului, un atom de oxigen ce aparține unui alt ligand și atomul de oxigen al unui ion azotat în pozitia apicală. Distanța intramoleculară Cu3···Cu4 este 2,966 care, evident, este mai mică decât distanțele Cu1···Cu4 și Cu2···Cu3 egale cu 4,766 Å și 4,772 Å, respectiv.

În compusul **21** ambii atomi de cupru sunt tetracoordinați, poliedrele de coordinare fiind completate de atomi suplimentari de oxigen proveniți de la anionul formiat (Figura 4.13). Ligandul $HCOO^-$ acționează ca ligand punte μ_2, care leagă doi ioni Cu(II) adiacenți, distanța Cu(II) ···Cu(II) fiind 5,749 Å, care și cauzează formarea rețelei 1D. Lungimea legăturii C16-O20 este 1,265 Å, iar C16–N17 este 1,348 Å, indicând că ligandul adoptă forma tautomerică ceto, la fel ca și în complexul cu semicarbazona naftaldehidei [157]. În literatură au fost găsite extrem de puține cazuri cu formarea structurilor polimerice în cazul compușilor cuprului(II) cu liganzi baze Schiff [158], iar formarea anionului formiat poate fi explicată prin hidroliza DMF în prezența apei, catalizată de ionii de Cu(II) [159].

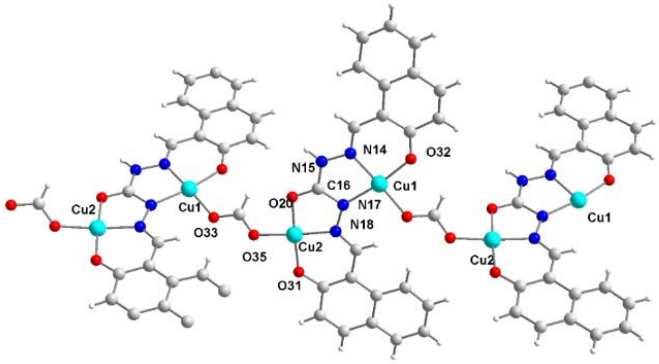


Figura 4.13. Fragment din structura polimerică a compusului $[Cu_2(HL^5)(HCOO)]_n \cdot H_2O$ (21)

Analiza spectrelor în IR ale compușilor **20-21** (Figura A1.23 și A1.24) arată că banda ν(C=O) observată în spectrul ligandului la 1676 cm^{-1}, dispare în spectrele acestora, iar benzile intense de la 1600 cm^{-1} (**20**) și 1614 cm^{-1} (**21**) sunt prea departe ca să fie considerate ca aparținând benzii grupei carbonil coordinate și sunt mai degrabă benzile grupei azometinice coordinate. Această constatare sugerează coordinarea ligandul în formă enolică. Benzile slabe de la aprox. 3200 cm^{-1} se datorează prezenţei unei legături N–H în **20-21** şi confirmă prezența unui atom de hidrogen amidic. Benzile slabe de la 3053 cm^{-1} (**20**), 3042 cm^{-1} (**21**) și puternice de la 736 cm^{-1} (**20**), 747 cm^{-1} (**21**) se datorează vibrațiilor aromatice ν(C–H). Compararea lungimii legăturilor N–C și C=O în fragmentul –N–C=O în ligandul liber și complecșii **20-21** nu este posibilă în lipsa unei structuri cristaline pentru ligandul H_4L^5, însă evaluarea lor în complecși, arată că una din legăturile C–N este de 1,375 Å, iar legătura C–O este de 1,275 Å, ceea ce indică la legătură dublă și ordinară, corespunzător, în acest fragment. Prezența ionilor nitrat și formiat este confirmată de benzile ν(N–O) din ionul nitrat de la 1433 cm^{-1} (**20**) și ν_{asim} (COO^-) și ν_{sim} de la 1561 cm^{-1} și 1340 cm^{-1} (**21**), corespunzător.

În compusul **22**, care are compoziţia $[Cu_2(HL^8)(CH_3OH)_2(HSO_4)]\cdot 2CH_3OH$, drept ligand a servit 1,5-bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^8). Agentul de coordinare se comportă ca un acid tribazic şi oferă ionilor de cupru două brațe de coordinare cu două seturi diferite de atomi: ONS şi ONN pentru Cu1 și Cu2, corespunzător. Lungimea legăturii Cu1–S1 (2,243 Å) este aproximativ egală cu distanțele pentru complecși similari [160, 161], în timp ce legătura C12–S1 (1,729 Å) pare a fi mai lungă decât în compușii cu legătură tionică (1,659 Å) [162]. Această alungire a legăturilor C–S este atribuită tioenolizării, care are loc la coordinarea ligandului cu ionul de cuprul(II). Structura acestui compus cu schema de numerotare a atomilor este prezentată în Figura 4.14.

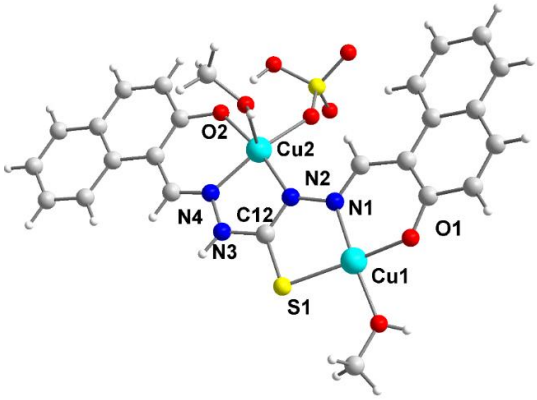


Figura 4.14. Structura compusului $[Cu_2(HL^8)(HSO_4)(MeOH)_2]\cdot$din (22)

Atomul Cu1 din compartimentul ONS adoptă o configuraţie a înconjurării coordinative plan-pătrată în urma coordinării în poziţie *trans* faţă de atomul de azot a unei molecule de metanol, iar atomul Cu2 din al doilea compartiment (ONN) adoptă un poliedru coordinativ tetragonal-piramidal în urma coordinării în planul bazal a unui ion hidrogenosulfat şi a unei molecule de metanol în poziţia apicală. Ca și în cazul comlecșilor binucleari ai Cu(II) cu bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă, în compusul **22** se depistează apariţia şi coordinarea ionului hidrogenosulfat. Spectrul IR al compusului **22** are o densitatea spectrală considerabilă în regiunea 600–1650 cm^{-1}. Cromoforii de interes care își schimbă frecvența în urma coordinării sunt următorii: în spectrul IR H_4L^8 există o bandă ascuțită, dar slabă la 1622 cm^{-1}, pe care o atribuim la ν(C=N) și care se deplasează la 1600 cm^{-1} în complexul **22**, crescând substanţial în intensitate, în modul menționat anterior [163]. Banda intensă de la aprox. 1280 cm^{-1} în spectrul ligandului H_4L^8 atribuită ν(C=S), și este absentă în spectrul IR al compusului **22**. Acest lucru este în concordanță cu schimbarea observată la coordinarea unei grupe tionice C=S conjugate, asociată cu contribuţia sporită a formei de rezonanţă tiolat. Prezența ionului HSO_4^- este confirmată de mai multe benzi ν(HSO_4^-) de la 1191, 1095, 1061 cm^{-1}.

4.3. Compuși ai cuprului(II) cu bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7)

La interacțiunea 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7) cu $CuCl_2\cdot 2H_2O$ în metanol s-a obținut un compus complex cu o structură neașteptată $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3]\cdot CH_3OH$ (**23**), care conține un ligand nou asimetric (H_3L_{cicl}) ce încorporează un inel 1,3,4-tiadiazolic (Figura 4.15). Procesul de ciclizare al ligandului inițial H_4L^7 este precedat de enolizare cu implicarea atomilor de S și N din fragmentul –C=N–, cel mai

probabil urmând un mecanism foarte asemănător cu cel propus în [66,70], cu diferența că este indusă de $CuCl_2$ în cazul nostru.

Compusul **23** a fost caracterizat cu ajutorul spectroscopiei în IR și difracției razelor X. Structura moleculară a compusului **23** este reprezentată în Figura 4.16. Analiza cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal a compusului **23** a arătat că formarea inelului 1,3,4-tiadiazolic influențează esențial modul de coordinare a ligandului. Astfel, atomul de sulf nu coordinează la ionul de cupru(II).

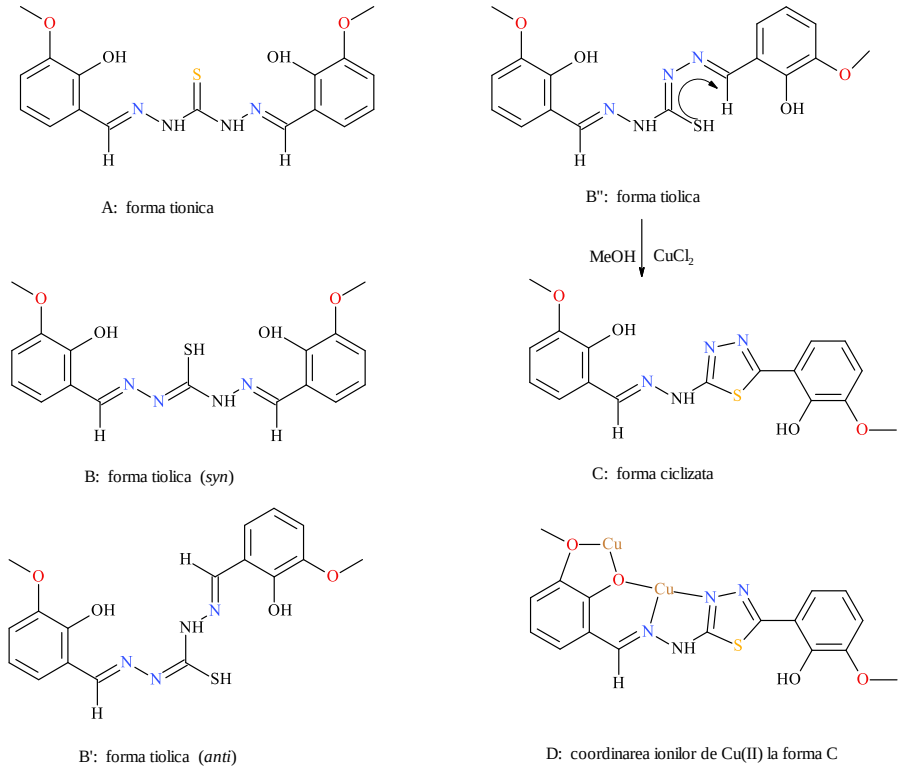


Figura 4.15. Schema de ciclizare a ligandului H_4L^7

Compusul coordinativ $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3]\cdot CH_3OH$ (**23**) conține doi atomi de cupru, care sunt uniți prin intermediul unui anion de clor și o grupă fenoxi, care aparține ligandului tetradentat (setul de atomii donori OONN, Figura 4.16). Distanța dintre atomii de metal Cu1···Cu2 constituie 3,218 Å. Primul atom de cupru Cu1, are o geometrie coordinativă patrat-piramidală și are coordinați în planul de la baza poliedrului doi atomi de azot și un atom de oxigen ai ligandului ciclizat $(H_2L_{cicl})^-$ și un atom de clor ce servește adăugător în calitate de punte. Poziția apicală este ocupată de un alt atom de clor, Cl2. Al doilea atom de cupru, Cu2, are poliedrul de coordinare în formă de bipiramidă distorsionată. Planul ecuatorial este definit de atomii de oxigen a două molecule de metanol, atomul de oxigen fenoxi O1 și ligandul clorură coordinat monodentat Cl3.

Atomul de clor Cl1, ce servește drept punte, și atomul de oxigen metoxi O2 se situiază în cele două vârfuri ale bipiramidei.

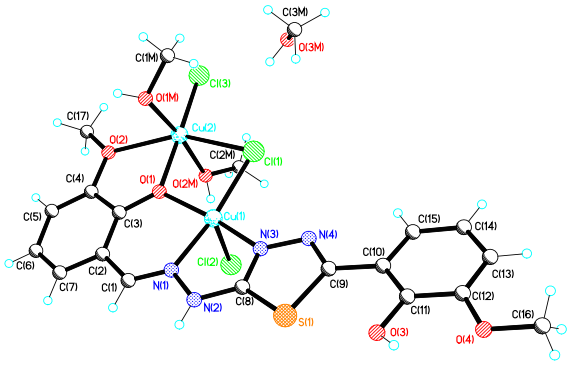


Figura 4.16. Structura moleculară a compusului $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3]\cdot CH_3OH$ (23)

În spectrul IR al compusului **23** (Figura A1.25) se poate observa o banda intensă la 1602 cm^{-1}, în timp ce în spectrul ligandului se vizualizează două benzi slabe la 1610 și 1567 cm^{-1}. Formarea inelului 1,3,4-tiadiazolic indusă de ioni metalici a mai fost descris anterior în cazul tiosemicarbazonelor și $FeCl_3$ în calitate de agent de oxidare [164, 165].

La interacţiunea 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonei (H_4L^7) cu acetatul de cupru(II) în DMSO a fost preparat compusul cristalin **24** de o culoare brună-verzuie cu compoziția $[Cu_8(L^7)_4(DMSO)_4]$. În acest compus, ligandul organic este supus unei deprotonări totale şi apare ca un acid tetrabazic. Datorită acestui fapt toți atomii donori din fragmentul tiocarbohidrazidic participă într-un sistem neobişnuit de coordinare. Prin studiul cu raze X al compusului **24** a fost demonstrat, că molecula acestuia cu o simetrie C_2 conține patru ioni de cupru(II) cristalografic independenți, iar fiecare ligand L^7 încorporează doi ioni de cupru(II), asigurându-le două seturi diferite de atomi donori ONN (Cu3' și Cu4), şi ONS (Cu1' și Cu2), formând o unitate binucleară Cu_2L^7. Acest fragment în continuare este asamblat într-un compus metalomacrociclic octanuclear, datorită coordinării celui de al şaptelea atom donor, care se situiază în sfera de coordinare a atomului de cupru din setul ONS al fragmentului dimeric adiacent. Astfel, în jurul atomilor de cupru Cu1 și Cu2 se formează o înconjurare plan-pătrată ONSN. Atomii de cupru Cu3 și Cu4, pe lângă cei trei atomi ai ligandului organic ONN, antrenează la completarea sferei lor de coordinare câte un atom de oxigen de la o moleculă DMSO, realizând de asemenea o geometrie plan-pătrată (Figura 4.17).

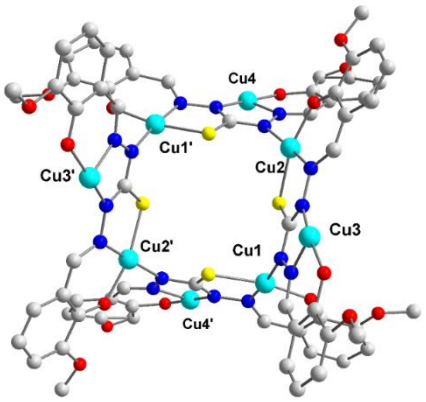


Figura 4.17. Reprezentarea speciei octanucleare în compusul 24. Moleculele de DMSO coordinate la ionii Cu3 și Cu4 sunt omise pentru claritate.

Datele spectrale IR ale H_4L^7 și **24** oferă informații utile despre legătura metal-ligand (A1.26). Atribuirea lor se bazează pe frecvențele caracteristice de grup. Ligandul liber $H_4L^7$are banzi ascuțite la 3444 cm^{-1} și 3258 cm^{-1} atribuite ν(N–H), și ν(O–H) implicată în legături de hidrogen, care nu se mai observă în **24**, sugerând că atomii de oxigen și azot sunt deprotonați și grupa OH coordinată în complex. Benzile intense ν(C=N) de la 1601–1554 cm^{-1} sunt deplasate considerabil în comparație cu banda corespunzătoare a ligandului (1595 cm^{-1}), indicând faptul că atomii de azot azometinici sunt de asemenea coordinați. Trebuie de menționat faptul că interacțiunea ligandului 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7) cu sărurile de cupru a mai fost descrisă anterior în literatură. Astfel, aceste două exemple ilustrează dependența naturii sării de cupru și a condițiilor reacției asupra compoziției și structurii produșilor finali. Iar exemplele în care (tio)carbohidrazonele sa folosească pentru coordinare cel de-al șaptelea atom donor de azot sunt foarte limitate. De exemplu, 1,5-bis(5-bromo-salicilaldehidă)carbohidrazona în condiții de încălzire cu microunde formează un complex hexanuclear de butilistaniu ca urmare a coordinării încrucișate a trei unități binucleare $(Bu_2Sn)_2L$ [166, 167].

4.4 Compuși ai nichelului(II) cu bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^6)

Compușii coordinativi ai nichelului(II) cu carbohidrazone simetrice și diverși compuși carbonilici, deși în număr limitat, au mai fost descriși anterior în literatură. Aceștia includ, de exemplu, compuși tetranucleari, în care liganzii coordinează meridional în conformație *cis*, iar atomul de sulf servește drept punte [168-170] și compușii mononucleari în care liganzii sunt tridentați NNS și dublu deprotonați, iar sfera de coordinare a ionului de nichel este completă de trifenilfosfină până la o geometrie plan-pătrată [171-172].

La interacțiunea 1,5-bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonei (H_4L^6) cu $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în amestecul metanol/piridină (1:3) se formează complexul dinuclear $[Ni_2(HL^6)Py_3H_2O]NO_3$ **(25)**, a cărui structura este ilustrată în Figura 4.18. Ligandul tiocarbohidrazonic hexadentat este supus deprotonării și datorită fenomenului de tautomerie dă naștere unor medii de coordinare diferite pentru cei doi atomi de nichel. Ionii de nichel au sfere de coordinare diferite: octaedrică pentru atomul Ni1 cu atomii donori ONN ai ligandului și un atom de oxigen al unei molecule de apă coordinate în plan ecuatorial, în timp ce pozițiile axiale sunt ocupate de două molecule de piridină; Ni2 prezintă o coordinare plan-pătrată, plasându-se în setul donor ONS și fiind completate de o moleculă de piridină coordinată.

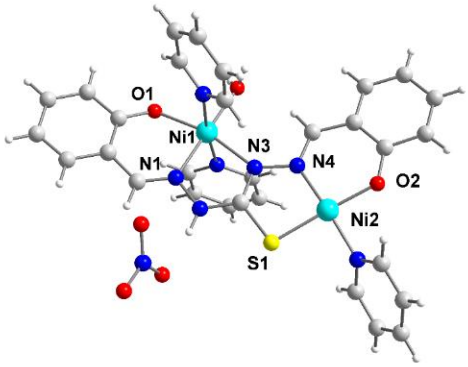


Figura 4.18. Structura moleculară a compusului $[Ni_2(HL^6)Py_3H_2O]NO_3$ (25)

Anionul nitrat din rețeaua cristalină compensează sarcina pozitivă a cationului dinuclear. Inelele piridil din structura cristalină sunt antrenate la interacțiuni intermoleculare de tip π–π stacking.

Dacă aceeași reacție este efectuată într-o cantitate limitată de piridină, se obține un alt compus trinuclear cu formula $[Ni_3(HL^6)(H_2L^6)(Py)_2](NO_3) \cdot 2CH_3OH$ (**26**). Studiul prin difracție cu raze X a arătat că compusul **26** conține un ion de nichel hexacoordinat și doi ioni de nichel cu geometrie plan-pătrată. Fiecare dintre cei doi liganzi găzduiește doi ioni de nichel în ”buzunarele” de coordinare ONS și ONN. Două seturi de atomi donori ONN, fiecare aparținând la molecule diferite de ligand, coordinează meridional, formând o înconjurare octaedrică pentru atomul Ni2. Ceilalți doi atomi de nichel, Ni1 și Ni3, care se află în buzunarele ONS ale liganzilor, necesită molecule suplimentare de piridină pentru a realiza o geometrie plan pătrată (Figura 4.19). Șase sarcini pozitive a trei ioni de nichel sunt echilibrate de anionul nitrat, împreună cu doi liganzi organici, unul fiind di- și celălalt trideprotonat. Una din grupările OH nu este deprotonată.

Studiul cu ajutorul spectroscopiei IR demonstrează coordinarea ligandul la ionii Ni(II) prin deplasarea benzilor de absorbție: ν(C=N) la 1603 cm^{-1} și ν(C=S) la 1229 cm^{-1} (în ligandul liber

acestea se observă la 1617 cm^{-1}și 1205 cm^{-1}), iar prezența anionilor nitrat este demonstrată de banda de la 1266 cm^{-1} ($\nu(NO_3^-)$).

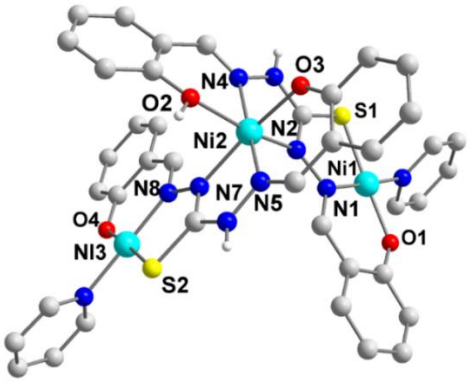


Figura 4.19. Structura cationului complex $[Ni_3(HL^6)(H_2L^6)(Py)_2]$ din compusul (26)

4.5. Compuși coordinativi ai Cu(II), Mn(III) și Zn(II) cu bis(3,5-di-*terț*-butil-salicilaldehidă)carbohidrazona (H_4L^2)

Ionul metalic central joacă un rol important în eficacitatea agenților anticancerigeni. Printre cele mai notabile utilizări ale complexelor metalice se numără medicamentele anticancer pe bază de platină și ruteniu, care au fost explorate pe scară largă. Cu toate acestea, ele prezintă câteva limitări, cum ar fi toxicitatea ridicată și rezistența la medicamente. Astfel, pentru a elabora medicamente anticancerigene și a reduce toxicitatea și a lărgi spectrul lor de activitate, multe cercetări au fost concentrate asupra căutării altor ioni metalici, în special cupru și zinc, în principal pentru că ambele aceste metale sunt elemente bio-esențiale și complecșii lor sunt capabili să se lege de ADN și proteine. Faptul că proteinele serice acţionează ca purtători ai agenţilor anticancer este bine documentat în literatură. Albumina serică umană (ASU) este cea mai abundentă proteină circulantă prezentă în plasma sanguină umană, care leagă și transportă molecule endogene și exogene. Astfel ASU devine un sistem potențial de livrare a medicamentelor și, prin urmare, a fost proteina aleasă de către mulți cercetători pentru a studia interacțiunea dintre proteinele medicamentoase. ASU este de asemenea cunoscut că se acumulează în țesuturile tumorale, astfel medicamentele care se leagă de ASU sunt transportate către țesuturile bolnave și acest lucru scade efectul toxic în celulele normale, deoarece sunt mai puțin expuse. În plus, medicamentele care se elimină ușor in vivo au un timp de înjumătățire circulator prelungit la legarea de albumină. Prin urmare, pentru a elabora agenți anticancer eficienți este necesar să se studieze interacțiunea și mecanismul de legare cu ASU. Andocarea moleculară este una dintre metodele cele mai frecvent utilizate pentru a studia comportamentul de legare a moleculelor mici cu proteine precum ASU și joacă un rol important în designul rațional al medicamentelor. Structura proteinei și datele obținute

din cristalografia cu raze X a complecșilor metalici sunt prerequizite esențiale pentru programul de andocare. Andocarea moleculară poate fi folosită pentru a găsi situsuri de legare preferențiale și orientarea legăturii între molecula mică și proteina țintă, care la rândul lor, prezic afinitatea și decid activitatea candidatului la medicament. Astfel, alegerea în această lucrare a căzut asupra ionului de zinc(II), despre compușii căruia cu liganzii carbo- și tiocarbohidrazonici se cunoaște extrem de puțin, iar studiile de citotoxicitate in vitro împotriva liniei celulară HeLa au arătat că aceștia posedă activitate anticancerigenă promițătoare [53-54].

Încercările de a sintetiza compuși coordinatii ai zincului(II) cu liganzi carbohidrazonici au condus la următoarele concluzii: pentru a facilita coordinarea liganzilor este nevoie de a petrece reacțiile în mediu bazic, iar acest fapt provoacă precipitarea unor solide cu o solubilitate extrem de mică.

Astfel, la interacțiunea $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ cu 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazona (H_4L^1) în acetonitril se obțin cristale în formă de prisme dreptunghiulare, analiza cărora prin difracția razelor X pe monocristal a arătat că acestea reprezintă agentul de coordinație liber (parametrii celulei sistemul cristalin - ortorombic C, a = 5,57 Å, b = 12,23 Å, c = 27,34 Å, V = 1531 Å^3). La fel, la utilizarea sării $ZnCl_2$ și același ligand, dar în metanol, de asemenea cristalizează ligandul liber. Pe de altă parte, la interacțiunea $Zn(NO_3)_2$ cu bis(2-hidroxi-1-naftaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^5) în metanol, cristalizează compusul, parametrii celulei elementare a căruia (sistemul cristalin - monoclinic P, a = 8,61 Å, b = 6,07 Å, c = 15,87 Å, β = 90,7º, V = 1531 Å^3) corespund 2-hidroxinaftaldehidă[(1E)-(2-hidroxinaftil)metilen]hidrazonei (Figura 4.20).

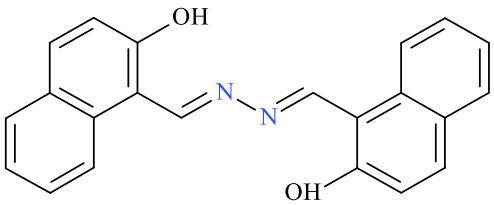


Figura 4.20. Formula de structură a 2-hidroxinaftaldehidă[(1E)-(2-hidroxinaftil)metilen]hidrazonei

Soluția a fost găsită, utilizând $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ și ligandul 1,5-bis(3,5-di-*terț*-butil-salicilaldehidă)carbohidrazona (H_4L^2), care posibil datorită grupelor voluminoase de di- *terț* -butil condiționează o solubilitate mai bună a complecșilor rezultanți și posibilitatea de a obține monocristale pentru studiul prin difracția razelor X. În afară de aceasta, gruparea *terț*-butil are un volum mare şi creează piedici sterice, care reduc interacțiunea intramoleculară în stare solidă. Astfel, cu excepția ionilor de vanadiu(V), ligandul H_4L^2 a demonstrat o abilitate de coordinare,

care merita menționată separat. Datele din literatură au arătat că acesta este capabil să formeze compuși coordinativi cu staniul(IV) și cuprul(II) [173, 174], în care ligandul binucleant este trideprotonat în forma enolică și cetonică, corespunzător.

Astfel, au fost sintetizați și caracterizați complecși ai Zn(II), Cu(II) și Mn(III) cu H_4L^2, derivatul obținut la condensarea 3,5-di-*terț*-butil-salicilaldehidei cu carbohidrazida), $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(CH_3OH)_2]$ (**27**), $[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(CH_3OH)_2]$ (**28**), $[Cu_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(CH_3OH)]$ (**29**), $[Mn_2(HL'')]$ (**30**).

Compușii coordinativi $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2]$ (**27**) și $[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(MeOH)_2]$ (**28**) au fost obținuți din reacția ligandului H_4L^2 cu $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ și $Zn((CH_3)_3CCOO)_2$ în MeOH. Compușii au fost caracterizați prin difracția razelor X pe monocristal, care a stabilit un mod nou de coordinare pentru liganzii carbohdrazonici. Ca și în cazurile discutate anterior, ligandul H_4L^2 coordinează la doi ioni de zinc, însă adoptă o conformație nouă, nemaiîntâlnită în literatura de specialitate, în care grupa OH al unui fragment al aldehidei salicilice se regăsește la 180º față de legătura azometinică (Figura 4.21).

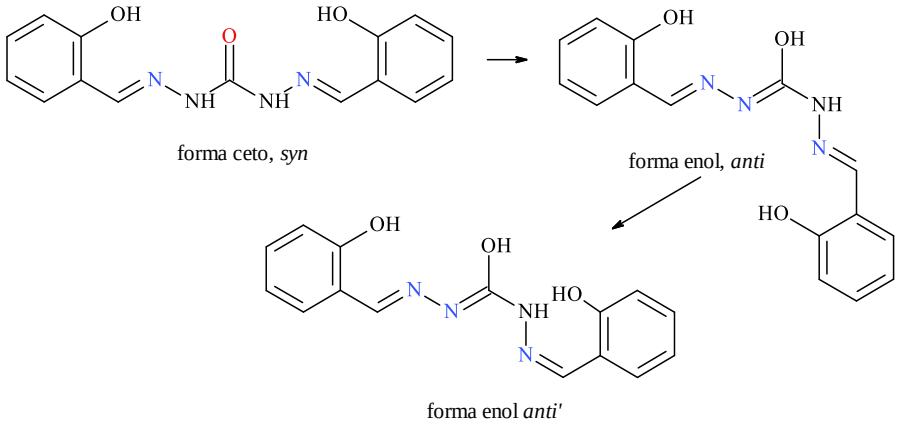


Figura 4.21. Formele conformaționale ale ligandului H_4L^2

Ca rezultat, ligandul coordinează concomitent la 3 ioni de zinc, prin intermediul atomilor donori ONO, NN și O (Figura 4.22). Atomul Zn2 situat în setul ONO mai are coordinate două molecule de metanol, iar la Zn1, sfera de coordinare a căruia este formată din atomii donori NN ai aceluiași ligand, mai coordinează atomul de oxigen al grupei OH de la un alt ligand, plus un anion acetat coordinat chelat bidentat. Acest mod de coordinare a ligandului a condus la formarea unui compus tetranuclear, în care ligandul se manifestă tritopic, fiind trideprotonat.

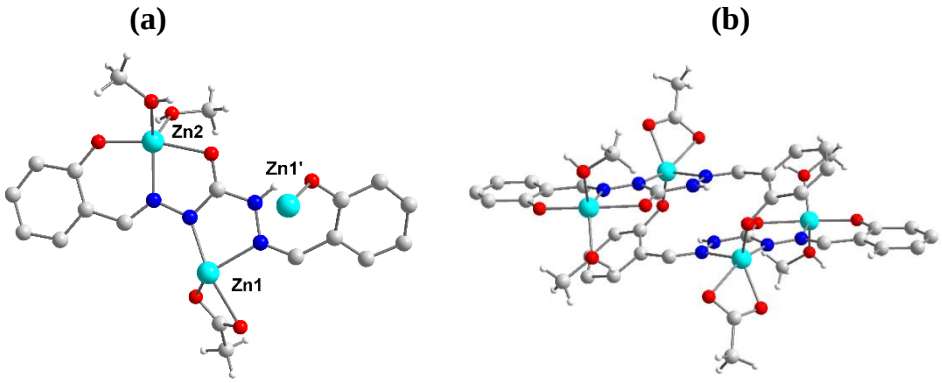


Figura 4.22. Unitatea asimetrică (a) și structura moleculară a compusului $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2]_2$ din (27) (b) (grupările *terț*-butil au fost omise pentru claritate)

Compusul $[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(CH_3OH)_2]$ (**28**) a fost obținut similar, utilizându-se $Zn((CH_3)_3CCOO)_2$ drept sare inițială, structura lui fiind asemănătoare cu cea a compusului **27** (Figura 4.23).

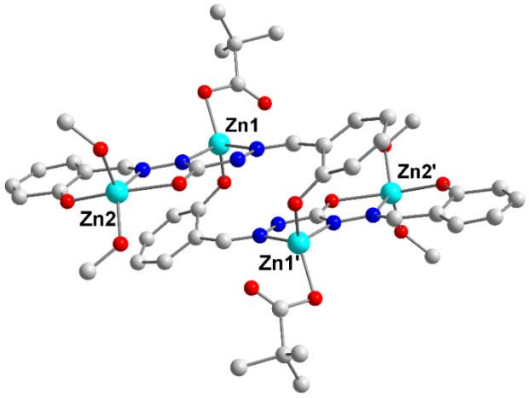


Figura 4.23. Structura moleculară a compusului $[Zn_2(HL^2)((CH3)_3CCOO)(CH_3OH)_2]_2$ din (28) (grupările terț-butil au fost omise pentru claritate)

În compușii coordinativi ai Zn(II) cu semicarbazona aldehidei salicilice, găsim ligandul în forma cetonică [175, 176]. Datorită solubilității reduse a compușilor **27** și **28**, chiar și în solvenți ca DMF sau DMSO, a fost imposibilă înregistrarea spectrelor lor RMN.

La interacțiunea $ZnCl_2$ cu ligandul H_4L^2 în DMF au fost izolate cristale gălbui, a căror analiză prin difracție cu raze X pe monocristal a arătat că acestea corespund ligandului liber $H_4L^2 \cdot 3DMF$ (Tabelul A2.7). Recristalizarea doar a ligandului din soluții de DMF nu a permis obținerea cristalelor. Unitatea asimetrică conține două molecule de ligand cristalografic independente, stabilizate prin două legături de hidrogen intramoleculare O-H···N și trei molecule de DMF de cristalizare. Moleculele sunt planare și se află în conformația *anti* față de legătura C=O (Figura 4.24).

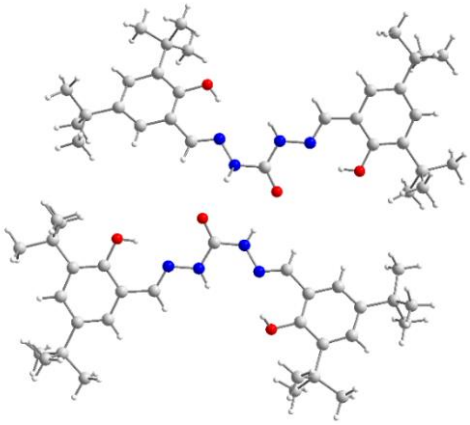


Figura 4.24. Unitatea asimetrică a celulei elementare a ligandului H_4L^2

Strategia de sinteză cu utilizarea abilității de coordinare a ionilor carboxilat a fost extinsă și pentru ionii de Cu(II) și Mn(II). La interacțiunea $Cu((CH_3)_3CCOO)_2$ cu H_4L^2 în metanol s-a obținut compusul cu formula $[Cu_2(HL^2)(CH_3)_3CCOO)(CH_3OH)]$ (**29**). În compusul **29**, ambii ioni de cupru din complexul molecular au o geometrie plan-patrată, iar anionul pivalat este coordinat monodentat prin atomul de oxigen la atomul de metal Cu1 aflat în setul ONN al ligandului trideprotonat $(HL^2)^{3-}$, în timp ce al doilea atom de metal Cu2 din setul ONO are coordinată o moleculă de CH_3OH. Structura lui cu schema de numerotare a atomilor este prezentată în Figura 4.25.

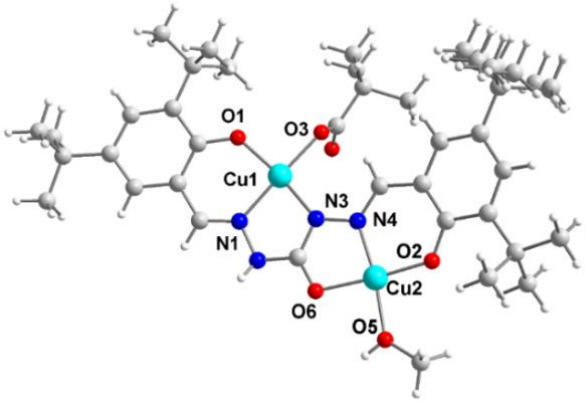


Figura 4.25. Structura compusului $[Cu_2(HL^2))(CH_3)_3CCOO)(CH_3OH]$ din (29)

S-a constatat, că banda ν(C=O) de la 1660 cm^{-1} din spectrul IR al ligandului H_4L^2 dispare în spectrele compușilor **27-29** (Figura A1.28-A1.30), sugerând coordinarea acestuia în formă enolică. Benzile de la 1612 cm^{-1} (**27**), 1610 cm^{-1} (**28**) și 1611 cm^{-1} (**29**), pot fi atribuite ν(C=N) ușor deplasate în comparație cu ligandul. Prezența liganzilor carboxilat este confirmată de benzile ν_{asim} (COO^-) și ν_{sim} care sunt umătoarele: 1575 cm^{-1} și 1431 cm^{-1} (**27**), 1532 cm^{-1} și 1429 cm^{-1} (**28**), 1588 cm^{-1} și 1415 cm^{-1} (**29**), corespunzător.

