

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

**TEZĂ DE DOCTORAT
REZUMAT**

**COMBINAȚII COMPLEXE ALE UNOR METALE TRANZIȚIONALE
CU HIDRAZONE ALE HIDRAZIDEI ACIDULUI IZONICOTINIC**

Doctorand:

Lucica Viorica Ababei

Conducător doctorat:

Angela Kriza

Comisia de doctorat:

Președinte: prof. dr. Camelia Bala

Conducător doctorat: prof. dr. Angela Kriza

Referenți oficiali:

1. prof. dr. Roșu Tudor, de la Universitatea din București
2. prof. dr. Aurelia Meghea, de la Universitatea Politehnica București
3. prof. dr. Victoria Aldea, de la Universitatea de Medicină și Farmacie „Carol Davila” București

**Anul susținerii publice
2012**

Cuprins

Abstract

Abrevieri

Capitolul I. STUDIU TEORETIC

COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI DIN CLASA HIDRAZONELOR DERIVATE DE LA HIDRAZIDA ACIDULUI IZONICOTINIC.....	6
---	---

Capitolul II CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	39
---	----

II.1 Combinații complexe ale unor metale tranzitionale cu izoniazidă.....	39
II.1.1. Combinații complexe mononucleare ale unor metale tranzitionale cu izoniazidă.....	39
II.1.2. Combinații complexe binucleare ale unor metale tranzitionale cu izoniazidă.....	56
II.2 Combinații complexe ale unor metale tranzitionale cu izonicotinamido – naftalaldimină.....	66
II.3 Combinații complexe ale unor metale tranzitionale cu izonicotinamido-4-clorobenzalaldimină.....	84
II.3.1 Combinații complexe cu ligandul izonicotinamido-4-clorobenzalaldimină bidentat neutru.....	85
II.3.2 Combinații complexe cu ligandul izonicotinamido-4-clorobenzalaldimină bidentat monobazic.....	104
II.4 Combinații complexe ale unor metale tranzitionale cu 2-benzoil-piridil-izonicotinoil hidrazonă.....	115
II.5 Combinații complexe ale unor metale tranzitionale cu 2-acetil-piridil-izonicotinoil hidrazonă.....	137

CONCLUZII FINALE.....	164
-----------------------	-----

BIBLIOGRAFIE.....	170
-------------------	-----

ANEXE

Anexa 1 - Metode de analiză și tehnici de lucru.....	176
--	-----

Anexa 2 - Sinteze

II.1.1. Sinteza combinațiilor complexe mononucleare cu izoniazidă.....	178
II.1.2. Sinteza combinațiilor complexe binucleare cu izoniazidă.....	179
II.2 Sinteza combinațiilor complexe cu izonicotinamido – naftalaldimină.....	180
II.3.1 Sinteza combinațiilor complexe cu ligandul INHCBA bidentat neutru.....	181
II.3.2 Sinteza combinațiilor complexe cu ligandul INHCBA bidentat monobazic.....	182
II.4 Sinteza combinațiilor complexe cu 2-benzoil-piridil-izonicotinoil hidrazonă.....	183
II.5 Sinteza combinațiilor complexe cu 2-acetil-piridil-izonicotinoil.....	184

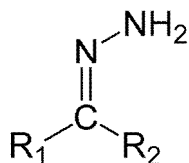
Anexa 3 – Spectre IR.....	184
---------------------------	-----

CAPITOLUL I

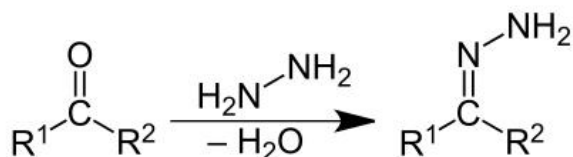
STUDIU TEORETIC

COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI DIN CLASA HIDRAZONELOR DERIVATE
DE LA HIDRAZIDA ACIDULUI IZONICOTINIC

Hidrazonele sunt substanțe organice rezultate din condensarea hidrazinei cu aldehide sau cetone. Au formula generală $R_2C=NNR_2$.



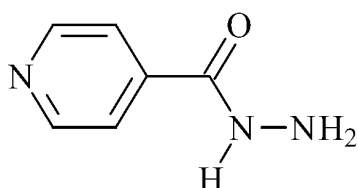
Schematic, obținerea hidrazonelor se poate reprezenta:



Isonicotinilhidrazina (INH), cunoscută sub numele de izoniazidă (Laniazid, Nydrazid), este un compus organic folosit ca un medicament antituberculostatic de primă linie. A fost descoperit în 1912, iar mai târziu în 1951 s-a dovedit a fi eficace împotriva tuberculozei. Are o foarte mare activitate de inhibare *in vivo* a *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv. Tuberculoza este o problemă serioasă de sănătate care cauzează moartea a aproximativ trei milioane de oameni în fiecare an la nivel mondial

Izoniazida nu este niciodată folosit ca atare pentru a trata tuberculoza activă din cauza rezistenței pe care o dezvoltă rapid. Creșterea rezistenței tulpinilor de *Mycobacterium tuberculosis* la medicamentele antimicobacteriale cum ar fi rifampicina și izoniazidul a complicat și mai mult problema. Acest fapt a condus la necesitate obținerii unor medicamente mai eficiente pentru tratarea acestei boli.

Ulterior s-a dovedit că are și efect antidepresiv, fiind unul dintre primele antidepresive descoperite. Este de asemenea utilizat într-un spectru larg de afecțiuni bacteriene [1-5]



Izoniazid

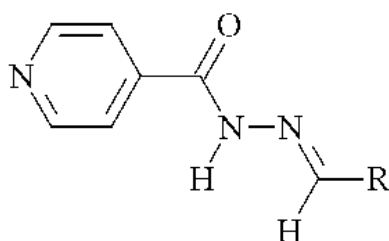
Activitate antituberculostatică mai bună decât izoniazidei au hidrazonele obținute prin condensarea hidrazidei acidului izonicotinic cu aldehide și cetone piridinice, [6]. Această capacitate a fost atribuită abilității de a forma complecși stabili cu ioni metalici din blocul d și f [7-10].

S-a demonstrat că hidrazonele posedă activitate antimicrobiană, anticonvulsivă, analgezică, antiinflamatoare, și antitumorală.

În consecință, studiul hidrazonelor a prezentat un interes crescut datorită activității lor fiziologice, capacităților coordinative dar și aplicațiilor în chimia analitică [11-13]. Comparativ hidrazonele obținute din condensarea aldehydelor sau cetonele cu hidrazină, aroil sau heteroaroil hidrazonele au în plus o poziție donoare C=O. Aceasta induce proprietăți interesante, ca versatilitate în coordinare, tendința de a da stereochemii cu numere de oxidare înalte, abilitate de a se comporta ca liganzi neutri sau deprotonați, flexibilitate în asumarea diferitelor conformații, etc.

Au fost sintetizate serii întregi de complecși metalici ai hidrazonelor ce conțin donori N,S și N,O [14 – 18].

Așa cum s-a menționat mai înainte, primele hidrazone ale hidrazidei acidului izonicotinic au fost sintetizate în 1954. Sah și colaboratorii [19] au sintetizat hidrazone de la izoniazid, de tipul 1, prin reacția INH cu diverse aldehide și cetone.



hidrazonă tip 1

Acești compuși au fost raportați a avea activitate inhibitorie la șoareci infestați cu diferite tulpini de *M. tuberculosis*. Aceeași autori au arătat că au toxicitate mai mică decât izoniazidul. [19, 20]

S-au sintetizat unele hidrazid-hidrazone care s-a demonstrat a avea toxicitate mult mai mică decât hidrazidele, datorită blocării grupei $-NH_2$. [21].

Paul V. Bernhard și colaboratorii [28] au pus accentul pe chelatorii din clasa 2-piridilcarbaldehid izonicotinoil hidrazone (HPCIH) (fig I.1), care au o mare activitate în mobilizarea fierului, atât în *vitro* [29] cât și în *vivo* atunci când este administrat pe cale orală, în cazul șoarecilor

[30]. În cursul investigațiilor, s-a identificat că di-2-piridilceton-izonicotinoil hidrazona (HPKIH) (fig. I.1) are potențiale aplicații în tratarea cancerului [31].

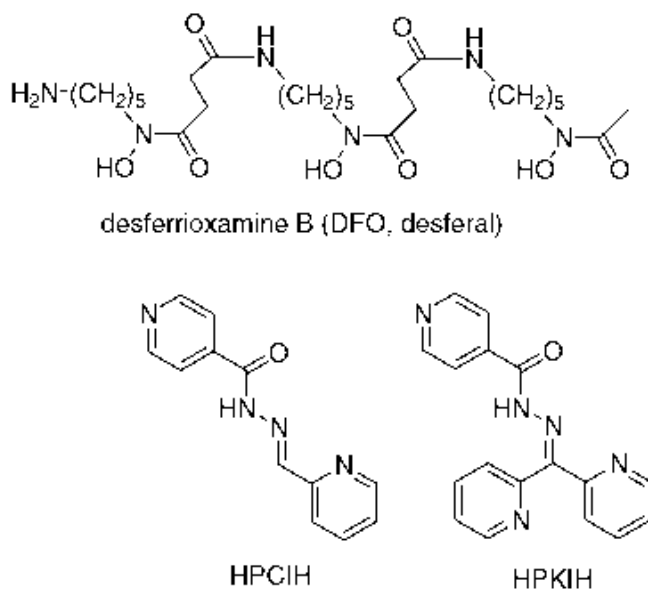


Fig. I.1. Structura desferalului, a 2-piridilcarbaldehid izonicotinoil hidrazonă (HPCIH) și a di-2-piridilceton-izonicotinoil hidrazonă (HPKIH)

Aceiași autori au ales de asemenea ca precursor, hidrazida acidului izonicotinic care conduce la hidrazonă cu activitate moderată de chelatizare a fierului. Au sintetizat și hidrazonă corespunzătoare de la benzofenonă (benzofenon-izonicotinoil hidrazona, HBIH, fig. I.2), la care lipsește coordinarea fracțiunii 2-piridil, și astfel este imposibil de a lega Fe ca ligand tridentat.

Structura cristalină a ligandului HBPIH a fost determinată și este prezentată în figura I.3

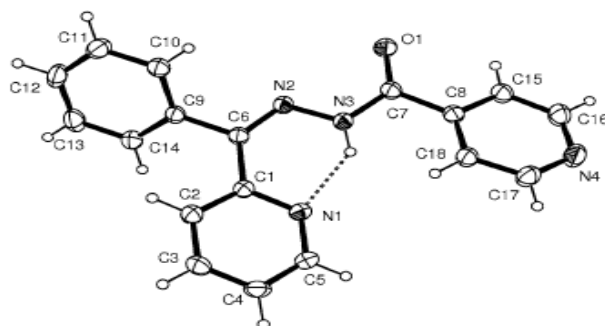


Fig. I.3 Structura cristalină a ligandului HBPIH

Liganzii din această serie sunt chelatori NNO, inelul 2-piridinic și gruparea amidă sunt de aceeași parte a legăturii C=N (izomerul Z). Acest lucru permite o conformație cu legături de hidrogen intramoleculară între gruparea 2-piridil și protonul amidic *syn*, care apare în structură. Astfel, poate apare o inversiune la N2 (pentru izomerul E), înainte de complexare.

Structura cristalină a complexului Fe(BPIH)₂ este ilustrată în figura I.4,

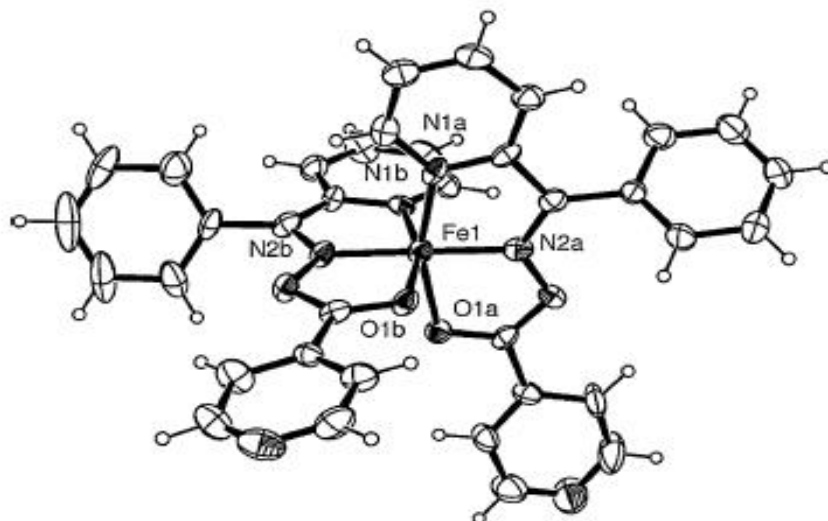


Fig. I.4. Structura cristalină a complexului Fe(BPIH)₂

Coordinarea tridentată NNO monoanionic a fiecărui ligand permite un complex Fe^{II}-hexacoordinat, neutru. Natura plană a liganzilor impune o geometrie de coordinare meridională. Inelele fenil adiacente la inelul 2-piridil sunt răsucite în afara acestui plan, astfel încât să se evite repulsia H...H cu protonul din poziția 3 a inelului piridinic. Lungimile legăturilor coordonate sunt caracteristice Fe^{II}- spin minim și sunt aceleași cu cele raportate pentru complecși analogi a HPKIH. [32]. Atomul de azot aminic formează legături coordinative mai scurte din cauza faptului că este implicat în două inele chelate de cinci membri pe fiecare parte.

Au fost descrise de asemenea, structurile cristaline ale complecșilor unor metale tranzitionale bivalente (Cu, Co, Zn, Mn) cu 2-izonicotinoil-hidrazon-piridincarbaldhidă (HPCIH). Constantele de formare a complecșilor metalici bivalenți cu HPCIH au fost determinate prin titrare potențiometrică, iar valorile obținute sunt în concordanță cu ale liganzilor tridentati similari. [32].

Structura moleculară a [Cu(PCIH)₂] este dată în figura I.5.