Rezultate neașteptate au fost obținute la interacțiunea $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ cu același ligand. Din soluție de metanol au fost separate cristale brune, care conform studiului cu raze X, prezintă un compus, în care ligandul a suportat schimbări esențiale. Ca rezultat are loc oxidarea Mn(II) până la Mn(III), fragmentarea ligandului inițial și reorganizarea lui, obținându-se compusul $[Mn_2(HL'')_2]$ (**30**). Structura compusului **30** și a ligandului nou format este prezentată în Figura 4.26. La utilizarea $Mn((CH_3)_3CCOO)_2$ în aceleași condiții se obțin monocristale, parametrii celulei elementare ale cărora coincid cu parametrii compusului **30**.

(a) **(b)**

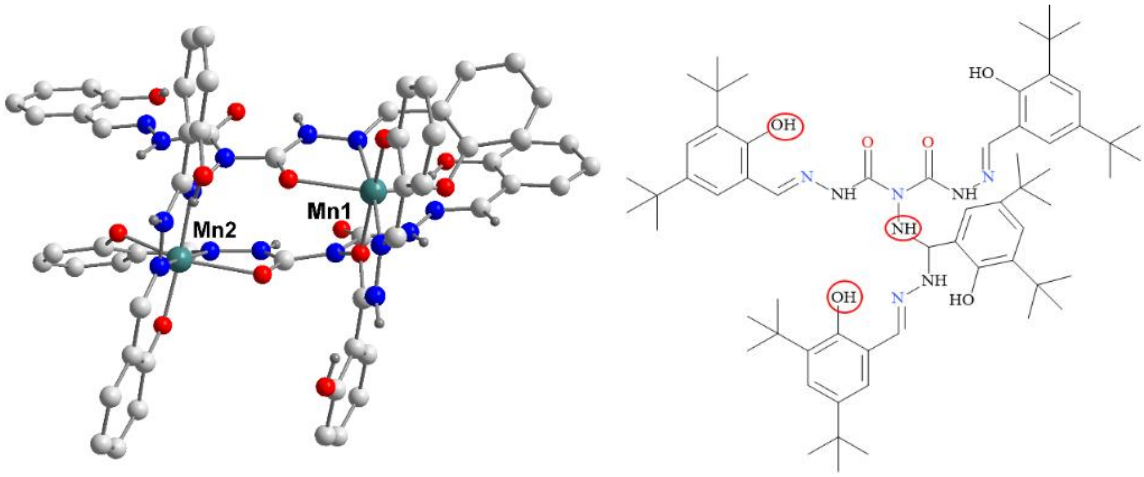


Figura 4.26. Structura compusului $[Mn_2(HL'')_2]$ (30) (a) și formula de structură a ligandului nou format (b) (atomii de hidrogen aromatici și ale grupei *terț*-butil au fost omiși pentru claritate)

În spectrul în IR al compusului **30** (Figura A1.31) pot fi observate două benzi de diferită intensitate la 1699 cm^{-1} și 1654 cm^{-1} , care pot fi atribuite frecvențelor ν(C=O) (coordinată și liberă), iar benzile de la 1606 cm^{-1} și 1585 cm^{-1} respectiv ν(C=N). Banda intensă de la 2955 cm^{-1} cel mai probabil aparține oscilațiilor ν(C–H) ale grupelor *terț*-butil din fragmentul aromatic. Atribuirea grupelor OH și NH prezintă dificultate, deoarece sunt prezente câteva, și de asemenea, implicate sau nu în coordinare. În literatură a fost găsit un caz de regrupare a bis-carbohidrazonei 3-etoxi-aldehidei salicilice în prezența ionilor de Ni(II) cu oxidarea lui până la Ni(III), în care are loc ruperea legăturilor σ N–N printr-o reacție de transfer al atomului de hidrogen [177].

4.6. Concluzii la capitolul 4

1. Au fost stabilite procedee optime de sinteză și au fost obținuți 17 compuși coordinativi ai cuprului(II), nichelului(II), zincului(II) și manganului(III) cu structură discretă și polimerică.

2. Cu ajutorul spectroscopiei în IR și analizei prin difracția razelor X pe monocristal s-a stabilit că liganzii utilizați coordinează prin intermediul a doua seturi de atomi donori neechivalente ONN și ONX, în care X = O, S, NH. Liganzii binucleanți sunt în conformație *anti* în stare trideprotonată; în condiții bazice aceștea pot fi tetradeprotonați. Gradul de deprotonare poate fi urmărit cu ajutorul spectroscopiei IR, deoarece acesta induce deplasarea sau dispariția benzilor (tio)cetonice.
3. Atomii donori ai liganzilor de natură binucleantă utilizați în lucrarea dată sunt aranjați astfel încât aceștia asigură pentru fiecare din cei doi ioni metalici doar trei poziții ale poliedrului de coordinare. Astfel, majoritatea compușilor din această lucrare sunt binucleari, iar pentru completarea sferei de coordinare până la numere de coordinare 4 și 5 ionii metalici (V(V), Cu(II), Ni(II), Zn(II)) folosesc atomii donori ai anionilor proveniți din sarea inițială utilizată, ale moleculelor de solvent. În unele cazuri, coordinarea suplimentară a atomilor donori ai liganzilor crește nuclearitatea compușilor sintetizați: compușii **20**, **23**, **27**, **28** (prin punți fenoxi), compușii **24**, **26** (prin coordinarea celui de-al doilea atom de azot hidrazinic).
4. S-a reușit obținerea compușilor coordinativi atât cu structură discretă, cât și polimerică, polimerizarea efectuându-se prin antrenarea cationilor metalelor alcaline (sodiu și potasiu) în compușii **11**-**13** și formarea punților fenoxi sau utilizarea liganzilor punte di-piridilici în compușii **14**-**19**.
5. În condiții aerobe în cazul interacțiunii liganzilor bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7) și bis(3,5-di-*terț*-butil-salicilaldehidă)carbohidrazonă (H_4L^2) cu ionii de cupru(II) (compusul **23**) și mangan(III) (compusul **30**), corespunzător, induce transformări ale ligandului utilizat (ciclizare, regrupare). În cazul compusului **30** are loc oxidarea ionului metalic Mn^{+2} la Mn^{+3}.

5. UNELE PROPRIETĂȚI ALE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI VANADIULUI(V), CUPRULUI(II) ȘI ZINCULUI(II) CU 1,5-BIS(SALICILALDEHIDĂ)CARBOHIDRAZONE SUBSTITUITE

5.1. Studiul compușilor coordinativi ai dioxovanadiului(V) cu 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazone substituite în calitate de catalizatori în reacția de oxidare a ciclohexanului

Oxidarea selectivă a ciclohexanului este o reacție cheie în chimia industrială, deoarece produsele care se obțin reprezintă un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă (ulei KA), fiind reagenții inițiali pentru producerea acidului adipic și ε-caprolactamei [178]. Acestea din urmă sunt la rândul lor intermediari importanți în fabricarea materialelor polimerice, în special ale poliamidelor Nylon-6,6 și Nylon-6. Cererea masivă de fibre de nailon face din acidul adipic cel mai important acid dicarboxilic din punct de vedere industrial. Astfel, ε-caprolactama se estimează că va atinge o producție globală de aproximativ 6,5 milioane de tone pe an până în 2023, iar pentru piața globală a celor două soiuri de nailon este așteptată o rată anuală de creștere de 6,1% din 2017 până în 2025.

Oxidarea ciclohexanului până la ulei KA rămâne o provocare, având în vedere problemele legate de ușurința de oxidare a uleiului de KA în comparație cu dificultatea inițială de a activa legătura C–H [179]. Din acest motiv, sunt necesare condiții blânde de temperatură și presiune pentru a evita formarea de produse secundare de supra-oxidare. Cu toate acestea, condițiile blânde limitează prima etapă a reacției, rezultând o conversie scăzută.

În procesul industrial clasic, datorită naturii sale stabile ciclohexanul este oxidat în aer sau atmosferă de oxigen la temperaturi și presiune înalte (140–160°C, 10–20 atm) în prezența naftenatului de cobalt(II) ($CoC_{22}H_{14}O_4$), cu o conversie de aproximativ 4%-5% și o selectivitate față de amestecul de KA de 70 până la 80% (K/A raport molar de la 1:1 la 1:3,5). Restul de 20% constă din produse secundare, cum ar fi acizii n-butiric, n-valeric, succinic, glutaric și adipic.

În ultimii ani au fost optimizate două procese comerciale, unul bazat pe procesul de autooxidare necatalitică și unul bazat pe un proces catalizat. În primul proces, hidroperoxidul de ciclohexil (CyOOH) este format printr-un mecanism necatalitic și apoi transformat în ulei KA. În al doilea caz, se folosește un catalizator pentru a accelera întregul proces, care în majoritatea cazurilor este naftenatul de cobalt(II), deși compuși ai unor metale de tranziție ca Co^{2+}, Mn^{2+} și Cr^{2+} pot fi de asemenea utilizați.

Utilizarea iradierii cu microunde (MW) ca sursă alternativă de energie este destul de atrăgătoare pentru sinteza organică, datorită unui șir de avantaje: reducerea timpului de reacție,

ceea ce scade costurile energetice și accelerează procesele chimice; încălzirea uniformă a mediului de reacție, evitând gradientele de temperatură și oferind condiții optime pentru reacție; activarea mai rapidă a catalizatorilor metalici, generând specii active mai eficiente pentru transferul de oxigen [180].

Faptele descrise mai sus sunt fundamentale pentru a înțelege performanța reală a unor catalizatori în oxidarea ciclohexanului. Fiind recunoscută aplicarea diverșilor compuși ai vanadiului cu liganzi ce conțin atomi donori de azot și oxigen în calitate de catalizatori pentru mai multe transformări organice oxidative [181-183], un obiectiv al lucrării date a fost în testarea activității catalitice a compușilor coordinativi ai vanadiului(V) obținuți în oxidarea ciclohexanului ca substrat.

La momentul când au fost finalizate studiile catalitice proprii (2016), în literatura de specialitate erau descriși compuși ai vanadiului(V) cu liganzi asemănători (bis(salicilaldehidă)oxaloildihidrazonă, H_4L^{ox}), care au fost aplicați ca precatalizatori eficienți pentru oxidarea omogenă a ciclohexanului cu H_2O_2 apos, în condiții blânde (50°C) în amestecul de solvenți acetonitril/apă. Deși aproape inactivi ca atare (mai puțin de 0,5% randament total al produsului), performanța lor catalitică a crescut dramatic la adăugarea unei cantități mici de promotor acid (cocatalizator). Randamentele totale (pe baza substratului) de ciclohexanol și ciclohexanonă au atins valori de până la 32% [123]. De asemenea, în lucrarea [184] alți doi compuși binucleari ai vanadiului(V) cu bis(salicilaldehidă)tereftaloildihidrazonă (H_4L^{tereft}) și *bis*(salicilaldehidă)oxaloildihidrazonă (H_4L^{ox}), corespunzător, arată activitate catalitică în același tip de reacție cu H_2O_2 în acetonitril la 60°C cu randamente de 14% și 25%.

Compușii coordinativi ai vanadiului(V) din lucrarea dată **1**, **2** și **7-9**, precum și liganzii corespunzători, au fost testați în calitate de catalizatori omogeni pentru reacția de oxidare (cu hidroperoxid de *terț*-butil *t*-BuOOH apos, HPTB) a ciclohexanului până la ciclohexanol și ciclohexanonă prin iradiere cu microunde (MW) (Tabelul 5.1). Procesul are loc prin formarea hidroperoxidului de ciclohexil (CyOOH) în calitate de produs primar. Acesta în continuare se descompune într-un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă (produși finali, Figura 5.1).

Tabelul 5.1. Date ale oxidării ciclohexanului de către 1, 2 și 7-9 în calitate de catalizatori

Nr d/ o	**Cantitatea de catalizator, μmol**	**Temp, °C**	**Timpul de reacție, h**	**Randament (%) [b]**			**TON (TOF (h^{-1})) [c]**
				CyOH	**CyO**	**Total**	
1 2			0.5 1.0	5.0 4.9	2.4 2.7	4.4 7.6	22(44) 38(38)

3 5 6 7		1 100	1.5 2.0 2.5 3.0	8.0 7.5 7.3 5.2	5.3 6.4 3.9 3.7	13.3 13.9 11.2 8.9	67(45) 70(35) 56(23) 45(15)
9 10 11 12 13 14		5 60	0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	0.1 0.3 0.9 1.0 0.5 0.8	0.1 0.3 0.8 1.2 2.0 1.9	0.2 0.6 1.7 2.2 2.5 2.7	1(2) 3(3) 9(6) 11(6) 13(5) 14(5)
15 16 17 18 19 20	**1**	5 100	0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	5.0 7.0 6.2 5.3 6.3 3.3	2.9 6.1 9.0 9.4 7.3 8.9	7.9 13.1 15.2 14.7 13.6 12.2	39(78) 66(66) 75(50) 73(37) 67(45) 62(21)
21 22 23 24 25 26		10 100	0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	2.7 2.5 2.8 4.7 4.2 4.2	1.3 2.1 3.2 5.6 4.2 4.0	4.0 4.6 6.0 10.3 8.4 8.2	20(40) 9 (18) 30(20) 21(41) 42(17) 41(14)
27 28 29 30 31 32	**2**	5 100	0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	3.4 6.3 6.5 6.9 6.9 6.5	2.7 4.7 11.2 9.5 7.8 5.5	6.1 11.0 17.7 16.4 14.7 12.0	31(61) 55(55) 89(59) 82(41) 74(29) 60(20)
33 34 35 36 37 38		1 100	0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	2.7 7.2 9.6 7.8 4.6 6.3	5.2 5.3 6.7 9.5 10.5 7.3	7.9 12.5 16.3 17.3 15.1 13.6	40(79) 63(63) 82(54) 87(43) 76(30) 68(23)
39 40 41 42 43 44	**7**	5 60	0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	0.1 0.2 0.4 1.1 1.3 1.8	0.0 0.0 0.3 0.4 0.5 0.7	0.1 0.2 0.7 1.5 1.8 2.5	1(2) 1(1) 4(2) 8(4) 9(4) 13(4)
45 46 47 48 49 50		5 100	0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	5.8 8.4 9.5 9.7 7.2 6.2	4.9 6.5 9.0 7.0 5.7 4.6	10.7 14.9 18.5 16.4 12.9 10.8	54(107) 75(75) 93(62) 82(41) 65(26) 54(18)
51 52 53 54 55 56	**8**	1 60	0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0	2.6 2.1 3.5 4.5 4.8 3.9	2.1 2.9 6.3 3.3 3.0 2.7	4.7 5.0 10.2 8.8 7.8 6.6	24(47) 25(25) 51(26) 44(22) 39(16) 33(11)

57				0.5	5.2	3.4	8.6	4(86)
58				1.0	6.5	5.1	11.6	58(58)
59		5	100	1.5	6.6	5.4	12.0	60(40)
60				2.0	5.7	5.8	11.5	58(29)
61				2.5	4.8	6.0	10.8	54(22)
62				3.0	3.6	6.2	9.8	49(16)
63		1	100	0.5	4.9	2.7	7.6	38(76)
64				1.0	5.3	3.7	9.0	45(45)
65				1.5	5.5	4.1	9.6	48(32)
66				2.0	7.3	3.6	10.9	55(28)
67				2.5	7.8	7.6	15.4	77(31)
68				3.0	4.4	5.9	10.3	52(17)
69	**9**			0.5	0.9	0.7	1.6	8(16)
70		5	60	1.0	1.4	1.6	3.0	15(15)
71				1.5	0.7	3.1	3.8	19(13)
72				2.0	2.8	1.6	4.4	22(11)
53				2.5	3.6	2.2	5.8	29(12)
74				3.0	4.0	2.6	6.6	33(11)
75				0.5	7.7	4.8	12.5	63(125)
76				1.0	8.7	7.1	15.8	79(79)
77		5	100	1.5	7.8	8.5	16.3	82(54)
78				2.0	7.4	8.0	15.4	77(39)
79				2.5	7.1	7.7	14.8	74(30)
80				3.0	6.5	7.0	13.5	68(23)
81		-		1.5	0.0	0.0	0.0	-
82		-		1.5	0.0	0.0	0.0	-
83	**NH_4VO_3**	5	100	1.5	1.9	3.3	5.2	26(17)
84	**$VO(acac)_2$**	5	100	1.5	0.0	0.0	0.0	32(21)
85[d]	**7**	5	100	1.5	0.0	0.0	0.0	0
86[e]				1.5	0.0	0.0	0.0	0

[a] Condițiile de reacție: ciclohexan (2.5 mmol), catalizator de V (1-10 μmol), *t*-BuOOH (70% în H_2O, 5 mmol), MW, 0.5 – 3 ore la 60 - 100 ºC. [b] numărul de moli de produși [ciclohexanol (CyOH) + ciclohexanonă (CyO)] la 100 mol de ciclohexan, care s-au determinat cu ajutorul GC după tratarea cu PPh_3. [c] Număr de conversie = numărul de moli de produși la 1 mol de catalizator; TOF = TON pe oră (valoarea în paranteze). [d] în prezența Ph_2NH (2.5 mmol). [e] în prezența $CBrCl_3$ (2.5 mmol).

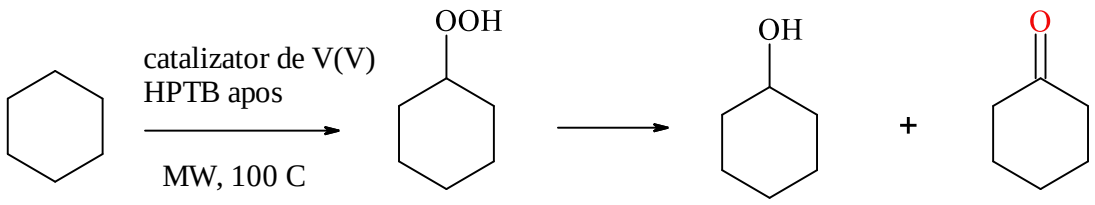


Figura 5.1. Oxidarea sub acțiunea iradierii cu microunde (MW) a ciclohexanului până la hidroperoxidul de ciclohexil, ciclohexanol și ciclohexanonă cu hidroperoxid de *terț*-butil, catalizată de complecșii vanadiului (V) 1, 2 și 7-9

Formarea CyOOH a fost dovedită folosind metoda propusă de Shul'pin [185]: adăugarea de PPh_3 înainte de analiza cu GC a produșilor reacției provoacă o creștere semnificativă a cantității de ciclohexanol (datorită reducerii CyOOH de către PPh_3, cu formarea oxidului fosfanic) și o scădere corespunzătoare a ciclohexanonei.

În condiții optimizate ale acestor sisteme, care nu conțin solvenți sau aditivi, la 100°C și timp de 1,5 ore de iradiere cu microunde cu putere redusă (7 W), s-au obținut randamente bune (până la 19% pentru compusul **7**, de 4 ori mai mari decât cele raportate pentru procesele industriale aerobice, pentru a garanta o selectivitate bună) [179] pentru produsele oxigenate obținute, utilizând o cantitate de 0,2% de catalizator de vanadiu, în raport cu ciclohexanul (Figura 5.2).

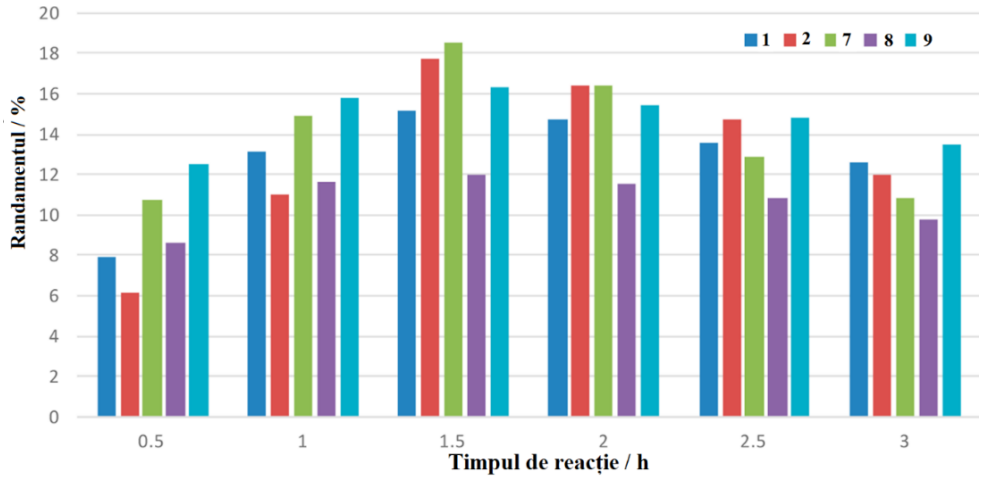


Figura 5.2. Randamentul total al ciclohexanolului și ciclohexanonei obținut prin oxidarea ciclohexanului cu ajutorul iradierii cu microunde (MW) cu HPTB catalizată de complecșii 1, 2 și 7-9

Ciclohexanolul și ciclohexanona au fost singurii produși detectați prin analiza GC-MS în condițiile metodelor catalitice testate, demonstrând astfel un sistem de oxidare foarte selectiv. Cu toate acestea, produși de ”supraoxidare”, cum ar fi 1,3- și 1,4-ciclohexandiolul, au fost detectați cu ajutorul GC-MS pentru durate de reacție mai lungi. Descompunerea H_2O_2 (soluții apoase de 30% sau 50%) în condițiile de reacție utilizate (MW, 100°C) a împiedicat utilizarea acestui oxidant cu un preț mai puțin costisitor și prietenos mediului (randamentele au fost reduse, de exemplu, pentru **7**, de la 19% la 2% când HPTB a fost înlocuit cu soluție apoasă de H_2O_2 de 50%).

După cum se arată în Figura 5.2, cele mai bune rezultate în condițiile ecologic prietenoase de mai sus, au fost obținute în prezența complexului neutru $[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$ **7**. Prezența substituenților *t*-Bu în inelul fenil al $(HL^{1\text{-}3})^{3-}$ în **2** și **8** nu pare să aibă o influență clară asupra activității catalitice a acestora în comparație cu complecșii corespunzători **1** și **7** cu grupe fenil nesubstituite. De fapt, randamente totale foarte similare ale ciclohexanolului și ciclohexanonă (17,7% și respectiv 18,5%) au fost obținute cu utilizarea

compușilor **1** și **2** în aceleași condiții, ceea ce este în concordanță cu primul potențial de reducere foarte similar (−1.46 V și −1.48 V *vs* Fc/Fc^+, reprezentat mai jos), manifestat de către acești compuși. Potențialul de reducere este posibil un factor important pentru comportamentul lor catalitic.

Cantitatea de catalizator, precum și temperatura reacției, joacă un rol semnificativ în activitatea catalitică a compușilor vanadiului, așa cum este prezentat în Figura 5.3 pentru cel mai activ catalizator (**7**).

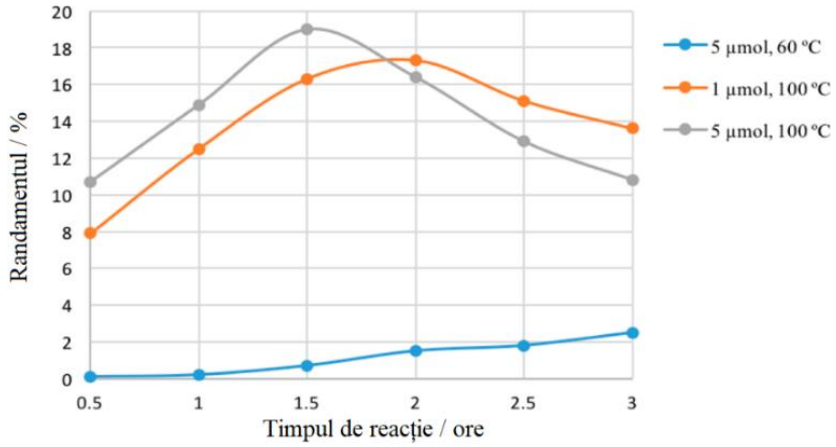


Figura 5.3. Efectul timpului de reacție, temperaturii și cantității de catalizator 7 asupra randamentului ciclohexanolului și ciclohexanonei, obținute prin oxidarea ciclohexanului cu HPTB la iradiere cu microunde (MW) și fără aditivi

Creșterea de la 1 µmol la 5 µmol a cantității de compus **7** în mediul de reacție conduce la o creștere a randamentului și permite atingerea mai rapidă a randamentului maxim (în 1,5 ore, în loc de 2 h de iradiere MW necesară pentru 1 µmol de compus **7**). În plus, a fost necesară iradierea cu microunde la 100°C pentru a se obține randamente bune de produse oxidate într-un timp de reacție mai scurt. Cu toate acestea, reacția asistată de iradiere cu microunde cu putere redusă utilizată oferă o metodă sintetică mult mai eficientă decât încălzirea convențională în atmosferă deschisă sau refluxul fără presiune, permițând obținerea unor randamente similare în perioade de timp mult mai scurte (de exemplu, un randament de 20% de ciclohexanol și ciclohexanonă a fost obținut după 24 de ore de reacție în prezența compusului **7** în aceleași condiții, dar folosind o baie de ulei.

Sistemele catalitice care conțin vanadiu și care utilizează HPTB ca agent oxidant pentru oxidarea ciclohexanului au fost rareori descrișii în literatură [186, 187]. Mai mult, performanța unor astfel de catalizatori heterogeni ca zeolit sau oxid de fosfor pentru transformarea ciclohexanului, pare să fie mai scăzută decât cea a sistemului descris, posibil și datorită efectului de iradiere MW utilizat.

Adăugarea unei capcane cu radicali (de exemplu, Ph_2NH) la amestecul de reacție are ca rezultat suprimarea activității catalitice. Acest comportament, împreună cu formarea hidroperoxidului de ciclohexil (produs intermediar tipic în reacțiile de tip radicalic) susține ipoteza unui mecanism cu radicali liberi în oxidarea ciclohexanului efectuată în acest studiu. În mod similar cu mecanismele descrise în literatură pentru oxidarea cu peroxid de hidrogen catalizată cu compușii de vanadiu [188, 189], pot fi propuse descompunerea asistată de către vanadiu a *t*-BuOOH, conducând la radicali centrați cu oxigen *t*-BuOO• și *t*-BuO• (reacțiile 5.1 și 5.2), așa cum este ilustrat mai jos pentru complexul **7**. Atunci se formează radicalul ciclohexil (Cy•) prin extragerea H din ciclohexan (CyH) de către *t*-BuO• (reacția 5.3). La interacțiunea Cy• cu O_2 se formează CyOO• (reacția 5.4), și apoi se poate forma CyOOH, de exemplu, prin extragerea H din *t*-BuOOH de către CyOO• (reacția 5.5). Descompunerea CyOOH până la CyO• și CyOO• (reacțiile 5.6 și 5.7) în prezența complecșilor vanadiului ar conduce apoi la ciclohexanol (CyOH) și ciclohexanonă (Cy_{-H} = O) (reacțiile 5.8 și 5.9) [184].

$$[\mathbf{7}]^0 + t\text{-BuOOH} \rightarrow t\text{-BuOO}^\bullet + H^+ + [\mathbf{7}]^- \quad (5.1)$$

$$[\mathbf{7}]^- + t\text{-BuOOH} \rightarrow t\text{-BuO}^\bullet + [\mathbf{7}]^0 + HO^- \quad (5.2)$$

$$t\text{-BuO}^\bullet + CyH \rightarrow t\text{-BuOH} + Cy^\bullet \quad (5.3)$$

$$Cy^\bullet + O_2 \rightarrow CyOO^\bullet \quad (5.4)$$

$$CyOO^\bullet + t\text{-BuOOH} \rightarrow CyOOH + t\text{-BuOO}^\bullet \quad (5.5)$$

$$CyOOH + [\mathbf{7}]^- \rightarrow CyO^\bullet + [\mathbf{7}]^0 + HO^- \quad (5.6)$$

$$CyOOH + [\mathbf{7}]^0 \rightarrow CyOO^\bullet + H^+ + [\mathbf{7}]^- \quad (5.7)$$

$$CyO^\bullet + CyH \rightarrow CyOH + Cy^\bullet \quad (5.8)$$

$$2\ CyOO^\bullet \rightarrow CyOH + Cy_{\text{-H}}\text{=O} + O_2 \quad (5.9)$$

Disponibilitatea speciilor reductibile de vanadiu(V) cu ajutorul peroxidului este demonstrată prin studii electrochimice și este crucială pentru oxidarea peroxidativă. De fapt, formarea radicalilor *t*-BuOO• și *t*-BuO• este un pas cheie pentru distrugerea legăturilor C−H din ciclohexan. Reducerea complexului metalic poate fi localizată la ligand și nu la ionul de vanadiu, care își păstrează starea de oxidare +5 (cazul complexului ionic $[\mathbf{1}]^-$) sau poate fi centrat la metal, dar urmat de transferul de electroni către ligand (cazul compusului neutru **7**). Stabilirea unui astfel de comportament redox al catalizatorului dirijat de către ligand a fost efectuată pentru prima dată în acest domeniu.

În lucrarea ulterioar publicată [190], în care condițiile de testare a activității catalitice sunt cele mai apropiate de cele din prezenta teză, s-a obținut un randament de 23% (Tabelul 5.2).

Tabelul 5.2. Caracteristicile reacției de oxidare a ciclohexanului în prezența de diferiți compuși coordinativi de vanadiului din diverse surse.

Catalizator	**Selectivitate (%)**	**Randament (%)**	**Condiții de reacție**	**Sursă**
Compusul **1**	85% (KA-Oil)	10%	MW, HPTB, fără solvent	Lucrarea dată
Compusul **2**	88% (KA-Oil)	12%	MW, HPTB, fără solvent	Lucrarea dată
Compusul **7**	87% (KA-Oil)	11%	MW, HPTB, fără solven	Lucrarea dată
$[(VO_2)_2(L^{ox})\{Na_2(H_2O)_4\}]_n$		15%	50ºC, H_2O_2, CH_3CN/H_2O, cocatalizator	[123]
$[\{VO_2\}_2(L^{ox})\{K_2(H_2O)^4\}]_n$		24%	50ºC, H_2O_2, CH_3CN/H_2O, cocatalizator	[123]
$[\{VO_2)\}_2(L^{ox})\{Cs_2(H_2O)_4\}]_n$		32%	50ºC, H_2O_2, CH_3CN/H_2O, cocatalizator	[123]
$[\{VO_2\}_2(H_2L^{tereft})]$		14%	60ºC, H_2O_2, CH_3CN	[183]
$[\{VO(OC_2H_5)(C_2H_5OH)\}_2(L^{tereft})]$		23%	MW, HPTB, fără solvent	[184]

Astfel, catalizatorii pe bază de vanadiu(V) reprezintă o alternativă promițătoare, oferind randamente superioare și o selectivitate mai bună, alături de condiții de reacție mai blânde. Aceste concluzii merită să fie explorate în continuare și pot deschide o fereastră nouă în chimia coordinativă a vanadiului.

Voltametrie ciclică

Complecșii vanadiului cu liganzi organici prezintă comportament redox interesant, datorită varietății de stări de oxidare ușor accesibile, atât ale metalului, cât și a liganzilor. Comportamentul redox al compușilor **1**, **2** și **8** au fost studiate prin voltametrie ciclică și UV-vis-NIR situ, precum și spectroelectrochimie RES, în DMSO/*n*-$Bu_4N[PF_6]$ (pentru **1** și **2**) și etanol/$LiClO_4$ (pentru **8**). Voltamogramele ciclice (CV) ale **1** și **2** măsurate la o rată de scanare de 100 mV s^{-1} în DMSO/*n*-$Bu_4N[PF_6]$ indică în mod clar un maxim de reducere cu jumătatea potenţialului E*p/2* la −1,46 V pentru **1** şi la −1,48 V pentru **2**. Două procese de oxidare ale speciilor care s-au format la reducere, și anume, un maxim lat puternic deplasat la -0,9 V și altul mic la 0,25 V (toate *vs* Fc/Fc^+) au fost observate în timpul scanării inverse pentru ambii complecși (Figura 5.4).

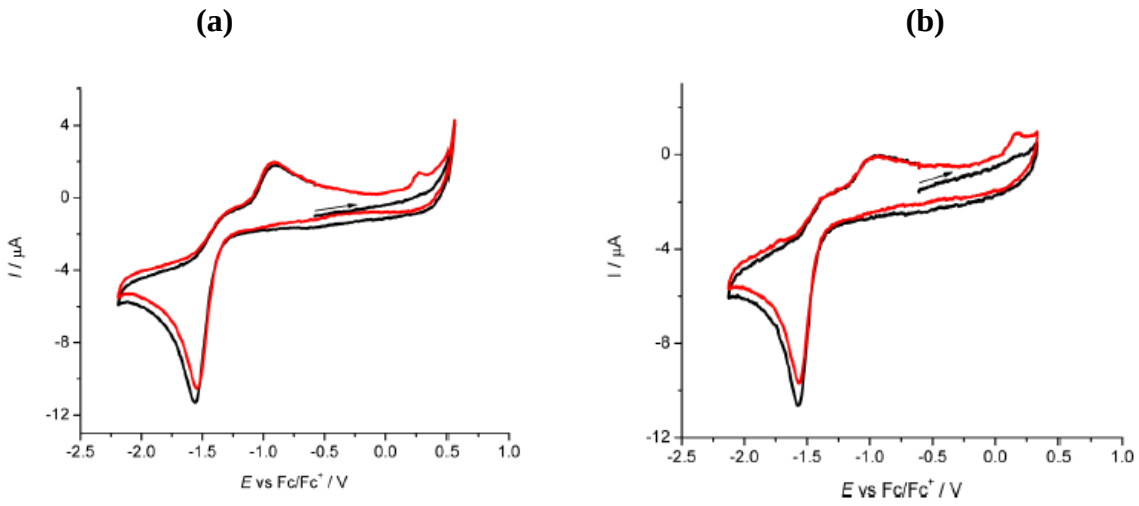


Figura 5.4. Voltamogramele ciclice ale 1 (a) și 2 (b) în DMSO/*n*-Bu$_4$N[PF$_6$] cu electrodul de lucru de Pt la o rată de scanare de 100 mV s^{-1} (linia neagră și roșie reprezintă prima și a doua scanare, corespunzător).

5.2. Proprietățile antiproliferative ale compusului [Cu$_2$(H$_2$L$_{cicl}$)(CH$_3$OH)$_2$Cl$_3$]·CH$_3$OH (23)

Compușii tiocarbohidrazidici sunt cunoscuți pentru diverse activități biologice, cum ar fi cea antioxidant, anticancer, antibacteriană, antifungică, anticonvulsantă și inhibitoare ale enzimelor [191-194]. 1,5-Bistiocarbohidrazonele derivate de la aldehida salicilică sunt cei mai importanți membri ai acestor compuși. Proprietățile biologice ale acestor compuși s-au dovedit a fi foarte promițătoare [195]. Compușii complecși ai Pt(II) și Bi(III) ale unor tiocarbohidrazone au fost testați în calitate de agenți chimioterapeutici în tratamentul diferitor tipuri de cancer [196, 197]. S-a demonstrat, că compușii coordinativi mononucleari și binucleari ai Ru(II) ale unei tiocarbohidrazone prezintă activitate inhibitorie împotriva unor bacterii Gram-pozitive și Gram-negative și ciuperci [198]. Activitatea antibacteriană și antifungică [154, 199] au fost studiate preponderent în cazul tiocarbohidrazonelor, iar prezenţa inelului fenolic a făcut posibilă exploatarea acestora de asemenea pentru capacitățile lor antioxidante [81, 200, 201].

Activitatea antiproliferativă in vitro ale ligandului 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H$_4$L^7) și compușilor coordinativi în baza acestuia [Cu$_2$(H$_2$L$_{cicl}$)(CH$_3$OH)$_2$Cl$_3$]·CH$_3$OH (**23**) și [Cu$_2$(HL^7)(HSO$_4$]·CH$_3$OH·3H$_2$O, descriși în literatură [79] a fost testată folosind metoda cu resazurină* (În Tabelul 5.3 sunt relatate rezultatele analizei antiproliferative asupra celulelor canceroase HeLa).

Tabel 5.3. Valorile IC_{50} ale proligandului H_4L^7 și compușilor coordinativi 23 și $[Cu_2(HL^7)(HSO_4]\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O$ [79] față de linia celulară HeLa

Compusul	**IC_{50} μg/ml
1,5-*bis*(3-metoxi-salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (H_4L^7)	≥10
$[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3]\cdot CH_3OH$ (**23**)	10,5±0,1
$[Cu_2(HL^7)(HSO_4]\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O$ [79]	4,4±0,2
DOX (doxorubicina)	10,0±0,4

*test colorimetric de caracterizare a activității metabolice a celulelor, bazat pe reducerea enzimelor celulelelor viabile a colorantului resazurina non-fluorescent, care este transformată în rezorufină fluorescentă de culoare roșie intensă. Cantitatea de fluorescență produsă este proporțională cu numărul de celule viabile.