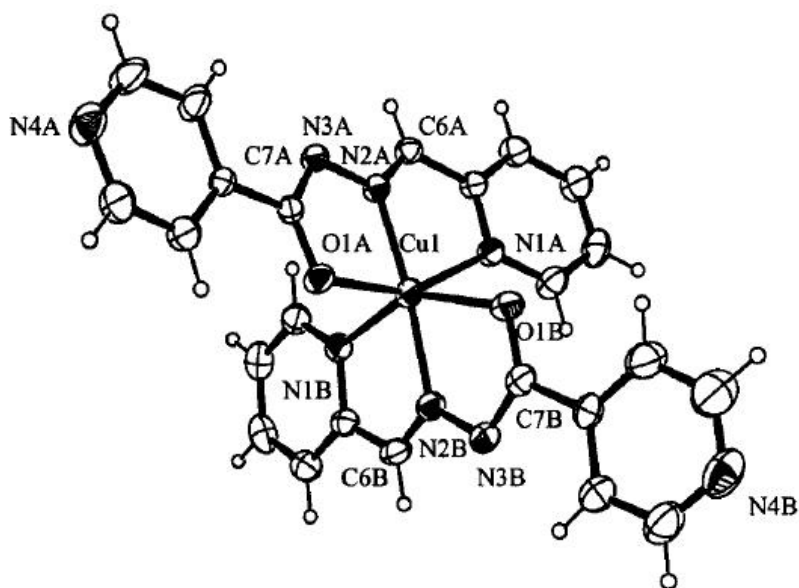


Fig. I.5 Structura moleculară a $[\text{Cu}(\text{PCIH})_2]$

Ionul metalic are sfera de coordinare $\text{cis-N}_4\text{O}_2$, în care fiecare din cei doi liganzi se leagă meridional la ionul metalic prin intermediul N-piridinic, N-aminic și O-carbonilic. Liganzul coordonat se află în formă enolică cu fracțiuni $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$, lucru susținut și de spectrele IR.

Un complex al cobaltului, $[\text{Co}(\text{HPCIH})(\text{PCIH})](\text{NO}_3)_2$, prezintă o structură similară cu cea descrisă mai sus, cu excepția faptului că unul dintre liganzi este protonat la atomul de azot din fragmentul izonicotinoil (figura I.6)

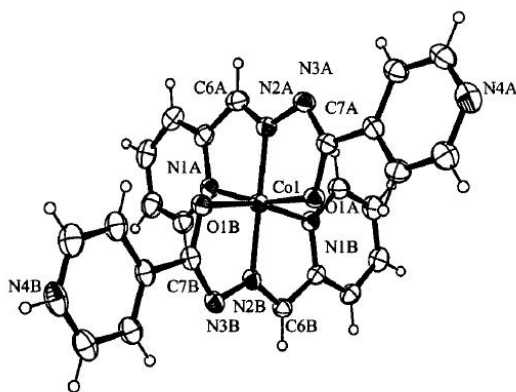


Fig. I.6. Structura $[\text{Co}(\text{HPCIH})(\text{PCIH})](\text{NO}_3)_2$

Un alt complex de cobalt cu HPCIH conține doi ioni de cobalt: un ion Co(III) coordonat octaedric, în cadrul donor N_4O_2 așteptat și un ion Co(II) coordonat tetraedric la trei ioni clorură și la atomul de azot al inelului izonicotinoil (figura I.7)

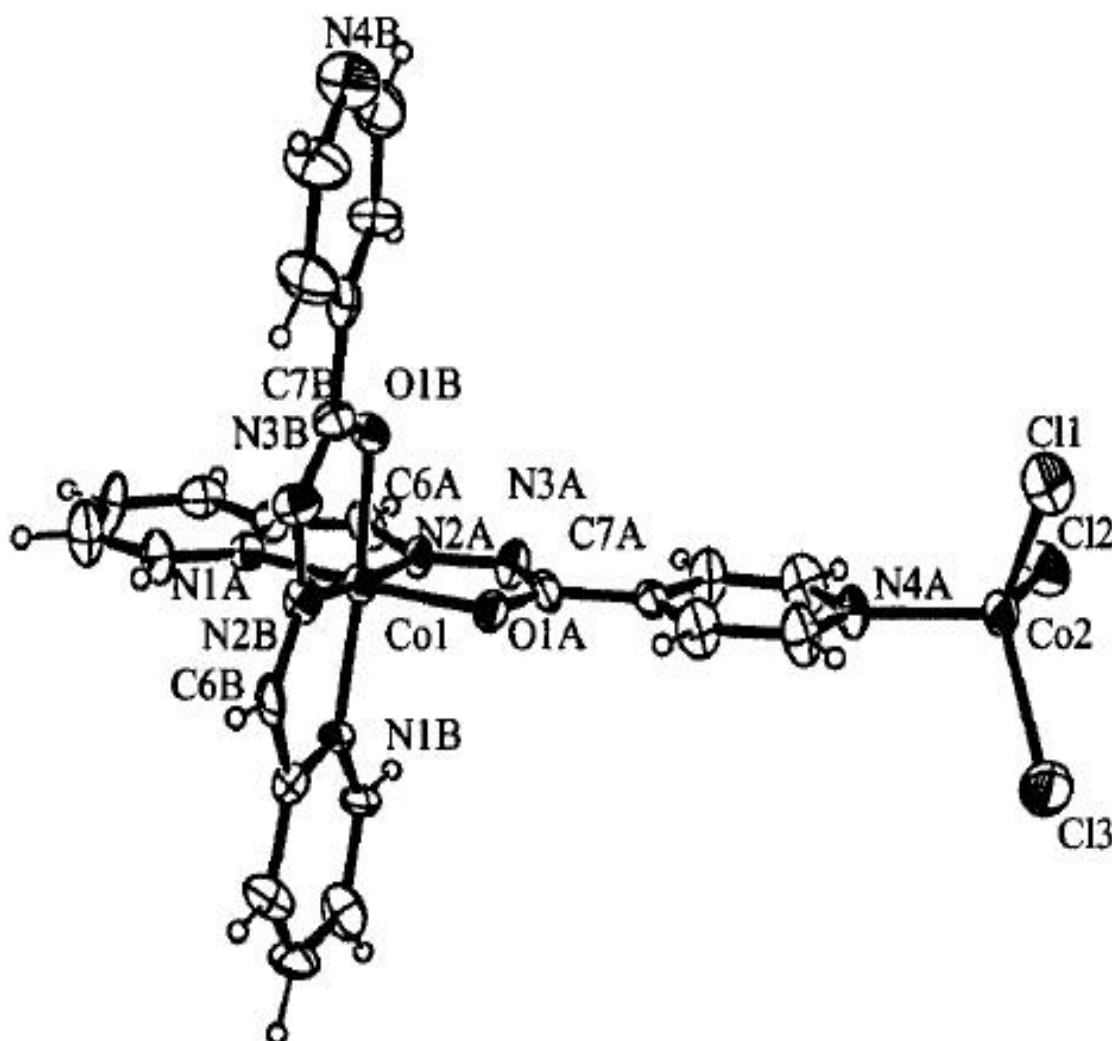


Fig. I.7. Structura complexului $[Co(HPCIH)_2Co(INH)_2]Cl_2$

Deoarece s-a folosit în sinteza acestui complex un raport molar 1:2 de Co:HPCIH, formarea acestui complex poate fi atribuită tendinței puternice de coordonare la atomul de azot liber al izonicotinoilului.

Datorită faptului că DMSO poate funcționa ca un ligand efectiv, datorită prezenței ionilor clorură, precum și a faptului că azotul izonicotinoilic are tendință puternică de coordonare, s-a putut izola complexul $[\{ MnCl_2(DMSO)(HPCIH) \}_2 Mn(DMSO)_2 Cl_2]$, ca un complex neobișnuit M_3L_2 (figura I.8)

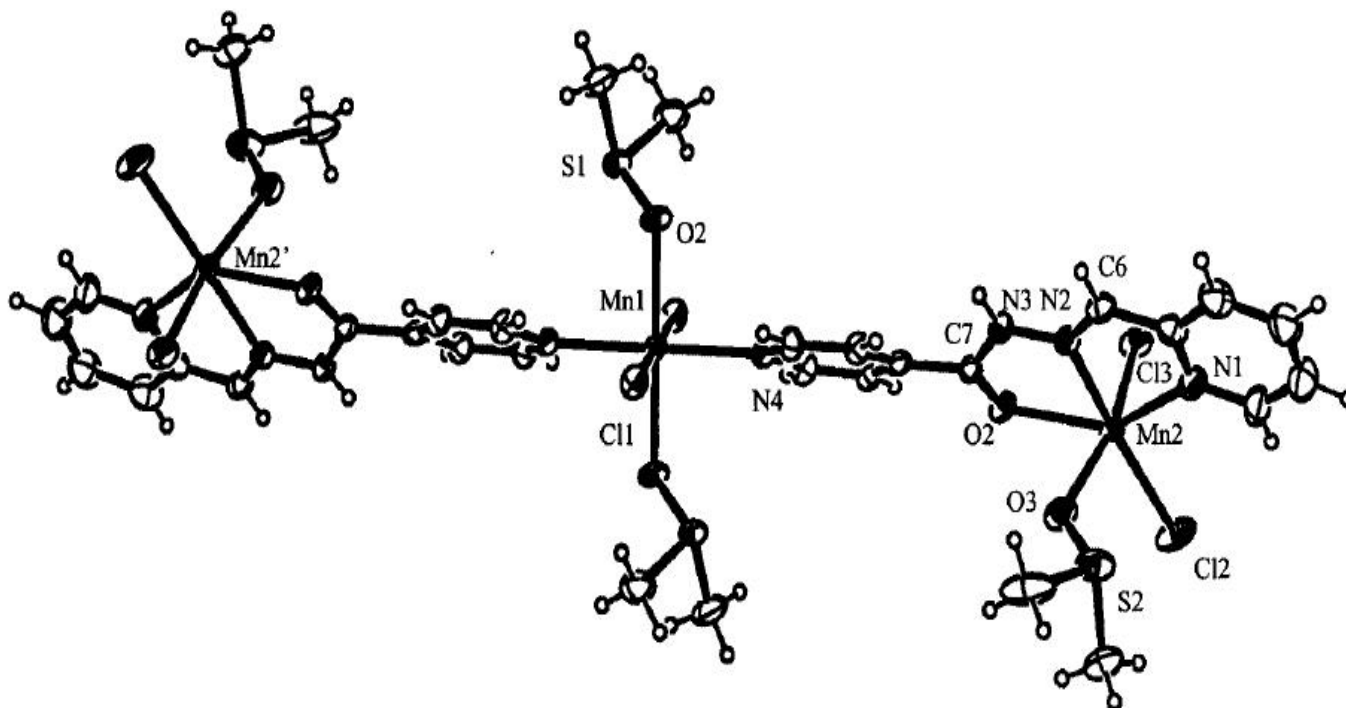


Fig. I.8 Structura $[\{MnCl_2(DMSO)(HPCIH)\}_2Mn(DMSO)_2Cl_2]$

Ionul Mn1 constituie la un centru de simetrie, și nu este implicat în nici un inel chelat, astfel încât toate unghiurile *cis* de coordinare au aproape 90° . Sfera de coordinare conține doi liganzi DMSO, doi ioni clorură și două resturi izonicotinoil. Atomii de Mn legați simetric (Mn2 și Mn2') sunt fiecare coordinați la un ligand HPCIH- tridentat.

În cazul complexului $[Zn(HPCIH)SO_4]$, implicarea atomului de azot izonicotinoilic și a anionilor sulfat în coordinare a condus la un rezultat surprinzător (figura I.9.)

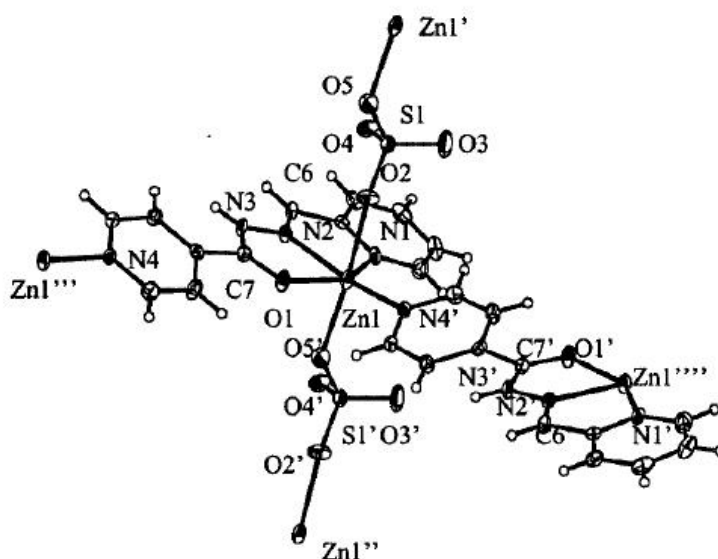


Fig. I.9 Structura $[Zn(HPCIH)SO_4]$

La ionul Zn(II) este coordonat ligandul HPCIH tridentat-N₂O în poziție meridională, și este coordonat prin azotul inelului izonicotinoil în trans la alt ion de Zn. Aceste unități ZnN₃O sunt aranjate în plane paralele, cu punțile sulfat ocupând poziții perpendiculare la acest plan. Rezultatul este un polimer coordonat tridimensional.

CAPITOLUL II

CONTRIBUȚII ORIGINALE

II.1 Combinații complexe ale unor metale tranzitionale cu izoniazidă

A fost intens studiată abilitatea de coordonare a derivaților izoniazidului față de ionii metalici, datorită implicațiilor biologice ale complexelor respectivi. Pe linia unor cercetări anterioare ne-am propus în primă etapă să sintetizăm noi combinații complexe cu izoniazidă [66a-b, 67a-b].

Formula ligandului este dată în figura II.1

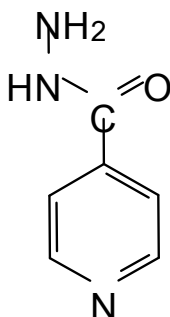


Fig. II.1. Structura izoniazidei

II.1.1. Combinații complexe mononucleare ale unor metale tranzitionale cu izoniazidă

În sinteza combinațiilor complexe s-a plecat de la perclorații, azotații, acetații și sulfații de Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) și Zn(II). Detalii despre modul de obținere se găsesc în anexa 1.

Au fost obținute 13 combinații complexe mononucleare de următoarele tipuri:

- $[M(INH)_2(H_2O)_2]X_2$ unde $X=NO_3^-$, și $M= Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$,
 $X= ClO_4^-$ și $M= Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}$ și Zn^{II}
- $[M(INH)(ac)_2]$, $M= Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}$
- $[M(INH)(SO_4)(H_2O)_2]$, $M= Cu^{II}$ și Zn^{II}

Combinațiile complexe mononucleare sintetizate se prezintă sub formă de pulberi. Perclorații și azotații sunt solubili în metanol, etanol, acetonă, DMF. Măsurătorile de conductivitate molară în metanol arată că aceștia sunt electroliți 1:2. Acetații și sulfații sunt insolubili sau foarte puțin solubili în solvenții organici uzuali (metanol, etanol, acetona, DMF, acetonitril).