** concentrația inhibitorie la jumătate maximă este o măsură cantitativă care indică cât de mult dintr-o anumită substanță inhibitoare (de exemplu, medicament) este necesară pentru a inhiba, in vitro, un anumit proces biologic sau componentă biologică cu 50%, este exprimată în μg/ml.

Valoarea IC_{50} pentru compusul **23** este comparabilă cu valorile IC_{50} corespunzătoare ale doxorubicinei, care este utilizată în practică medicală.

5.3. Proprietățile fotoluminescente ale compușilor $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2]\cdot H_2O$ (27) și $[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(MeOH)_2]\cdot H_2O$ (28)

Unul din domeniile în curs de dezvoltare a chimiei coordinative este sinteza și studiul complecșilor metalici cu liganzi organici, care au proprietăți funcționale valoroase, inclusiv luminescență. Acest lucru se datorează necesităților electronicii moleculare moderne, care utilizează materiale noi pentru a crea diode organice luminescente (OLED). Atomul de zinc coordinat joacă un rol dublu, așa cum este subliniat în literatura de specialitate [202, 203]. În primul rând, formarea legăturilor covalente între atomii de Zn și atomii donori (O, N) prin donarea unei perechi de electronii către atomul de Zn modifică energia emisiei datorate scăderii decalajului energetic între orbitalii $\pi*$ și π. În al doilea rând, coordinarea liganzilor la atomul de Zn crește rigiditatea liganzilor, ceea ce poate diminua pierderea de energie prin mișcări vibraționale și creșterea eficienței emisiilor.

Proprietățile fotoluminescente ale probelor solide ale complecșilor **27** și **28**, precum și a ligandului liber H_4L^2 au fost investigate la temperatura camerei. Pentru ligandul liber nu a fost depistată nici o emisie la excitare cu lungimi de undă între 280 și 440 nm, iar compușii coordinativi au avut maxime la 410 (**27**) și 370 nm (**28**), corespunzător (Figura 5.5, a).

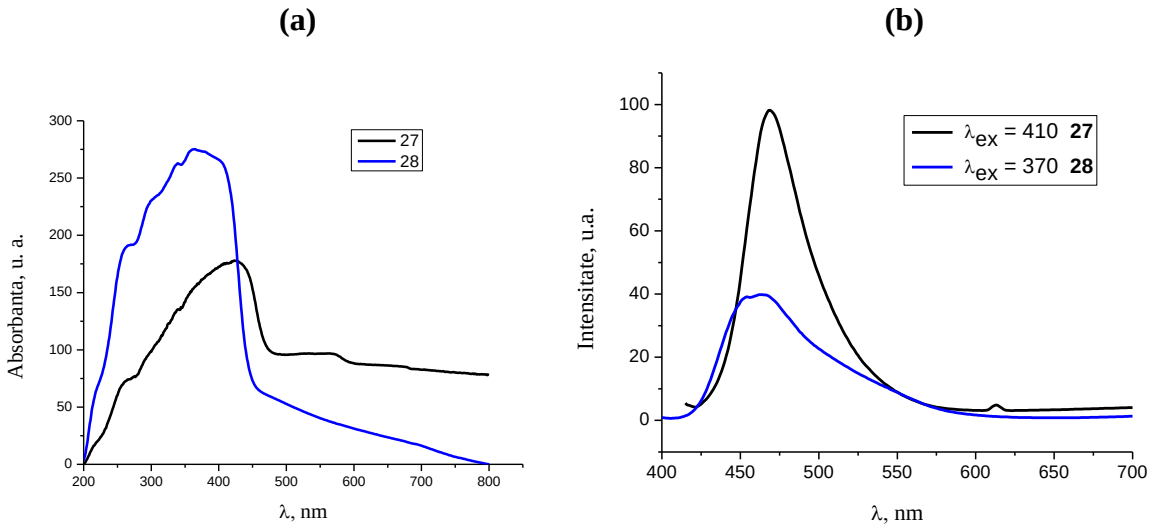


Figura 5.5. Spectrele de absorbție (a) și de fluorescență (b) în stare solidă ale compușilor 27 și 28 la temperatura camerei

Fluorescența ligandului este probabil stinsă de apariția unui proces fotoindus de transfer de electroni (PTE) datorită prezenței perechilor libere de electroni la atomii donori ai ligandului (N, O). Ambii compuși prezintă luminiscență caracteristică cu maxime la 468 nm pentru **27** (λ_{ex} = 410 nm) și 464 nm (λ_{ex} = 370 nm) pentru **28**, corespunzător (Figura 5.5, b). Pentru compușii Zn(II), nu sunt așteptate emisii provenite din stări excitate MLCT/LMCT, deoarece ionul de Zn(II) este greu de oxidat sau redus datorită configurației sale d^{10} stabile. Astfel, emisia observată în complecși este atribuită tranziției intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$.

Plus la aceasta, în complesii Zn(II), PTE este prevenit în urma coordinării cu ioni metalici, deci intensitatea fluorescenței poate fi mult majorată. Formarea chelaților de Zn(II) crește rigiditatea liganzilor și astfel reduce pierderea de energie prin mișcarea vibrațională termică. Aceste măsurători arată că compusul studiat prezintă luminescență, care pot fi utilizate în domeniul senzorilor optici sau al dispozitivelor de emisie.

5.4. Concluzii la capitolul 5

1. Compușii de dioxidovanadiu(V) au manifestat activitate catalitică în reacția de oxidare a ciclohexanului, prezentând randament și selectivitate înalte;
2. Compusul binuclear al cuprului(II), în care ligandul tiocarbohidrazonic este ciclizat a arătat activitate antiproliferativă comparabilă cu cea a doxorubicinei;
3. Compușii tetranucleari ai zincului au proprietăți luminescente, fiind excitați cu o lumina λ_{ex} = 410 nm și 370 nm.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Au fost optimizate metodele de sinteză a 30 de compuși coordinativi noi ai unor metale 3d (V(V), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(III) cu liganzi (tio)carbohidrazonici ai aldehidei salicilică și derivații substituiți ai ei. Raportul metal:ligand a fost de 2:1, obținându-se de regulă compuși binucleari. În majoritatea compușilor coordinativi sintetizați (cu excepția compușilor 23, 27, 28, 30) este prezentă o unitate binucleară structurălă de bază, care poate fi organizată în structuri cu o nuclearitate mai mare sau polimerice. Metodologia de sinteză a inclus de asemenea utilizarea unor liganzi sau cationi suplimentari, în formă de derivați ai bipiridinei și carbonați ai metalelor alcaline, corespunzător, pentru obținerea complecșilor cu nuclearitate mai mare și a polimerilor de coordinare, (capitolul 2 pp. 59-71 și capitolul 4 pp. 116-125).
2. Utilizând drept metode de studiu spectroscopia IR, RMN, spectrometria de masă și difracția razelor X pe monocristal s-a demonstrat, că reactivii organici încorporează doi ioni metalici având diverse grade de deprotonare: bi-, tri- și tetradeprotonat, (capitolul 3 pp. 76-125).
3. Pentru prima data au fost sintetizate și caracterizate combinații complexe heteronucleare V(V)/M(I), unde M=Na, K cu bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă (compușii **11**-**13**), în care ionii metalelor alcaline induc formarea structurilor polimerice, (capitolul 2 pp. 65-66 și capitolul 3 pp. 99-104).
4. Pentru prima dată au fost sintetizați și caracterizați prin difracție cu raze X pe monocristal compuși coordinativi ai Ni(II) cu bis(salicilaldehidă)tiocarbohidrazonă (**25**, **26**), care prezintă interes datorită faptului că multe hidrogenaze conțin astfel de complecși de nichel cu liganzi cu atomi donori de azot și sulf, (capitolul 2 pp. 70 și capitolul 4 pp. 119-120).
5. La interacțiunea ligandului bis(3,5-di-terț-butilsalicilaldehidă)carbohidrazonă cu ionii de Zn(II) a fost stabilit un mod de coordinare nou al carbohidrazonelor, care nu a mai fost descris anterior în literatura de specialitate, și anume modul hexadentat tritopic [ONN][NN][O] (compușii **27**, **28**), (capitolul 2 pp71 și capitolul 4 pp. 120-123).
6. Studiul activității catalitice a compușilor **1**, **2** și **7**−**9** în reacția de oxidare a ciclohexanului însoțită de iradiere cu microunde și în lipsă de solvenți (cu hidroperoxid de terț-butil apos) a demonstrat, că aceștea acționează în calitate de catalizatori omogeni, obținându-se ciclohexanol și ciclohexanonă, cu o selectivitate înaltă și un randament de aprox. 19% (compusul **7**), valoare de cca. de 4 ori mai mare decât cea din procesul aerob industrial, (capitolul 5 pp. 128-135).

În baza cercetărilor efectuate putem recomanda:

1. Concentrarea cercetărilor viitoare pe explorarea ambelor direcții sintetice și catalitice și anume prin angajarea altor compuși homo- și heterometalici ai vanadiului(V) cu liganzi din șirul omolog, și anume diaminoguanizona și tiocarbohidrazona aldehidei salicilice și derivaților substituiți ai acesteia; de asemenea, prezenta interes investigarea activității catalitice ale compușilor descriși și pentru alte reacții de oxidare.
2. Extinderea cercetării proprietăților biologice ale complecșilor V(V), Cu(II) și Zn(II) în dependență de următorii factori:
   a. natura ionului metalic;
   b. natura ligandului (carbohidrazone, tiocarbohidrazone și diaminoguanizone);
   c. natura contranionilor;
   d. prezența sau absența unor co-liganzi.

BIBLIOGRAFIE

1. MAJUMDAR, P., PATI, A., PATRA, M., BEHERA, R.K., BEHERA, A.K. Acid Hydrazides, Potent Reagents for Synthesis of Oxygen-, Nitrogen-, and/or Sulfur-Containing Heterocyclic Rings. In: *Chemical Reviews*. 2014, 114, pp. 2942−2977. DOI: https://doi.org/10.1021/cr300122t
2. SUTRADHAR, M., ROY BARMAN, T., POMBEIRO, A.J.L., MARTINS, L.M.D.R.S. Aroylhydrazone Schiff Base Derived Cu(II) and V(V) Complexes: Efficient Catalysts towards Neat Microwave-Assisted Oxidation of Alcohols. In: *International Journal of Molecular Sciences*. 2020, 21, 2832. DOI: https://doi.org/10.3390/ijms21082832
3. KUMAR, A., KURBAH, S.D., SYIEMLIEH, I., DHANPAT, S.A., BORTHAKUR, R., LAL, R.A. Synthesis, characterization, reactivity, and catalytic studies of heterobimetallic vanadium(V) complexes containing hydrazone ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2021, V. 515, 120068. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120068
4. SHI, J., WEI, Y., ZHANG, Y., TANG, J., BIAN, H., YU, Q., HUANG, F. Bovine serum albumin–vanadium complex hybrid: Synthesis, crystal structure, SOD activities and asymmetric catalytic oxidation of sulfides. In: *Polyhedron*. 2019, vol. 162, pp. 81–90. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.050
5. SYIEMLIEH, I., ASTHANA, M., KURBAH, S.D., LAL, R.A. Synthesis, crystal structure and reactivity of homobimetallic vanadium(V) complexes derived from oxaloyldihydrazone ligands. In: *Polyhedron.* 2019, vol. 170, pp. 202–216. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.05.047
6. SUTRADHAR, M., ALEGRIA, E.C.B.A., ROY BARMAN, T., GUEDES DA SILVA, M.F.C., LIU, C.-M., POMBEIRO, A.J.L. 1D Copper(II)-Aroylhydrazone Coordination Polymers: Magnetic Properties and Microwave Assisted Oxidation of a Secondary Alcohol. In: *Frontiers in Chemistry*, 2020, vol. 8, articol 157. DOI: https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00157
7. PADHYE, S., KAUFFMAN, GB. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 1985, vol. 63, pp. 127–160. DOI: https://doi.org/10.1016/0010-8545(85)80022-9
8. LOBANA, T.S., SHARMA, R., BAWA, S., KHANNA, G. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals - An overview. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2009, vol. 253, pp. 977–1055. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.004

9. PELOSI, G. Thiosemicarbazone Metal Complexes: From Structure to Activity. In: *The Open Crystallography Journal.* 2010, vol. 3, pp. 16–28. DOI: 10.2174/1874846501003010016
10. ROSU, T., GULEA, A., NICOLAE, A., GEORGESCU, R. Complexes of $3d^n$ Metal Ions with Thiosemicarbazones: Synthesis and Antimicrobial Activity. In: *Molecules.* 2007, 12, pp. 782–796. DOI: https://doi.org/10.3390/12040782
11. GERBELEU, N.V., ARION, V.B., BURGESS, J.P. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds 1st Edition, Wiley-VCH; 1994, 576 p. DOI: 10.1002/9783527613809
12. МАЛИНОВСКИЙ, Т.И., СИМОНОВ, Ю.А., ГЭРБЭЛЭУ, Н.В. и др. Строение координационных соединений 3d-элементов с лигандами на основе S–алкилизотиосемикарбазидов. Проблемы кристаллохимии, М.: Наука, 1985, с. 39-68. ISBN 978-5-7695-3050-0.
13. DOBROV, A., DARVASIOVÁ, D., ZALIBERA, M., BUČINSKÝ, L., JELEMENSKÁ, I., RAPTA, P., SHOVA, S., DUMITRESCU, D.G., ANDRADE, M.A., MARTINS, L.M.D.R.S., POMBEIRO, A.J.L. ARION, V.B. Diastereomeric dinickel(II) complexes with non-innocent bis(octaazamacrocyclic) ligands: isomerization, spectroelectrochemistry, DFT calculations and use in catalytic oxidation of cyclohexane. Dalton Trans., 2022, 51, 5151-5167. https://doi.org/10.1039/D2DT00154C
14. DOBROV, A., DARVASIOVÁ, D., ZALIBERA, M., BUČINSKÝ, L., PUŠKÁROVÁ, I., RAPTA, P., SHOVA, S., DUMITRESCU, D., MARTINS, L. M. D. R. S., POMBEIRO, A. J. L., ARION, V. B. Nickel(II) Complexes with Redox Noninnocent Octaazamacrocycles as Catalysts in Oxidation Reactions. Inorg. Chem. 2019, 58, 16, 11133–11145. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01700
15. PHONSRI, W., MACEDO, D.S., DAVIES, C.G., JAMESON, G.N.L., MOUBARAKI, B. MURRAY, K.S.. Heteroleptic iron(III) Schiff base spin crossover complexes: halogen substitution, solvent loss and crystallite size effects. In: *Dalton Transactions*. 2017, vol. 46, 7020–7029. DOI: https://doi.org/10.1039/C7DT00947J
16. PRABHAKARAN, R., KALAIVANI, P., POORNIMA, P., DALLEMER, F., PARAMAGURU, G., VIJAYA PADMA, V., RENGANATHAN, R., HUANGE, R., NATARAJAN, K.. One pot synthesis of structurally different mono and dimeric Ni(II) thiosemicarbazone complexes and N-arylation on a coordinated ligand: a comparative biological study. *Dalton Transactions*. 2012, vol. 41, 9323–9336. DOI: https://doi.org/10.1039/C2DT12231F

17. AKBARI, A., GHATEAZADEH, H., TAKJOO, R., SADEGHI-NEJAD, B., MEHRVAR, M., MAGUE, J.T. Synthesis & crystal structures of four new biochemical active Ni(II) complexes of thiosemicarbazone and isothiosemicarbazone-based ligands: In vitro antimicrobial study. In: *Journal of Molecular Structure.* 2019, vol. 1181, pp. 287–294. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.109
18. LOBANA, T.S., KUMARI, P., CASTINEIRAS, A., BUTCHER, R.J. The Effect of C-2 Substituents of Salicylaldehyde-Based Thiosemicarbazones on the Synthesis, Spectroscopy, Structures, and Fluorescence of Nickel(II) Complexes. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013, pp. 3557–3566. DOI: https://doi.org/10.1002/ejic.201300209
19. NAIK, A.D., REDDY, P.A.N., NETHAJI, M., CHAKRAVARTY, A.R. Ternary copper(II) complexes of thiosemicarbazones and heterocyclic bases showing N_3OS coordination as models for the type-2 centers of copper monooxygenases. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2003, vol. 349, pp. 149–158. DOI: https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00091-4
20. ZHANG, Z., GOU, Y., WANG, J., YANG, K., QI, J., ZHOU, Z., LIANG, S., LIANG, H., YANG, F. Four copper(II) compounds synthesized by anion regulation: Structure, anticancer function and anticancer mechanism. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2016, vol. 121, pp. 399–409. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.05.021
21. KURZER, F., WILLKINSON, M. The chemistry of carbohydrazide and thiocarbohydrazide. In: Chemical Reviews. 1970, V. 70, N1, pp. 111–149. DOI: https://doi.org/10.1021/cr60263a004
22. MAHMOUDI, G., BAUZÁ, A., RODRÍGUEZ-DIÉGUEZ, A., GARCZAREK, P., KAMINSKY, W., FRONTERA, A. Synthesis, X-ray characterization, DFT calculations and Hirshfeld surface analysis studies of carbohydrazone based on Zn(II) complexes. In: *CrystEngComm.* 2016, V. 18, pp. 102–112. DOI: https://doi.org/10.1039/C5CE01915J
23. MAHMOUDI, G., ZANGRANDO, E., FRONTERA, A., SAFIN, D.A. Ligand structure-driven self-assembly of $Zn(NCS)_2$ with a carbohydrazone ligand: A possible intermediate towards a [2 × 2] metallic grid. In: *Journal of Molecular Structure*. 2021, V. 1225, 129269. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129269
24. SECK, T.M., GAYE, P.A., NDOYE, C., THIAM, I.E., DIOUF, O., RETAILLEAU, P., GAYE, M. Diaquabis{l-1,5-bis[(pyridin-2-yl)methylidene]-carbonohydrazide(1–)}di-l-

chlorido-tetrachloridotetrazinc(II). In: *Acta Crystallographica*. 2020, E76, pp. 1349–1352. DOI: https://doi.org/10.1107/S2056989020009834

25. AZADI, G., ZAND, Z., MOUSAZADE, Y., BAGHERI, R., CUI, J., SONG, Z., BIKAS, R., WOZNIAK, K., ALLAKHVERDIEV, S.I., NAJAFPOUR, M.M. A tetranuclear nickel(II) complex for water oxidation: Meeting new challenges. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, vol. 44, pp. 2857–2867. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.059
26. ABEDI, M., MAHMOUDI, G., KIRILLOV, A.M., KAMINSKY, W. Self-assembled 3D heterometallic Zn(II)/K(I) metal–organic framework with the fluorite topology. In: Polyhedron. 2018, vol. 142, pp. 110–114. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.12.032
27. KAMYABI, M.A., ALIREZAEI, F., SOLEYMANI-BONOTI, F., BIKAS, R., SICZEK, M., LIS, T. Efficient Reduction of Dioxygen with Ferrocene Catalyzed by Thiocarbohydrazone Tetranuclear Cobalt(III) Coordination Compound. In: *Applied Organometallic Chemistry*. 2020, V. 34, e5833. DOI: https://doi.org/10.1002/aoc.5833
28. HASHIM, K.K.M., MANOJ, E., PRATHAPACHANDRA KURUP, M.R. A novel manganese(II) bisthiocarbohydrazone complex: Crystal structures, Hirshfeld surface analysis, DFT and molecular docking study with SARS-CoV-2. In: *Journal of Molecular Structure*. 2021, V. 1246, 131125. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131125
29. TANDON, S.S., DUL, M.-C., LEE, J.L., DAWE, L.N., ANWAR, M.U., THOMPSON, L.K. Complexes of ditopic carbo- and thio-carbohydrazone ligands – mononuclear, 1D chain, dinuclear and tetranuclear examples. In: *Dalton Transactions*. 2011, V. 40, pp. 3466–3475. DOI: https://doi.org/10.1039/C0DT01487G
30. ALI, M.A., BERNHARDT, P.V., KIEM, C.L., MIRZA, A.H.. Self-Assembly of a Charge-Neutral Molecular Square. In: *Australian Journal of Chemistry*, 2004, vol. 57(5), pp. 409–413. DOI: https://doi.org/10.1071/CH03319
31. ANWAR, M.U., AL-HARRASI, A., PILKINGTON, M., GAVEY, E.L., RAWSON, J.M. A linear tetranuclear Cu(II) complex exhibiting both ferro and antiferromagnetic couplings: Synthesis, characterization and magnetostructural studies. In: *Polyhedron*, 2019, vol. 165, pp. 63–67. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.03.006
32. GAO, L.-L., LI, S.P., WANG, Y., WU, W.-N., ZHAO, X.-L., LI, H.-J., XU, Z.-H.. Quinoline-based hydrazone for colorimetric detection of Co^{2+} and fluorescence turn-on response of Zn^{2+}. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, vol. 230, 118025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118025

33. HOSSEINI-MONFARED, H., BIKAS, R., SICZEK, M., LIS, T., SZYMCZAK, R., ALESHKEVYCH, P. Synthesis, structure and magnetic characterization of the first azido bridged heterotetranuclear chromium-sodium complex. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, vol. 35, pp. 172–175. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2013.06.009
34. BIKAS, R., KARIMIAN, R., SICZEK, M., DEMESHKO, S., HOSSEINI-MONFARED, H., LIS, T. Magnetic and spectroscopic properties of a 2D Mn(II) coordination polymer with carbohydrazone ligand. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2016, vol. 70, pp. 219–222. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2016.06.014
35. BIKAS, R., HOSSEINI-MONFARED, H., ALESHKEVYCH, P., SZYMCZAK, R., SICZEK, M., LIS, T. Single crystal EPR spectroscopy, magnetic studies and catalytic activity of a self-assembled [2 x 2] Cu^{II}_4 cluster obtained from a carbohydrazone based ligand. In: *Polyhedron*, 2015, vol. 88, pp. 48–56. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2014.11.038
36. MOUSTAPHA-SOW, M., DIOUF, O., GAYE, M., SALAM-SALL, A., CASTRO, G., PÉREZ-LOURIDO, P., VALENCIA, L., CANESCHI, A., SORACE, L. Sheets of Tetranuclear Ni(II) [2 × 2] Square Grids Structure with Infinite Orthogonal Two-Dimensional Water−Chlorine Chains. In: *Crystal Growth & Design*, 2013, vol. 13, 10, pp. 4172–4176. DOI: https://doi.org/10.1021/cg400885f
37. ZUEVA, E.M., RYABIKH, E.R., BORSHCH, S.A. Theoretical Analysis of Spin Crossover in Iron(II) [2 x 2] Molecular Grids. In: *Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 50, pp. 11143–11151. DOI: https://doi.org/10.1021/ic2016929
38. WU, D.-Y., SATO, O., EINAGA, Y., DUAN, C.-Y. A Spin-Crossover Cluster of Iron(II) Exhibiting a Mixed-Spin Structure and Synergy between Spin Transition and Magnetic Interaction. In: *Angewandte Chemie. International Edition*, 2009, vol. 48, pp. 1475–1478. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/anie.200804529
39. UEZU, Y., TSUNASHIMA, R., TANAKA, C., FUJIBAYASHI M., MANABE, J., NISHIHARA, S., INOUE, K. Spin Crossover between the High-Spin and Low-Spin States and Dielectric Switching in the Ionic Crystals of a Fe(II) [2 x 2] Molecular Grid. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2020, vol. 93, pp. 1583–1587. DOI: https://doi.org/10.1246/bcsj.20200207
40. LI, J., ZHANG, L., XU, G.-C., YU, W.-X. JIA, D.-Z. A carbohydrazone based tetranuclear Co(II) complex: Self-assembly and magnetic property. In: *Inorganic Chemistry*

Communications, 2014, vol. 45, pp. 40–43. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2014.03.042

41. BUSTOS, C., BURCKHARDT, O., SCHREBLER, R., CARRILLO, D., ARIF, A. M., COWLEY, A. H., NUNN, C. M. Crystal Structure of [MoO_2(*o*-OC_6H_4CH=NN=CSNHN=CHC_6H_4OH-*o*)Me_2SO] and [(MoO_2)$_2$(*o*-OC_6H_4CH=NN=CONN=CHC_6H_4OH-*o*)$Me_2SO)_2$]. In: *Inorganic Chemistry*. 1990, 29, pp. 3996–4001. DOI: 10.1021/ic00345a017.
42. MAURYA, A., HALDAR, C. Liquid-phase oxidation of olefins with rare hydronium ion salt of dinuclear dioxido-vanadium(V) complexes and comparative catalytic studies with analogous copper complexes. In: *Applied Organometallic Chemistry*. 2021, 35, e6203. DOI: https://doi.org/10.1002/aoc.6203
43. ADDISON, A.W., RAO, T.N., REEDIJK, J., VAN RIJN, J., VERSCHOOR, G.C. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2′-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. In: *Dalton Transactions.* 1984, 1349-1356. DOI: 10.1039/DT9840001349.
44. HOSSEINI-MONFARED, H., BIKAS, R., MAHBOUBI-ANARJAN, P. The First Neutral Dinuclear Vanadium Complex Comprising VO and VO_2 Cores: Synthesis, Structure, Electrochemical Properties, and Catalytic Activity. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2014, 640, (1), pp. 243–248. DOI: 10.1002/zaac.201300245.
45. BIKAS, R., ANARJAN, P.M., NG, S.W., TIEKINK, E.R.T. 2-[((E)-2-{2-[(E)-2-Hydroxybenzylidene]hydrazinecarbon-yl}hydrazinylidene)methyl]phenol. In: *Acta Crystallographica.* Section E 2012, 68, o193. DOI: 10.1107/S1600536811053268.
46. SUTRADHAR, M., ROY BARMAN, T., RENTSCHLER, E. Coordination versatility of 1,5-bis(salicylidene)carbohydrazide in Ni(II) complexes. In: Inorganic Chemistry Communications. 2014, V. 39, pp. 140-143. DOI: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.11.018
47. KOGAN, V.A., LUKOV, V.V., NOVOTORTSEV, V.M., EREMENKO, I.L., ALEKSANDROV, G.G. Dinuclear copper(II) complexes with an unsymmetrical exchange fragment. In: *Russian Chemical Bulletin*. 2005, vol. 54, pp. 600–605. DOI: 10.1007/s11172-005-0294-4.
48. HU, M.-L., MORSALI, A., ABOUTORABI L. Lead(II) carboxylate supramolecular compounds: Coordination modes, structures and nano-structures aspects. In: *Coordination*

Chemistry Reviews. 2011, vol. 255, pp. 2821–2859. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.019

49. DRAGANCEA, D., SHOVA, S., ENYED, É. A., BREZA, M., RAPTA, P., CARRELLA, L. M., RENTSCHLER, E., DOBROV, A., ARION, V. B. Effect of counterion and solvent on the formation of copper(II) complexes with dinuclear, tetranuclear and polymeric structures based on 1,5-bis(2-hydroxybenzaldehyde)carbohydrazone. In: *Polyhedron.* 2014, vol. 80, pp. 180–192. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2014.03.039
50. ZHANG, C., MA, X.-D., CHEN, Z.-H., ZHANG, S.-H., HAI, H. Synthesis, Structure and Properties of a Novel Tetranuclear Copper Cluster-Based Polymer with Di-Schiff-Base. In: *Journal of Cluster Science*. 2017, vol. 28, pp. 3241–3252. DOI: https://doi.org/10.1007/s10876-017-1295-9
51. BIKAS, R., HOSSEINI-MONFARED, H., KORABIK, M., KRAWCZYK, T. LIS, M.S. Synthesis, structure and magnetic properties of a 1D coordination polymer of Cu(II) containing phenoxido and dicyanamido bridging groups. In: *Polyhedron.* Vol. 81, 2014, pp. 282–289. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.06.024
52. PARSEKAR, S.U., SINGH, M., MISHRA, D.P., ANTHARJANAM, P.K.S., KOLEY, A.P., KUMAR, M. Efficient hydrolytic cleavage of DNA and antiproliferative effect on human cancer cells by two dinuclear Cu(II) complexes containing a carbohydrazone ligand and 1,10-phenanthroline as a coligand. In: *Journal of Biological and Inorganic Chemistry*. 2019, 24, 343–363. DOI: https://doi.org/10.1007/s00775-019-01651-8
53. KOLEY, M.K., DURAIPANDY, N., KIRAN, M.S., VARGHESE, B., MANOHARAN, P.T., KOLEY, A.P. DNA binding and cytotoxicity of some Cu(II)/Zn(II) complexes containing a carbohydrazone Schiff base ligand along with 1,10-phenanthroline as a coligand. In: *Inorganica Chimica Acta* , 2017, vol. 466, pp. 538–550. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.068
54. PARSEKAR, S.U. VELANKANNI, P., SRIDHAR, S., HALDAR, P., MATE, N.A., BANERJEE, A., SUDHADEVI ANTHARJANAM, P.K., KOLEY, A.P., KUMAR, M. Protein binding studies with human serum albumin, molecular docking and in vitro cytotoxicity studies using HeLa cervical carcinoma cells of Cu(II)/Zn(II) complexes containing carbohydrazone ligand. In: *Dalton Transactions*. 2020, vol. 49, pp. 2947–2965. DOI: https://doi.org/10.1039/C9DT04656A
55. KRATZ, F., BEYER, U. Serum Proteins as Drug Carriers of Anticancer Agents: A Review. In: *Drug Delivery* 1998, vol. 5, pp. 281–299. DOI: https://doi.org/10.3109/10717549809065759

56. ZHANG, H.-Y., WANG, W., CHEN, H., ZHANG, S.-H., LI, Y. Five novel dinuclear copper(II) complexes: Crystal structures, properties, Hirshfeld surface analysis and vitro antitumor activity study. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2016, vol. 453, pp. 507–515. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.09.013
57. AFFAN, M.A., LIEW, Y.Z., AHMAD, F.B., SHAMSUDDIN, M.B., YAMIN, B.M.. In: *Indian Journal of Chemistry - Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry,* 2007, vol.46, pp. 1063. DOI:
58. TOPIĆ, E., PISK, J., AGUSTIN, D., JENDRLIN, M., CVIJANOVIĆ, D., VRDOLJAK, V., RUBČIĆ, M. Discrete and polymeric ensembles based on dinuclear molybdenum(VI) building blocks with adaptive carbohydrazide ligands: from the design to catalytic epoxidation. In: *New Journal of Chemistry*, 2020, vol. 44, 8085–8097. DOI: https://doi.org/10.1039/D0NJ01045F
59. WEI, J.-Y., HSU, T.-J., WANG, C.-W., KUO, C.-J., LIN, P.H. Alternate Synthetic Pathway Leading to Isolation of a Dinuclear Single-Molecule Magnet. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, pp. 3397–3401. DOI: https://doi.org/10.1002/ejic.201800327
60. Y., FANG, XIAO-QINI, JIN XIONG, GUANZHENG LI, FANG MA, HAO-LING SUN, YI-QUAN ZHANG, SONG GAO. Elucidation of the two-step relaxation processes of a tetranuclear dysprosium molecular nanomagnet through magnetic dilution. In: *Dalton Transactions*, 2018, vol. 47, pp. 11636–11644. DOI: https://doi.org/10.1039/C8DT01870G
61. RICHARDSON, P., HSU, T.-J., KUO, C.-J., HOLMBERG, R.J., GABIDULLIN, B., ROUZIÈRES, M., CLÉRAC, R., MURUGESU, M., LIN, P.-H. [Ln_{16}] complexes (Ln = Gd^{III}, Dy^{III}): molecular analogues of natural minerals such as hydrotalcite. In: *Dalton Transactions*, 2018, vol. 47, 12847–12851. DOI: https://doi.org/10.1039/C8DT02609B
62. HOLMBERG, R.J., KUO, C.-J., GABIDULLIN, B., WANG, C.-W., CLÉRAC, R., MURUGESU, M., LIN, P.H. A propeller-shaped μ_4-carbonate hexanuclear dysprosium complex with a high energetic barrier to magnetisation relaxation. In: *Dalton Transactions*, 2016, vol. 45, 16769–16773. https://doi.org/10.1039/C6DT02873J
63. YANPING, R., RONGBIN, D., LIUFANG, W., JIGUI, W. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of 1,5-Bis(2-Hydroxybenzaldehyde)-Dithiocarbohydrazone. In: *Synthetic Communications*, 1999, vol. 29, 613–617. DOI: https://doi.org/10.1080/00397919908085810

64. SCHMITT, B., GERBER, T., HOSTEN, E., BETZ, R. A monoclinic polymorph of (1E,5E)-1,5-bis(2-hydroxybenzylidene)thiocarbonohydrazide. In: *Acta Crystallographica*, 2011, E67, o2206–o2207. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536811030340
65. RANA, A., DINDA, R., GHOSH, S., BLAKE, A.J. A series of new oxomolybdenum(IV) complexes involving some NSO donors as the main ligand frame; the first use of diacetyldihydrazones to stabilize the MoO^{+2} acceptor centre. In: *Polyhedron*, 2003, vol. 22, (23), pp. 3075–3082. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.06.001
66. DENG, Y., YANG, Y., ZHANG, Y., YAN, Q., LIU, J. Formation of an asymmetrical ligand (H_3L cyclic) via a metalinduced cyclization of symmetrical thiocarbohydrazone (H_4L) in synthesizing an oxovanadium(IV) complex $VO(HL_{cyclic})(EtOH)_2$. In: *Journal of Coordination Chemistry*, V. 65 (8), 1409–1416. DOI: https://doi.org/10.1080/00958972.2012.673717
67. DUTTA, S.K., SAMANTA, S., GHOSH, D., BUTCHER, R.J., CHAUDHURY, M. Oxovanadium(V) and Cobalt(III) Complexes of Dithiocarbazate-Based Schiff Base Ligands: Formation of a Thiadiazole Ring by Vanadium-Induced Cyclization of the Coordinated Ligand. In: *Inorganic Chemistry*, 2002, vol. 41, pp. 5555–5560. DOI: https://doi.org/10.1021/ic0200895
68. SCHMITT, B., GERBER, T.I.A., HOSTEN, E.C., BETZ, R. Crystal structure of (6E)-2-[(ortho-hydroxy)benzylidene]-1-[4,5-dihydro-5-(ortho-hydroxy-phenyl)-1,3,4-thiadiazo-2-yl-4-isoproylidenonium]-hydrazine chloride, $C_{18}H_{19}ClN_4O_2S$. In: *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*, 2015, vol. 230, pp. 69–70. DOI: https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0229
69. DRAGANCEA, D., ARION, V. B., SHOVA, S.,RENTSCHLER, E., GERBELEU, N. V. Azine-Bridged Octanuclear Copper(II) Complexes Assembled with a One-Stranded Ditopic Thiocarbohydrazone Ligand. *Angewandte Chemie. International Edition*, 2005, vol. 44, pp. 7938–7942. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.200501807
70. SIDHALI U. PARSEKAR, PARAMITA HALDAR, P.K. SUDHADEVI ANTHARJANAM, MANJURI KUMA, ADITYA P. KOLEY. Synthesis, characterization, crystal structure, DNA and human serum albumin interactions, as well as antiproliferative activity of a Cu(II) complex containing a Schiff base ligand formed in situ from the Cu(II)-induced cyclization of 1,5-bis(salicylidene)thiocarbohydrazide. In: *Applied Organometallic Chemistry*, 2021;35:e6152. DOI: https://doi.org/10.1002/aoc.6152