Spectrele IR

Modul de coordinare al ligandului la ionii metalici este susținut de prezența unor benzi caracteristice în domeniul IR. Principalele benzi sunt prezentate în tabelul II.2, iar spectrele, integral, în anexa 2.

În spectrul IR al izoniazidei apar benzi de intensitate medie la 3304 cm^{-1} și 3110 cm^{-1} , care sunt atribuite frecvenței de vibrație $\nu(\text{NH}_{\text{as}})$, $\nu(\text{NH}_{\text{sim}})$, și benzi intense la 1669 cm^{-1} și 1558 cm^{-1} , datorate grupărilor amidă-I și amidă-II. Banda de intensitate medie de la 887 cm^{-1} se datorează frecvenței de vibrație N-N [68].

În complexii **1-5** de tipul $[\text{M}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, **6-8** de tipul $[\text{M}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, **9-11** de tipul $[\text{M}(\text{INH})(\text{ac})_2]$ și **12-13** de tipul $[\text{M}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, benzile corespunzătoare grupării amidă-I apar deplasate spre valori mai mici cu $\Delta\nu = 6-74\text{ cm}^{-1}$, ceea ce indică implicarea grupei carbonil în coordinare [69].

Frecvențele de vibrație $\nu\text{N-H}$ sunt puternic deplasate în toți complexii. Deplasarea spre valori mai mici a benzii de la 3304 cm^{-1} din ligand sugerează implicarea azotului aminic în coordinare cu ionii metalici. Pentru aceasta pledează și deplasarea spre valori mai mici în complexi a frecvenței de vibrație $\nu\text{N-N}$.

Benzile din domeniul $3362 - 3470\text{ cm}^{-1}$ și respectiv $901 - 924\text{ cm}^{-1}$, din spectrele IR ale complexilor, sugerează prezența apei de coordinare [70].

În complexii **1-5** apar în spectrul IR o bandă foarte intensă în domeniul $1085 - 1122\text{ cm}^{-1}$ (ν_3) și o bandă de intensitate medie la aproximativ 627 cm^{-1} (ν_4). Aceasta dovedește prezența ionului ClO_4^- , și indică faptul că simetria T_d a acestuia nu este distorsionată și implicit se află în afara sferei de coordinare [61].

În spectrul IR al complexilor **6-8** se observă prezența unei benzi foarte intense la $1383 - 1389\text{ cm}^{-1}$, caracteristică anionului NO_3^- ionic. [71]

În literatura de specialitate se știe că în cazul ionilor acetat liber, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ apare la 1578 cm^{-1} , în timp ce $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ apare la 1411 cm^{-1} .

În complexii **9-11** de tipul $[\text{M}(\text{INH})(\text{ac})_2]$, frecvențele de vibrație $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ apar în domeniul $1416 - 1453\text{ cm}^{-1}$, iar cele caracteristice pentru $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, apar în domeniul $1320 - 1384\text{ cm}^{-1}$.

Alte frecvențe de vibrație ale grupărilor $-\text{COO}^-$, care pot fi asimilate benzilor prezente în complexii analizați sunt: i) de deformare δ_{COO^-} ($708, 776, 701\text{ cm}^{-1}$) și ii) de legănare în plan, ω_{COO^-} ($690, 693$ și respectiv 670 cm^{-1}) [73]

Prezența anionului SO_4^{2-} în sfera de coordinație a complexilor **12-13** de tipul $[\text{M}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, este susținută de apariția a trei benzi în domeniile $969 - 983\text{ cm}^{-1}$, $1042 - 1065\text{ cm}^{-1}$ și respectiv $1209 - 1215\text{ cm}^{-1}$ [70].

	Complex	$\nu(\text{OH})$	$\nu\text{N-H}$	$\nu\text{C=O}$ amidă I	ν amidă II	$\delta\text{H}_2\text{O}$ coord	$\nu\text{N-N}$	νClO_4^-	νNO_3^-	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{sim}}\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	δ_{COO^-}	ω_{COO^-}	νSO_4^{2-} dicoord
	INH	-	3304 3110	1669	1558	-	888	-	-	-	-	-	-	-	-
1.	$[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	3444	3227 3087	1612	1500	924	828	1118 626	-	-	-	-	-	-	-
2.	$[\text{Co}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	3418	3156	1654	1547	901	849	1085 628	-	-	-	-	-	-	-
3.	$[\text{Ni}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	3390	3163	1653	1550	906	849	1099 628	-	-	-	-	-	-	-
4.	$[\text{Mn}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	3435		1623	1544	918	851	1116 626	-	-	-	-	-	-	-
5.	$[\text{Zn}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	3429	3248	1655	1546	919	848	1122 627	-	-	-	-	-	-	-
6.	$[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	3426	3054	1654	1539	902	851	-	1383	-	-	-	-	-	-
7.	$[\text{Co}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	3425	3156 3060	1654	1548	902	850	-	1383	-	-	-	-	-	-
8.	$[\text{Ni}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	3401	3152	1653	1550	907	849	-	1389	-	-	-	-	-	-
9.	$[\text{Co}(\text{INH})(\text{ac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3363	3245	1595	1548	-	832	-	-	1417	1384	33	708	690	-
10.	$[\text{Ni}(\text{INH})(\text{ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3384	3257	1660	1550	-	857	-	-	1416	1320	96	776	693	-
11.	$[\text{Zn}(\text{INH})(\text{ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3421	3057	1626	1550	-	850	-	-	1453	1340	113	701	670	-
12.	$[\text{Cu}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3413	3249 3116	1655	1540	910	866	-	-	-	-	-	-	-	1215 1149 1042 969
13.	$[\text{Zn}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	3470	3264 3103	1663	1548	903	855	-	-	-	-	-	-	-	1209 1065 983

Spectrele electronice și RPE

Informațiile referitoare la geometria acestor compuși sunt obținute din spectrele electronice și din valorile momentelor magnetice (tabelul II.3).

Izoniazida prezintă în domeniul UV două benzi, la 220 și respectiv 260 nm, atribuite tranzițiilor $n, \pi \rightarrow \pi^*$. Aceste benzi apar și în spectrele electronice ale complexelor dar la lungimi de undă mai mari, ceea ce confirmă coordinarea ligandului la ionii metalici.

Complecșii ionului Cu^{2+} **1** și **6** $[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ și $[\text{Cu}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, prezintă în spectrul electronic câte o bandă largă la 600 nm și respectiv 762 nm, care poate fi atribuită tranziției ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$, corespunzătoare unei geometrii octaedrice, iar complexul **12**, $[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ prezintă două benzi, la 400 și 570 nm atribuite tranzițiilor $xy \rightarrow x^2-y^2$ și respectiv $z^2 \rightarrow x^2-y^2$, ce corespund de asemenea unei geometrii octaedrice [74]. (Figurile II.2, II.3 și II.4)

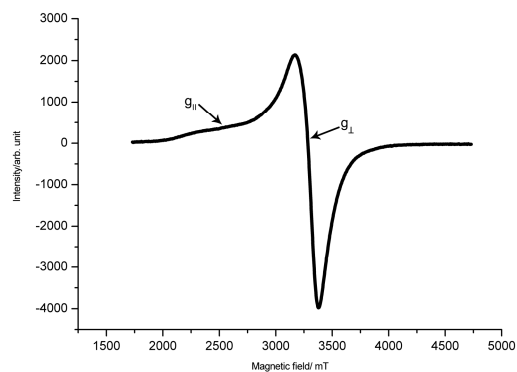
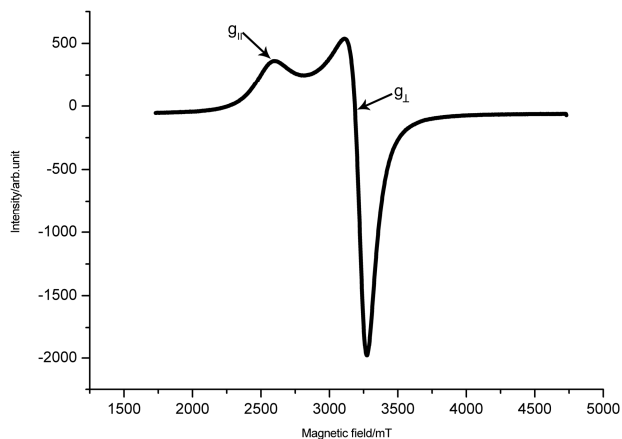
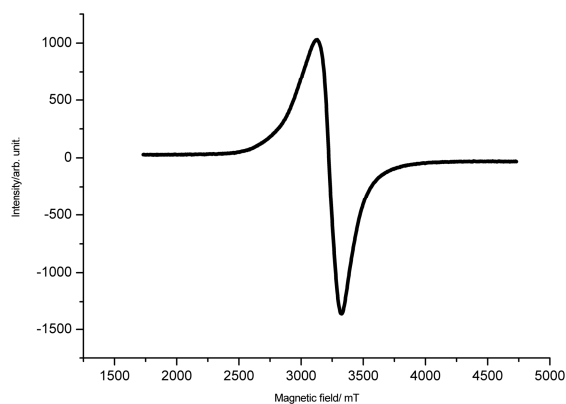
Valorile momentelor magnetice ale acestor complecși sunt 2.1 M.B, 1.8 M.B și respectiv 2.2 MB, și se încadrează în intervalul 1.7 – 2.2 MB, caracteristic pentru complecșii $\text{Cu}(\text{II})$ cu geometrie octaedrică. [61].

Din analiza spectrelor RPE ale complexelor **1** $[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ și **12** $[\text{Cu}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, s-au determinat valorile pentru $g_{\parallel}$ și $g_{\perp}$ și valorile corespunzătoare câmpului magnetic, acestea fiind date în tabelul II.4. Compusul **6** $[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ prezintă un semnal RES relativ izotrop de o geometrie practic neprecizată ($g_{\text{isotropic}} = 2.0937$).

Tabelul II.4 Date RPE pentru complecșii de $\text{Cu}(\text{II})$

Nr complex	Complex	Valori g		Valori câmp (mT)	
		$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$
1	$[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	2,4184	2,0678	278,909	326,195
12	$[\text{Cu}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,3107	2,0988	291,718	321,169

Forma spectrelor (figurile II.5, II.6 și II.7) și valoarea parametrilor câmpurilor magnetice pledează pentru o simetrie de octaedru alungit.

**Fig. II.5** Spectrul RPE al $[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ **Fig. II.6** Spectrul RPE al $[\text{Cu}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **Fig. II.7** Spectrul RPE al $[\text{Cu}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$

Tabelul II.3. Spectre electronice, momente magnetice și parametrii câmpului de liganzi pentru izoniazidă INH și complexii 1-13

Nr. cx	Complex	Banda cm ⁻¹ /nm	Atribuire	μ_{eff} MB	Înconjurare	10Δq	B	β
	INH	45454/ 220 38461/ 260	n, $\pi \rightarrow \pi^*$	-	-	-	-	-
1	[Cu(INH) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	26595/ 376 16666/ 600	n $\rightarrow$ π^* $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	2,11	Octaedrică	-	-	-
2	[Co(INH) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	19047/ 520 13793/ 725 7400/ 1351	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$ $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	4,69	Octaedrică	6393	709,33	0,730
3	[Ni(INH) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	25000/ 400 17543/ 570 10204/980	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	3,01	Octaedrică	7339	795,4	0,772
4	[Mn(INH) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	31250/ 320	TS	5,91	Octaedrică	-	-	-
5	[Zn(INH) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	45045/ 222 37313/ 268	n, $\pi \rightarrow \pi^*$	Dia	Octaedrică	-	-	-
6	[Cu(INH) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	47619/ 210 38759/ 258 25000/ 400 17543/ 570	n, $\pi \rightarrow \pi^*$ $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$	2.20	Octaedrică	-	-	-
7	[Co(INH) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	46296/ 216 39062/ 256 20000/ 500 18181/ 550 9523/ 1050	n, $\pi \rightarrow \pi^*$ $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$ $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	5.44	Octaedrică	8658	640.8	0.660
8	[Ni(INH) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	46511/ 215 38759/ 258 25000/ 400 17482/ 572 10438/ 958	n, $\pi \rightarrow \pi^*$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	3,12	Octaedrică	10438	744.5	0,722
9	[Co(INH)(ac) ₂] ₃ H ₂ O	40983/ 244 36764/ 272 24390/ 410 11037/ 906 8849/ 1130	n, $\pi \rightarrow \pi^*$ $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$ $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	4.02	Octaedrică	2188	592	0.609
10	[Ni(INH)(ac) ₂] ₂ H ₂ O	40000/ 250 33745/ 296 25641/ 390 15432/ 648 9225/ 1084	n, $\pi \rightarrow \pi^*$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	3.38	Octaedrică	9225	893.2	0.867
11	[Zn(INH)(ac) ₂] ₂ H ₂ O	39062/ 256 34246/ 292	n, $\pi \rightarrow \pi^*$	Dia	Octaedrică	-	-	-
12	[Cu(INH)(SO ₄)(H ₂ O) ₂].H ₂ O	13123/ 762	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	1,88	Octaedrică	-	-	-
13	[Zn(INH)(SO ₄)(H ₂ O) ₂]	30120/ 332	n $\rightarrow$ π^*	Dia	Octaedrică	-	-	-

Complecșii **2**, **6** și **9** ai ionului Co^{2+} prezintă câte trei benzi, atribuite tranzițiilor d-d , ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, și respectiv ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$. Aceste tranziții ca și valorile parametrilor câmpului de liganzi sunt în concordanță cu cele caracteristice unei geometrii octaedrice [74] .

Momentele magnetice determinate acestor complecși sunt 4.69, 4.02 și respectiv 5.44 MB, indicând un caracter de spin înalt și excluzând oxidarea la Co(III). Aceste valori se încadrează în intervalul 4,3 – 5,7 MB, ce corespunde unei geometrii octaedrice pentru ionul Co(II) [61].