71. DAVISON, E.K., SPERRY, J. Synthesis of the 1,2,4-thiadiazole alkaloids polycarpathiamines A and B. In: *Organic Chemistry Frontiers*, 2016, vol. 3, pp. 38–42. DOI: https://doi.org/10.1039/C5QO00367A
72. CHEN, F.-J., LIAO, G., LI, X., WU, J., SHI, B.-F.. Cu(II)-Mediated C–S/N–S Bond Formation via C–H Activation: Access to Benzoisothiazolones Using Elemental Sulfur. In: *Organic Letters*, 2014, vol. 16, pp. 5644–5647. DOI: https://doi.org/10.1021/ol5027156
73. PARSEKAR, S.U., PALIWAL, K., HALDAR, P., ANTHARJANAM, P.K.S., KUMAR, M. Synthesis, Characterization, Crystal Structure, DNA and HAS Interactions, and Anticancer Activity of a Mononuclear Cu(II) Complex with a Schiff Base Ligand Containing a Thiadiazoline Moiety. In: *ACS Omega*, 2022, 7, 2881−2896. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05750
74. RANA, A., DINDA, R., SENGUPTA, P., GHOSH, S., FALVELLO, L. R. Synthesis, characterisation and crystal structure of *cis*-dioxomolybdenum(VI) complexes of some potentially pentadentate but functionally tridentate (ONS) donor ligands. In: *Polyhedron*, 2002, vol. 21, pp. 1023−1030. DOI: https://doi.org/10.1016/S0277-5387(02)00913-0
75. FANG, X.-N., SUI, Y. YING, S.-M., XU Y.-P., GUO, X.-F. [1,5-Bis(2-hydroxybenzylidene)thiocarbonohydrazide(2–)-k^{3}S,O,N]dimethyltin(IV). In: *Acta Crystallographica*, 2006, E62, pp. m2008–m2010. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536806029138
76. WANG, J., WANG, Y.-T., FANG, Y., LU, Y.-L., LI, M.-X. Tin thiocarbonohydrazone complexes: synthesis, crystal structures and biological evaluation. In: *Toxicology Research*, 2019, vol. 8, pp. 862−867. DOI: https://doi.org/10.1039/c9tx00109c
77. WIECEK, J., DOKOROU, V., CIUNIK, Z., KOVALA-DEMERTZI, D. Organotin complexes of pyruvic acid thiosemicarbazone: Synthesis, crystal structures and antiproliferative activity of neutral and cationic diorganotin complexes. In: *Polyhedron*, 2009, vol. 28, pp. 3298–3304. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.012
78. ZAFARIAN, H., SEDAGHAT, T., MOTAMEDI, H., RUDBARI, H.A. A multiprotic ditopic thiocarbohydrazone ligand in the formation of mono- and di-nuclear organotin(IV) complexes: Crystal structure, antibacterial activity and DNA cleavage. In: *Polyhedron*, 2009, vol. 28, 15, pp. 3298–3304. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.012
79. DRAGANCEA, D., ADDISON, A.W., ZELLER, M. L.K., THOMPSON, HOOLE, D., REVENCO, M.D. HUNTER, A.D. Dinuclear Copper(II) Complexes with Bis-thiocarbohydrazone Ligands. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, pp. 2530−2536. DOI: https://doi.org/10.1002/ejic.200701187

80. ZHOU, H., LI, D., BU, J. et al. Synthesis, crystal structure and nonlinear optical properties of 1,5-bis(2-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)thiocarbohydrazone. *Huaxue Shijie*, 2006, 47(2), pp. 94-98.
81. KAYA, Y., KOCA A. New square-planar nickel(II)-triphenylphosphine complexes containing ONS donor ligands: Synthesis, characterization, electrochemical and antioxidant properties. In: *Journal of Molecular Structure*, 2020, vol. 1206, pp. 127653. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127653
82. KAYA, Y., ERÇAG, A., KAYA, K. Synthesis, characterization and antioxidant activities of dioxomolybdenum(VI) complexes of new Schiff bases derived from substituted benzophenones. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 2018, vol. 71, pp. 3364−3380. DOI: https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1516872
83. SONDHI, S.M., DINODIA, M., JAIN, S., KUMAR, A. Synthesis of biologically active novel bis Schiff bases, bis hydrazone and bis guanidine derivatives. In: *Indian Journal of Chemistry-Section B Organic and Medicinal Chemistry*, 2009, vol. 48, 8, pp. 1128−1136.
84. Montana Gonzales, MT.; Gomez Ariza, J.L. Derivadados en 1,5 de la carbohidrazida, tiocarbohidrazida y diaminoguanidina con salicilaldehido. Estudio espectral de los reactivos y posibilidades analitaicas de los mismos. In: *Anal. Quim.* 1984, V. 80, 129-133.
85. DRAGANCEA, D., ARION, V.B. SHOVA, S. Synthesis, characterization and crystal structure of Bis-(2-hydroxybenzaldehyde)diaminoguanizone. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2008, vol. 3 (2), pp. 119−121. DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2008.03(2).13
86. CROMER, D.T., HALL, J.H., LEE, K.-Y., RYAN, R.R. Structure of the 1,3-Diaminoguanidinium Salt of 3-Nitro- 1,2,4-triazol-5-one, $CH_8N_5^+.C_2HN_4O^{3-}$. Acta Crystallographica, 1988, C44, pp. 2206–2208. DOI: https://doi.org/10.1107/S0108270188009072
87. MAURYA, M.R., KUMAR, N., AVECILLA, F. Mononuclear/Binuclear [$V^{VI}O$]/[$V^{V}O_2$] Complexes Derived from 1,3-Diaminoguanidine and Their Catalytic Application for the Oxidation of Benzoin via Oxygen Atom Transfer. In: A*CS Omega* 2023, vol. 8, 1, pp. 1301-1318. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06732
88. JIA, A.Q., ZHOU, W.Y., WU, S.M., SHI, H.T., ZHANG, Q.F. Cis-Dioxo-molybdenum(VI) Complexes with Diaminoguanidinium and Triaminoguanidinium Schiff Bases and Their Catalytic Application for Epoxidation of Cyclohexene. In: *ChemistrySelect*, 2020, vol. 5, pp. 11085–11095. DOI: https://doi.org/10.1002/slct.202002938

89. PASAYAT, S., BÖHME, M., DHAKA, S., DASH, S.P., MAJUMDER, S., MAURYA, M.R., PLASS, W., KAMINSKY, W., DINDA, R. Synthesis, Theoretical Study and Catalytic Application of Oxidometal (Mo or V) Complexes: Unexpected Coordination Due to Ligand Rearrangement through Metal-Mediated C–C Bond Formation. In: *European Jouranl of Inorganic Chemistry*, 2016, pp. 1604–1618. DOI: https://doi.org/10.1002/ejic.201501465
90. ROY, S., LIMA, S., DHAKA, S., MAURYA, M.R. ACHARYYA, R., EAGLE, C., DINDA, R. Synthesis, structural studies and catalytic activity of a series of dioxidomolybdenum(VI)-thiosemicarbazone complexes. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2018, vol. 474, pp. 134–143. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.023
91. TANG, L.-H., CHEN, X., JIA, A.-Q., XIN, Z., ZHANG, Q.-F. Ruthenium(II) complexes of bis-guanidine ligands with substituted Schiff bases. Syntheses and characterization of $[RuH(CO)\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}(2\text{-}HO\text{-}ArCH]NN)_2CNH_2\}(PPh_3)_2]$ (Ar = C_6H_4-, 5-Cl-C_6H_3-, 3,5-Br_2-C_6H_2-). In: *Inorganica Chimica Acta*, 2018, vol. 480, pp. 108–112. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.05.014
92. FOMINA, I.G., CHERNYSHEV, V.V., VELIKODNYI, YU.A., BYKOV, M.A., MALKEROVA, I.P., ALIKHANYAN, A.S., ZAVOROTNYI, YU.S., DOBROKHOTOVA, ZH.V., EREMENKO, I.L. Synthesis, structure, and thermal behavior of polymeric zinc(II) pivalate. In: *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2013, vol. 62, 2, pp. 427−434. DOI: https://doi.org/10.1007/s11172-013-0057-6
93. LLJINA, E., KORJEVA, A., KUZMINA, N., TROYANOV, S., DUNAEVA, K., MARTYNENKO, L. The volatile pivalates of Y, Ba and Cu as prospective precursors for metal-organic chemical vapour deposition. In: *Materials Science and Engineering*, 1993, vol. B18, pp. 234−236. DOI: https://doi.org/10.1016/0921-5107(93)90139-E
94. BACA, S.G., MALAESTEAN, I.L., KEENE, T.D., ADAMS, H., WARD, M.D., HAUSER, J., NEELS, A., DECURTINS, S. One-Dimensional Manganese Coordination Polymers Composed of Polynuclear Cluster Blocks and Polypyridyl Linkers: Structures and Properties. In: *Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 47, pp. 11108−11119. DOI: https://doi.org/10.1021/ic8014145.
95. SOW, M.-M., DIOUF, O., SECK, M., BARRY A.-H., GAYE, M. 1,5-Bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)carbonohydrazide methanol 0.47-solvate. In: *Acta Crystallographica*, 2014, E70, o423. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536814004802
96. CrysAlis RED, Version 1.171.34.76; Oxford Diffraction, Ltd., 2003.

97. SHELDRICK, G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. In: *Acta Crystallographica*, 2015, A71, pp. 3–8. DOI: https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
98. SHELDRICK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. In: *Acta Crystallographica*, 2015, C71, pp. 3–8. DOI: https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
99. DOLOMANOV, O.V., BOURHIS, L.J., GILDEA, R.J., HOWARD, J.A.K., PUSCHMANN, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. In: *Journal of Applied Crystallography*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
100. SHUL'PIN, G. B. Hydrocarbon Oxygenations with Peroxides Catalyzed by Metal Compounds. In: *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2009, vol. 6, pp. 95−104. DOI: 10.2174/157019309788167738
101. HAMSTRA, B.J., COLPAS, G.J., PECORARO, V.L. Reactivity of Dioxovanadium(V) Complexes with Hydrogen Peroxide: Implications for Vanadium Haloperoxidase. In: *Inorganic Chemistry*, 1998, vol. 37, pp. 949−955. DOI: https://doi.org/10.1021/ic9711776
102. ZAMPELLA, G., BERTINI, L., DE GIOIA, L. Bromoperoxidase activity of amavadin dissected: a DFT investigation. In: *Chemistry Communications*, 2014, vol. 50, pp. 304−307. DOI: DOI https://doi.org/10.1039/C3CC48162J
103. ZAMPELLA, G., FANTUCCI, P., PECORARO, V.L., DE GIOIA, L. Insight into the Catalytic Mechanism of Vanadium Haloperoxidases. DFT Investigation of Vanadium Cofactor Reactivity. In: *Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 45, pp. 7133−7143. DOI: https://doi.org/10.1021/ic060555g
104. REHDER, D.J. Vanadium nitrogenase. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2000, vol. 80, pp. 133−136. DOI: https://doi.org/10.1016/S0162-0134(00)00049-0
105. YE, S., NEESE, F., OZAROWSKI, A., SMIRNOV, D., KRZYSTEK, J., TELSER, J., LIAO, J.-H., HUNG, C.-H., CHU, W.-C., TSAI, Y.-F., WANG, R.-C., CHEN, K.-Y., HSU, H.-F. Family of V(III)-Tristhiolato Complexes Relevant to Functional Models of Vanadium Nitrogenase: Synthesis and Electronic Structure Investigations by Means of High-Frequency and -Field Electron Paramagnetic Resonance Coupled to Quantum Chemical Computations. In: *Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 49, pp. 977−988. DOI: https://doi.org/10.1021/ic9017745
106. FAY, A.W., BLANK, M.A., LEE, C.C., HU, Y., HODGSON, K.O., HEDMAN, B., RIBBE, M.W. Characterization of Isolated Nitrogenase FeVco. In: *Journal of*

American Chemical Society, 2010, vol. 132, pp. 12612−12618. DOI: https://doi.org/10.1021/ja1019657

107. THOMPSON, K.H., ORVIG, C. Vanadium in diabetes: 100 years from Phase 0 to Phase I. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, vol. 100, pp. 1925−1935. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.08.016

108. SAKURAI, H., KOJIMA, Y., YOSHIKAWA, Y., KAWABE, K., YASUI, H. Antidiabetic vanadium(IV) and zinc(II) complexes. In: *Coordination Chemistry Review*, 2002, vol. 226, pp. 187−198. DOI: https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00447-7

109. SANNA, D., SERRA, M., MICERA, G., GARRIBBA, E. Interaction of Antidiabetic Vanadium Compounds with Hemoglobin and Red Blood Cells and Their Distribution between Plasma and Erythrocytes. In: *Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 53, pp. 1449−1464. DOI: https://doi.org/10.1021/ic402366x

110. THOMPSON, K.H., ORVIG, C. Coordination chemistry of vanadium in metallopharmaceutical candidate compounds. In: *Coordination Chemistry Review*, 2001, vol. 219−221, pp. 1033−1053. DOI: https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00395-2

111. PESSOA, J.C., ETCHEVERRY, S., GAMBINO, D. Vanadium compounds in medicine. In: *Coordination Chemistry Review*, 2015, vol. 301−302, pp. 24−48. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.12.002

112. SHECHTER, Y., GOLDWASER, I., MIRONCHIK, M., FRIDKIN, M., GEFEL, D. Historic perspective and recent developments on the insulin-like actions of vanadium; toward developing vanadium-based drugs for diabetes. In: *Coordination Chemistry Review*, 2003, vol. 237, pp. 3−11. DOI: https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00302-8

113. CRANS, D.C., SMEE, J.J., GAIDAMAUSKAS, E., YANG, L.Q. The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds. In: *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, pp. 849−902. DOI: https://doi.org/10.1021/cr020607t

114. SUTRADHAR, M., MARTINS, L.M.D.R.S., GUEDES DA SILVA, M.F.C., POMBEIRO, A.J.L. Vanadium complexes: Recent progress in oxidation catalysis. In: *Coordination Chemistry Review*, 2015, vol. 301−302, pp. 200−239. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.020

115. DA SILVA, J.A.L., FRAUSTO DA SILVA, J.J.R., POMBEIRO, A.J.L. Amavadin, a vanadium natural complex: Its role and applications. In: *Coordination Chemistry Review*, 2013, vol. 257, pp. 2388−2400. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.010

116. LIGTENBARG, A.G.J., HAGE, R., FERINGA, B.L. Catalytic oxidations by vanadium complexes. In: *Coordination Chemistry Review*, 2003, vol. 237, pp. 89−101. DOI: https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00308-9

117. LIVAGE, J. Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce”. In: *Coordination Chemistry Review*, 1998, vol. 178−180, pp. 999−1018. DOI: https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00105-2

118. HAYASHI, Y. Hetero and lacunary polyoxovanadate chemistry: Synthesis, reactivity and structural aspects. In: *Coordination Chemistry Review*, 2011, vol. 255, pp. 2270−2280. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.013

119. MONAKHOV, K.YU., BENSCH, W., KÖGERLER, P. Semimetal-functionalised polyoxovanadates. In: Chemical Society Reviews, 2015, vol. 44, 8443−8483. DOI: https://doi.org/10.1039/C5CS00531K

120. GUPTA, S., KIRILLOVA, M.V., GUEDES DA SILVA, M.F., POMBEIRO, A.J.L. Highly efficient divanadium(V) pre-catalyst for mild oxidation of liquid and gaseous alkanes In: *Applied* Catalysis, A: General, 2013, vol. 460−461, pp. 82−89. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.034

121. SUTRADHAR, M., SHVYDKIY, N.V., GUEDES DA SILVA, M.F.C.G., KIRILLOVA, M.V., KOZLOV, YU.N., POMBEIRO, A.J.L., SHUL’PIN, G.B. A new binuclear oxovanadium(v) complex as a catalyst in combination with pyrazinecarboxylic acid (PCA) for efficient alkane oxygenation by H_2O_2. In: *Dalton Transactions*, 2013, vol. 42, pp. 11791−11803. DOI: https://doi.org/10.1039/C3DT50584G

122. SHI, J., WEI, Y., ZHANG, Y., TANG, J., BIAN, H., YU, Q., HUANG, F. Bovine serum albumin–vanadium complex hybrid: Synthesis, crystal structure, SOD activities and asymmetric catalytic oxidation of sulfides. In: *Polyhedron*, 2019, vol. 162, pp. 81-90. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.050

123. GUPTA, S., KIRILLOVA, M.V., GUEDES DA SILVA, M.F.C., POMBEIRO, A.J.L., KIRILLOV, A.M. Alkali Metal Directed Assembly of Heterometallic V^V/M (M = Na, K, Cs) Coordination Polymers: Structures, Topological Analysis, and Oxidation Catalytic Properties. In: *Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 52, 8601−8611. DOI: https://doi.org/10.1021/ic400743h

124. KUMAR, A., KURBAH, S.D., SYIEMLIEH, I., DHANPAT, S.A., BORTHAKUR, R., LAL, R.A. Synthesis, characterization, reactivity, and catalytic studies of heterobimetallic vanadium(V) complexes containing hydrazone ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2021, vol. 515, pp. 120068. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120068

125. KURBAH, S.D., KUMAR, A., OZUKUM, O.S., SYIEMLIEH, I., LAL, R.A. Synthesis, characterization, crystal structure, and reactivity of heterobimetallic dioxovanadium(V) complexes containing multidentate hydrazone ligands. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 2017, vol. 70, 17, pp. 2969-2985. DOI: https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1380194

126. SCHUCHARDT, U., CARDOSO, D., SERCHELI, R., PEREIRA, R., DA CRUZ, R.S., GUERREIRO, M.C,; MANDELLI, D., SPINACÉ, E.V., PIRES, E.L. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge. In: *Applied Catalysis, A: General*, 2001, vol. 211, pp. 1−17. DOI: https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00472-0

127. WANG, C.-Y., WU, X., CAO, F., YUAN, C.-J. (4-Bromo-2-{[2-(morpholin-4-yl)ethyl-imino]-meth-yl}phenolato)dioxido-vanadium(V). In: *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2011, 67, m1330. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536811035240

128. ROMANOWSKI, G., WERA, M. Mononuclear and dinuclear chiral vanadium(V) complexes with tridentate Schiff bases derived from R(−)-1,2-diaminopropane: Synthesis, structure, characterization and catalytic properties. In: *Polyhedron*, 2010, vol. 29, pp. 2747−2754. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.06.030

129. PLITT, P., PRITZKOW, H., KRÄMER, R. Biphenyl derived Schiff-base vanadium(V) complexes with pendant OH-groups—structure, characterization and hydrogen peroxide mediated sulfide oxygenation In: *Dalton Transactions*, 2004, 2314−2320. DOI: https://doi.org/10.1039/B403600J

130. KELLEY, S.P., BARBER, P.S., MULLINS, P.H.K., ROGERS, R.D. Structural clues to UO_2^{2+}/VO_2^{+} competition in seawater extraction using amidoxime-based extractants. In: *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, pp. 12504−12507. DOI: https://doi.org/10.1039/C4CC06370H

131. KUO, CH.-J., HOLMBERG, R. J., LIN, P.-H. Slight synthetic changes eliciting different topologies: synthesis, structure and magnetic properties of novel dinuclear and nonanuclear dysprosium complexes. In: *Dalton Transactions*, 2015, vol. 44, pp. 19758–19762. DOI: https://doi.org/10.1039/C5DT02899J

132. KE, H., ZHANG, SH., LI, X,; WEI, Q., XIE, G., WANG, W., CHEN, S. A Dy2 single-molecule magnet with benzoate anions and phenol-O− bridging groups. In: Dalton Transactions, 2015, vol. 44, pp. 21025–21031. DOI: https://doi.org/10.1039/C5DT03607K

133. TOPIC, E., PISK, J., AGUSTIN, D., JENDRLIN, M., CVIJANOVIC, D., VRDOLJAK, V., RUBCIC, M. Discrete and polymeric ensembles based on dinuclear

molybdenum(VI) building blocks with adaptive carbohydrazide ligands: from the design to catalytic epoxidation. In: *New Journal of Chemistry*, 2020, vol. 44, pp. 8085–8097. DOI: https://doi.org/10.1039/D0NJ01045F

134. SOW, M., DIOUF, O., SECK, M., BARRY, A., GAYE, M. 1,5-Bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)carbonohydrazide methanol 0.47-solvate. In: *Acta Crystallographica*, 2014, E70, o423. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536814004802

135. RUBČIĆ, M., PISK, J., PIČULJAN, K., DAMJANOVIĆ, V., LOVRIĆ, J., VRDOLJAKA, V. Symmetrical disubstituted carbohydrazides: from solid-state structures to cytotoxic and antibacterial activity. In: *Journal of Molecular Structure,* 2019, vol. 1178, pp. 222–228. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.092.

136. RUBČIĆ, M., GALIĆ, N., HALASZ, I., JEDNAČAK, T., JUDAŠ, N., PLAVEC, J. ŠKET, P., NOVAK, P. Multiple Solid Forms of 1,5-Bis(salicylidene)carbohydrazide: Polymorph-Modulated Thermal Reactivity. In: *Crystal Growth & Design*, 2014, vol. 14, pp. 2900–2912. DOI: https://doi.org/10.1021/cg500203k

137. GAO, L-L., LI, S-P., WANG, Y., WU, W-N., ZHAO, X-L., LI, H-J., XU, Z-H. Quinoline-based hydrazone for the colorimetric detection of Co^{2+} and fluorescence turn-on response of Zn^{2+}. In: *Spectrochimica Acta A*, 2020, 230, 118025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118025

138. TOPIC, E., LANDRIPET, I., DUGUIN, M., PISK, J.,ĐILOVIC, I., VRDOLJAK, V., RUBČIĆ, M. Coordinating and supramolecular prospects of unsymmetrically substituted carbohydrazides. In: New Journal of Chemistry, 2020, vol 44, pp. 13357–13367. DOI: https://doi.org/10.1039/D0NJ03106B

139. ZHOU, H.-P., LI, D.-M., BU, J.-Q., JIN, F., ZHANG, J.-Z., WU, J., WU, J.-Y., TIAN, Y.-P., CHANTRAPROMMA, S., FUN, H.-K. In: *Huaxue Shiji* (Chin.) (Chemical Reagents), 2006, vol. 28, 94.

140. FENN, A., WACHTLER, M., GUTMANN, T., BREITZKE, H., BUCHHOLZ, A., LIPPOLD, I., PLASS, W., BUNTKOWSKY, G. Correlations between 51V solid-state NMR parameters and chemical structure of vanadium (V) complexes as models for related metalloproteins and catalysts. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2009, 36, pp.192−201. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2009.11.003

141. OOMS, K.J., BOLTE, S.E., BARUAH, B., CHOUDHARY, M.A., CRANS, D.C., POLENOVA, T. ^{51}V solid-state NMR and density functional theory studies of eight-coordinate non-oxo vanadium complexes: oxidized amavadin. In: *Dalton Transactions*, 2009, pp. 3262−3269. DOI: https://doi.org/10.1039/B820383K

142. LAPINA, O.B., KHABIBULIN, D.F., SHUBIN, A.A., TERSKIKH, V.V. Practical aspects of ^{51}V and ^{93}Nb solid-state NMR spectroscopy and applications to oxide materials. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2008, vol. 53, pp. 128−191. DOI: https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2007.12.001

143. REHDER, D., WEIDEMANN, C., DUCH, A., PRIEBSCH, W. Vanadium-51 shielding in vanadium(V) complexes: a reference scale for vanadium binding sites in biomolecules. In: *Inorganic Chemistry*, 1988, vol. 27, pp. 584−587. DOI: https://doi.org/10.1021/ic00276a029

144. ZHANG, Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 1. Electronegativities of elements in valence states. In: *Inorganic Chemistry*, 1982, vol. 21, pp. 3886−3889. DOI: https://doi.org/10.1021/ic00141a005

145. CORNMAN, C.R., COLPAS, G.J., HOESCHELE, J.D., KAMPF, J., PECORARO, V.L. Implications for the spectroscopic assignment of vanadium biomolecules: structural and spectroscopic characterization of monooxovanadium(V) complexes containing catecholate and hydroximate based noninnocent ligands. In: *Journal of American Chemical Society*, 1992, vol. 114, pp. 9925−9933. DOI: https://doi.org/10.1021/ja00051a026

146. CHATTERJEE, P.B., GONCHAROV-ZAPATA, O., QUINN, L.L., HOU, G., HAMAED, H., SCHURKO, R.W., POLENOVA, T.. CRANS, D.C. Characterization of Noninnocent Metal Complexes Using Solid-State NMR Spectroscopy: o-Dioxolene Vanadium Complexes. In: *Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 50, pp. 9794−9803. DOI: https://doi.org/10.1021/ic200046k

147. RUBČIĆ, M., MILIĆ, D., HORVAT, G., ĐILOVIĆ, I., GALIĆ, N., TOMIŠIĆ, V., CINDRIĆ, M. Vanadium-induced formation of thiadiazole and thiazoline compounds. Mononuclear and dinuclear oxovanadium(V) complexes with open-chain and cyclized thiosemicarbazone ligands. In: *Dalton Transactions*, 2009, pp. 9914−9923. DOI: https://doi.org/10.1039/B913653C

148. GERASIMENKO, A.V., DAVIDOVICH, R.L., BULIMESTRU, I.G., GULEA, A.P., NG, S.W. Bis(·-salicylaldehyde semicarbazonato)-bis[formatocopper(II)]. In: *Acta Crystallographica*, 2005, E61, m1816–m1817. DOI:

149. SALEM, N.M.H., RASHAD ,A.R., EL SAYED, L., FORO, S., HAASE, W., ISKANDER, M.F. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2015, vol. 32, pp. 231-242. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.019

150. MING-LI LIU, JIAN-MIN DOU, DA-CHENG LI, DA-QI WANG, JIAN-ZHONG CUI. Synthesis, structural characterization and thermal properties of three copper(II)

complexes based on aryl hydrazide ligands. In: *Transition Metal Chemistry*, 2012, vol. 37, pp. 117–124. DOI: https://doi.org/10.1007/s11243-011-9565-0

151. HUO, L.-H., LU, Z.-Z., GAO, S., ZHAO, H., ZHAO, J.-G. Bis[μ-3-methoxysalicylaldehyde (4-methoxybenzoyl)hydrazonato]bis[pyridinecopper(II)] methanol disolvat. In: Acta Crystallographica, 2004, E60, m1636–m1638. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536804025413

152. XU, G., TANG, B., GU, L., ZHOU, P., LI, H. Open coordination sites-induced structural diversity of a new series of Cu(II) complexes with tridentate aroylhydrazone Schiff base. In: *Journal of Molecular Structure*, 2016, vol. 1120, pp. 205–214. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.034

153. CINDRIĆ, M., BJELOPETROVIĆ, A., PAVLOVIĆ, G., DAMJANOVIĆ, V., LOVRIĆ, J., MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ, D., VRDOLJAK, V. Copper(II) complexes with benzhydrazone-related ligands: synthesis, structural studies and cytotoxicity assay. In: *New Journal of Chemistry*, 2017, vol. 41, pp. 2425–2435. DOI: https://doi.org/10.1039/C6NJ03827A

154. ZAFARIAN, H., SEDAGHAT, T., MOTAMEDI, H., RUDBARI, H.A. A multiprotic ditopic thiocarbohydrazone ligand in the formation of mono- and di-nuclear organotin(IV) complexes: Crystal structure, antibacterial activity and DNA cleavage. In: *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016, vol. 825–826, pp. 25-32. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.10.023

155. SHEB, M., KHALIL, S.M.E., AL-GOHANI, F.S. Preparation, spectral characterization and antimicrobial activity of binary and ternary Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) and UO_2(VI) complexes of a thiocarbohydrazone ligand. In: *Journal of Molecular Structure*, 2010, vol. 980, pp. 78–87. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.06.040

156. KAYA, İ., TEMIZKAN, K., KAYA, Y., ERÇAĞ, A. The monomers and polymers of azomethine-based thiocarbohydrazones: Fluorescent activities, fluorescence quantum yields of polymers in water and DMF solutions. In: *Materials Science and Engineering: B*, 2022, vol. 282, 115782. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115782

157. U-WANG, O., SINGH, R.K.B., SINGH, U.I., RAMINA, SINGH, T.S., SWU, T., SINGH, CH.B. New Copper(II) Complexes of Pyridine-2-carboxaldehyde-N-(2-pyridyl)hydrazone and 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde-semicarbazone: Synthesis, Characterization, DNA Binding and Antimicrobial Activity Studies. In: *Asian Journal of*

Chemistry, 2020, vol. 32, 11, pp. 2783–2792. DOI: https://doi.org/10.14233/ajchem.2020.22827

158. QI, X.-H., WU, Z.-M., WANG, S.-B., WANG, B.-X., WANG, L.-L., LI, H., GUO, Q. Three novel Schiff base transition metal(II) complexes induce gastric cancer cell death through ROS-mediated apoptotic pathway. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 2019, vol. 72, 14, pp. 2310–2325. DOI: https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1647535

159. HERAVI, M.M., GHAVIDEL, M., MOHAMMADKHANI L. Beyond a solvent: triple roles of dimethylformamide in organic chemistry. In: *RSC Advances*, 2018, vol. 8, pp. 27832–27862. DOI: https://doi.org/10.1039/C8RA04985H

160. QIU, X., WANG, J., SHI, D., LI, S., ZHANG, F., ZHANG, F., CAO, G., ZHAI, B. Syntheses, urease inhibition activities, and fluorescent properties of transition metal complexes. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 2013, vol. 66, 9, pp. 1616–1625. DOI: https://doi.org/10.1080/00958972.2013.787144

161. AZARKISH, M., AKBARI, A., SEDAGHAT, T., SIMPSON J. Ternary complexes of Zn(II) and Cu(II) with 1-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)-4-phenylthiosemicarbazide in the presence of heterocyclic bases as auxiliary ligands: Synthesis, spectroscopic and structural characterization and antibacterial activity. In: *Journal of Molecular Structure*, 2018, vol. 1156, pp. 34–42. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.080

162. ANEESRAHMAN, K.N., ROHINI, G., BHUVANESH, N.S.P., SUNDARARAJ, S., MUSTHAFA, M., SREEKANTH, A. In Vitro Biomolecular Interaction Studies and Cytotoxic Activities of Newly Synthesised Copper(II) Complexes Bearing 2-Hydroxynaphthaldehyde-Based Thiosemicarbazone. In: *ChemistrySelect*, 2018, vol. 3, 28, pp. 8118–8130. DOI: https://doi.org/10.1002/slct.201800791

163. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1986, pp. 232–233.

164. SHIH, M.-H., WU, C.-L. Efficient syntheses of thiadiazoline and thiadiazole derivatives by the cyclization of 3-aryl-4-formylsydnone thiosemicarbazones with acetic anhydride and ferric chloride. In: *Tetrahedron*, 2005, vol. 61, 46, pp. 10917-10925. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.08.107

165. HU, Y., LI, C.-Y., WANG, X.-M., YANG, Y.-H., ZHU, H.-L. 1,3,4-Thiadiazole: Synthesis, Reactions, and Applications in Medicinal, Agricultural, and Materials Chemistry. In: *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, 10, pp. 5572–5610. DOI: https://doi.org/10.1021/cr400131u

166. FENG, Y.-L., JIANG, W.-J., ZHANG, F.-X., KUANG, D.-Z. Synthesis, Structural Characterization, Fluorescence Properties and Herbicidal Activity of Bis(substituted salicylaldehyde)Carbohydrazide Dibutyltin Complexes. In: *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2021, vol. 40, 12, pp. 1639–1646. DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-3214

167. FENG, Y.-L., ZHANG, F.-X., KUANG, D.-Z., YANG, C.-L. Two Novel Dibutyltin Complexes with Trimers and Hexanuclear Based on the Bis(5-Cl/Me-salicylaldehyde) Carbohydrazide: Syntheses, Structures, Fluorescent Properties and Herbicidal Activity. In: In: *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2020, vol. 39, 4, pp. 682–692. DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2528

168. MANOJ, E., PRATHAPACHANDRA KURUP, M.R., FUN, H.-K., PUNNOOSE, A. Self-assembled macrocyclic molecular squares of Ni(II) derived from carbohydrazones and thiocarbohydrazones: Structural and magnetic studies. In: *Polyhedron*, 2007, vol. 26, 15, pp. 4451–4462. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05.048

169. TANDON, S.S., DUL, M.-C., LEE, J.L., DAWE, L.N., ANWAR, M.U., THOMPSON, L.K. Complexes of ditopic carbo- and thio-carbohydrazone ligands – mononuclear, 1D chain, dinuclear and tetranuclear examples. In: *Dalton Transactions*, 2011, vol. 40, pp. 3466–3475. DOI: https://doi.org/10.1039/C0DT01487G

170. DROVER, M.W., TANDON, S.S., ANWAR, M.U., SHUVAEV, K.V., DAWE, L.N., COLLINS, J.L., THOMPSON, L.K. Polynuclear complexes of a series of hydrazone and hydrazone–oxime ligands – M_2 (Fe), M_4 (Mn, Ni, Cu), and Mn (Cu) examples. In: *Polyhedron*, 2014, vol. 68, pp. 94–102. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.10.018

171. IBRAHIM, A.A., KHALEDI, H., ALI, H.M. A multiprotic indole-based thiocarbohydrazone in the formation of mono-, di- and hexa-nuclear metal complexes. In: *Polyhedron*, 2014, vol. 81, pp. 457–464. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.06.057

172. KAYA, Y., ERÇAĞ, A., KOCA, A. New square-planar nickel(II)-triphenylphosphine complexes containing ONS donor ligands: Synthesis, characterization, electrochemical and antioxidant properties. In: *Journal of Molecular Structure*, 2020, vol. 1206, 127653. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127653

173. YANG, C.-L., FENG, Y.-L., ZHANG, F.-X., YU, J.-X., JIANG, W.-J., KUANG, D.-Z., YANG, N.-F.. Microwave-Solvent Thermal Syntheses, Crystal Strutures and Herbicidal Activity of Bis(3,5-Dit-Butylsalicylaldehyde)Carbohydrazide Dibutyltin Complexes. In: *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 33 (8), pp. 1397–1402. DOI: 10.11862/CJIC.2017.175

174. POPOV, L.D., TUPOLOVA, YU.P., LUKOV, V.V., SHCHERBAKOV, I.N., KOGAN, V.A., MISHCHENKO, A.V. Physicochemical study on bis-hydrazone derived from 1,3-diaminoguanidine and salicylaldehyde and its complexes with transition metals. In: *Russian Journal of General Chemistry*, 2008, vol. 78, pp. 2094–2099. DOI: https://doi.org/10.1134/S1070363208110182

175. WANG, J.-L., FENG, J., XU, M.-P., YANG, B.-S. Structure and spectral properties of dinuclear zinc complex containing semicarbazonate ligands. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, vol. 78, 4, pp. 1245–1249. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.12.029

176. PARRILHA, G.L., VIEIRA, R.P., REBOLLEDO, A.P., MENDES, I.C., LIMA, L.M., BARREIRO, E.J., PIRO, O.E., CASTELLANO, E.E., BERALDO, H. Binuclear zinc(II) complexes with the anti-inflammatory compounds salicylaldehyde semicarbazone and salicylaldehyde-4-chlorobenzoyl hydrazone (H_2LASSBio-1064). In: *Polyhedron*, 2011, vol. 30, 11, pp. 1891–1898. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.04.024

177. CHEN, F.Y., LI, G., YANG, L., ZHANG, S.H., ZHANG, H.Y., LI, H.P. Syntheses and Structure of New Mononuclear Nickel(III) Complex [Ni(L)]·H_2O, where H_3L = [(3-Ethoxy-2-hydroxy-benzylidene)]-[N-(3-ethoxy-2-hydroxy-benzylidene)]-1-amino-N-amino-Formimidic Acid. In: *Asian Journal of Chemistry*, 2015, vol. 27, (2), pp. 565–568. DOI: http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2015.17038

178. VOMERI, A., STUCCHI, M., VILLA, A., EVANGELISTI, C., BECK, A., PRATI, L. New insights for the catalytic oxidation of cyclohexane to K-A oil. In: *Journal of Energy Chemistry*, V. 70, 2022, pp. 45-51. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.02.008

179. SCHUCHARDT, U., CARDOSO, D., SERCHELI, R., SPINACE, E. PEREIRA, R., CRUZ, R. S., V., PIRES, E. L. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge. In: *Applied Catalysis A: General*, V. 211, 2001, pp. 1-17. DOI: https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00472-0

180. RATHI, A.K., GAWANDE, M.B., ZBORIL, R., VARMA R.S. Microwave-Assisted Synthesis-Catalytic Applications in Aqueous Media. In: *Coordination Chemistry Reviews*, V. 291, 2015, pp. 68-94. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.011

181. LANGESLAY, R. R., KAPHAN, D. M., MARSHALL, C. L., STAIR, P. C., SATTELBERGER, A. P., DELFERRO, M. Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective. In: *National Library of Medicine*, V. 119, 2019, pp. 2128-2191. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00245

182. SUTRADHAR, M., POMBEIRO, A. J. Vanadium Complexes in Catalytic Oxidations. In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2017. DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.13525-5

183. SUTRADHAR, M., MARTINS, L. M.D.R.S., GUEDES DA SILVA, M. F. C., POMBEIRO, A. J. L. Vanadium complexes: Recent progress in oxidation catalysis. In: *Coordination Chemistry Reviews*, V. 301-302, 2015, pp. 200-239. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.020