Toți cei trei complecși de Ni(II) analizați, **3**, $[\text{Ni}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, **8**, $[\text{Ni}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ și **10**, $[\text{Ni}(\text{INH})(\text{ac})_2]2\text{H}_2\text{O}$ prezintă câte un umăr și respectiv două benzi în spectrul electronic, atribuite tranzițiilor ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ și respectiv ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, corespunzătoare unei înconjurări octaedrice pentru ionul Ni(II) [74]

Valorile determinate ale momentelor magnetice ale acestor complecși sunt 3.01, 3.12 și respectiv 3.38 MB. Aceste valori se încadrează perfect în intervalul 2,8 – 3,5 MB, caracteristic pentru complecșii de Ni(II) cu geometrie octaedrică [61].

Valorile pentru parametrii câmpului de liganzi - parametrul de scindare $10\Delta_q$, parametrul Racach B și factorul nefelauxetic β - pentru complecșii de Co și Ni au fost calculate folosind formulele lui E. Konig [75] și sunt prezentate în tabelul II.3

- pentru $\text{Co}^{2+} (d^7)$

$$10\Delta_q = \nu_2 - \nu_1$$

$$B = (\nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1) / 15$$

- pentru $\text{Ni}^{2+} (d^8)$

$$10\Delta_q = \nu_1$$

$$B = (\nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1) / 15$$

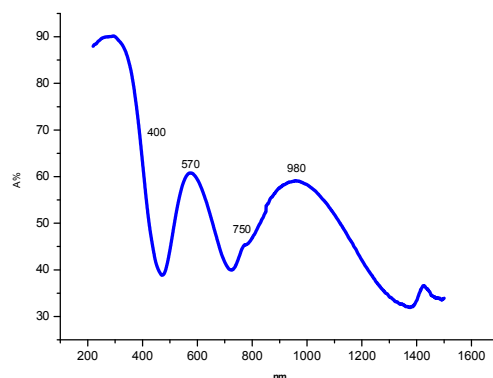


Fig. II.8 Spectrul electronic al complexului $[\text{Ni}(\text{INH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

În spectrele electronice ale complexelor **5**, **11**, și **13** de Zn(II) (Figura II.12), benzile $n, \pi \rightarrow \pi^*$ proprii ligandului apar deplasate spre lungimi de undă mai mari. Pentru ionii d^{10} , spectrul electronic nu furnizează date privind înconjurarea. Totuși, pe baza datelor analizelor elementale, a datelor din spectrul IR și a faptului că analiza termică pune în evidență prezența a două molecule de apă de coordonare în complexul **13** $[\text{Zn}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ și absența acestuia în complexul **11** $[\text{Zn}(\text{INH})(\text{ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, putem admite că în acești complecși, ionul metalic se află într-o înconjurare octaedrică.

Analiza termogravimetrică

Din cele 13 combinații complexe mononucleare ale Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) și Zn(II) cu izoniazid sintetizate, au fost analizați termogravimetric doar acetatii și sulfatii. În cazul percloraților și azotaților, nu s-a putut efectua analiza termică diferențială pentru a se susține alături de spectrele IR prezența apei de coordonare, datorită faptului că perclorații și azotații la încălzire pot afecta aparatura.

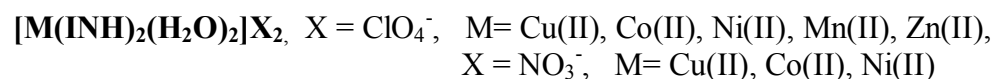
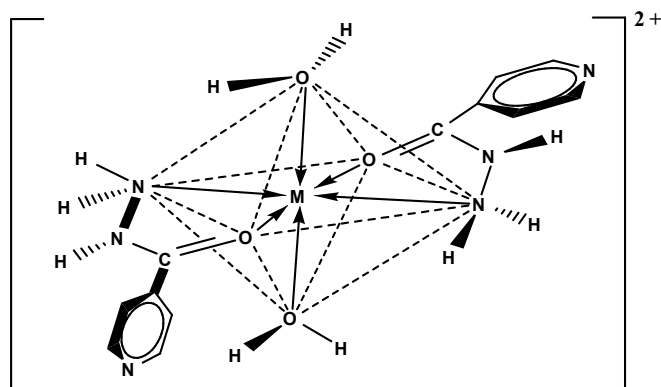
Datele DTA și TG ale complexelor investigați sunt prezentate în figura II.13 și tabelul II.5.

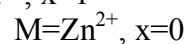
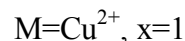
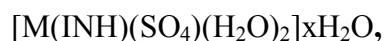
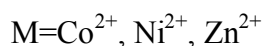
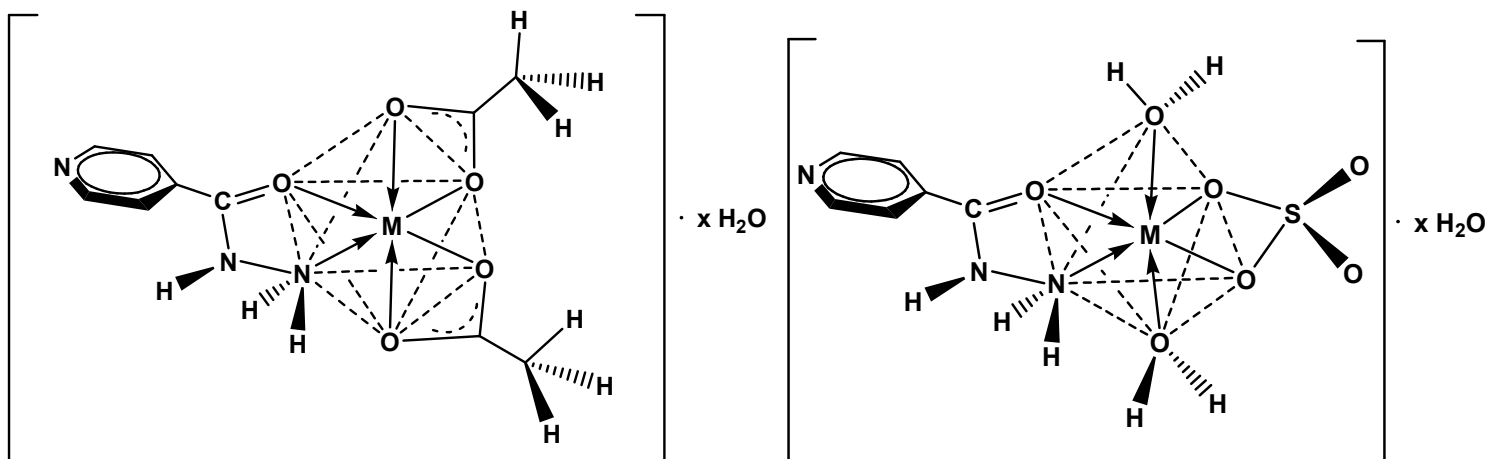
Produsii finali sunt oxizii metalici.

În cazul acetatilor, curbele TG indică prezența moleculelor de apă în afara sferei de coordonare, iar produsii finali sunt oxizii metalici stabili.

Pe baza studiilor spectrale, a analizelor termice și a determinărilor de susceptibilitate magnetică, s-a stabilit că în toți complecșii studiați, ionul metalic se află într-o înconjurare octaedrică, ligandul funcționând bidentat neutru prin oxigenul carbonilic și azotul aminic. Formulările propuse sunt prezentate în figura II.14

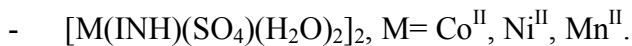
Fig. II.14 Formulele probabile ale complexelor cu izoniazid





II.1.2. Combinatii complexe binucleare ale unor metale tranzitionale cu izoniazidă

Au fost sintetizate combinatii complexe binucleare de tipul:



Toți complecșii obținuți sunt stabili termic și insolubili sau foarte puțin solubili în solvenții organici uzuali (metanol, etanol, acetona, DMF, acetonitril). Rezultatele analizelor elementale pentru complecșii sintetizați și unele proprietăți fizice sunt date în tabelul II.6

Tabelul II.6 Analize elementale și unele proprietăți fizico – chimice pentru complecșii binucleari

Nr. cx	Complex	Culoare	Puncte de topire (°C)	Analiza elementală			
				Determinat (calculat)			
				M%	C%	H%	N%
14	$[\text{Co}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	Roz	>325	16.84 (17.18)	21.85 (22.15)	3.12 (3.41)	12.74 (12.92)
15	$[\text{Ni}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	Albastru cristalin	314*	18.38 (17.90)	22.28 (21.96)	2.87 (3.38)	13.06 (12.81)
16	$[\text{Mn}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	galben	>325	17.30	21.80	3.12	12.79

				(16.95)	(22.22)	(3.42)	(12.96)
--	--	--	--	---------	---------	--------	---------

* carbonizare

Spectrele IR

Poziția și intensitatea benzilor de absorbție comparate cu benzile din spectrul ligandului, pot furniza indicii cu privire la tipurile de legături implicate în formarea complexilor.

Frecvențele caracteristice din spectrele IR ale complexilor **14 - 16** și ale ligandului, înregistrate în domeniul $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, sunt prezentate în tabelul II.7

În spectrul IR al izoniazidei apar benzi de intensitate medie la 3304 cm^{-1} și 3110 cm^{-1} , care sunt atribuite frecvenței de vibrație $\nu(\text{NH}_{\text{as}})$, $\nu(\text{NH}_{\text{sim}})$, și benzi intense la 1669 cm^{-1} și 1558 cm^{-1} , datorate grupărilor amidă-I și amidă-II. Banda de intensitate medie de la 887 cm^{-1} se datorează frecvenței de vibrație N-N [77].

Frecvențele de vibrație $\nu\text{N-H}$ sunt puternic deplasate în spectrele complexelor spre valori mai mici comparativ cu spectrul ligandului, ceea ce sugerează implicarea azotului aminic în coordonare cu ionii metalici. Pentru aceasta pledează și deplasarea frecvenței de vibrație $\nu\text{N-N}$ spre valori mai mici în spectrele complexelor, comparativ cu spectrul ligandului.

În complecși, banda corespunzătoare grupării amidă-I apare deplasată spre valori mai mici, ceea ce indică implicarea grupei carbonil în coordonare [78].

Benzile din domeniul $3381 - 3444 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv $894 - 905 \text{ cm}^{-1}$, din spectrele IR ale $[\text{M}(\text{INH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, sugerează prezența apei de coordonare [79].

Lipsa unor deplasări semnificative în spectrele IR ale complexelor, a frecvențelor caracteristice azotului din ciclul piridinic, arată că acesta nu este implicat în coordonare.

Aceste date dovedesc faptul că izoniazidul funcționează ca ligand bidentat, coordinându-se la ionii metalici prin oxigenul carbonilic și prin azotul aminic.

În complecși, conform datelor din literatură, are loc o scădere a simetriei grupării SO_4^{2-} coordată chelat sau punte la ionii metalici, de la T_d la C_{2v} , iar modurile ν_3 cât și ν_4 sunt despicate în trei benzi active în IR. Astfel, benzile din domeniile $967 - 984 \text{ cm}^{-1}$, $1060 - 1070 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv $1107 - 1118 \text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite modului de vibrație ν_3 [80]. Benzile din intervalul $480 - 529 \text{ cm}^{-1}$, $538 - 616 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv $601 - 705 \text{ cm}^{-1}$ identificate în complecșii **15 - 17** sunt atribuite modului de vibrație ν_4 . Se poate trage concluzia pe baza acestor date că în complecșii respectivi, anionul sulfat este coordonat în punte.

Analiza termogravimetrică

Datele DTA și TG ale complexșilor investigați sunt prezentate în tabelul II.8 și figurile II.15 a-c

În cazul sulfaților, complexșii de Co(II), Ni(II) și Mn(II) au ca reziduu final sulfatul metalului.

Momente magnetice

Se știe că în aproximația “spin only” se poate calcula momentul magnetic al unui compus, pornind de la ipoteza numărului de electroni neîmperecheați, deci de la o valoare a spinului asociat ionilor paramagnetici componenți: validitatea ipotezei rezultă din compararea valorii momentului magnetic calculat cu cea determinată din măsurători.

Nu se schimbă nimic, dacă se consideră numai o moleculă sau mai multe, atâta timp cât folosim ipoteza lipsei interacțiilor dintre centrii paramagnetici din interiorul unei molecule, interacții dipolare între molecule sau contribuții orbitale.

Pe baza acestei ipoteze și a valorilor susceptibilităților determinate la temperatura camerei s-au calculat momentele magnetice pentru complexșii dimeri. Astfel:

- momentul magnetic determinat pentru complexul de Cu(II) este 2,1 MB și corespunde rezonabil unei geometrii octaedrice [85]

- pentru complexul Co(II), valoarea momentului magnetic determinată experimental este 5,7 MB, indicând un caracter de spin înalt și excluzând oxidarea la Co(III). Valoarea determinată se încadrează în intervalul (4,3 – 5,7)MB, ce corespunde unei geometrii octaedrice pentru ionul Co(II) [86]..

- pentru complexul de Ni(II), valoarea determinată pentru momentul magnetic este 3,2 MB. Această valoare se încadrează perfect în intervalul (2,8 – 3,5)MB pentru complexșii de Ni(II) cu geometrie octaedrică [61].

- momentul magnetic determinat pentru complexul Mn(II), este de 5,65 MB. Această valoare se încadrează în intervalul (5,65 – 6,10)MB, ce corespunde ionului de Mn(II) cu înconjurare octaedrică [76].

Pe baza studiilor spectrale, a analizelor termice și a determinărilor de susceptibilitate magnetică, s-a stabilit că în toți complexșii studiați, ionul metalic se află într-o înconjurare octaedrică, ligandul funcționând bidentat neutru prin oxigenul carbonilic și azotul aminic. Toți cei patru complexșii sunt dimeri. Prin analiză termică diferențiată s-a pus clar în evidență numărul moleculelor de apă de cristalizare.