184. HOSSEINI-MONFARED, H., ASGHARI-LALAMI, N., PAZIO, A., WOZNIAK, K., JANIAK, C. Dinuclear vanadium, copper, manganese and titanium complexes containing O,O,N-dichelating ligands: Synthesis, crystal structure and catalytic activity. In: Inorganica Chimica Acta, 2013, V. 406, pp. 241–250. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.044

185. SHUL'PIN, G.B. C–H functionalization: thoroughly tuning ligands at a metal ion, a chemist can greatly enhance catalyst's activity and selectivity. In: *Dalton Transactions*, 2013, vol. 42, pp. 12794−12818. DOI: https://doi.org/10.1039/C3DT51004B

186. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition; Wiley−VCH: Weinheim, Germany, 2002. DOI:10.1002/14356007.o17_o02

187. MA, Z., MAHMUDOV, K.T., ALIYEVA, V.A., GURBANOV, A.V., GUEDES DA SILVA, M.F.A. C.,. POMBEIRO, A.J.L. Peroxides in metal complex catalysis. In: *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, vol. 437, 213859. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213859

188. ANDRADE, M.A., MARTINS, L.D.R.S. Sustainability in Catalytic Cyclohexane Oxidation: The Contribution of Porous Support Materials. In: *Catalysts,* 2020, vol. 10 (1), pp. 2. DOI: https://doi.org/10.3390/catal10010002

189. MARTINS, L.M.D.R.S., POMBEIRO, A.J.L. Tris(pyrazol-1-yl)methane metal complexes for catalytic mild oxidative functionalizations of alkanes, alkenes and ketones. In: *Coordination Chemistry Review*, 2014, vol. 265, pp. 74−88. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.013

190. SUTRADHAR, M., MARTINS, L. M. D. R. S., ROY BARMAN, T., KUZNETSOV, M. L., GUEDES DA SILVA, M. F. C., POMBEIRO, A. J. L. Vanadium complexes of different nuclearities in the catalytic oxidation of cyclohexane and cyclohexanol – an experimental and theoretical investigation. In: *New J. Chem.*, 2019, 43, 17557-17570. DOI: https://doi.org/10.1039/C9NJ00348G

191. SHUL'PIN, G.B., KOZLOV, Y.N., NIZOVA, G.V., SUSS-FINK, G., STANISLAS, S., KITAYGORODSKIY, A., KULIKOVA, V.S. Oxidations by the reagent "O_2–H_2O_2–vanadium derivative–pyrazine-2-carboxylic acid". Part 12.1 Main features, kinetics and mechanism of alkane hydroperoxidation. In: *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2,* 2001, pp. 1351−1357. DOI: https://doi.org/10.1039/B101442K

192. KIRILLOVA, M.V., KUZNETSOV, M.L., KOZLOV, Y.N., SHUL'PINA, L.S., KITAYGORODSKIY, A., POMBEIRO, A.J.L., SHUL'PIN, G.B. Participation of Oligovanadates in Alkane Oxidation with H_2O_2 Catalyzed by Vanadate Anion in Acidified Acetonitrile: Kinetic and DFT Studies. In: *ACS Catalysis*, 2011, 1, pp. 1511−1520. DOI: https://doi.org/10.1021/cs200237m

193. KAYA, Y., ERÇAĞ, A., KOCA, A. Synthesis, structures, electrochemical studies and antioxidant activities of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of the new bisthiocarbohydrazones. In: *Journal of Molecular Structure*, 2015, vol. 1102, pp. 117-126. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.08.055

194. EL-SAYED ALI, T. Utility of thiocarbohydrazide in heterocyclic synthesis. In: *Journal of Sulfur Chemistry*, 2009, vol. 30, (6), pp. 611–647. DOI: https://doi.org/10.1080/17415990902894265

195. BONACCORSO, C., MARZO, T., LA MENDOLA, D. Biological Applications of Thiocarbohydrazones and Their Metal Complexes: A Perspective Review. In: *Pharmaceuticals*, 2020, vol. 13 (1), 4. DOI: 10.3390/ph13010004

196. IBRAHIM, A.A., KAREEM, M.M., AL-NOOR, T.H., AL-MUHIMEED, T., ALOBAID, A.A., ALBUKHATY, S.M., SULAIMAN, G.M., JABIR, M., TAQI, Z.J., SAHIB, U.I. Pt(II)-Thiocarbohydrazone Complex as Cytotoxic Agent and Apoptosis Inducer in Caov-3 and HT-29 Cells through the P53 and Caspase-8 Pathways. In: *Pharmaceuticals*, 2021, vol. 14 (6), 509. https://doi.org/10.3390/ph14060509

197. ZHANG, N., TAI, Y., LI, M., MA, P., ZHAO, J., NIU, J. Main group bismuth(III), gallium(III) and diorganotin(IV) complexes derived from bis(2-acetylpyrazine)thiocarbonohydrazone: synthesis, crystal structures and biological evaluation. In: *Dalton Transactions*, 2014, vol. 43, pp. 5182–5189. DOI: https://doi.org/10.1039/C4DT00077C

198. ABOU-HUSSEIN, A.A.A., LINERT, W. Synthesis, spectroscopic and biological activities studies of acyclic and macrocyclic mono and binuclear metal complexes containing a hard-soft Schiff base. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*

Biomolecular Spectroscopy, 2012, vol. 95, pp. 596–609. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.057

199. BACCHI, A., CARCELLI, M., PELAGATTI, P., PELIZZI, C., PELIZZI, G., ZANI, F. Antimicrobial and mutagenic activity of some carbono- and thiocarbonohydrazone ligands and their copper(II), iron(II) and zinc(II) complexes. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1999, vol. 75, (2), pp. 123–133. DOI: https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00045-8

200. KAYA, Y. Investigation of spectroscopic, crystallographic, thermal and antioxidant properties of mononuclear dioxomolybdenum(VI) complexes derived from a new symmetric bisthiocarbohydrazone. In: *Polyhedron*, 2022, vol. 227, 116151. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116151

201. KAYA, Y. Synthesis, Spectral Characterization, Crystal Structure, and Antioxidant Properties of novel Palladium(II) Complex from ONS Donor 1,5-bis(2-hydroxybenzylidene)thiocarbohydrazone. In: *Journal of the Turkish Chemical Society Chemistry A*, 2023, vol. 10 (1), pp. 129–138. DOI: https://doi.org/10.18596/jotcsa.1194323

202. PANUNZI, D. The Role of Zinc(II) Ion in Fluorescence Tuning of Tridentate Pincers: A Review. In: *Molecules*, 2020, vol. 25(21), 4984. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules25214984

203. Y.-F., JI, R., WANG, S., DING, DU, C.-F., LIU, Z.-L. Synthesis, crystal structures and fluorescence studies of three new Zn(II) complexes with multidentate Schiff base ligands. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, vol. 16, pp. 47–50. DOI: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.11.027

ANEXE

Anexa 1. Spectrele IR ale unor compuși

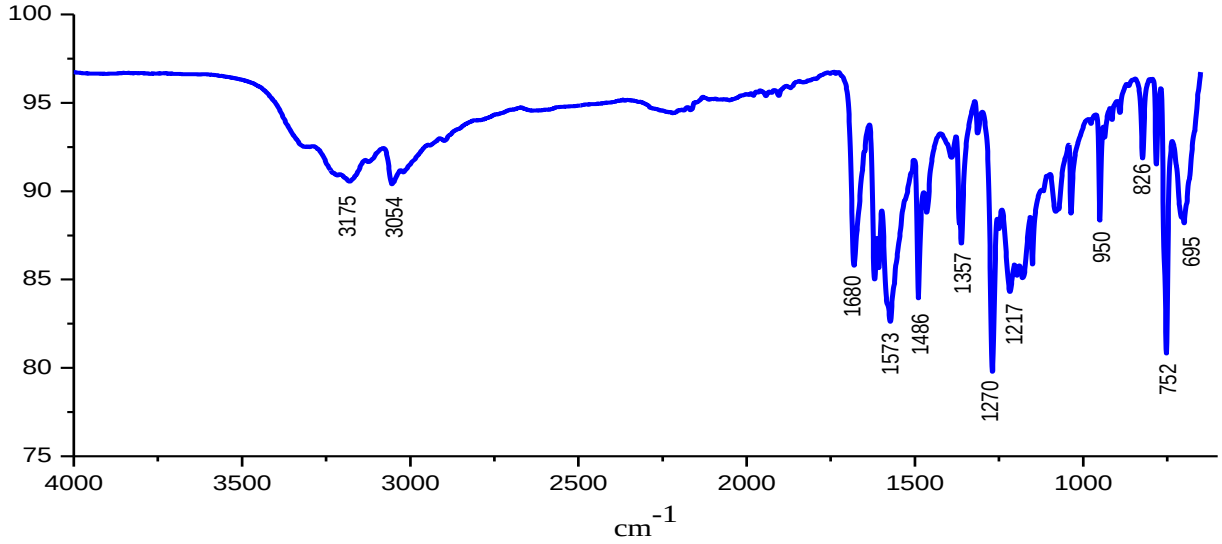


Fig. A 1.1. Spectrul IR al H_4L^1

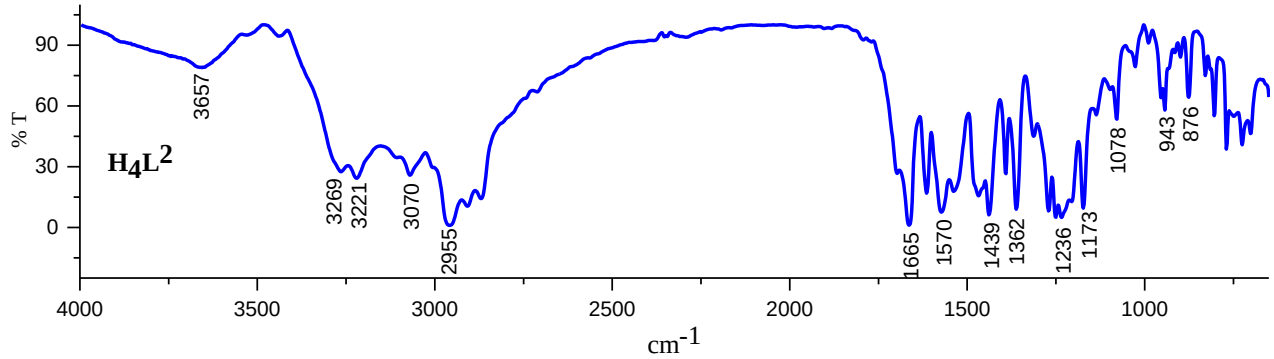


Fig. A 1.2. Spectrul IR al H_4L^2

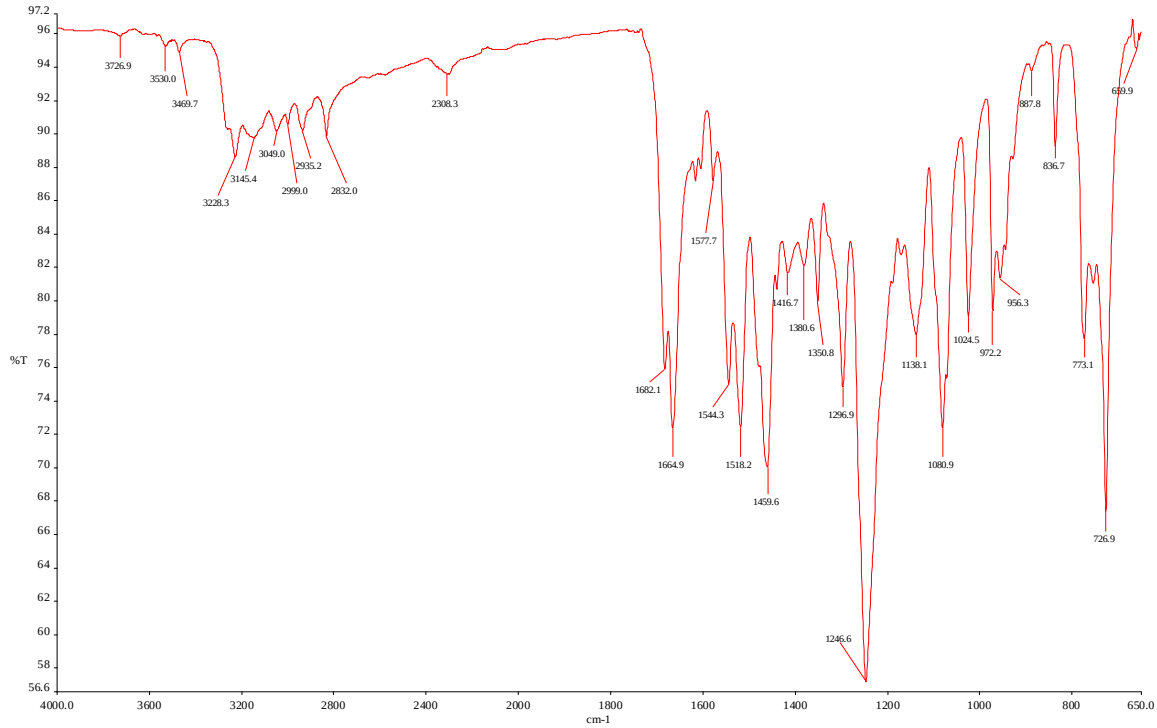


Fig. A 1.3. Spectrul IR al H_4L^4

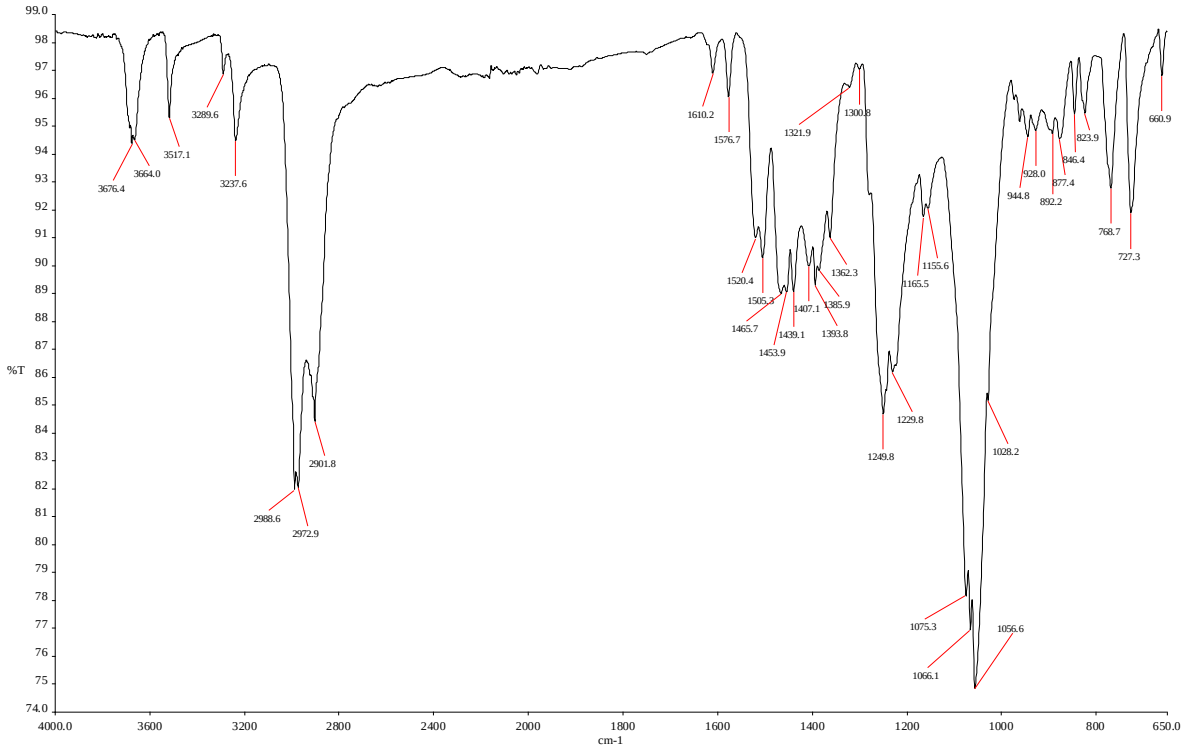


Fig. A 1.4. Spectrul IR al H_4L^7

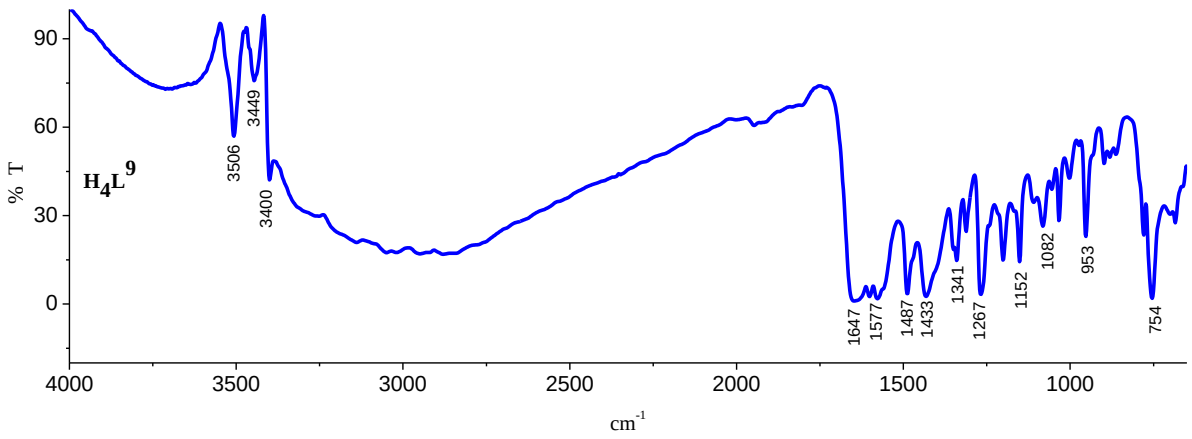


Fig. A 1.5. Spectrul IR al H_4L^9

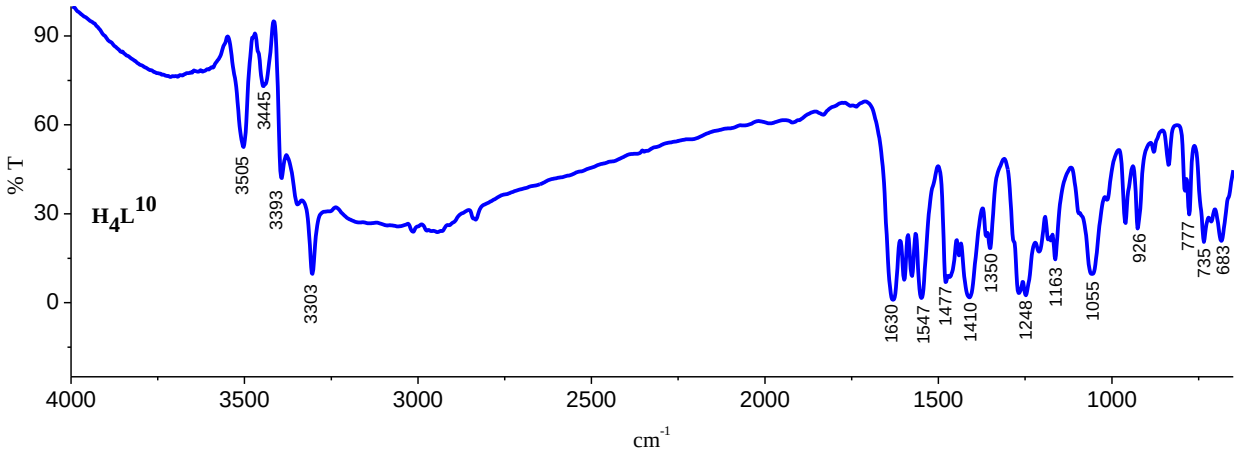


Fig. A 1.6. Spectrul IR al H_4L^{10}

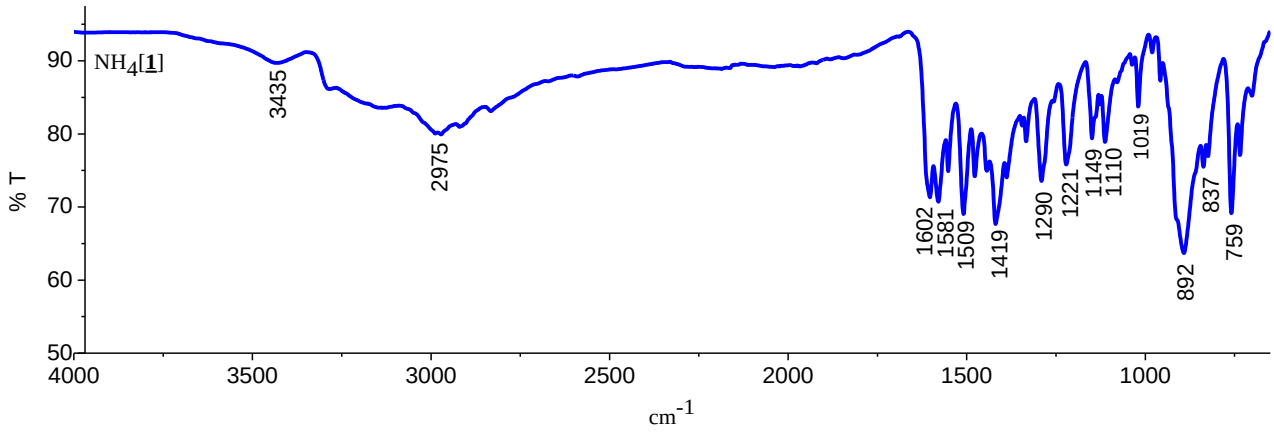


Fig. A 1.7. Spectrul IR al compisului $NH_4[(VO_2)_2(HL^1)]$ 1

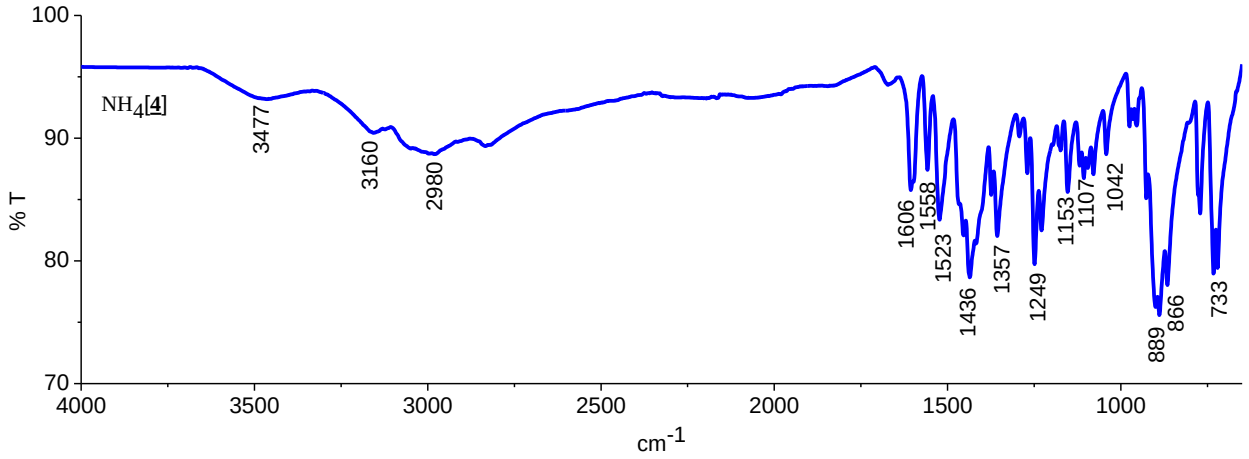


Fig. A 1.8. Spectrul IR al compisului $NH_4[(VO_2)_2(HL^4)]$ 4

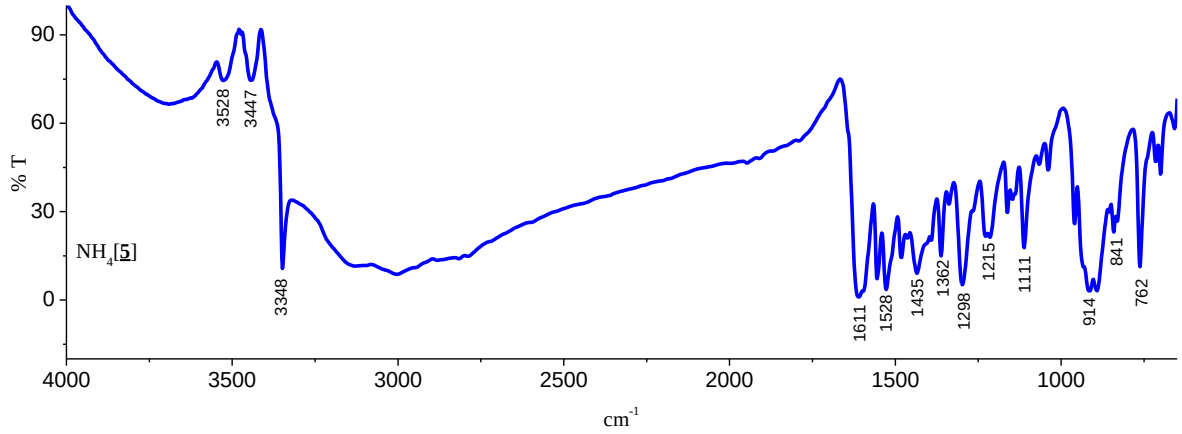


Fig. A 1.9. Spectrul IR al compisului $NH_4[(VO_2)_2(HL^9)]$ 5

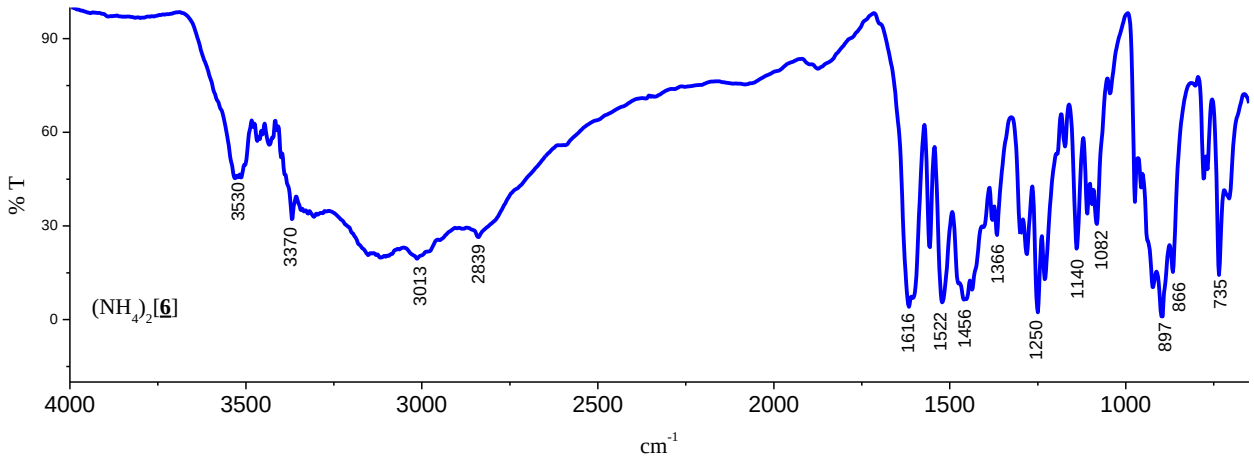


Fig. A 1.10. Spectrul IR al compisului $(NH_4)_2[(VO_2)_2(HL^{10})]$ 6

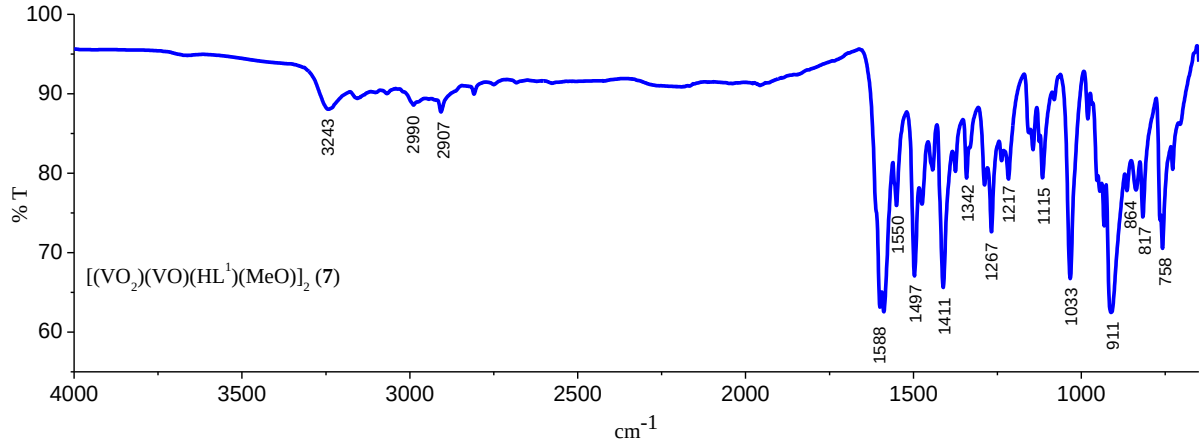


Fig. A 1.11. Spectrul IR al compisului $[(VO_2)(VO)(HL^1)(MeO)]_2$ 7

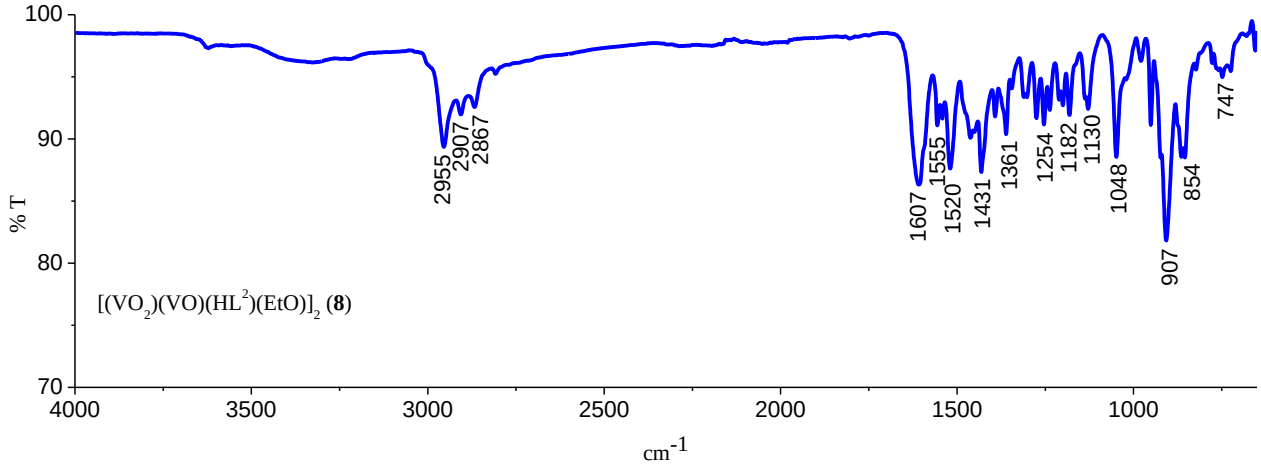


Fig. A 1.12. Spectrul IR al compisului $[(VO_2)(VO)(HL^2)(EtO)]_2$ 8

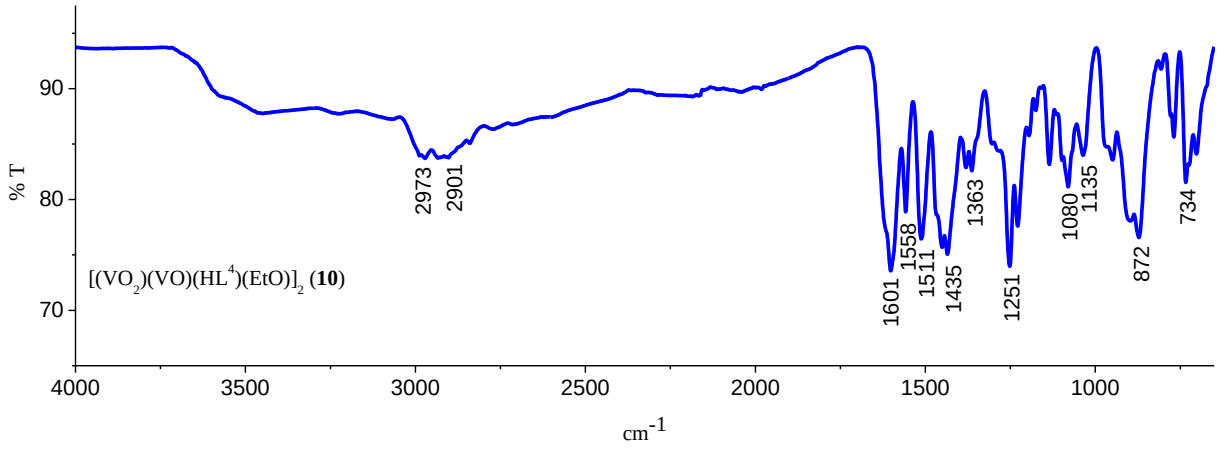


Fig. A 1.13. Spectrul IR al compusului $[(VO_2)(VO)(HL^4)(EtO)]_2 \cdot EtOH$ 10

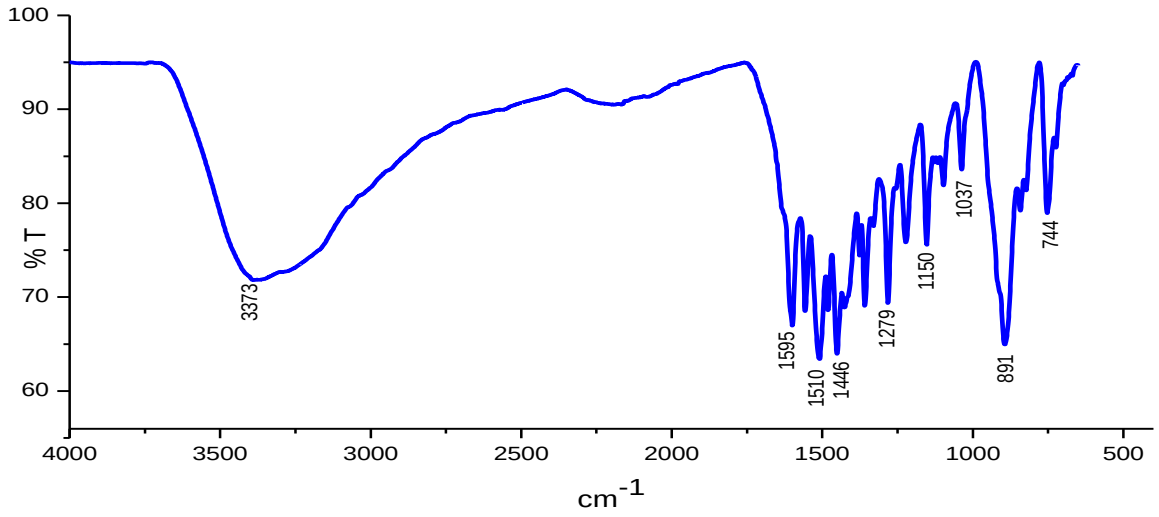


Fig. A 1.14. Spectrul IR al compusului $\{Na_2(H_2O)_8[(VO_2)_2(L^1)]\cdot 3H_2O\}_n$ 11

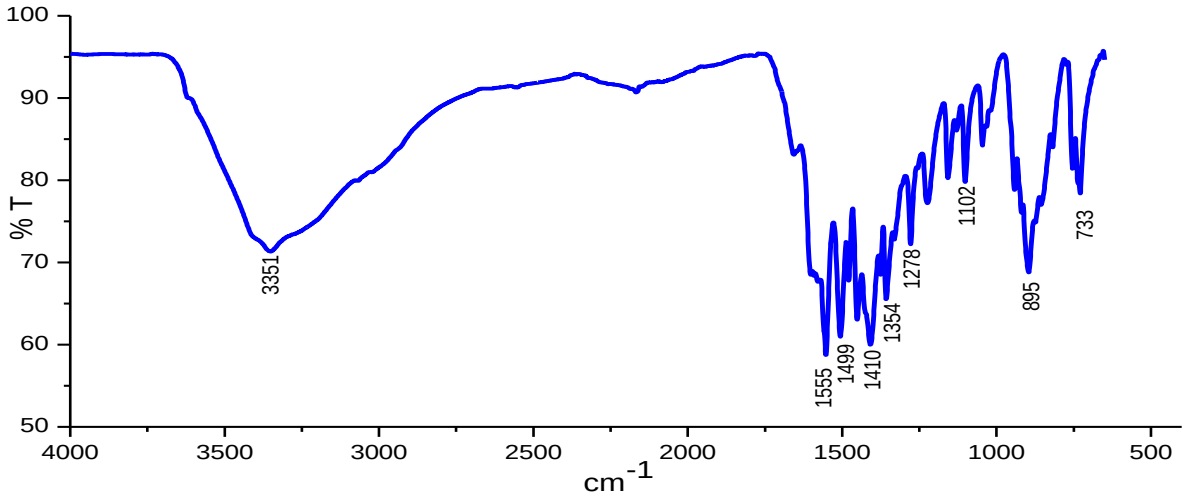


Fig. A 1.15. Spectrul IR al compusului $\{K_2(H_2O)_5[(VO_2)_2(L^1)]\}_n\cdot 3H_2O$ 12