Formulările propuse sunt prezentate în figura II.20

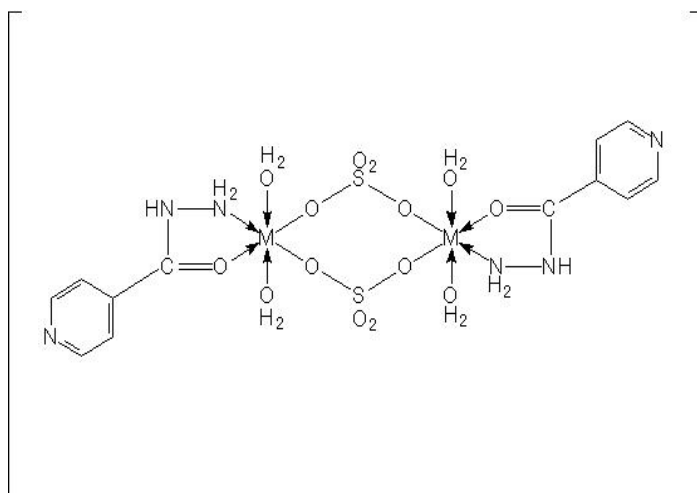


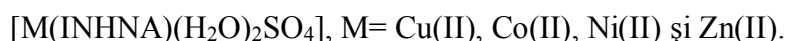
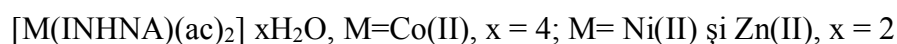
Fig. II.20 Structuri estimate ale complexilor binucleari ai izoniazidei

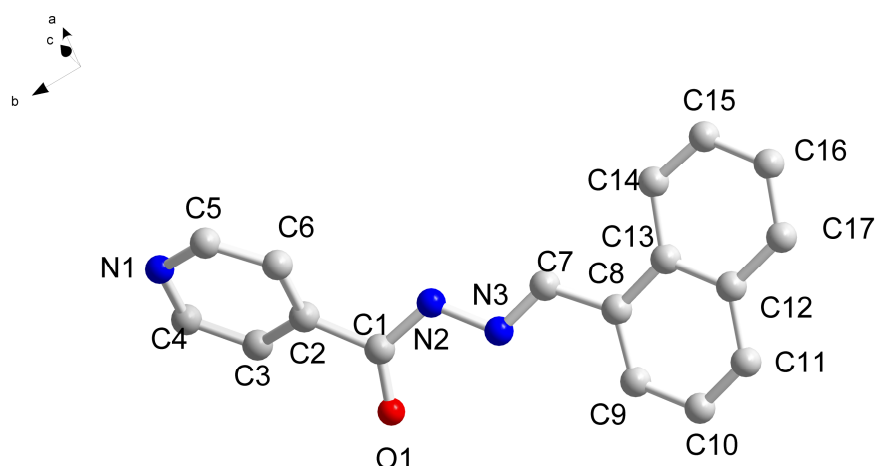
$[ML(SO_4)(H_2O)_2]_2$, $M = Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}$.

II.2 Combinații complexe ale unor metale tranziționale cu izonicotinamido-naftalaldimină

Prin condensarea izoniazidei cu naftaldehidă s-a obținut o hidrazonă nouă, necitată în literatură. Analiza elementală și spectrele IR au confirmat obținerea izonicotinamido – naftalaldimină – INHNA. Prin difuziune lentă s-au obținut monocristale apte pentru difracție de raze X, stabilindu-se astfel structura INHNA (Figura II.21). Datele cristalografice detaliate pentru aceasta sunt prezentate în tabelul II.10, iar lungimile de legătură și valoarea unghiurilor sunt prezentate în tabelul II.11. Formula moleculară este $C_{17}H_{13}N_3O_1$ iar parametrii unității sunt: $a = 9.1732(9)$, $b = 11.3415(13)$, $c = 13.1611(13)$, $\beta = 99.400(7)$. Ligandul cristalizează în sistem monoclinic, iar grupul spațial din care face parte este $P21/n$.

Prin reacții template cu ligandul izonicotinamido- naftalaldimină (INHNA), au fost sintetizate și caracterizate [87], șapte combinații complexe ale $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ și $Zn(II)$, care se încadrează în 2 tipuri:



**Fig. II.21** Structura cristalului de INHNA

Valorile selectate ale unghiurilor de legătură ($C1N2N3 = 118.5^\circ$, $C7N3N2=115.72^\circ$, $N2 C1C2 = 115.6^\circ$ și $N3C7C8=121.1^\circ$) se abat foarte puțin de la valoarea ideală de 120° , specifică hibridizării sp^2 a atomilor C7 și N3 din gruparea azometinică. De asemenea, atomii din fragmentul naftaldehidic sunt aproximativ coplanari cu cei din inelul izonicotinic, ceea ce indică faptul că nu există împiedicări sterice semnificative.

Tabelul II.10 Datele cristalografice pentru INHNA

Formula chimică	$C_{17}H_{13}N_3O_1$
M (g mol ⁻¹)	275.30
Temperatura, (K)	293(2)
Wavelength, (Å)	0.71073
Sistem cristalin	Monoclinic
Grup spațial	P21/n
a (Å)	9.1732(9)
b (Å)	11.342(1)
c (Å)	13.161(1)
α ($^\circ$)	90.00
β ($^\circ$)	99.400(7)

$\gamma (^{\circ})$	90.00
$V(\text{\AA}^3)$	1350.9(2)
Z	4
$D_c (\text{g cm}^{-3})$	1.354
$F(000)$	576
R_{int}	0.0421
Reflections collected	5171
Unique reflections	3440
Goodness-of-fit on F^2	1.073

$x, y, z; -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; -x, -y, -z; x-1/2, -y-1/2, z-1/2$

Spectre electronice

Spectrele electronice și momentele magnetice ale combinațiilor complexe sunt prezentate în tabelul II.14.

Baza Schiff INHNA prezintă în spectrul electronic două benzi, la 39682 cm^{-1} și respectiv 30864 cm^{-1} , atribuite tranzițiilor $n, \pi \rightarrow \pi^*$.

Spectrul electronic al complexului de Cu(II) **20** (Figura II.21), prezintă o bandă la 13020 cm^{-1} (768 nm), care poate fi atribuită tranzițiilor $xy \rightarrow x^2-y^2$. Această valoare, coroborată cu momentul magnetic de 2.13 MB sugerează o înconjurare octaedrică a ionului de Cu(II).

Spectrul electronic al complexului **17**, $[\text{Co}(\text{INHNA})(\text{ac})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura II.22) prezintă două benzi, la 560 nm și respectiv 1000 nm, atribuite tranzițiilor d-d, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, iar cel al complexului **21** (Figura II.23), $[\text{Co}(\text{INHNA})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$ prezintă trei benzi la 560, 630 și respectiv 1260 nm, atribuite tranzițiilor d-d, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, și respectiv ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$. Aceste tranziții sunt în concordanță cu cele caracteristice unei geometrii octaedrice. Valorile momentelor magnetice determinate experimental sunt 5,02 MB pentru complexul **17** și 4,33 MB pentru complexul **21**, ceea ce indică un caracter de spin înalt și exclude oxidarea la Co(III). Valorile obținute se încadrează perfect în intervalul (4,3 – 5,7 MB), ce corespunde unei geometrii octaedrice pentru ionul Co(II).

Spectrele electronice al complecșilor de Ni(II) **18** și **22** (Fig. II.24 și Fig. II.25), prezintă fiecare câte trei benzi la 345 nm, 580 nm și 970 nm, și respectiv 350 nm, 580 nm și 950 nm, atribuite tranzițiilor ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ și respectiv ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, tranziții caracteristice unor geometrii octaedrice. Pentru cei doi complecși, valorile

determinate pentru momentele magnetice sunt 2.80 MB și respectiv 3.19 MB. Aceste valori se încadrează perfect în intervalul (2,8 – 3,5) caracteristic pentru complecși de Ni(II) cu geometrie octaedrică.

Spectre RPE

Spectrul RPE al complexului **20** $[\text{Cu}(\text{INHNA})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$ (Figura II.26) confirmă geometria octaedrică, fiind caracterizat de parametrii $g_{\parallel} = 2.29$ și $g_{\perp} = 2.1$. Valoarea $g_{\parallel} > g_{\perp}$ arată că electronul impar este localizat în $d_{x^2-y^2}$ al stării fundamentale a ionului Cu^{2+} , spectrul fiind caracteristic unei simetrii axiale. [90].

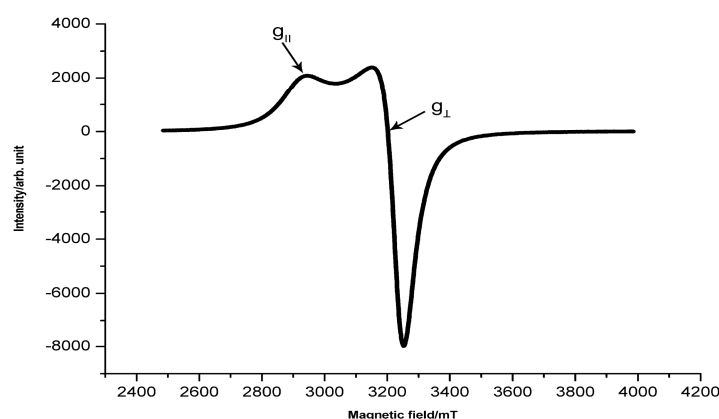


Fig. II.26 Spectrul RPE al complexului **20**, $[\text{Cu}(\text{INHNA})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$

Analiza termogravimetrică

Datele obținute prin TG și DTA pentru complecșii **17 – 19** $[\text{M}(\text{INHNA})(\text{ac})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Co}(\text{II})$, $y=4$, $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $x=2$, sunt prezentate în tabelul II.15 iar forma curbelor în figura II.27.

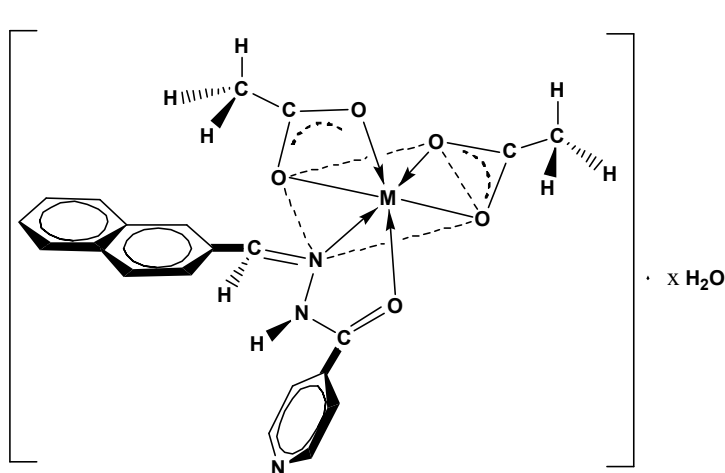
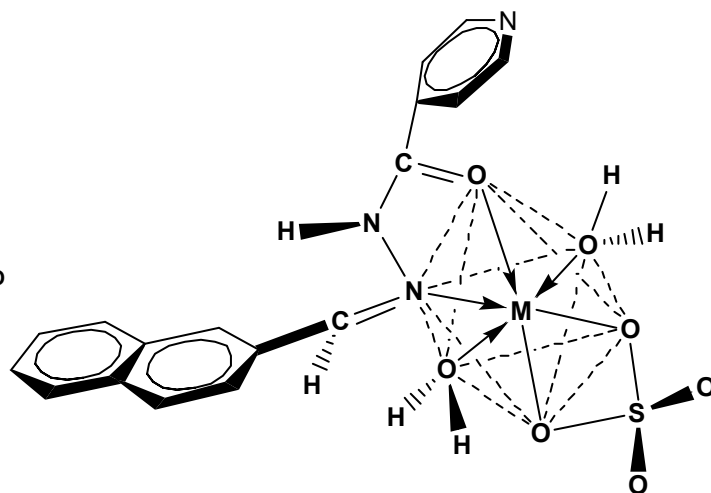
Curbele TG ale acestor complecși indică prezența moleculelor de apă în afara sferei de coordinare, iar produșii finali sunt oxizii metalici stabili.

Pierderile de masă sunt însoțite de efecte exoterme, iar valorile obținute experimental sunt în acord cu cele teoretice.

Corelând datele experimentale se poate estima stereochemia complecșilor ca fiind octaedrică., grupările anionice fiind legate în mod chelat.

Pe baza acestor date se pot sugera următoarele formule structurale ale complecșilor **17 – 23** (Figura II.28).

Fig. II.28 Formulele complecșilor cu INHNA

a $[M(INHNA)(ac)_2]$, $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ b $[M(INHNA)(H_2O)_2(SO_4)]$, $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$

II.3 Combinatii complexe ale unor metale tranzitionale cu izonicotinamido-4-clorobenzalaldimină

Prin condesarea p-cloro-benzaldehidei (CBA) cu izoniazidă (INH), a fost obținută o nouă bază Schiff, izonicotinamido-4-clorobenzalaldimină (INHCBA), a cărei structură este prezentată în figura II.30. Au fost sintetizate și caracterizate cincisprezece combinații complexe noi ale Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II) și Zn(II), zece cu ligandul bidentat neutru [91] și cinci cu ligandul bidentat monobazic.

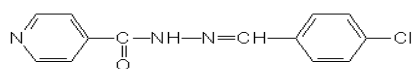
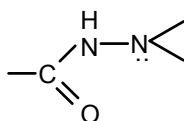
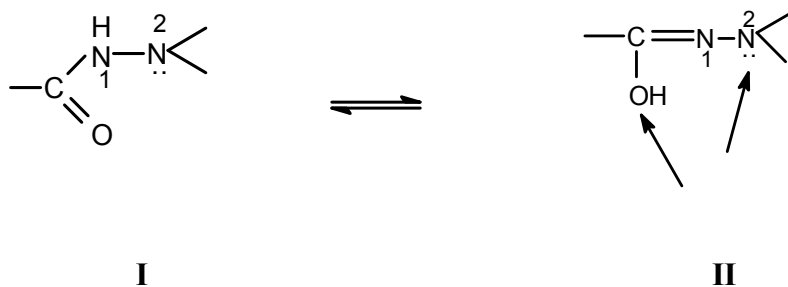


Fig. II.30 Structura izonicotinamido-4-clorobenzalaldiminei (INHCBA)

Situsul de bază al ligandului astfel sintetizat este alcătuit din fragmentul



care poate prezenta tautomerie ceto – enolică.



În stare solidă, ligandul se prezintă numai în forma ceto. În soluție însă echilibrul între forma ceto și forma enolică se deplasează: spre forma I în mediul acid și spre forma II în mediul bazic.

În consecință, ligandul complexează la ionul metalic

- bidentat neutru prin atomul de oxigen carbonilic și atomul de azot azometinic
- mononegativ bidentat, prin atomul de oxigen carbonilic, în formă enolică, deprotonată și atomul de azot N(2) hidrazinic, în funcție de pH-ul mediului de reacție.