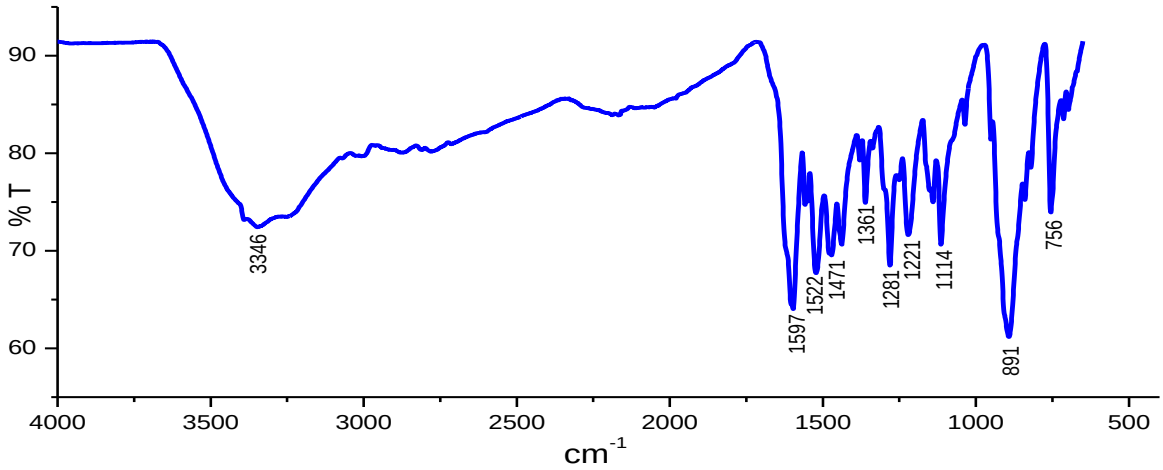


Fig. A 1.16. Spectrul IR al compusului $\{K(H_2O)_4[(VO_2)_2(HL^9)]\}\cdot H_2O$ 13

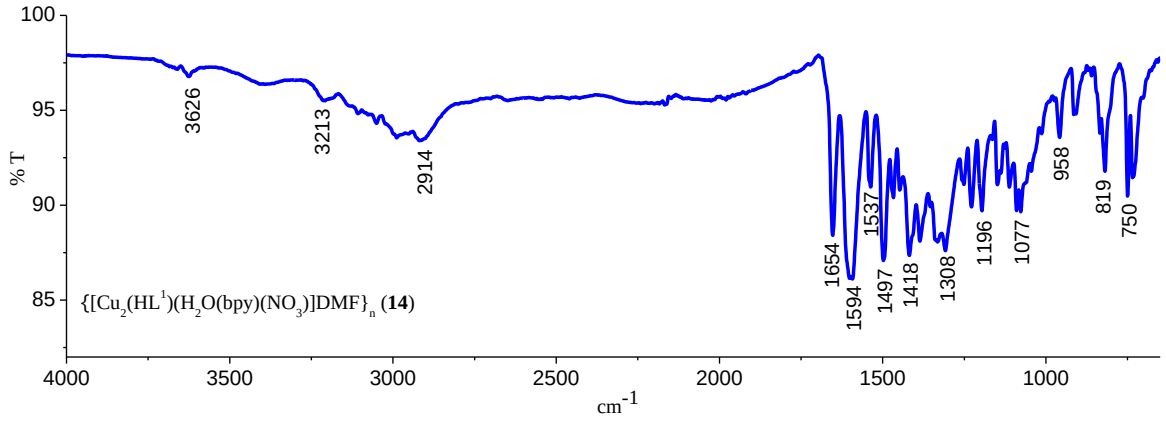


Fig. A 1.17. Spectrul IR al compisului $\{[Cu_2(HL^1)(H_2O)(bpy)(NO_3)]DMF\}_n$ 14

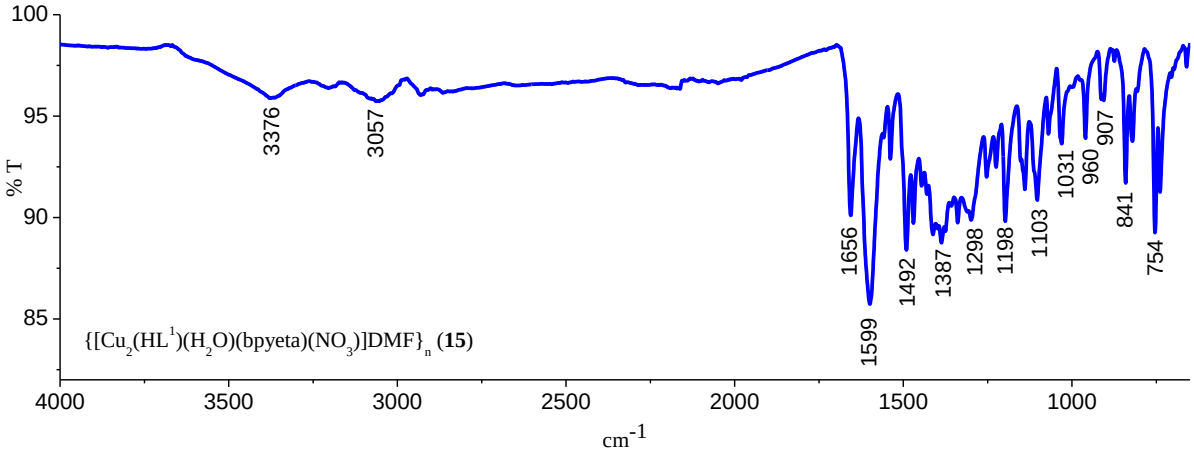


Fig. A 1.18. Spectrul IR al compisului $\{[Cu_2(HL^1)(H_2O)(bpyeta)(NO_3)]DMF\}_n$ 15

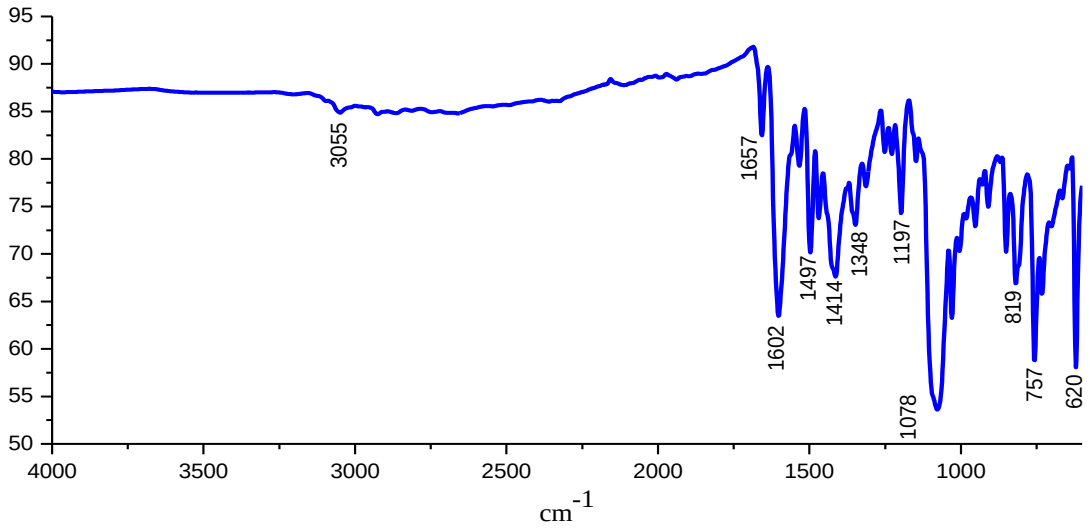


Fig. A 1.19. Spectrul IR al compusului

$\{[Cu_4(HL^1)_2(bpyeta)_3(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1{,}5DMF \cdot 1{,}5H_2O\}_n$ 16

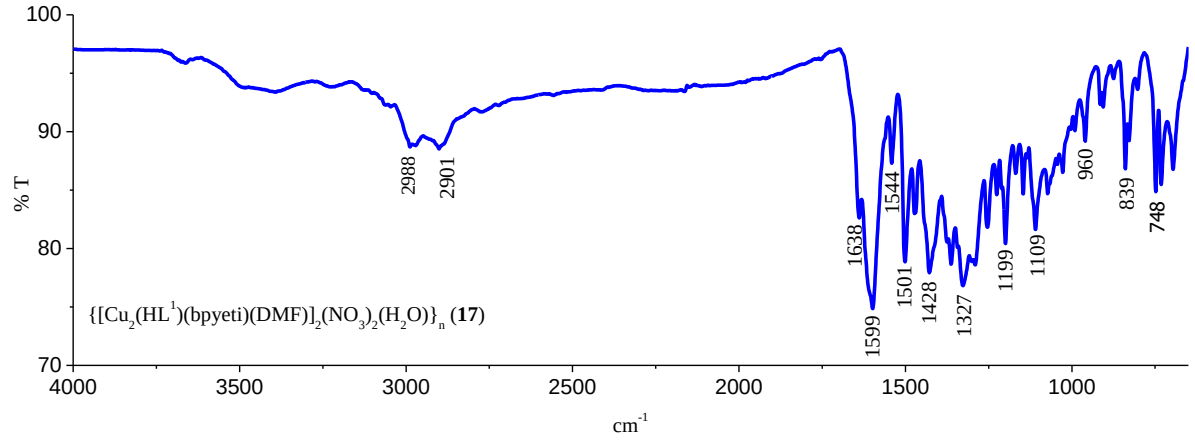


Fig. A 1.20. Spectrul IR al compusului {[Cu2(HL1)(bpyeti)(DMF)]2(NO3)2 H2O}n 17

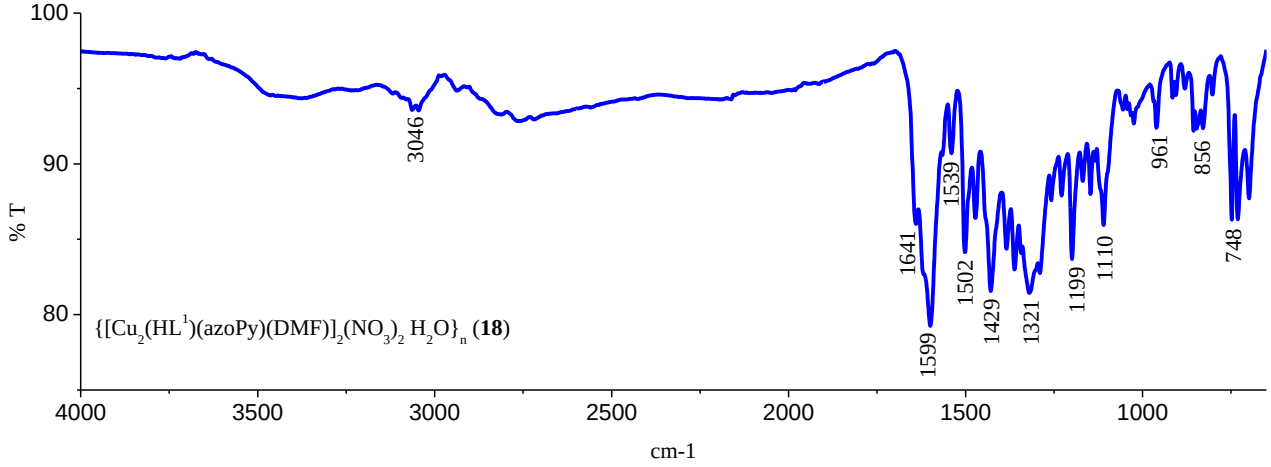


Fig. A 1.21. Spectrul IR al compisului {[Cu2(HL1)(azoPy)(DMF)]2(NO3)2 H2O}n 18

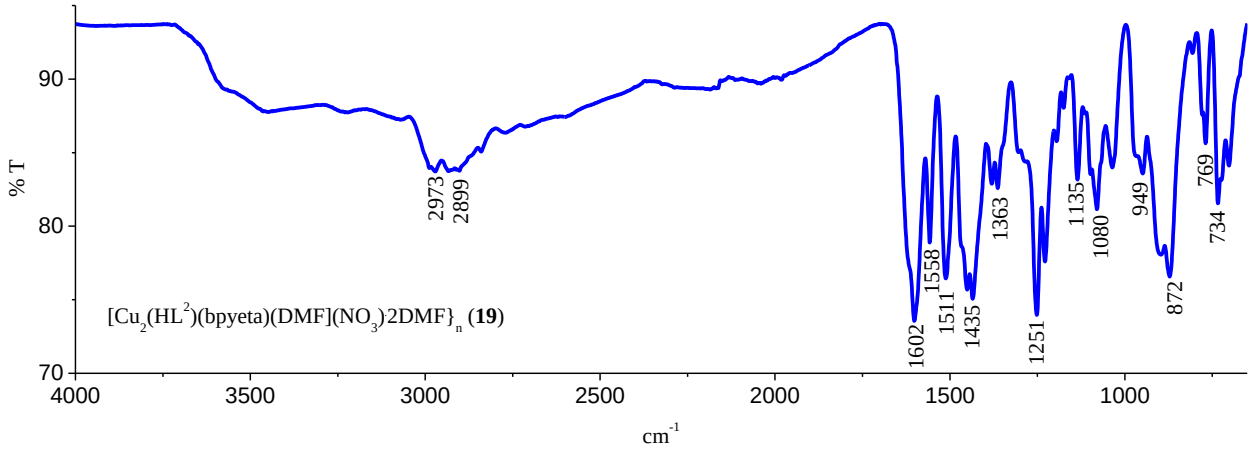


Fig. A 1.22. Spectrul IR al compisului {[Cu2(HL1)(bpyeta)(DMF)](NO3)2 2DMF}n 19

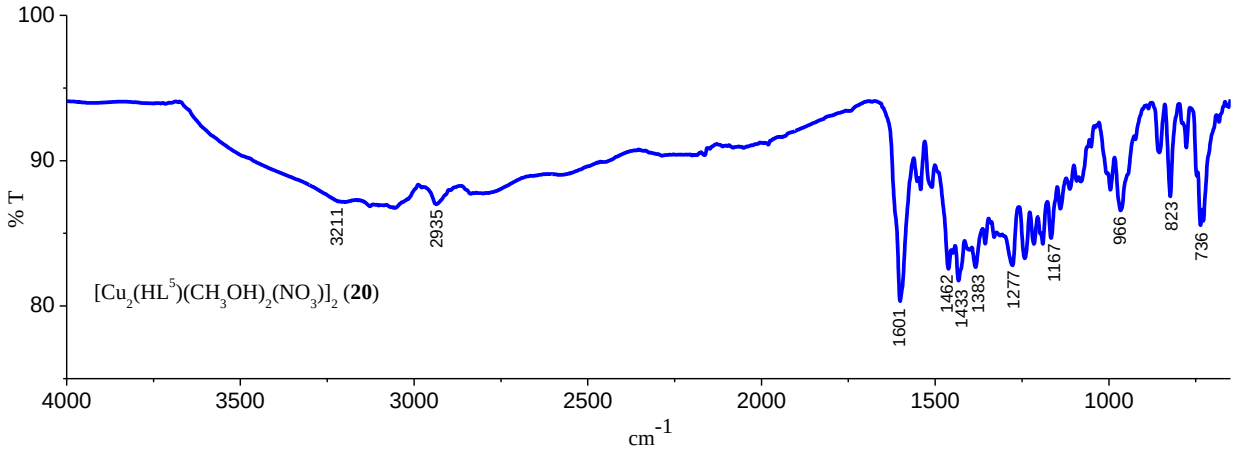


Fig. A 1.23. Spectrul IR al compisului $[Cu_2(HL^5)(CH_3OH)(NO_3)]_2$ 20

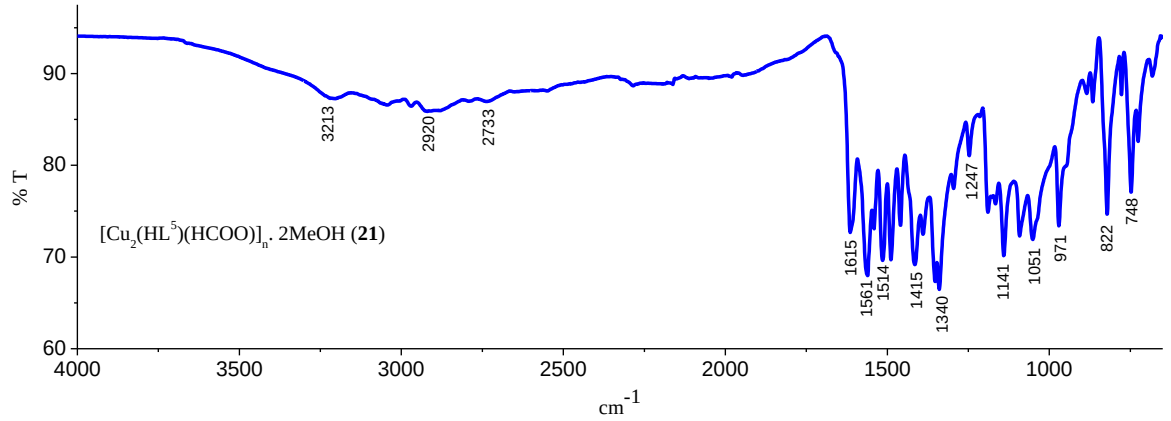


Fig. A 1.24. Spectrul IR al compusului $[Cu_2(HL^5)(HCOO)]_n \cdot 2MeOH$ 21

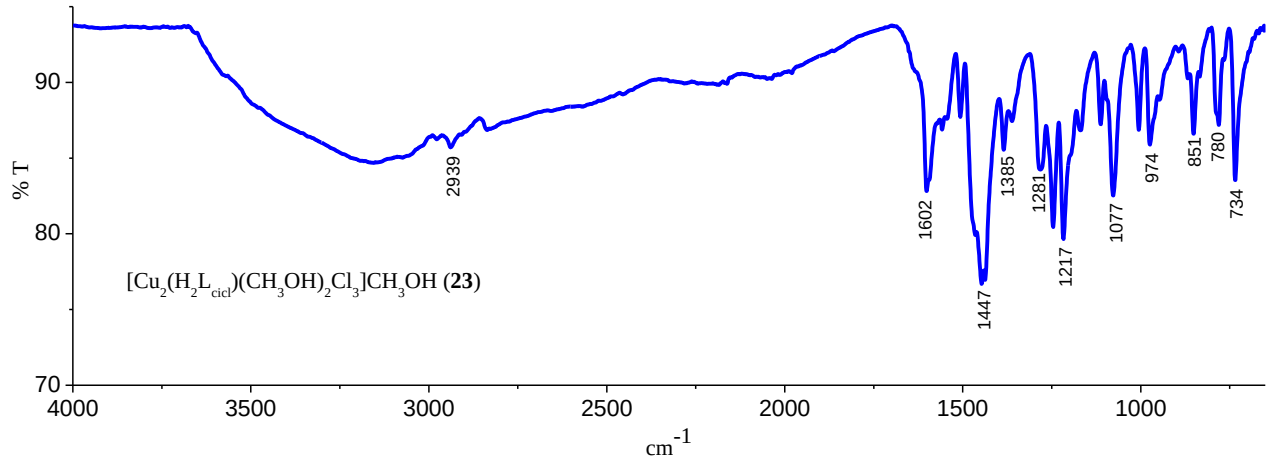


Fig. A 1.25. Spectrul IR al compusului $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3] \cdot CH_3OH$ 23

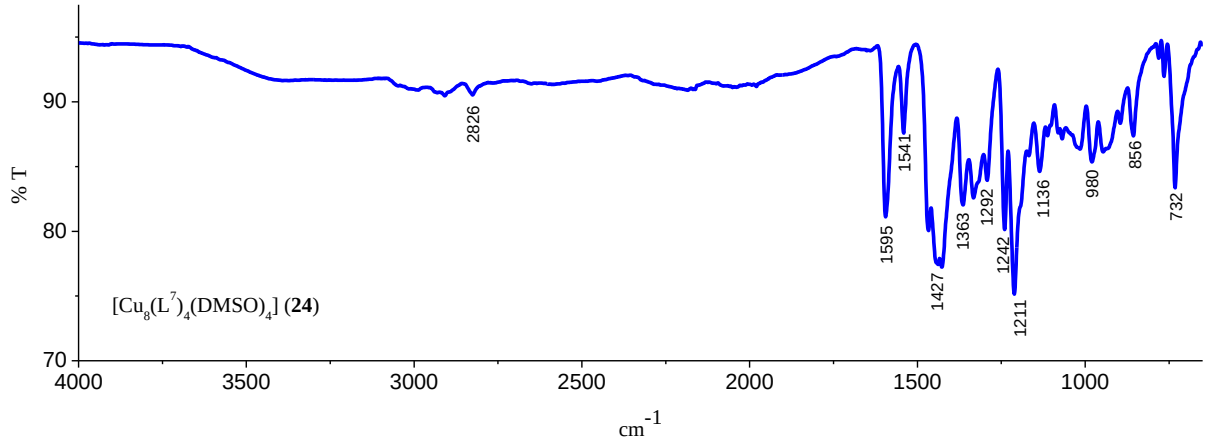


Fig. A 1.26. Spectrul IR al compusului $[Cu_8(L^7)_4(DMSO)_4]$ 24

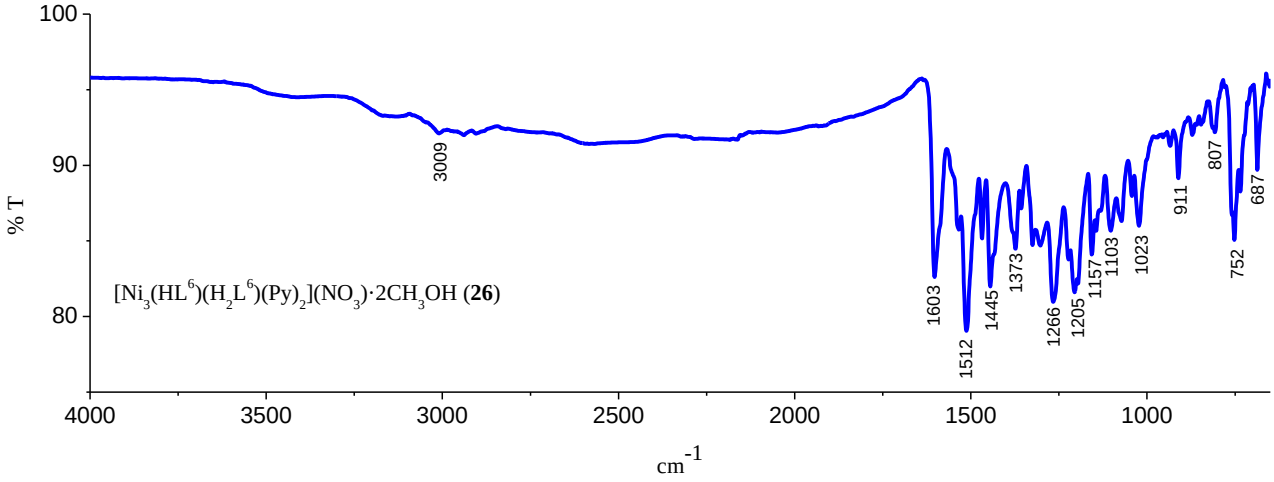


Fig. A 1.27. Spectrul IR al compusului $[Ni_3(HL^6)(H_2L^6)(Py)_2](NO_3)\cdot 2CH_3OH$ 26

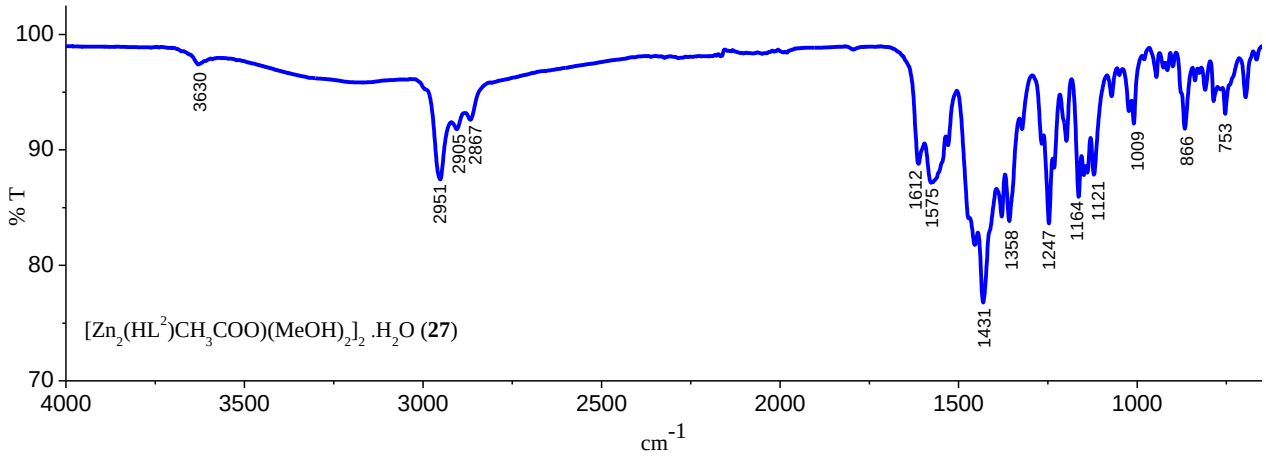


Fig. A 1.28. Spectrul IR al compusului $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2]_2\cdot H_2O$ 27

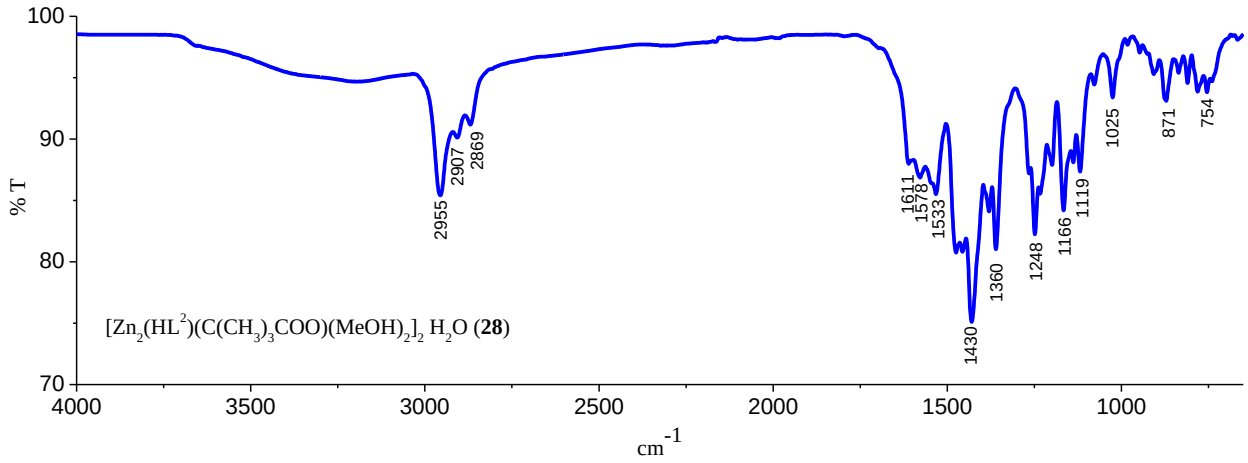


Fig. A 1.29. Spectrul IR al compusului $[Zn_2(HL^2)(C(CH_3)_3COO)(MeOH)_2]_2 \cdot H_2O$ 28

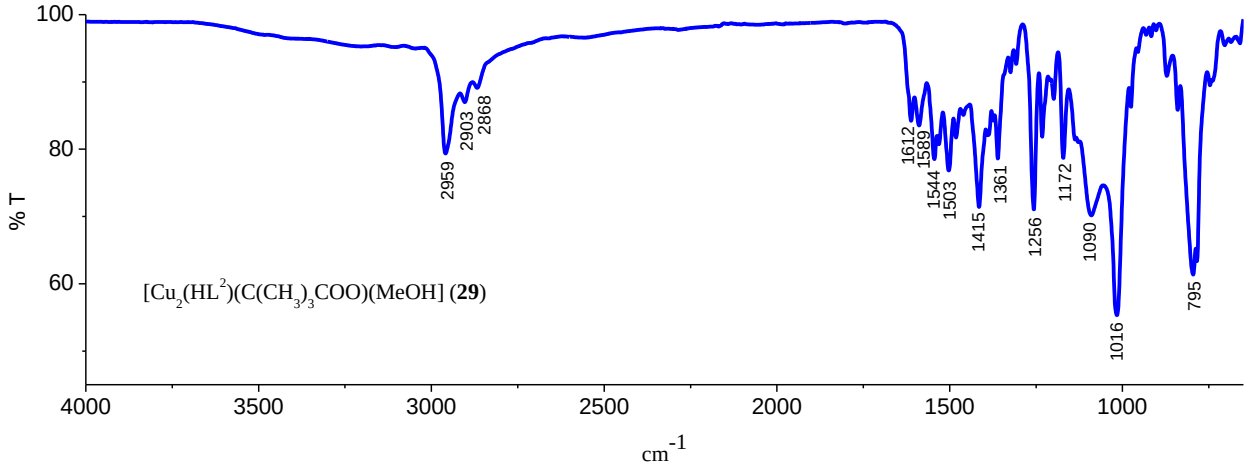


Fig. A 1.30. Spectrul IR al compusului $[Cu_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(MeOH)_2] \cdot H_2O$ 29

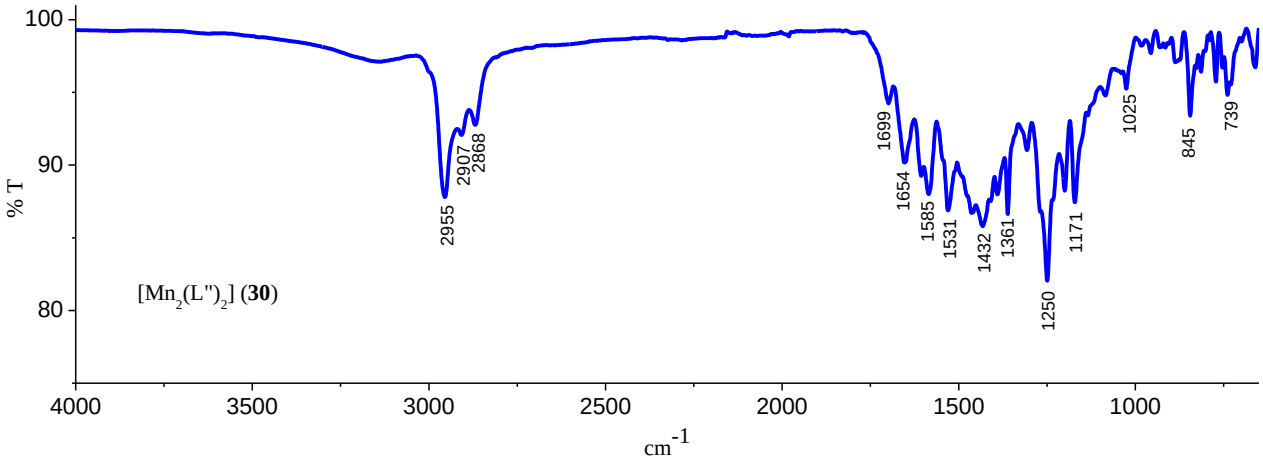


Fig. A 1.31. Spectrul IR al compusului $[Mn_2(L")_2]$ 30

Anexa 2. Date cristalografice și parametri de structura ale unor compuși din teză

Tabelul A2.1. Date cristalografice și parametrii de structură pentru complecşii $NH_4[(VO_2)_2(HL^1)]\cdot 0{,}5H_2O$ **1**, $(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^4)]\cdot 2H_2O$ **4**, $NH_4[(VO_2)_2(HL^9)]\cdot H_2O$ **5**, $(NH_4)_2[(VO_2)_2(HL^{10})]\cdot H_2O$ **6**

Compusul	**1**	**4**	**5**	**6**
Formula	$C_{16}H_{19}N_5O_8V_2$	$C_{17}H_{26}N_6O_{11}V_2$	$C_{15}H_{15}N_6O_6V_2$	$C_{17}H_{15}N_5O_8V_2$, $2(H_2O)$,$2(H_4N)$
M ($g\cdot mol^{-1}$)	511.24	592.32	477.21	592.32
Temperatura (K)	173(2)	293(2)	180	180
Sistemul cristalin	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
Grupul spațial	*P-1*	*P-1*	*P2₁/n*	P-*1*
a (Å)	9.1328(7)	9.4316(6)	10.4081(8)	9.4284(3)
b (Å)	10.9497(8)	10.8920(7)	16.7421(9)	10.6224(4)
c (Å)	11.1790(7)	12.0039(9)	10.6035(7)	12.1426(4)
α (°)	65.847(7)	85.698(6)	90	85.296(3)
β (°)	84.709(6)	75.597(6)	99.627(7)	78.085(3)
γ (°)	74.717(7)	86.699(5)	90	88.398(3)
V ($Å^3$)	983.82(13)	1190.06	1821.66	1185.82
Z	2	2	4	2
D_{calc} (mg/mm^3)	1.726	1.653		1.659
μ (mm^{-1})	1.007	0.857	1.075	0.858
GOF[c]	1.022	1.067	1.059	1.066
R_1[a](I >2σ(I))	0.0519	0.0376	0.0685	0.0444
wR_2[b]	0.0963	0.0531	0.1382	0.1539
largest diff. peak/hole (e $Å^{-3}$)	0.40/−0.43	0.001/0.000	0.0/0	0.75/ -0.82

Tabelul A2.2. Date cristalografice și parametrii de structură pentru complecşii $[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$ **7**, $[(VO_2)(VO)(HL^2)(C_2H_5O)]_2 \cdot H_2O$ **8**, $[(VO_2)(VO)(HL^3)(CH_3O)(H_2O)]_2 \cdot 1.5H_2O$ **9** și $[(VO_2)(VO)(C_2H_5OH)(HL^4)]_2 \cdot 2C_2H_5OH$ **10**

Compusul	**7**	**8**	**9**	**10**	**I**
Formula	$C_{35}H_{40}N_8O_{17}V_4$	$C_{78}H_{132}N_8O_{20}V_4$	$C_{36.3}H_{39,2}Cl_8N_8O_{19,3}V_4$	$C_{42}H_{52}N_8O_{20}V_4$	$C_{17}H_{18}N_4O_5$
M ($g \cdot mol^{-1}$)	1048.51	1705.67	1383.72	1192.68	358.35
Temperatura (K)	173(2)	100(2)	120(2)	100(2)	
Sistemul cristalin	monoclinic	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Grupul spațial	*P2₁/c*	*P-1*	*P-1*	*P2₁/c*	$P2_1/n$
a (Å)	12.2830(4)	9.2721(2)	12.4787(15)	12.6070(3)	10.1198(6)
b (Å)	28.0101(8)	14.5422(2)	14.6106(15)	18.2159(4)	22.7847(11)
c (Å)	13.3793(4)	18.1279(3)	15.592(2)	10.6813(3)	15.1738(10)
α (°)	90.00	66.678(2)	104.222(4)	90	90
β (°)	111.917(2)	88.415(2)	91.701(3)	93.299	100.458(6)
γ (°)	90.00	87.740(2)	103.923(4)	90	90
V ($Å^3$)	4270.4(2)	2242.65(8)	2662.7(5)	2448.87	3440.6(3)
Z	4	1	2	2	8
D_{calc} (mg/mm^3)	1.631	1.263	1.726	1.617	1.384
μ (mm^{-1})	0.931	3.949	1.160	0.827	293(2)
GOF[c]	0.807	1.096	1.023	1.06	1.003
R_1[a](I >2σ(I))	0.0484	0.0547	0.0608	0.0364	0.0540
wR_2[b]	0.0673	0.1579	0.15998	0.0878	0.0837
largest diff. peak/hole (e $Å^{-3}$)	0.47/−0.46	1.23/−1.37	1.29/−1.04	0.48/−0,31	

Tabelul A2.3. Date cristalografice și parametrii de structură pentru complecşii $[Na_2(H_2O)_8][(VO_2)_2(L^1)]\cdot 3H_2O$ **11**, $\{K_2(H_2O)_5[(VO_2)_2(L^1)]\}_n\cdot 3H_2O$ **12** și $[(VO_2)_2(HL^9)K(H_2O)_4]_2\cdot 2H_2O$ **13**

Compusul	**11**	**12**	**13**
Formula	$C_{15}H_{32}N_4Na_2O_{18}V_2$	$C_{15}H_{18}N_4K_2O_{11}V_2$	$C_{30}H_{44}N_{10}K_2O_{22}V_4$
M ($g\cdot mol^{-1}$)	704,30	610,41	1178.71
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistemul cristalin	triclinic	monoclinic	triclinic
Grupul spațial	*P-1*	*$P_{121}/n1$*	*P-1*
a (Å)	9.7347(4)	7.0209(3)	6.9852(7)
b (Å)	12.0975(5)	21.6024(9)	11.2528(17)
c (Å)	12.1219(4)	15.1598(8)	15.644(2)
α (°)	81.575(3)	90	71.705(13)
β (°)	88.319(3)	98.069(5)	89.216(10)
γ (°)	77.749(3)	90	84.244(10)
V ($Å^3$)	1379.98(9)	2276.50(18)	1161.4(3)
Z	2	4	1
D_{calc} (mg/mm^3)	1.695	1.769	1.685
μ (mm^{-1})	0.795	1.251	1.049
GOF[c]	1.067	1.027	1.080
R_1[a](I >2σ(I))	0.0401	0.0877	0.0492
wR_2[b]	0.0493	0.1029	0.0588
largest diff. peak/hole (e $Å^{-3}$)	0.817/ -0.613	0.189/ -0.801	0.966/-1.011

Tabelul A2.4. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii $\{[Cu_2(HL^1)(bpy)(H_2O)(NO_3)]\cdot DMF\}_n$ **14**, $\{[Cu_2(HL^1)(bpe)(H_2O)(NO_3)]\cdot DMF\}_n$ **15**, $\{[Cu_4(HL^1)_2(bpyeta)_3(H_2O)](ClO_4)_2\cdot 1{,}5DMF\cdot 1{,}5H_2O\}_n$ **16**, $\{[Cu_2(HL^1)(P)(DMF)]_2(NO_3)_2\cdot H_2O\}_n$ **17**, $\{[Cu_2(HL^1)(P)(DMF)]_2(NO_3)_2\cdot H_2O\}_n$ **18**

Compusul	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**
Formula	$C_{28}H_{28}Cu_2N_8O_8$	$C_{30}H_{32}Cu_2N_8O_8$	$C_{70,5}H_{74,5}Cl_2Cu_4N_{15,5}O_{18}$	$C_{48}H_{50}Cu_4N_{14}O_{16}$	$C_{46}H_{48}Cu_4N_{16}O_{16}$	$C_{107}H_{161}Cu_4N_{21}O_{20}$
M ($g\cdot mol^{-1}$)	731.66	759.72	1752.01	1333.18	1335.16	2315.72
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	200(2)	293(2)	293(2)	100(2)
Sistemul cristalin	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Grupul spațial	*P -1*	*P -1*	*P -1*	*P -1*	*P -1*	*P -1*
a (Å)	8.10287(19)	8.8896(3)	15.1931(3)	8.2082(3)	8.2166(3)	12.40970(10)
b (Å)	13.5109(4)	14.5934(5)	15.3490(3)	13.0465(7)	13.1260(4)	21.1922(2)
c (Å)	15.0205(3)	15.2278(6)	22.2511(3)	13.6173(6)	13.3587(5)	23.9672(2)
α (°)	66.844(3)	61.854(4)	93.8390(10)	102.797(5)	101.828(3)	100.2780(10)
β (°)	83.9075(19)	75.525(3)	99.9510(10)	106.043(4)	106.584(3)	95.8510(10)
γ (°)	75.585(2)	75.130(3)	109.877(2)	95.076(4)	94.942(3)	104.7810(10)
V ($Å^3$)	1464.26	1664.19	4761.92(16)	1349.1	1335.33	5924.26(9)
Z	2	2	2	1	1	2
D_{calc} (mg/mm^3)	1.659	1.516	1.222	1.641	1.660	1.298
μ (mm^{-1})	1.518	1.339	2.054	1.638	1.656	0.780
GOF[c]	1.131	1.384	1.053	0.898	0.983	1.039
$R_1(I>2\sigma(I))$	0.0372	0.0578	0.0759	0.0421	0.0419	0.0578
wR_2	0.1104	0.2050	0.2247	0.1390	0.1424	0.0699
largest diff. peak/hole (e $Å^{-3}$)	0.796/ -0.468	2.889/-0.496	1.701/ -0.592	0.576/ -0.529	0.813/ -0.507	

Tabelul A2.5. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii $[Cu_2(HL^5)(MeOH)_2(NO_3)]_2$ **20**, $Cu_2(HL^5)(HCOO)]n\cdot 2MeOH$ **21**, $[Cu_2(HL^9)(HSO_4)(MeOH)_2]\cdot 2MeOH$ **22**, $[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3]\cdot CH_3OH$ **23**, $[Cu_8(HL^8)(DMSO)_4]$ **24**

Compusul	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
Formula		$C_{24}H_{18}Cu_2N_4O_6$	$C_{25}H_{24}Cu_2N_4O_8S_2$,2($C_H4O$)	$C_{13.33}H_{18}Cl_2Cu_{1.33}N_{2.67}O_{4.67}S_{0.67}$	$C_{76}H_{60}Cu_8N_{16}O_{20}S_8$
M ($g\cdot mol^{-1}$)	1297.13	585.50	763.81	467.30	2282.20
Temperatura (K)	100(0)	293(2)	100(2)	293(2)	293(2)
Sistemul cristalin	ortorombic	ortorhombic	monoclinic	??? ?	monoclinic
Grupul spațial	*P*212121	P b c a	P 2_1/n	P -1	P 2/c
a (Å)	9.6622(4)	17.9651(7)	7.758(2)	8.2155(6)	14.826(4)
b (Å)	18.1407(7)	12.0076(5)	18.122(5)	10.6699(7)	14.045(3)
c (Å)	28.3871(12)	21.8273(11)	21.735(6)	16.7549(10)	26.599(6)
α (°)	90	90	90.00	89.414(5)	90
β (°)	90	90	94.313(5)	81.290(6)	101.18(2)
γ (°)	90	90	90.00	67.681(6)	90
V ($Å^3$)	4975.7(4)	4708.54	3047.08	1341.21	5433.63
Z	4	8	4	3	2
D_{calc} (mg/mm^3)	1.732	1.652	1.665	1.736	1.395
μ (mm^{-1})	1.772	1.855	1.596	2.010	1.751
GOF[c]	0.984	1.071	1.058	1.009	0.859
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0546	0.0645	0.0545	0.0573	0.1135
wR_2	0.1015	0.2514	0.1382	0.1151	0.3006
largest diff. peak/hole (e $Å^{-3}$)		1.745/-0.538	1.702/-0.604	0.531/-0.448	0.700/-0.445

Tabelul A2.6. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii $[Ni_2(HL^6)Py_3H_2O]NO_3$ **25** și $[Ni_3(HL^6)(H_2L^6)(Py)_2](NO_3)\cdot 2CH_3OH$ **26**

Compusul	**25**	**26**
Formula	$C_{30}H_{28}N_7Ni_2O_3S,NO_3$	$C_{40}H_{33}N_{10}Ni_3O_4S_2,2(CH_4O),NO_3$
M ($g\cdot mol^{-1}$)	746.08	1084.11
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Sistemul cristalin	triclinic	triclinic
Grupul spațial	*P -1*	*P -1*
a (Å)	10.5578(12)	13.5236(5)
b (Å)	11.3738(12)	13.9085(5)
c (Å)	13.0203(14)	14.4693(5)
α (°)	80.9924(16)	91.387(2)
β (°)	85.7837(16)	109.324(2)
γ (°)	85.5009(16)	117.3271(19)
V ($Å^3$)	1536.49	2230.72
Z	2	2
D_{calc} (mg/mm^3)	1.613	1.614
μ (mm^{-1})	1.352	1.416
GOF[c]	1.017	1.011
R_1[a](I >2σ(I))	0.0365	0.0357
wR_2[b](toate datele)	0.0887	0.0778
largest diff. peak/hole (e $Å^{-3}$)	0.614/-0.545	0.458/-0.513

Tabelul A2.7. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii $[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(MeOH)_2]\cdot H_2O$ **27**, $[Zn_2(HL^2)(piv(MeOH)_2]\cdot H_2O$ **28**, $[Cu_2(HL^2)(piv)(MeOH)]$ **29** și $[Mn_2(HL'')]$ **30**

Compusul	**$H_4L^2\cdot 3DMF$**	**27**	**28**	**29**	**30**
Formula	$C_{69}H_{98}N_8O_{10}$	$C_{35}H_{47}N_4O_8Zn_2$	$C_{41}H_{72}N_4O_{10}Zn_2$	$C_{39}H_{66}Cu_2N_4O_9$	$C_{124}H_{176}Mn_2N_{15}O_{13}$
M ($g\cdot mol^{-1}$)	1199.55	782.50	911.76	862.03	2194.67
Temperatura (K)	200(2)	293(2)	101(2)	293(2)	293(2)
Sistemul cristalin	orthorhombic	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Grupul spațial	Pca21	*P 2₁/c*	*P*-1	*P 2₁/c*	*P 2₁/n*
a (Å)	21.6840(2)	15.9642(9)	16.0522(11)	13.3767(13)	20.2397(7)
b (Å)	9.56240(10)	12.0530(7)	16.8641(11)	28.101(2)	18.8760(6)
c (Å)	36.6165(7)	22.4258(13)	19.1626(7)	11.9771(12)	40.0683(18)
α (°)	90	90	73.144(4)	90	90
β (°)	90	91.033(5)	76.012(4)	91.450(8)	102.999(4)
γ (°)	90	90	83.500(6)	90	90
V ($Å^3$)	7592.47	4314.39	4812.1(5)	4500.73	14915.6
Z	4	4	4	4	4
D_{calc} (mg/mm^3)	1.049	1.205	1.258	1.272	0.977
μ (mm^{-1})	0.563	1.158	1.051	0.997	0.222
GOF[c]	1.306	1.168	1.028	1.188	1.318
R_1[a](I >2σ(I))	0.1075	0.1030	0.0458	0.0812	0.0702
wR_2[b]	0.2749	0.2544	0.0636	0.2293	0.2170
largest diff. peak/hole (e $Å^{-3}$)	0.330/ 0.008	1.691/ -0.789	0.984/ -0.605	0.896/ -0.883	0.728/ -0.449

Anexa 3. Spectrele ^{1}H RMN ale unor ale unor liganzi și compuși coordinativi ai vanadiului(V)

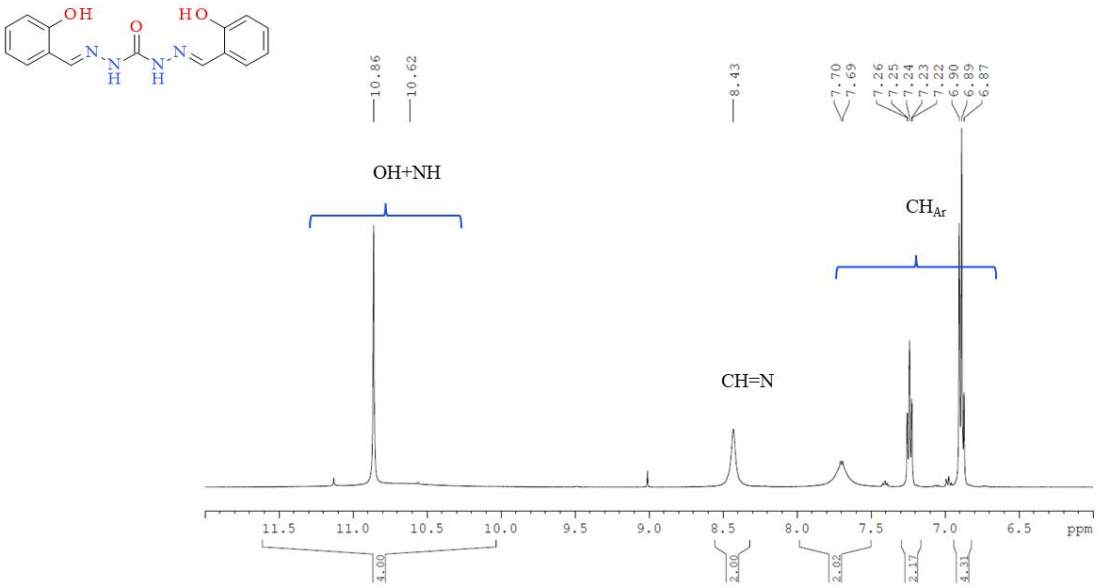


Figura A3.1. Spectrul ^{1}H RMN al 1,5-bis(salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^1

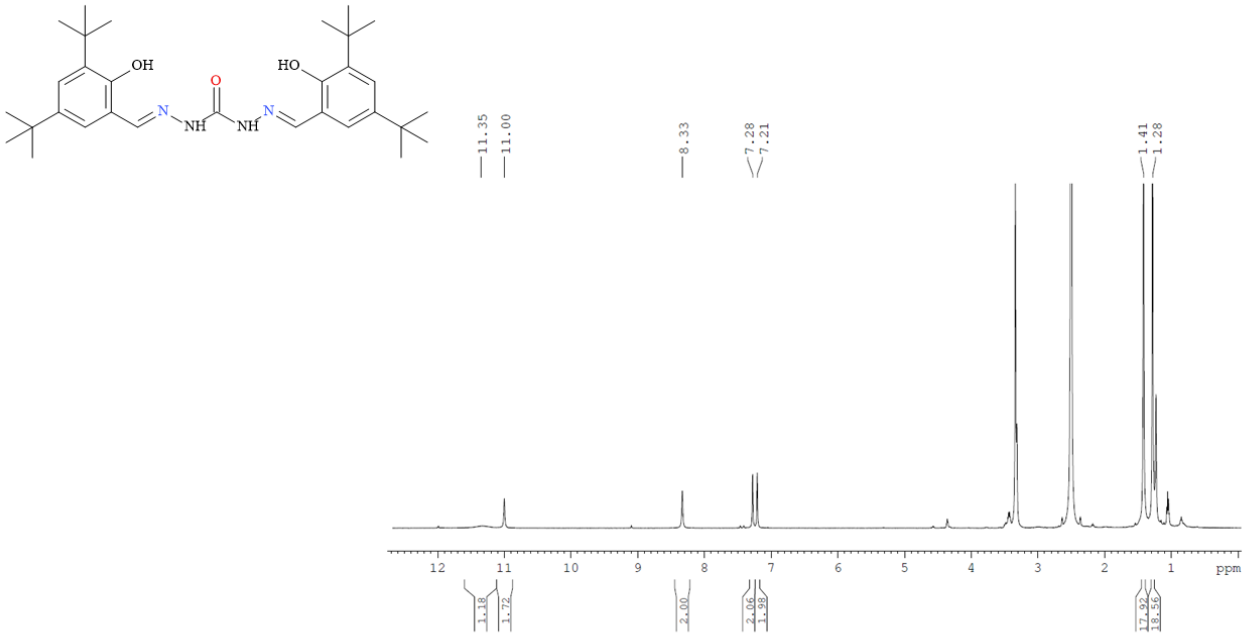


Figura A3.2. Spectrul ^{1}H RMN al 1,5-bis(3,5-di-*terț*-butilsalicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^2

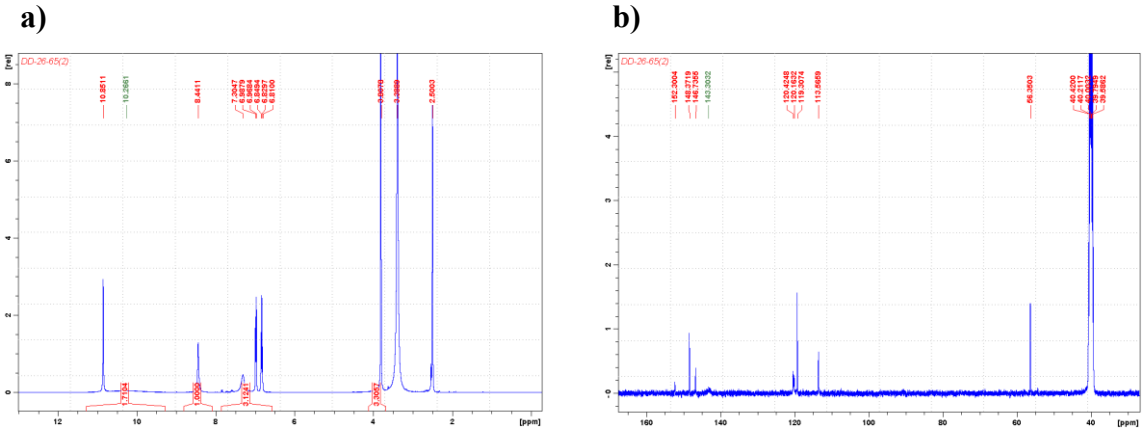


Figura A3.3. Spectrul ^{1}H (a) și ^{13}C RMN (b) al 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)carbohidrazonă H_4L^4 (I)

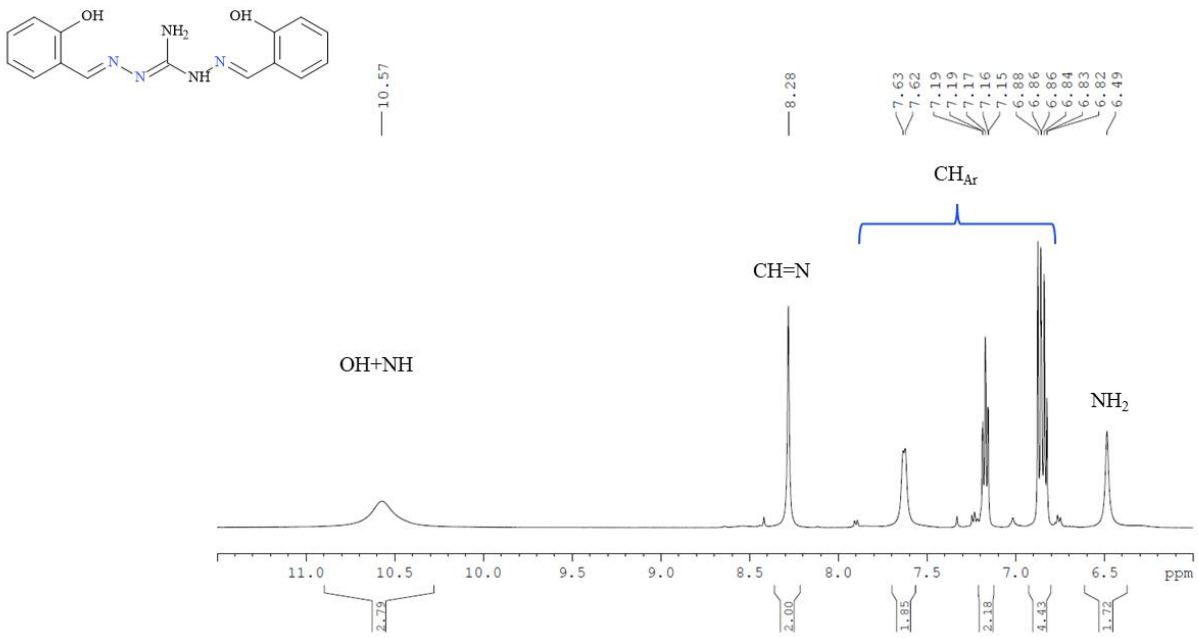


Figura A3.4. Spectrul ^{1}H RMN al 1,5-bis(salicilaldehidă)diaminoguanizonă H_4L^9

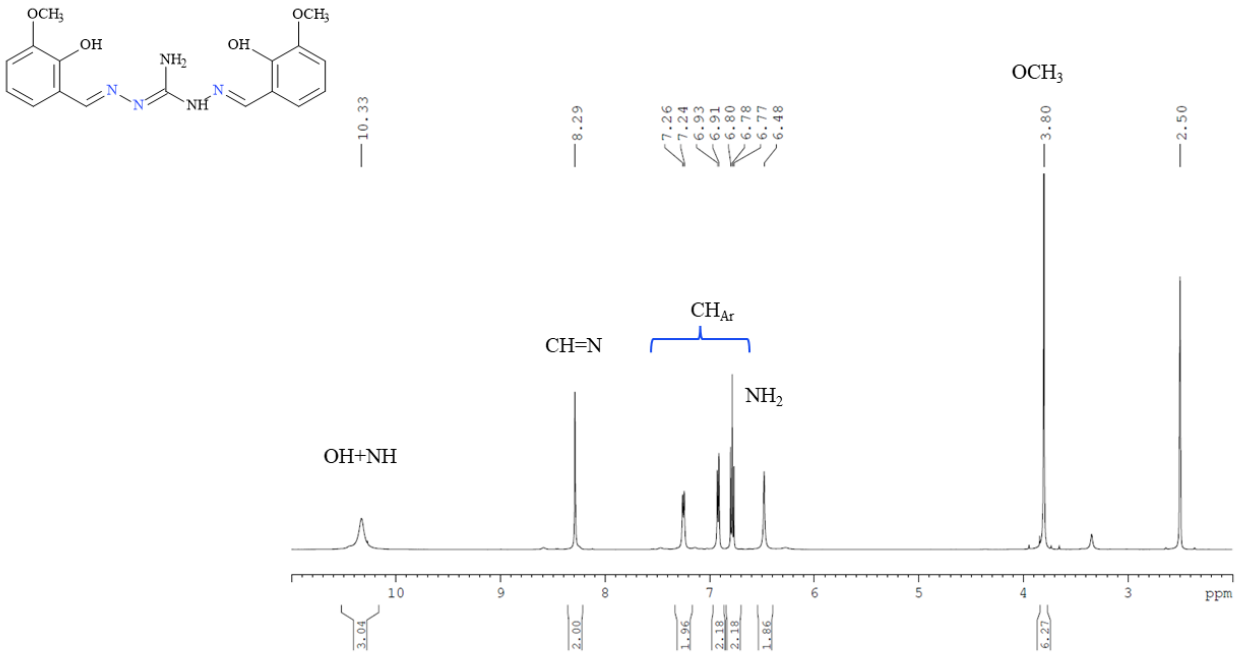


Figura A3.5. Spectrul ^{1}H RMN al 1,5-bis(3-metoxi-salicilaldehidă)diaminoguanizonă H_4L^{10}

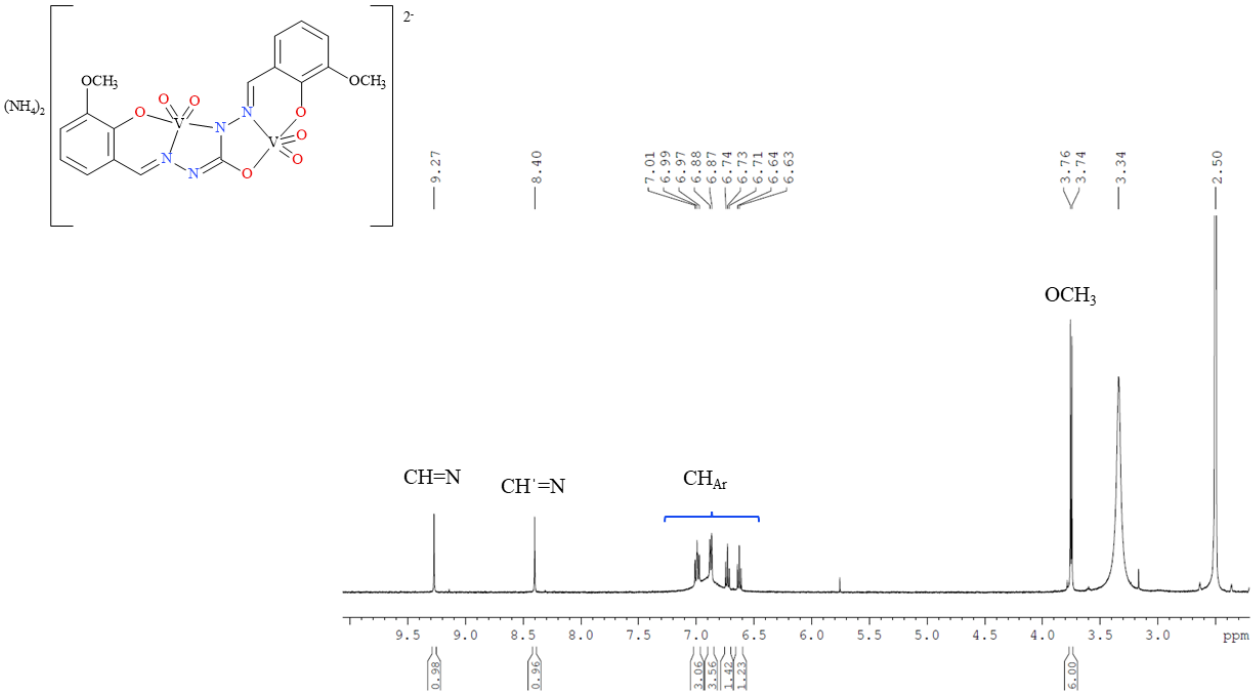


Figura A3.6. Spectrul ^{1}H RMN al $(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^4)]\cdot 2H_2O$ 4

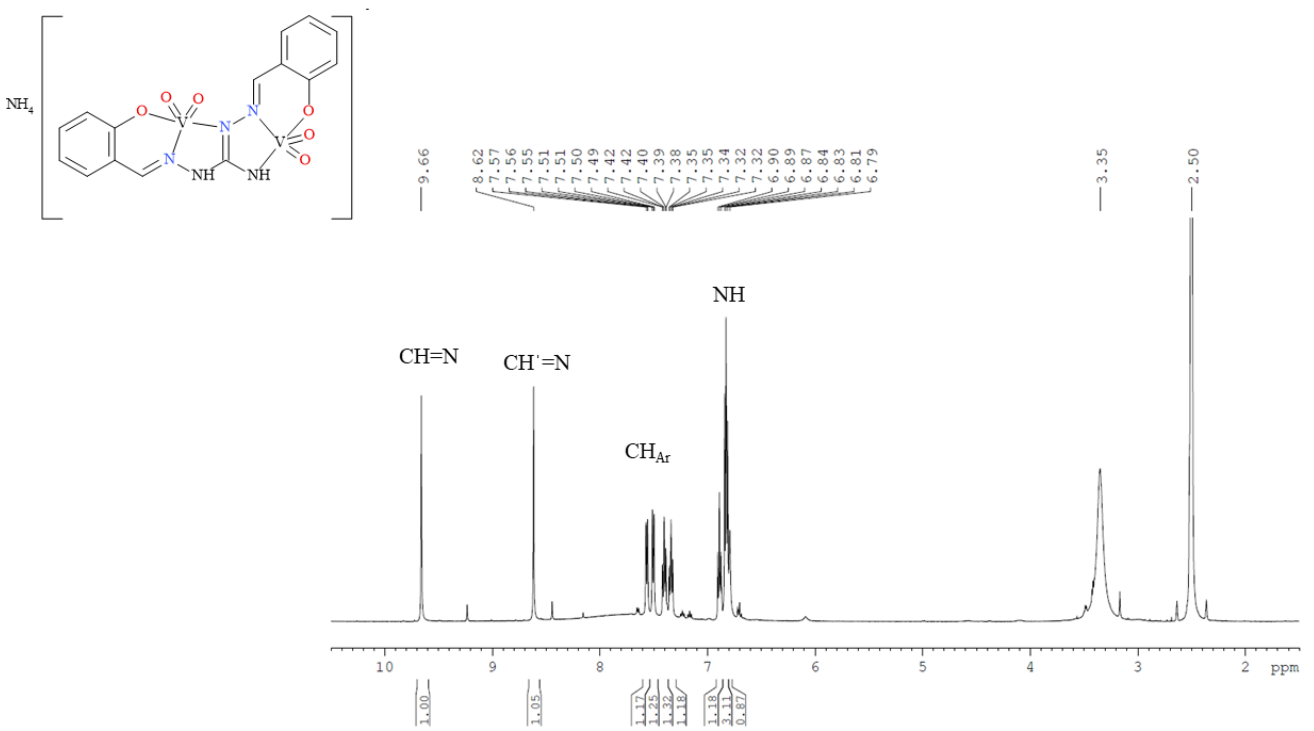


Figura A3.7. Spectrul ^{1}H RMN al $NH_4[(VO_2)_2(HL^9)]\cdot H_2O$ 5

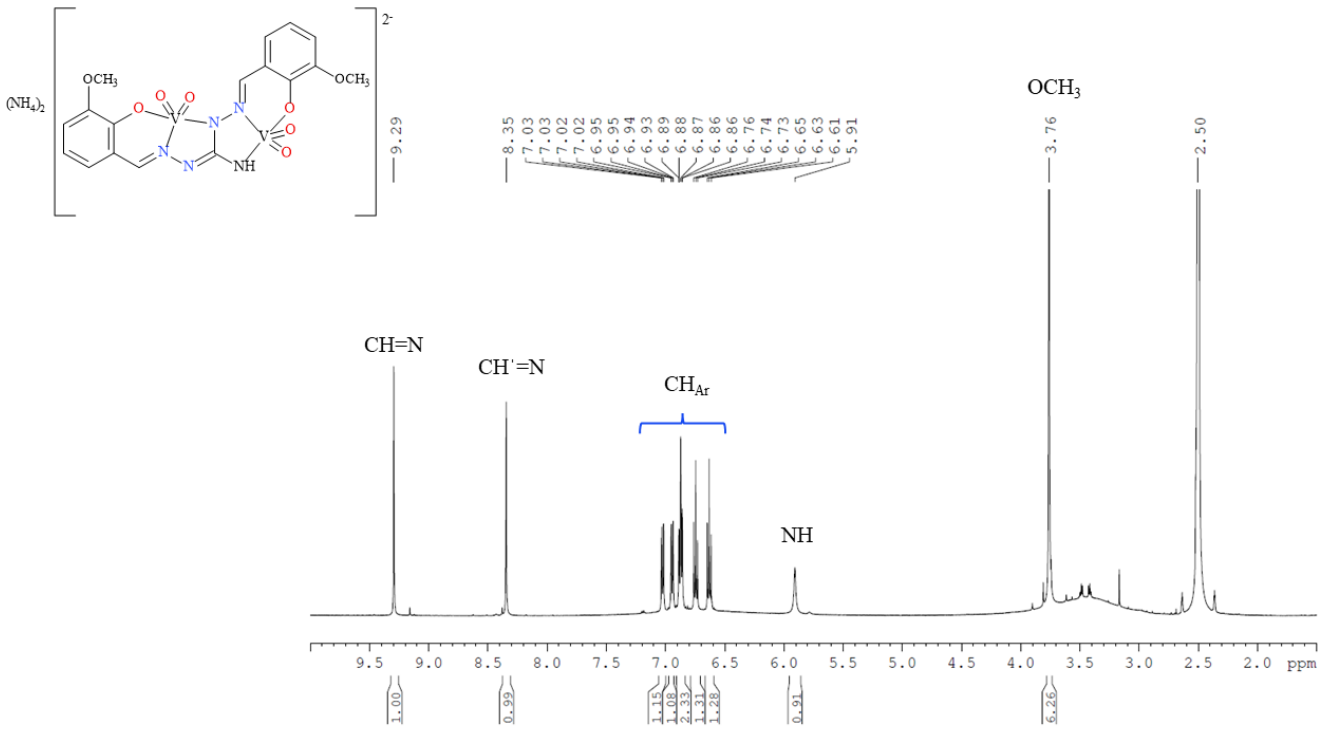


Figura A3.8. Spectrul ^{1}H RMN al $((NH_4)_2[(VO_2)_2(HL^{10})]\cdot H_2O$ 6

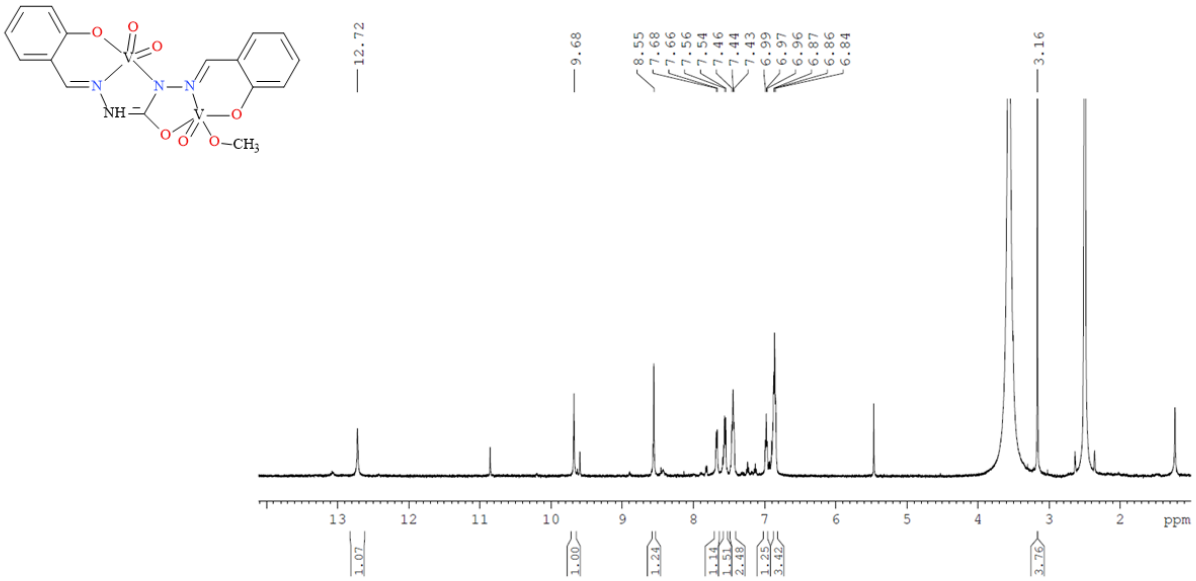


Figura A3.9. Spectrul ^{1}H RMN al $[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$ 7

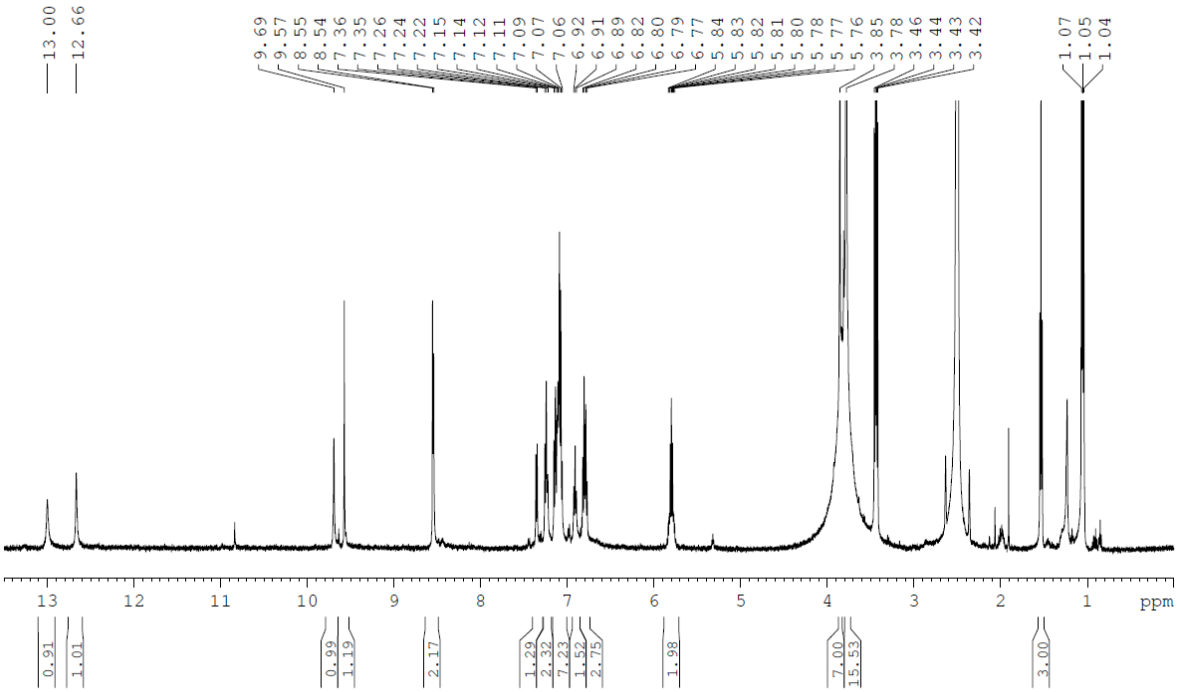


Figura A3.10. Spectrul ^{1}H RMN al $[(VO_2)(VO)(C_2H_5OH)(HL^4)]_2 \cdot 2C_2H_5OH$ 10