II.3.1 Combinații complexe ale metalelor tranzitionale cu ligandul INHCBA bidentat neutru

Au fost sintetizate și studiate zece combinații complexe noi, de tipurile

$[M(\text{INHCBA})(\text{ac})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ **24 - 26**, unde $M=\text{Cu}^{2+}$, și $x=1$; $M=\text{Co}^{2+}$, și $x=2$; $M=\text{Cd}^{2+}$, și $x=0$

$[M(\text{INHCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ **27 - 29**, unde $M=\text{Cu}^{2+}$, Mn^{2+} , și $x=2$; $M=\text{Zn}^{2+}$ și $x=2.5$

$[M(\text{INHCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ **30 - 33** unde $M=\text{Cu(II)}$, Co(II) , Cd(II) și Zn(II)

Combinațiile complexe se prezintă sub formă de pulberi stabile în aer. Complecșii **30 - 33** sunt solubili în DMF și metanol, iar complecșii din celelalte două tipuri, numai în DMF.

Spectrele I.R.

Modul de coordonare al ligandului la ionii metalici centrali este susținut de prezența unor benzi caracteristice în domeniul I.R.. Principalele benzi de absorbție sunt prezentate în tabelul II.18, iar spectrele integral, în anexa 2. INHCBA este așteptat să acționeze ca un ligand bidentat prin azotul azometinic și oxigenul carbonilic al grupei amidice, nefiind exclusă funcționarea ca un ligand tridentat în polimeri, coordinându-se și prin azotul piridinic.

Este posibilă de asemenea și coordinarea numai prin azotul piridinic, deci ca un ligand monodentat.

În general, toate amidele dau două benzi de absorbție:

1) banda de absorbție a carbonilului, de la $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ cunoscută sub numele de banda amidă-I

2) o bandă puternică în intervalul $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$, cunoscută ca banda amidă-II.

În cazul hidrazonelor, comparativ cu amidele normale, banda de absorbție amidă-I, este rareori mai scăzută în intensitate decât banda grupării NH. [92]. Banda $\nu\text{C=O}$ în ligand apare la 1668 cm^{-1} . În spectrele I.R. ale complexilor **24 - 33** se observă o deplasare cu $\Delta\nu = 6 - 69\text{ cm}^{-1}$ a acestei benzi, ca o consecință a implicării ei în coordinare.

Frecvența de întindere νNH , care în ligandul liber apare la 3192 și respectiv 3091 cm^{-1} [93], rămâne neafectată după complexare, ceea ce exclude posibilitatea de coordinare a grupării NH la ionii metalici.

O altă bandă importantă apare în jurul valorii de 1592 cm^{-1} și este atribuită frecvenței $\nu(\text{C=N})$ azometină [94]. În spectrele complexilor **24 - 33**, această bandă apare deplasată în regiunea $1586 - 1543\text{ cm}^{-1}$, aceasta indicând implicarea atomului de azot al grupei azometină în coordinare.

Toate datele din spectrele I.R. sugerează că INHCBA acționează ca ligand bidentat și se coordonează prin azotul azometinic și prin oxigenul carbonilic, formând un ciclu chelat de cinci membri.

Complecșii **30 - 33**, prezintă în spectrul IR o bandă foarte intensă în domeniul $1383 - 1384\text{ cm}^{-1}$ ce caracterizează prezența NO_3^- ionic.

Două absorbții la 1490 cm^{-1} și 1358 cm^{-1} în spectrul complexilor **24 - 26**, pot fi atribuite frecvențelor de vibrație asimetrice și simetrice ale grupării acetat. Valoarea lui $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sim}}$) sugerează o comportare probabil de ligand bidentat asimetric, cu excluderea unei punți a grupării acetat [95].

Spectre electronice

Spectrele electronice și momentele magnetice ale combinațiilor complexe sunt prezentate în tabelul II.19.

Baza Schiff INHCBA prezintă în spectrul electronic două benzi, la 270 nm și respectiv 354 nm , atribuite tranzițiilor $n, \pi \rightarrow \pi^*$.

Spectrele electronice ale complexilor de Cu(II) **24, 27 și 30** (Figurile II.31- II.33), prezintă fiecare câte o bandă la 645 nm , 725 nm și respectiv 690 nm , care poate fi atribuită

tranziției $xy \rightarrow x^2 - y^2$. Aceste valori, coroborate cu valorile momentelor magnetice de 1.90 MB, 2.07 MB și respectiv 2.25 MB sugerează o înconjurare octaedrică a ionului de Cu(II) [74].

Spectrele electronice ale complexelor de Co(II) **25** și **31** (Figurile II.34 și II.35), prezintă câte trei benzi, atribuite tranzițiilor d-d, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, și respectiv ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Aceste tranziții sunt în concordanță cu cele caracteristice unei geometrii octaedrice. Valorile momentelor magnetice determinate experimental pentru cei doi complecși de Co(II) sunt 5,51 MB și respective 4,30 MB și se încadrează perfect în intervalul (4,3 – 5,7 MB), ce corespunde unei geometrii octaedrice pentru ionul Co(II).

Valorile pentru parametrii $10\Delta q$, B și β , pentru complecșii de Co au fost calculate folosind formulele lui E. König și sunt prezentate în tabelul II.19.

În spectrele complexelor de Zn(II) și Cd(II), se observă doar benzile proprii ligandului, deplasate spre numere de undă mai mici, ceea ce dovedește coordinarea liganzilor la ionul metalic. De asemenea, acești complecși sunt diamagnetici, așa cum era de așteptat pentru ionii metalici cu configurație d^{10} . [96].

Complexul de Mn(II) **28** (Figura II.36), prezintă un umăr în domeniul UV la 328 nm datorat probabil unui transfer de sarcină, așa cum prevede teoria pentru un ion d^5 . [76]. Este binecunoscut că tranziții d-d apar și în sistemele d^5 , dar aceste tranziții sunt de intensitate foarte scăzută, de aceea nu s-a observat nicio bandă pentru asemenea tranziții d-d. De asemenea momentul magnetic determinat pentru acest complex este de 5,78 MB. Valoarea se încadrează în intervalul (5,65 – 6,10) MB, ce corespunde ionului de Mn(II) cu înconjurare octaedrică.

Corelând datele experimentale, furnizate de spectrele electronice și ținând seama de valorile momentelor magnetice determinate experimental se poate estima stereochemia tuturor complexelor ca fiind octaedrică.

Spectre RPE

Spectrul RPE al complexului **24**, [Cu(INHCBA)(ac)₂] prezintă doar o valoare a parametrului “g” ($g_{\text{isotropic}} = 2.1096$, $H_{\text{isotropic}} = 319.971$ mT). Această valoare și alura spectrului (Figura II.37) indică faptul că acest complex poate avea o geometrie octaedrică regulată cvasi-izotropă, lucru susținut și de spectrele electronice.

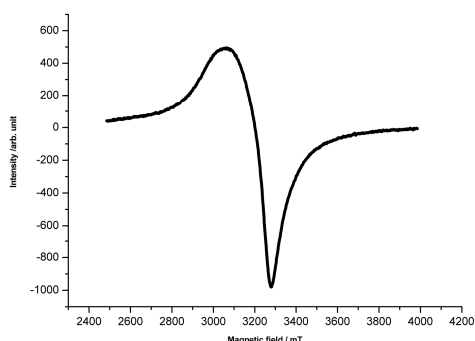
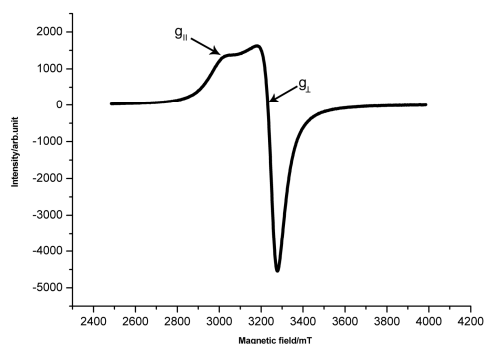
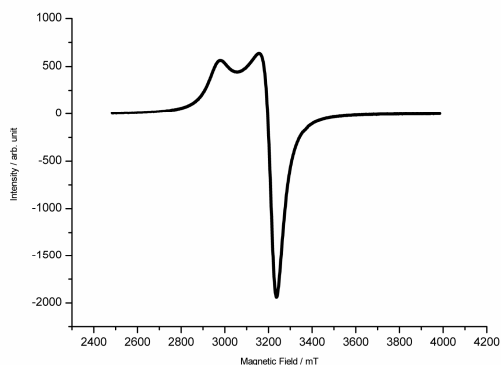


Fig. II.37 Spectrul RPE al complexului **26**, $[\text{Cu}(\text{INHCBA})(\text{ac})_2]$

Spectrele RPE al complexelor **30**, $[\text{Cu}(\text{INHCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ și **27**, $[\text{Cu}(\text{INHCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)$ (Figurile II.38 și II.39) confirmă geometria octaedrică, fiind caracterizat de parametri $g_{\parallel} = 2.2648$, $g_{\perp} = 2.1129$ și respectiv $g_{\parallel} = 2.2237$, $g_{\perp} = 2.0878$. Valoarea $g_{\parallel} > g_{\perp}$ arată că electronul impar este localizat în $d_{x^2-y^2}$ al stării fundamentale a ionului Cu^{2+} , spectrul fiind caracteristic unei simetrii axiale [90].



a



b

Fig. II.38 Spectrul RPE al complexului **30** **Fig. II.39** Spectrul RPE al complexului **27**

Comportarea termică a complexelor

Din curbele analizei termogravimetrice (TG, DTG și ATD) ale liganzilor și combinațiilor complexe se pot obține informații privind: stabilitatea termică a liganzilor și combinațiilor complexe sintetizate; prezența sau absența moleculelor de apă de coordonare; stabilirea unei scheme generale de descompunere termică a compusului studiat.

Etapele de descompunere, domeniile de temperatură, precum și procentele de pierdere masică (experimentale și calculate) sunt prezentate în Tabelul II.20.

Diagramele TG/DTA și DSC ale ligandului sunt redată în Fig.II.40. Diagramele TG/ATD ale ligandului arată o descompunere exotermă cu un maxim la $T_{\max} = 603 \text{ K}$ pe curba DTG. Evaluarea ariei picului exoterm (curba DSC) indică o valoare a energiei $\Delta H = -122.5 \text{ Jg}^{-1}$.

Tabelul II.20 Rezultatele analizei termice pentru complexii **26 -31**

Nr cx.	Compus	Domeniu TG / K	Pierdere de masa exp (calc.) / %	Atribuiri
24	$[\text{Cu}(\text{INHCBA})(\text{ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	323-373	4.04 (4.08)	Pierdere a moleculei de apă cristalizată
		373-483	10.15 (10.45)	Pierdere a moleculei de CO_2
		483-1260	50.00 (58.84)	Îndepărtarea ligandului
		>1260	35.81	Reziduu $\text{CuO} + \text{C}$
25	$[\text{Co}(\text{INHCBA})(\text{ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	323-450	8.03 (8.26)	Pierdere a moleculelor de apă cristalizată
		450-650	35.39 (35.67)	Pierdere a unei părți din ligand
		650-760	10.00 (10.98)	Pierdere a moleculelor de CO_2
		760-1260	24.61 (23.78)	Pierdere a ligandului rămas
		>1260	22.97 (17.16)	Reziduu Co_2O_3
26	$[\text{Cd}(\text{INHCBA})(\text{ac})_2]$	500-670	72.73 (70.97)	Pierdere a moleculelor de CO_2 și descompunerea ligandului
		>670	24.27 (26.12)	reziduu CdO
27	$[\text{Cu}(\text{INHCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	323-383	7.31 (7.34)	Pierdere a moleculelor de apă cristalizată
		383-470	6.86 (7.34)	Pierdere a două molecule de apă coordonată
		470-773	56.79 (56.9)	Expulzarea unei molecule de SO_3 și a unei părți din ligand
		773-1240	10.63 (13.76)	Îndepărtarea ligandului rămas
		>1240	18.12 (17.48)	Reziduu CuO
28	$[\text{Mn}(\text{INHCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	323-388	8.00 (7.46)	Pierdere a moleculelor de apă cristalizată
		388-523	7.83 (7.46)	Pierdere a două molecule de apă coordonată
		523-653	16.31 (17.92)	Expulzarea unei molecule de SO_3
		653-1270	37.0 (43.89)	Îndepărtarea unei părți din ligand
		>1270	29.38 (29.00)	Reziduu MnO_2
29	$[\text{Zn}(\text{INHCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	323-383	9.11 (9.05)	Pierdere a moleculelor de apă cristalizată
		383-473	6.28 (6.72)	Pierdere a două molecule de apă coordonată
		473-673	16.32 (17.51)	Expulzarea unei molecule de SO_3

673-1270	26.87 (38.43)	Îndepărtarea unei părți din ligand
>1270	28.51 (32.33)	Reziduu ZnSO_4

Pe baza datelor de analiză elementală, a determinărilor spectrale în I.R. , UV-vis-NIR și RPE, a determinărilor de conductibilitate electrică, susceptibilitate magnetică și analiză termică diferențială se propun următoarele formule structurale (Figura II.47 și Figura.II.48).