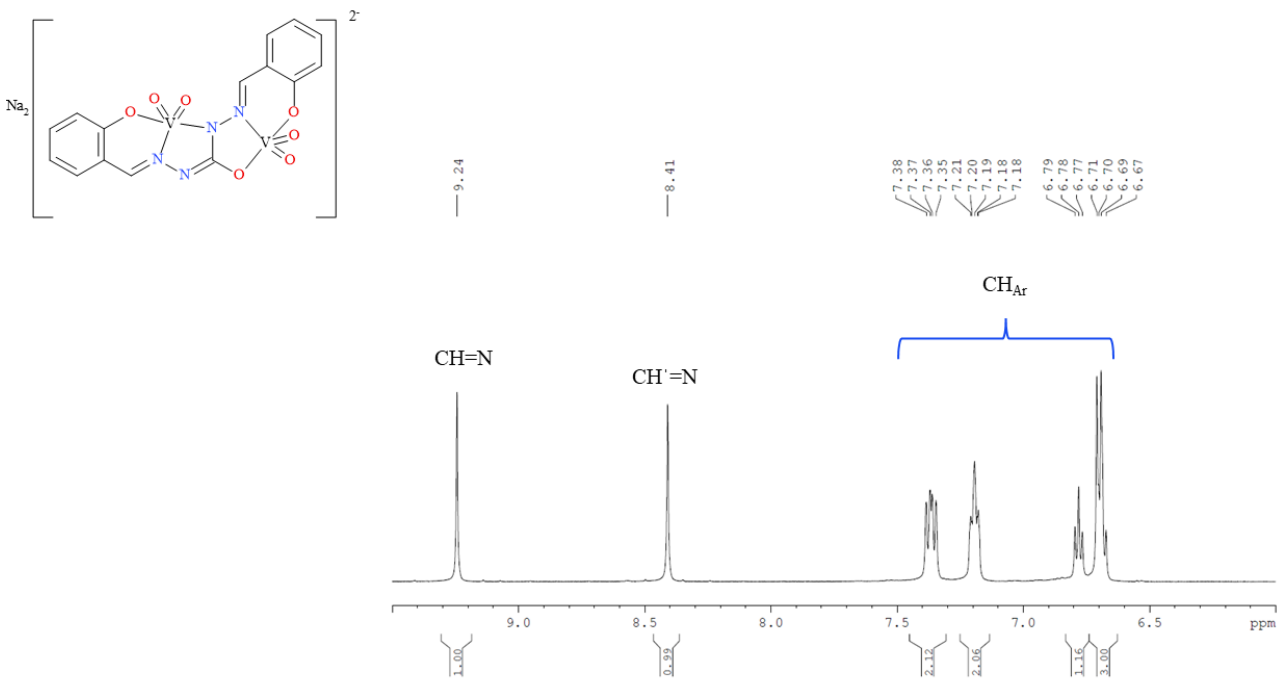


Figura A3.11. Spectrul ^{1}H RMN al $\{Na_2(H_2O)_8[(VO_2)_2(L^1)]\cdot 3H_2O\}_n$ 11

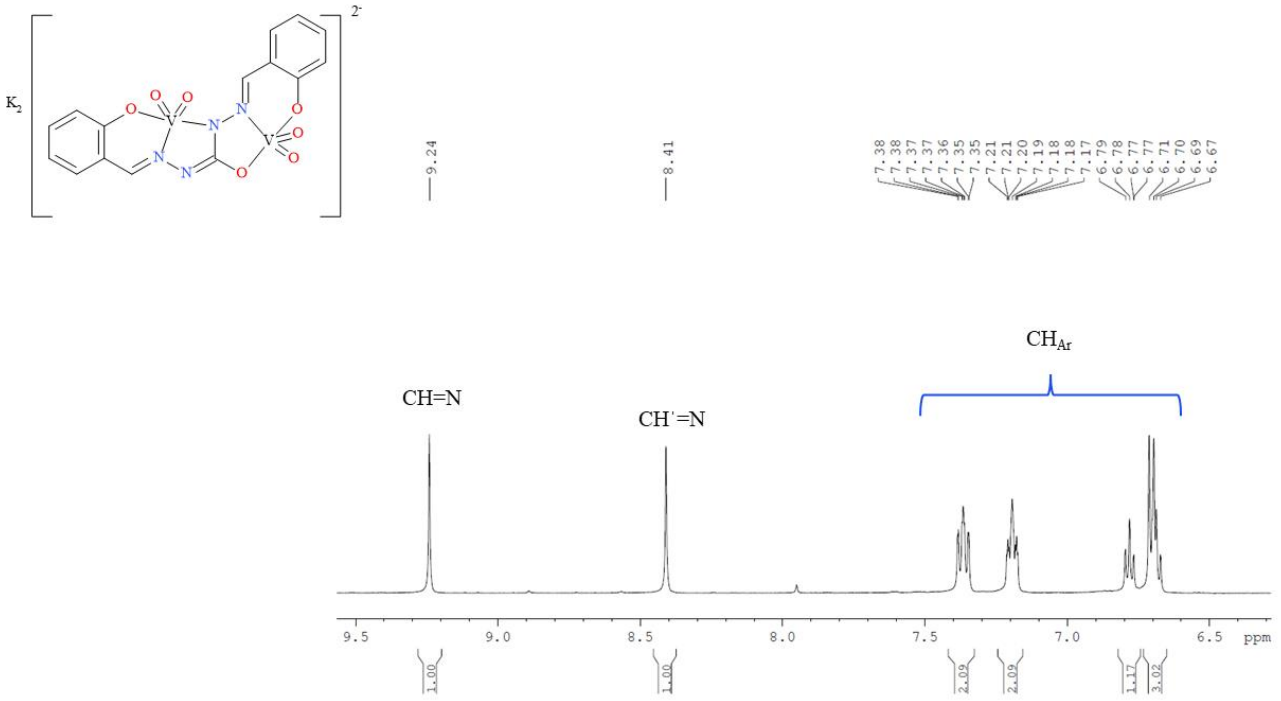


Figura A3.12. Spectrul ^{1}H RMN al $\{K_2(H_2O)_5[(VO_2)_2(L^1)]\}_n\cdot 3H_2O$ 12

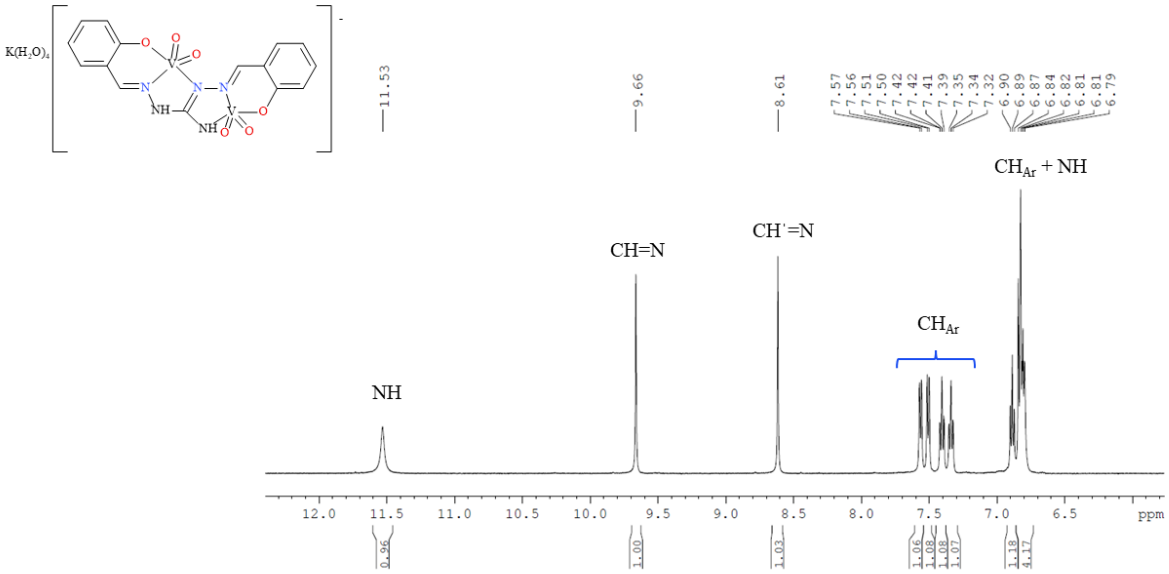


Figura A3.13. Spectrul ^{1}H RMN al $\{K(H_2O)_4[(VO_2)_2(HL^9)]\}_n \cdot H_2O$ 13

Anexa 4. Spectrele de masă ESI ale unor compuși coordinativi ai vanadiului(V) măsurate în regimul de ioni negativi

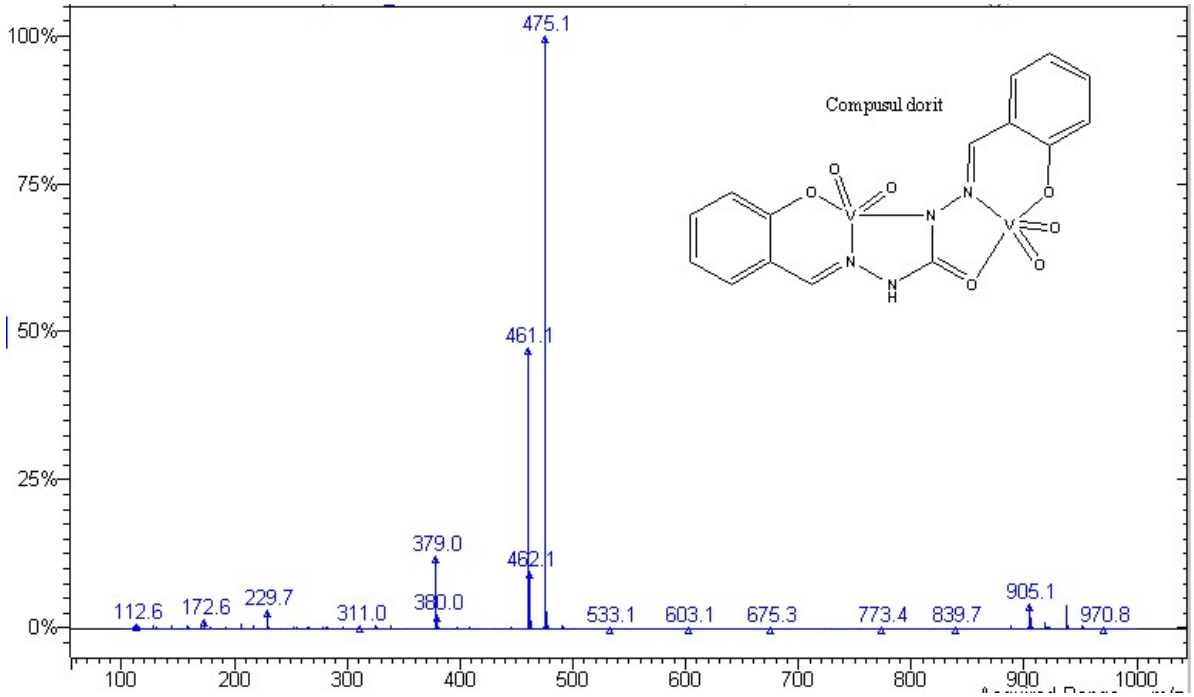


Figura A4.1. Spectrul de masă al compusului 1

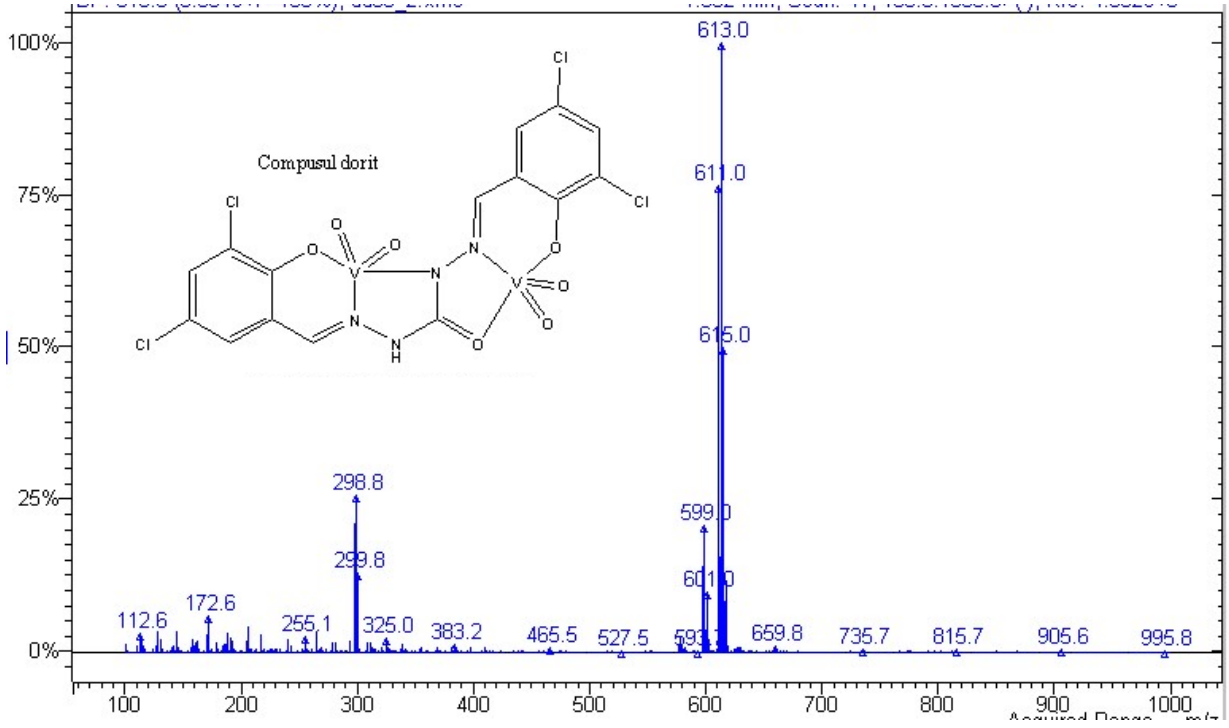


Figura A4.2. Spectrul de masă al compusului 3

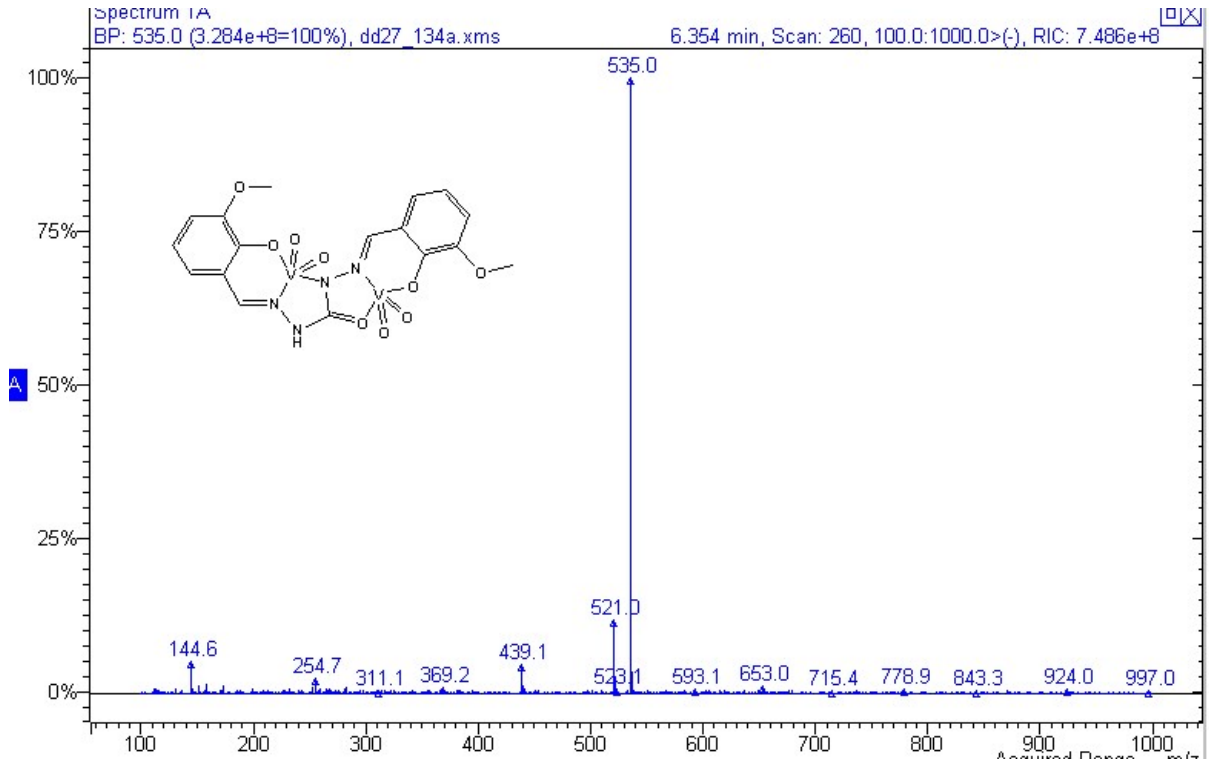


Figura A4.3. Spectrul de masă al compusului 4

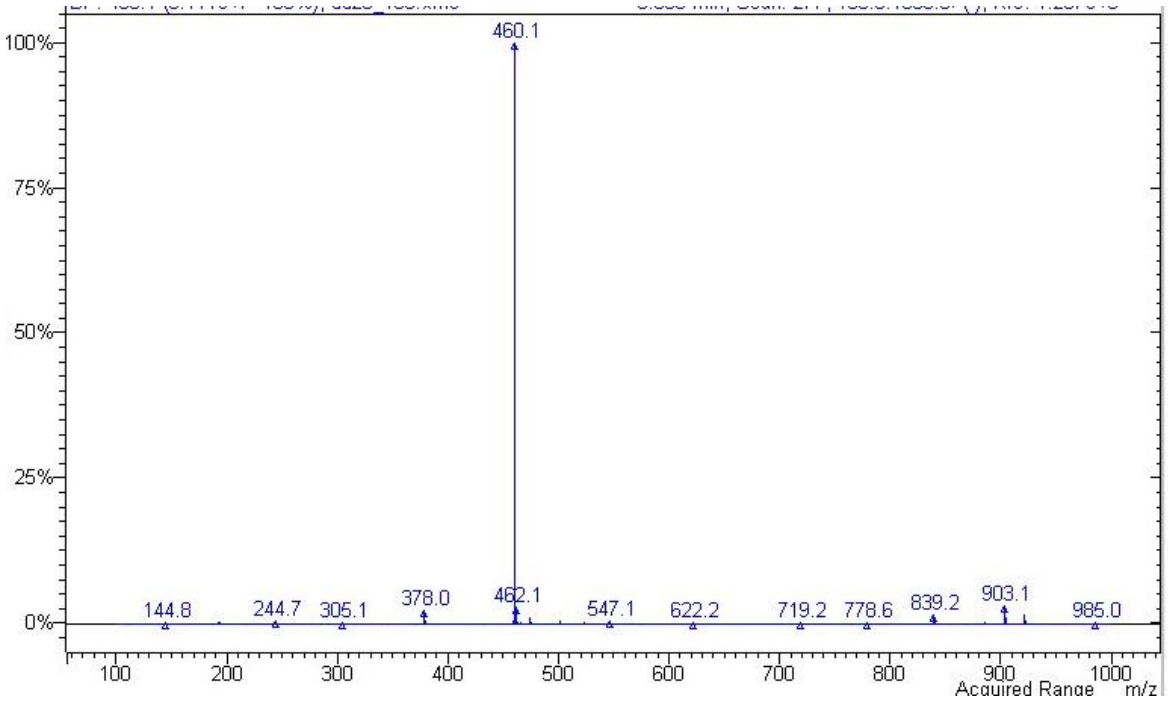


Figura A4.4. Spectrul de masă al compusului 5

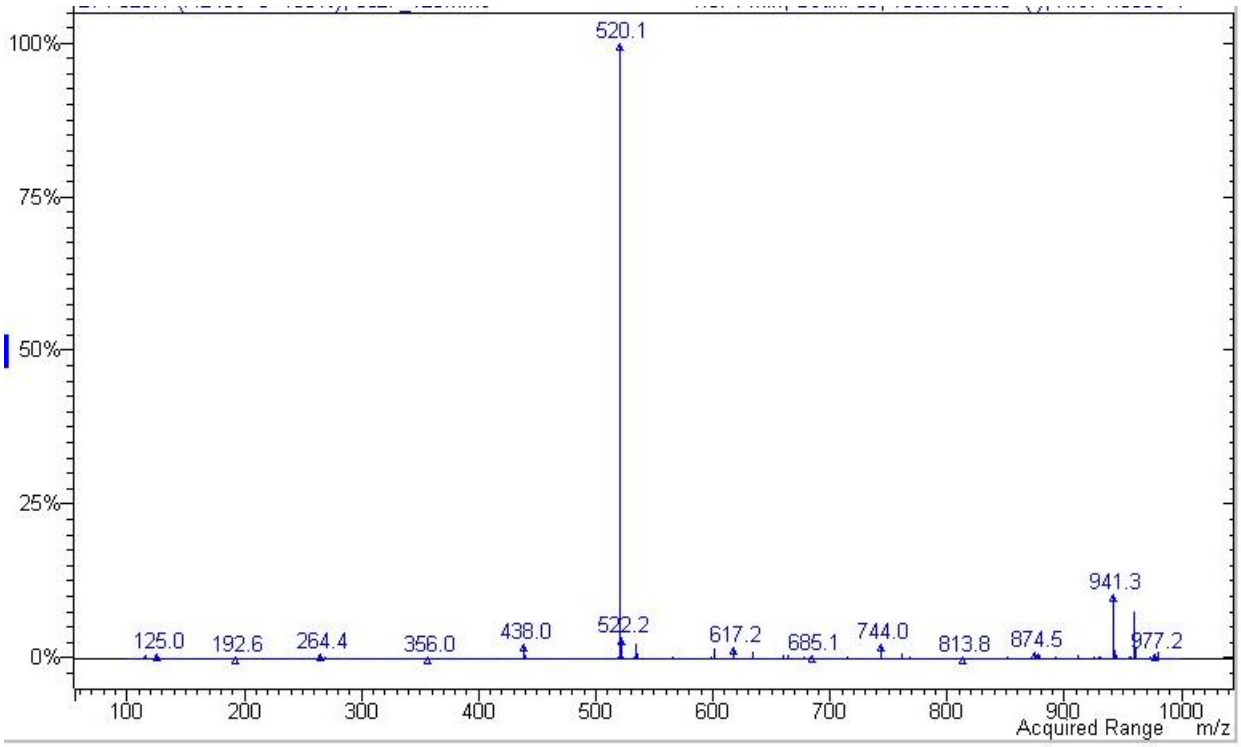


Figura A4.5. Spectrul de masă al compusului 6

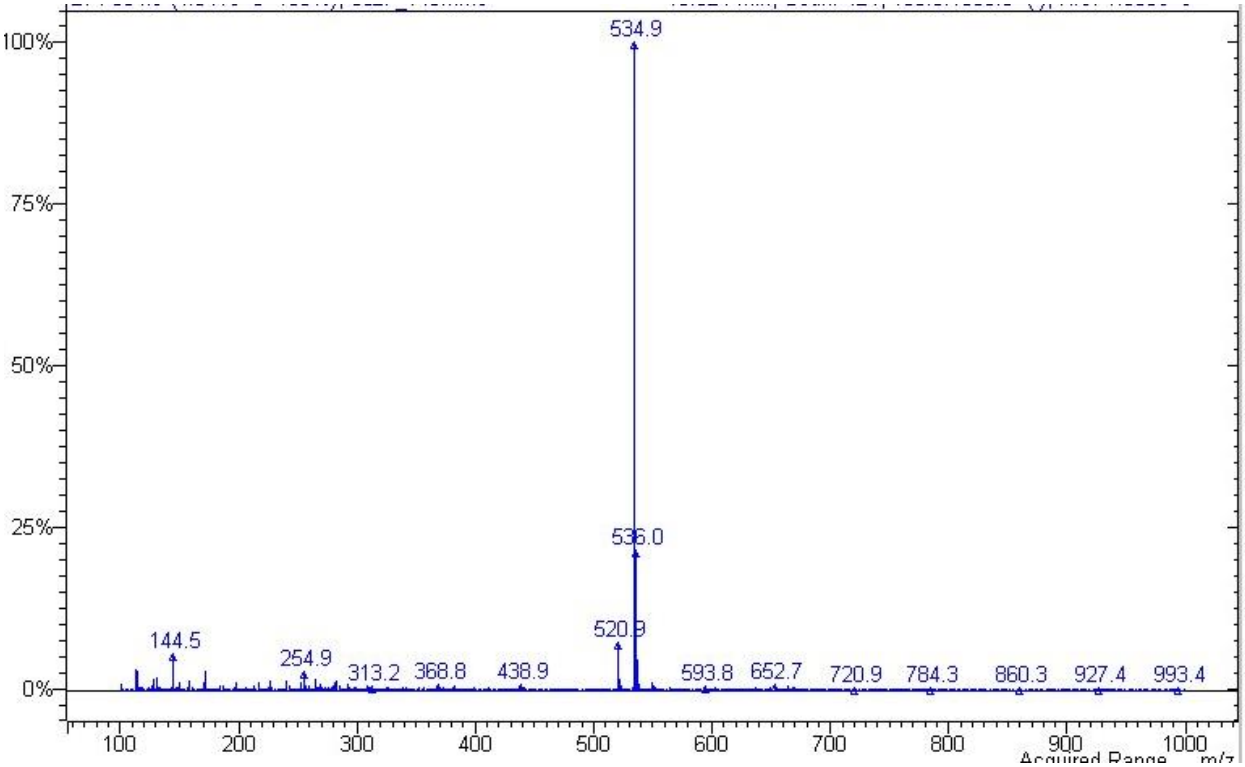


Figura A4.6. Spectrul de masă al compusului 10

Anexa 5. Formulele moleculare ale compușilor descriși în teză

Nr compusului din teza	Formula de structura	Comentarii
1	$NH_4[(VO_2)_2(HL^1)]\cdot 0{,}5H_2O$	
2	$NH_4[(VO_2)_2(HL^2)]\cdot 2H_2O$	
3	$NH_4[(VO_2)_2(HL^3)]\cdot H_2O$	
4	$(NH_4)_2[(VO_2)_2(HL^4)]\cdot 2H_2O$	
5	$NH_4[(VO_2)_2(HL^9)]\cdot H_2O$	
6	$(NH_4)_2[(VO_2)_2(L^{10})]\cdot H_2O$	
7	$[(VO_2)(VO)(HL^1)(CH_3O)]_2$	
8	$[(VO_2)(VO)(HL^2)(C_2H_5O)]_2\cdot H_2O$	
9	$[(VO_2)(VO)(HL^3)(CH_3O)(H_2O)]_2\cdot 1{,}5H_2O$	
10	$[(VO_2)(VO)(HL^4)(C_2H_5O)]_2\cdot 2C_2H_5OH$	
11	$\{Na_2(H_2O)_8[(VO_2)_2(L^1)]\cdot 3H_2O\}_n$	polimer
12	$\{K_2(H_2O)_5[(VO_2)_2(L^1)]\}_n\cdot 3H_2O$	polimer
13	$\{K(H_2O)_4[(VO_2)_2(HL^9)]\}_n\cdot H_2O$	polimer
14	$\{[Cu_2(HL^1)(bpy)(H_2O)(NO_3)]\cdot DMF\}_n$	polimer
15	$\{[Cu_2(HL^1)(H_2O)(bpyeta)(NO_3)]DMF\}_n$	polimer
16	$\{[Cu_4(HL^1)_2(bpyeta)_3(H_2O)](ClO_4)_2\cdot 1{,}5DMF\cdot 1{,}5H_2O\}_n$	polimer
17	$\{[Cu_2(HL^1)(P)(DMF)]_2(NO_3)\cdot H_2O\}_n$ P = di(4-piridil)etilena	polimer
18	$[Cu_2(HL^1)(P)(DMF)]_2(NO_3)\cdot H_2O\}_n$ P = azopiridina	polimer
19	$\{[Cu_2(HL^2)(bpyeta)(DMF)](NO_3)\cdot 2DMF\}_n$	polimer
20	$[Cu_2(HL^5)(CH_3OH)_2(NO_3)]_2$	
21	$[Cu_2(HL^5)(HCOO)]n\cdot 2CH_3OH$	polimer
22	$[Cu_2(HL^8)(HSO_4)(CH_3OH)_2]\cdot 2CH_3OH$	
23	$[Cu_2(H_2L_{cicl})(CH_3OH)_2Cl_3]\cdot CH_3OH$	
24	$[Cu_8(HL^7)(DMSO)_4]$	
25	$[Ni_2(HL^6)Py_3H_2O]NO_3$	
26	$[Ni_3(HL^6)(H_2L^6)(Py)_2](NO_3)\cdot 2CH_3OH$	
27	$[Zn_2(HL^2)(CH_3COO)(CH_3OH)_2]\cdot H_2O$	
28	$[Zn_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO(MeOH)_2]\cdot H_2O$	
29	$[Cu_2(HL^2)((CH_3)_3CCOO)(MeOH)]\cdot 2CH_3OH\cdot H_2O$	
30	$[Mn_2(HL")]$	

DECLARAȚIE PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, declar pe proprie răspundere că materialele prezentate în teza de doctorat, se referă la propriile cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Numele, prenumele: Talmaci Natalia

Semnătura 

CURRICULUM VITAE



Nume și prenume: Talmaci Natalia

Data și locul nașterii: 10 august 1990
mun. Chișinău, Republica Moldova

Cetățenie: Republica Moldova, Română

Studii:

2023-2024: Tehnician nutriționist precum și Fitness Diet Nutrition Specialist, Uniunea Practicienilor de Medicină Complementară și Alternativă (UPMCA), România, București.

2014-2021: Studii de doctorat în chimie, Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova

2017-2018: Recalificare la biologie; Universitatea de Stat din Moldova

2012-2014: Master în Științe ale Educației; Specializarea - Chimie contemporană și tehnologii educaționale. Universitatea de Stat din Tiraspol (cu sediu la Chişinău)

2009-2012: Facultatea Biologie și Chimie, Specializarea: Chimie, Universitatea de Stat din Tiraspol (cu sediu la Chişinău)

2006-2009: Diplomă de Liceul – Profil real; Liceul Teoretic Ion Pelivan, s. Răzeni r. Ialoveni

1997-2006: Şcoala Medie, Liceul Teoretic Ion Pelivan, s. Răzeni r. Ialoveni

Stagii:

2014 - prezent Profesor de chimie și biologie; decizii pentru un mod sănătos de viață; Centrul de Excelență în Inforatică și Tehnologii Informaționale, grad didactic II; Chișinău

2013-2019: Cercetător științific stagiar. Laboratorul – Chimie Coordinativă. Sinteza compușilor complecși. Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei

Domenii de interes științific: Chimie anorganică; Sinteza și studiul compușilor complecși ai unor metale 3d (V(II V), Mn(III), Ni(II), Cu(II) și Zn(II)) cu liganzi simetrici ditopici în baza (tio)carbohidrazidei cu aldehida salicilică și derivații acesteia.

Participări la manifestări științifice:

2023: International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSCHEM, 2023, Bucharest – ROMANIA

2023: The National Conference with international participation, edition VI. „Natural sciences in the dialog of generations-2023". Chisinau, Republic of Moldova

2022: The International Conference ″Life sciences in the dialogue of generations: connections between universities, academia and business community″; Chișinău, Republica Moldova: Moldova State University

2021: In: 12th International Vanadium Simposium, vanadium12.com

2019: International Conference "Achievements and perspectives of modern chemistry" Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova

2017: Conference ″Ecological and environmental chemistry″; Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova

2015: Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry"Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova

2014: The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chișinău.

Lucrări științifice: 10 lucrări științifice, dintre care

2 articole în reviste internaționale

8 rezumate la conferințe naționale și internaționale

Limbi cunoscute: Româna – limba maternă, rusa (bine), engleza (mediu), franceza (mediu)

Date de contact: Centrul de Excelență în Informatică și Tehnologii Informaționale, mun. Chișinău, str. Sarmizegetusa 48.

E-mail: natalia.talmaci@ichem.md, natatalmaci1990@gmail.com

ORCID: 0009-0009-5653-4814

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

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

1. Articole în diferite reviste ştiinţifice

1.1. în reviste internaţionale cotate ISI şi SCOPUS

1. DRAGANCEA, D., **TALMACI, N.**, SHOVA, S., NOVITKI, G., DARVASIOVA, D., RAPTA, P., BREZA, M., GALANSKI, M.S., KOZISEK, J., MARTINS, N.M.R., DE SOUSA MARTINS, D.R., MARGARIDA, L., POMBEIRO, A.J.L., ARION, V. Vanadium(V) complexes with substituted 1,5-bis(2-hydroxybenzaldehyde)carbohydrazones and their use as catalyst precursors in oxidation of cyclohexane. In: *Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 55, 18, pp. 9187-9203. ISSN 0020-1669. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01011. (IF: 4,857)
   Disponibil: https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01011
2. **TALMACI, N.,** DRAGANCEA, D., GORINCIOI, E., BOUROSH, P., KRAVTSOV, V. Crystal structure and NMR spectroscopic characterization of 1,5-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)carbonohydrazide. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2023, vol. 18, nr.2, pp. 53-60. ISSN 1857-1727.
   Disponibil: http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2023.1074. (IF: 0,189), (revistă națională Categoria A).

3. Materiale/ teze la forurile ştiinţifice

3.1. conferinţe internaţionale (peste hotare)

1. **TALMACI N**, MOCANU T., DRAGANCEA D. și SHOVA S. "Dioxidovanadium(V) heterometallic complexes with symmetrical bis-hydrazone ligands". In: *International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSCHEM 17,* September 25-27, 2023, p. 101, București – România. ISSN 3008-3850
2. **TALMACI N.,** DRAGANCEA D. Synthesis and crystal structure of Cu(II) 1D coordination polymers with a carbohydrazone ligand and bis(pyridyl) linkers. In: *VIth National conference with international participation: NATURAL SCIENCES IN THE DIALOG OF GENERATIONS*, 14 – 15 September, 2023, p. 222, Chisinau, Republic of Moldova. ISBN 978-9975-3430-9-1.
3. DRAGANCEA, D. **TALMACI**, **N.**, SHOVA, S., ZELLER, M., ADDISON, A.W. Heterobimetallic potassium-dioxovanadium(V) carbo- and thiocarbohydrazone based coordination networks. In: *12th International Vanadium Simposium*, p. 89, noiembrie, 2021, vanadium12.com

3.2. conferinţe internaţionale în republică

1. **TALMACI**, **N.** Cu(II) complexes with 1,5-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)carbonohydrazide. In: *Life sciences in the dialogue of generations: connections between universities, academia and business community*, Ed. 2, 29-30 septembrie, 2022, Chişinău. Republic of Moldova: Moldova State University, R, p. 226. ISBN 978-9975-159-80-7.
2. **TALMACI**, **N**., SHOVA, S., DRAGANCEA, D.. Dinuclear *cis*-dioxidovanadium(V) complex containing hexaaquasodium cation as counterion. In: *Achievements and perspectives of modern chemistry*, Chisinau, Republic of Moldova: Tipografia Academiei de Ştiinţe a Moldovei, 9-11 octombrie, 2019, p. 147. ISBN 978-9975-62-428-2.
3. DRAGANCEA, D., **TALMACI, N**., SHOVA, S., ARION, V. Synthesis of vanadium (V) complexes and their use for oxidation of cyclohexane. In: *Ecological and environmental chemistry : - 2017*, Ed. 6, Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova, 2-3 martie, 2017, Ediția 6, p. 158.
4. **TALMACI, N**., DRAGANCEA, D., SHOVA, S.. Sinteza și structura cristalină a complexelor dioxovanadiu(V) dinucleare. In: *Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*, Chișinău, Republica Moldova, 8-9 octombrie, 2015, XVIII, p. 153.
5. **TALMACI, N**., BOUROSH, P., KRAVTSOV, V., DRAGANCEA, D. Dinuclear Cu(II) complex with a novel carbohydrazone Schiff base ligand containing 1,3,4-thiadiazole. In: *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*, Chișinău, Republica Moldova: Institutul de Chimie al AȘM, 28-30 mai, 2014, p. 125.