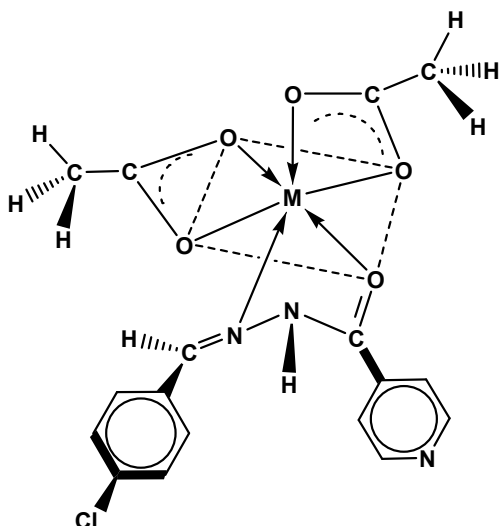


Fig. II.47 Structuri propuse pentru complexii 24 – 26
 $[\text{M}(\text{INHCBA})(\text{ac})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unde $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$, și $x=1$; $\text{M}=\text{Co}^{2+}$, și $x=2$; $\text{M}=\text{Cd}^{2+}$, și $x=0$

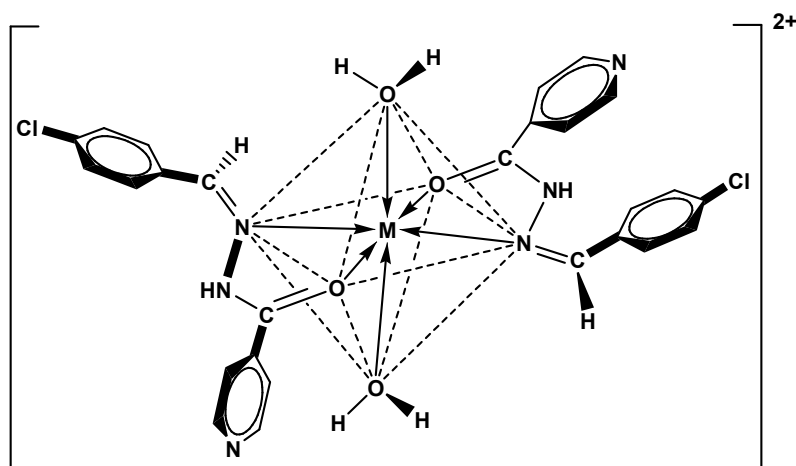
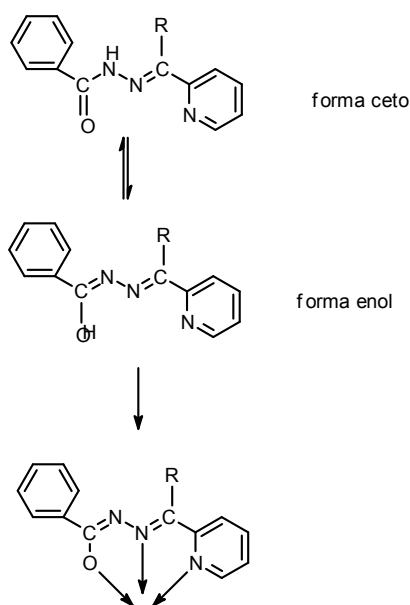


Fig. II.48 Structuri propuse pentru complexii 27 – 33

II.3.2. Combinații complexe cu ligandul INHCBA bidentat monobazic

Ținând seama de faptul că hidrazonile în general prezintă tautomerie ceto – enolică în soluție, ne-am propus ca să sintetizăm și să studiem proprietățile combinațiilor complexe ale unor metale tranzitionale divalente, a hidrazonului derivat din INH și p-CBA ($\text{INHCBA}^{\text{II}}$) adusă în formă enolică în mediul de reacție [99].



Testând prin numeroase sinteze valoarea pH-ului care favorizează funcționarea ligandului în forma II-enolică, s-au stabilit parametrii reacțiilor de obținere a complexelor de Cu, Co, Ni, Cd și Zn, folosind ca precursor azotații acestor metale.

S-au obținut și caracterizat din punct de vedere spectral și al comportării termice cinci combinații complexe noi de tipul



S-a stabilit ca sinteza template în condiții stabilite, favorizează formarea complexelor cu ligandul în forma enolică, cu o puritate foarte bună, comparativ cu metoda de sinteză din azotatul metalic și baza Schiff (anexa 1).

S-au format prin amestecare directă, precipitate colorate, ușor filtrabile.

Pentru unii complecși a fost necesară purificarea prin recristalizare. Toți complecșii obținuți sunt insolubili în solvenții organici uzuali și solubili în DMF. Prin analiză elementală s-a stabilit formula brută a combinațiilor complexe.

Spectrele I.R.

Modul de coordinare al ligandului $\text{INHCBA}^{\text{II}}$ la ionii metalici este stabilit de prezența unor benzi caracteristice în domeniul I.R.. Principalele benzi de absorbție sunt prezentate în tabelul II.23, iar spectrele integral, în anexa 2.

Analizând comparativ spectrele de absorbție în domeniul infraroșu ale complexelor **24** – **33** (forma ceto) cu ligandul INHCBA cu cele ale complexelor **34** – **38** obținuți cu ligandul INHCBA^{II} prin sinteză template cu ajustare de pH, se observă, în primul rând, dispariția în complexii **34** – **38** a benzilor intense caracteristice anionului NO₃⁻. Această observație coroborată cu valoarea conductivității electrice în DMF (tabelul II.22) arată că acești complecși sunt neelectroliți.

În spectrele IR ale combinațiilor complexe **34** – **38**, banda atribuită vibrației de valență a grupei C=O este absentă, în schimb se observă o bandă nouă, în regiunea 1599 – 1601 cm⁻¹, atribuită vibrației de valență a grupei C=N nou formată în ligandul INHCBA^{II} prin enolizarea INHCBA.[100]. Prezența acestor benzi noi la 1599 – 1601 cm⁻¹ în complexii **34** – **38** demonstrează conform datelor din literatură [56] că ligandul INHCBA^{II} funcționează în forma enolică coordinându-se bidentat monoanionic. De notat este apariția unei noi benzi în IR, în jur de 1365 cm⁻¹, care este caracteristică formei coordinate enol a hidrazonei deprotonate, respectiv ν_{C-O} implicată în coordinare. [32].

Faptul că ligandul funcționează bidentat monoanionic prin oxigenul grupei enol deprotonată și prin azotul grupei azometină este susținut de faptul că frecvențele azometin în complexii **34** – **38** apar deplasate semnificativ în intervalul 1569 – 1572 cm⁻¹ față de 1592 cm⁻¹ în ligand [101].

În spectrele complexelor **34** – **36**, benzile din domeniile 3390 – 3422 cm⁻¹ și 890- 928 cm⁻¹, din spectrele IR, sugerează prezența apei de coordinare [102].

Având în vedere argumentele aduse, se poate admite pentru complexii **34** – **38** că ligandul se comportă bidentat – monobazic, coordinându-se prin N-azometinic și atomul de O-al grupei C-OH deprotonată, formând un inel chelat de 5 membrii.

Spectre electronice

Spectrele electronice și momentele magnetice ale combinațiilor complexe sunt prezentate în tabelul II.24

Baza Schiff INHCBA prezintă în spectrul electronic două benzi, la 37037 cm⁻¹ și respectiv 28248 cm⁻¹, atribuite tranzițiilor n, $\pi \rightarrow \pi^*$.

În spectrele complexelor se observă în primul rând, benzile foarte intense din domeniul UV, care provin din tranzițiile electronice ce au loc în moleculele liganzilor, alături de care apar două sau trei benzi mai slabe în intensitate, datorate unor tranziții electronice care au loc între nivelele energetice ale ionilor metalici. Benzile datorate tranzițiilor intraligand

sunt ușor deplasate față de aceleași benzi din spectrul electronic al ligandului liber, demonstrând astfel coordinarea acestuia la ionii metalici.

Momentele magnetice calculate pentru complecși (Tabelul II.24) au valori ce corespund unor geometrii octaedrice. Astfel, complexul **34**, are o valoare a momentului magnetic de 2,2 MB, valoare care se încadrează în intervalul (1,7 – 2.2 MB) specific înconjurării octaedrice a ionului Cu(II), complexul **35** prezintă o valoare a momentului magnetic determinată experimental de 4.97 MB, care se încadrează perfect în intervalul (4,3 – 5,7 MB) ce corespunde unei geometrii octaedrice pentru ionul Co(II), în timp ce complexul **36** prezintă o valoare a momentului magnetic de 3,23 MB, ce se încadrează în intervalul (2,8 – 3,5 MB) caracteristică unei înconjurări octaedrice a ionului Ni(II).

Analiza termică

Etapele de descompunere, domeniile de temperatură, precum și procente de pierdere masică (experimentale și calculate) sunt prezentate în Tabelul II.25

Tabelul II.25 Datele analizei termice pentru complecșii 36 - 40

Nr cx.	Compus	Domeniu TG / K	Pierdere de masa exp (calc.) / %	Atribuiți
34	[Cu(INHCBA ^{II}) ₂ (H ₂ O) ₂]	303 – 508	5.10 (5.80)	Pierdere a două molecule de apă coordonată
		508 – 1473	76.50 (83.90)	Îndepartarea ligandului
		>1473	23.28 (23.13)	CuO + Cu
35	[Co(INHCBA ^{II}) ₂ (H ₂ O) ₂]	303 – 533	4.80 (5.80)	Pierdere a două molecule de apă coordonată
		533 – 1473	68.00 (84.40)	Îndepartarea ligandului
		>1473	27.20 (27.00)	Co ₂ O ₃
36	[Ni(INHCBA ^{II}) ₂ (H ₂ O) ₂] 2H ₂ O	303-373	5.88 (5.86)	Procesul de deshidratare (pierdere a două molecule de apă)
		373 – 1473	66.82 (84.00)	Descompunerea ligandului
		>1473	27.30 (25.15)	NiO + Ni + C (reziduu organic)
37	[Cd(INHCBA ^{II}) ₂]	303 – 394	83.20 (82.20)	Îndepartarea ligandului
		>900	16.80 (20.33)	CdO
38	[Zn(INHCBA ^{II}) ₂]	303 – 1473	85.40 (88.80)	Îndepartarea ligandului
		>1473	14.60 (13.92)	ZnO

Datele spectrale (IR, electronice și UV-Vis-NIR) și magnetice, împreună cu măsurătorile de conductivitate molară și de studii de descompunere termică conduc la o formulare structurală posibilă pentru complexii metalici, dată în figurile II.58 și II.59.

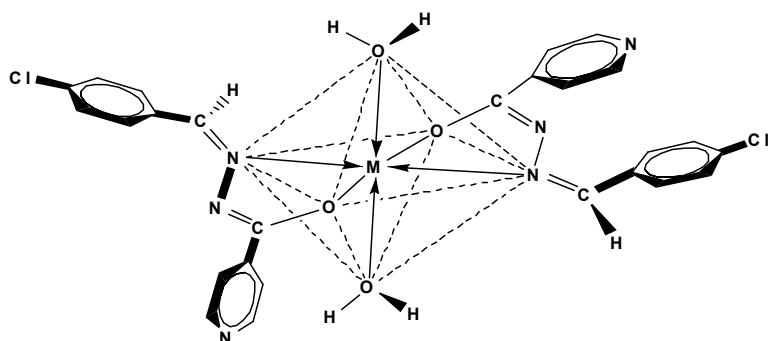


Fig. II.58 Structuri propuse pentru complexii 34 - 36 $[M(INHCBA^{II})_2(H_2O)_2].xH_2O$

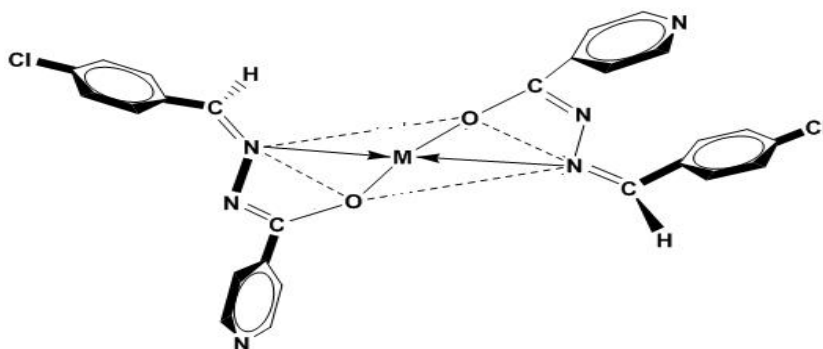


Fig. II.59 Structuri propuse pentru complexii 37 - 38 $[M(INHCBA^{II})_2]$, $M = Cd^{2+}, Zn^{2+}$

II.4. Combinații complexe ale unor metale tranzitionale cu 2-benzoil-piridil- izonicotinoil hidrazonă

Prin condensarea 2-benzoil piridinei cu hidrazida acidului izonicotinic s-a obținut o hidrazonă nouă, necitată în literatură.

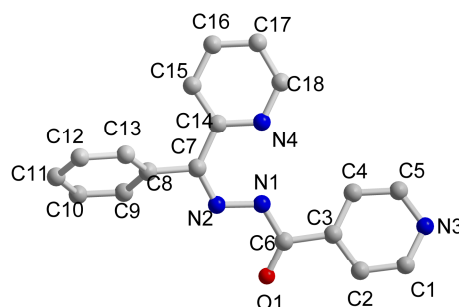
Asupra ligandului s-au efectuat analiză elementală, determinări spectrale în IR și UV-vis-NIR.

Prin evaporare lentă s-a reușit obținerea ligandului sub formă de monocristale și în consecință s-a determinat structura prin difracție de raze X pe monocristal.

Datele cristalografice detaliate pentru aceasta sunt prezentate în tabelul II.26, iar lungimile de legătură și valoarea unghiurilor sunt prezentate în tabelul II.27. Formula moleculară este $C_{18}H_{14}N_4O_1$ iar parametrii unității sunt: $a = 8.3167(11)$, $b = 8.6834(11)$, $c = 11.0790(14)$, $\beta = 93.941(10)$. Ligandul cristalizează în sistem triclinic, iar grupul spațial din care face parte este P-1

Structura cristalului de INHFPC este dată în figura II.60.

Fig. II.60 Structura cristalului de INHFPC



Ligandul este posibil tridentat NNO, iar inelul piridinic și gruparea amidă sunt de aceeași parte a legăturii duble $C=N$ (izomerul Z). Acest lucru permite o conformație cu legătură de hidrogen intramoleculară între gruparea 2-piridil și protonul amidic syn, care apare în structură. Astfel, poate să apară o inversiune la N2 (pentru izomerul E), înainte de complexare.

Valorile selectate ale unghiurilor de legătură ($C6N1N2 = 120.3^\circ$, $C7N2N1 = 117.8^\circ$, $C3C6N1 = 113.3^\circ$ și $N2C7C8 = 114.5^\circ$) se abat foarte puțin de la valoarea ideală de 120° , specifică hibridizării sp^2 a atomilor C7 și N2 din gruparea azometinică. De asemenea, atomii din fragmentul 2-benzoil-piridinic sunt aproximativ coplanari cu cei din inelul izonicotinic, ceea ce indică faptul că nu există împiedicări sterice semnificative.

Tabelul II.26 Datele cristalografice detaliate pentru INHFPC

Chemical formula	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₁
M / g mol ⁻¹	302.33
Temperature / K	293(2)
Wavelength / Å	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a / Å	8.317(1)
b / Å	8.683(1)
c / Å	11.079(1)
α / °	91.599(1)
β / °	93.941(1)
γ / °	109.486(1)
V/Å ³	751.38(2)
Z	2
F(000)	316
Reflections collected	5693
Unique reflections	4212
Goodness-of-fit on F ²	1.050

x, y, z; -x, -y, -z

Cu ligandul 2-benzoil-piridil-izonicotinoil hidrazonă (INHFPC) au fost obținute prin sinteză template și caracterizate prin spectroscopie I.R., UV-Vis-NIR, RPE, analize termice, măsurători de momente magnetice și conductivități electrice, treisprezece noi combinații complexe ale unor metale tranzitionale bivalente [103].

Complecșii obținuți sunt de tipul

[M(INHFPC)₂](X)_m, unde M= Cu(II), Co(II) și Ni(II), și m=2, X= ClO₄⁻, NO₃⁻ și CH₃COO⁻, respectiv M= Cu(II), Co(II), Ni(II) și Mn(II)), pentru m=1, și X= SO₄²⁻

Complecșii **39 - 51** sunt solubili în DMF și metanol și insolubili în solvenții organici obișnuiți etanol, acetonă, dietileter, cloroform. Măsurătorile de conductivitate molară în DMF arată că perclorații, azotații și acetații sunt electroliți 1:2, iar sulfatii sunt electroliți 1:1. [88].

Spectre I.R.

În spectrul IR al 2-benzoil- piridil-izonicotinoilhidrazonei (INHFPC) apar următoarele benzi: la 1691 cm⁻¹ o bandă foarte intensă și la 1668 cm⁻¹ una intensă, atribuite frecvenței de vibrație ν(C=O) [104] și respectiv νC=N azometină [68].

În spectrele complecșilor **39 -51**, frecvențele de vibrație datorate grupărilor carbonil și azometină prezintă deplasări puternice spre valori mai mici, ceea ce duce la concluzia că în acești complecși coordinarea se realizează prin atomul de oxigen al grupei carbonil și prin atomul de azot al grupării azometină. [105].

În spectrul IR al ligandului apar trei benzi de intensități medii la 1548 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} și respectiv 743 cm^{-1} , atribuite frecvenței de vibrație ν (inel Py), pulsației inelului piridinic și respectiv γ (inel Py în afara planului).

Conform datelor din literatură, [106, 107] când un ligand care conține un inel piridinic este implicat în coordinare cu ioni metalici prin atomul de azot din ciclu, toate cele 3 frecvențe prin care se identifică în spectrul IR inelul piridinic suferă deplasări și anume: ν (inel Py) se deplasează spre frecvențe mai mici, pulsația inelului piridinic și respectiv γ (inel Py în afara planului) se deplasează spre valori mai mari

În complexii obținuți se observă deplasări ale acestor benzi în perfect acord cu datele din literatură și anume, frecvența de vibrație datorată inelului piridinic apare deplasată spre valori mai mici. În schimb banda corespunzătoare pulsației inelului piridinic, care în ligand este la 1000 cm^{-1} , se deplasează spre valori mai mari cu $\Delta\nu = 16 - 57\text{ cm}^{-1}$. De asemenea, deplasări spre valori mai mari cu $\Delta\gamma = 12 - 14\text{ cm}^{-1}$, apar și pentru banda γ (inel Py în afara planului).

Toate aceste informații conduc la ideea că azotul piridinic din 2-benzoil piridină este implicat în coordonarea cu ionii metalici.

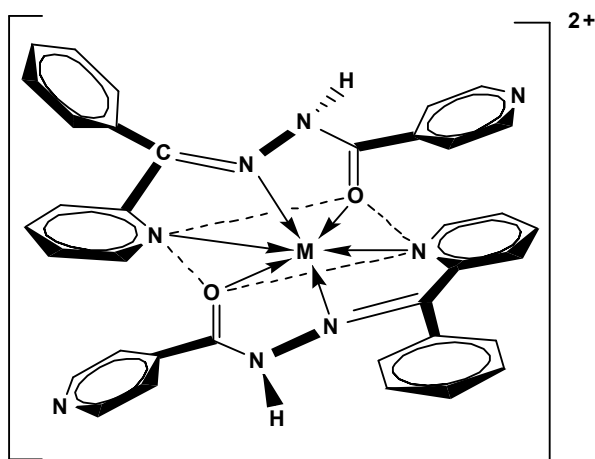
Prin urmare, ligandul INHFPC funcționează ca tridentat neutru NNO, coordinându-se prin azotul azometinic, prin azotul piridinic și prin oxigenul carbonilic.

Datele spectrale IR, UV-Vis-NIR și magnetice, împreună cu măsurătorile de conductivitate molară și studiile de descompunere termică conduc la o formulare structurală posibilă pentru complexii metalici, dată în figura II.80.

Fig. II.80 Formularea probabilă a complexilor de tipul $[M(\text{INHFPC})_2](X)_m$,

$m=2$, $X=\text{NO}_3^-$, ClO_4^- , CH_3COO^- , $M=\text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+}

$m=1$, $X=\text{SO}_4^{2-}$, $M=\text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}



II.5 Combinatii complexe ale unor metale tranzitionale cu 2-acetil-piridil-izonicotinoil hidrazonă

Prin condensarea izoniazidei cu 2-acetil-piridină s-a obținut o nouă hidrazonă, 2-acetil-piridil-izonicotinoil hidrazonă (INHMPC), a cărei formulă este prezentată în figura II.82.

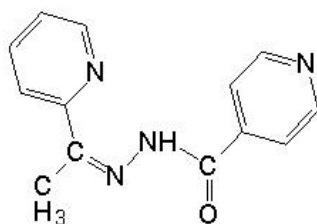


Fig. II.82 Structura 2-acetil-piridil-izonicotinoil hidrazonei (INHMPC)

Cu acest ligand au fost sintetizate prin reacții template treisprezece combinații complexe noi ale unor metale tranzitionale bivalente [116], de tipul

- $[M(\text{INHMPC})_2](X)_m$, unde $M = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Mn(II)}$ și Zn(II) , pentru $m=2$, $X = \text{ClO}_4^-$, $M = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$, pentru $X = \text{NO}_3^-$, $M = \text{Co(II)}$ și Ni(II) pentru $m=1$, $X = \text{SO}_4^{2-}$
- $[M(\text{INHMPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)$, $M = \text{Cu(II)}, \text{Mn(II)}$ și Zn(II) .

De asemenea, a fost obținut un complex al Mn(III) , de tipul $[\text{Mn}(\text{INHMPC})_2](\text{ClO}_4)$, în care baza Schiff este deprotonată, și a cărei structură este descrisă prin difracție de raze X pe monocristal.

Combinatiile complexe cu 2-acetil-piridil-izonicotinoil hidrazona se prezintă atât sub formă cristalină (azotații și perclorații), cât și sub formă de pulberi (sulfații). Azotații și perclorații sunt solubili în metanol, etanol, DMF și acetonă, spre deosebire de sulfați, care sunt greu solubili în majoritatea solvenților organici. Măsurătorile de conductivitate molară în metanol arată că azotații și perclorații sunt electroliți 1:2.

Spectre I.R.

Informații asupra modului de coordonare a ligandului la ionii metalici sunt obținute prin interpretarea spectrelor I.R. înregistrate în domeniul $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (tabelul II.35).

În spectrul IR al 2-acetil-piridil-izonicotinoil hidrazonei (INHMP) apare o bandă foarte intensă la 1671 cm^{-1} și una medie la 1623 cm^{-1} atribuite frecvenței de vibrație $\nu(\text{C}=\text{O})$ [117] și respectiv $\nu(\text{C}=\text{N})$ azometină [118].

În complexii **54 - 67**, frecvența de vibrație datorată grupei carbonil, apare deplasată spre valori mai mici cu $\Delta\nu = 5 - 45\text{ cm}^{-1}$, iar frecvența de vibrație datorată grupei azometină apare de asemenea deplasată spre valori mai mici cu $\Delta\nu = 9 - 82\text{ cm}^{-1}$, ceea ce pledează pentru implicarea acestor grupări în coordonarea cu ionii metalici.

În spectrul IR al bazei Schiff apar trei benzi de intensități medii la 1581 cm^{-1} , 991 cm^{-1} și respectiv 753 cm^{-1} , atribuite frecvenței de vibrație $\nu(\text{inel Py})$, pulsației inelului piridinic și respectiv γ (inel Py în afara planului).

În complexii **52 - 60, 62 și 63** frecvența de vibrație datorată inelului piridinic apare deplasată spre valori mai mici cu $\Delta\nu = 28 - 87\text{ cm}^{-1}$. În schimb banda corespunzătoare pulsației inelului piridinic, care în ligand este la 991 cm^{-1} , se deplasează puternic spre valori mai mari. Deplasări spre valori mai mari cu $\Delta\gamma = 3 - 24\text{ cm}^{-1}$, apar și pentru banda caracteristică γ (inel Py în afara planului).

Toate aceste informații conduc la ideea că în complexii **52 - 60, 62 și 63** azotul piridinic din 2-acetilpiridină este implicat în coordonarea cu ionii metalici [106, 107].

Prin urmare, în complexii menționați, ligandul funcționează ca tridentat NNO, coordinându-se prin azotul azometinic, azotul piridinic și oxigenul carbonilic.

O comportare diferită se observă în cazul complexilor **61, 64 și 65** proveniți de la sulfatii de Cu(II), Mn(II) și Zn(II). Diferența de comportare constă în faptul că deplasările benzilor caracteristice din IR ale ciclului piridinic, infirmă posibilitatea de coordonare prin atomul de azot din ciclu, așa cum prevăd datele din literatură [106, 107]. Se poate trage concluzia că în acești complecși, ligandul funcționează bidentat neutru prin azotul azometinic și oxigenul carbonilic.

Prezența ionilor ClO_4^- în complexii **52 - 57** este susținută de prezența benzii foarte intensă care apare în toți complexii în intervalul $1096 - 1117\text{ cm}^{-1}$ (ν_3) și de banda de intensitate medie din jurul valorii 620 cm^{-1} (ν_4). Aceasta indică faptul că simetria T_d a ionului ClO_4^- nu este distorsionată și că această grupare se află în afara sferei de coordonare.

Benzile puternice de la 1384 cm^{-1} , care apar în complexii **58 - 60** sunt atribuite vibrației ν_3 a ionului azotat necoordinat.

În spectrul IR al complexilor **61 - 65** apar de asemenea benzi puternice la $1104 - 1124\text{ cm}^{-1}$ și benzi de intensitate medie la $603 - 628\text{ cm}^{-1}$ atribuite anionului SO_4^{2-} .

În complexul **56** al Mn(III) se constată modificări puternice comparativ cu ligandul și cu ceilalți complecși din această serie. Frecvența caracteristică $\nu_{\text{C=O}}$ dispare, fiind însoțită de apariția a două benzi noi și anume la 1333 cm^{-1} , frecvența de vibrație $\nu_{\text{C-O}}$ caracteristică hidrazonelor deprotonate coordonate sub formă enolică Mn-O-C=N^- . Cea de-a doua bandă nouă se situează în zona dublelor legături la 1580 cm^{-1} , datorându-se noii grupări C=N din fragmentul hidrazidei în formă enolică.[119-122]

În complexul **56**, ligandul funcționează ca tridentat monobazic. Această supoziție este confirmată de difracția de raze X pe monocristal prezentată mai jos.

Descrierea structurilor cristaline

Difracția de raze X pe monocristale ale complexului **53** $[\text{Co}(\text{INHMP})_2](\text{ClO}_4)_2$ și **56**, $[\text{Mn}(\text{INHMP})_2](\text{ClO}_4)_2$ s-a realizat la aparatul STOE IPDS II, la temperatura camerei. Datele cristalografice mai importante sunt rezumate în tabelul II.36. Cele mai importante lungimi de legătură și unghiuri sunt prezentate în tabelul II.37. Colectarea datelor și rafinarea structurilor s-a realizat cu ajutorul programelor Stoe X-Area [123], SHELXS 97 [124] și SHELXL 97.

Tabelul II.36 Date cristalografice pentru complecșii $[\text{Co}(\text{INHMP})_2](\text{ClO}_4)_2$ și $[\text{Mn}(\text{INHMP})_2](\text{ClO}_4)_2$

Chemical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CoN}_8\text{O}_{11}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ClMnN}_8\text{O}_6$
M / g mol ⁻¹	766.37	632.91
Temperature / K	293(2)	293(2)
Wavelength / Å	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	P21/n
a / Å	11.2526(6)	11.741(2)
b / Å	13.3767(9)	9.5288(16)
c / Å	20.7681(11)	26.100(5)
$\alpha / ^\circ$	90.00	90.00
$\beta / ^\circ$	95.751(4)	98.261(16)
$\gamma / ^\circ$	90.00	90.00
V/Å ³	3110.3(3)	2889.7(10)
Z	4	4
F(000)	1564	1296
Reflections collected	5606	5693
Unique reflections	4107	4212
R-Factor	0.0697	0.1889
Goodness-of-fit on F ²	1.024	1.059

$$x, y, z; -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; -x, -y, -z; x-1/2, -y-1/2, z-1/2$$

Tabelul II.37 Date selectate privind unghiurile și distanțele dintre atomi pentru complexii $[Co(INHMPC)_2](ClO_4)_2$ și $[Mn(INHMPC)_2](ClO_4)_2$

$C_{27}H_{24}Cl_2CoN_8O_{11}$	$C_{26}H_{22}ClMnN_8O_6$
N3 Co1 N4 82.9(2)	N1 -Mn1- N2 71.1(3)
N3 Co1 N7 177.8(2)	N1- Mn1- N5 94.2(3)
N3 Co1 N8 97.2(2)	N1- Mn1- N6 90.1(3)
N3 Co1 O1 82.3(2)	N1- Mn1- O1 144.6(3)
N3 Co1 O2 97.8(2)	N1- Mn1- O2 90.2(3)
N4 Co1 N7 99.3(2)	N2- Mn1- N5 95.1(3)
N4 Co1 N8 92.0(2)	N2- Mn1- N6 155.8(3)
N4 Co1 O1 165.1(2)	N2- Mn1- O1 73.6(3)
N4 Co1 O2 90.8(2)	N2- Mn1- O2 122.1(3)
N7 Co1 N8 83.1(2)	N5- Mn1- N6 70.6(3)
N7 Co1 O1 95.5(2)	N5- Mn1- O1 90.7(3)
N7 Co1 O2 81.9(2)	N5- Mn1- O2 141.8(3)
N8 Co1 O1 91.2(2)	N6- Mn1- O1 124.4(3)
N8 Co1 O2 165.0(2)	N6- Mn1- O2 71.4(3)
O1 Co1 O2 89.8(1)	O1- Mn1- O2 107.1(3)
N3 Co1 1.845(4)	Mn1- N1 2.351(8)
N4 Co1 1.925(4)	Mn1- N2 2.20(1)
N7 Co1 1.848(5)	Mn1- N5 2.319(8)
N8 Co1 1.921(4)	Mn1- N6 2.205(8)
O1 Co1 1.904(3)	Mn1- O1 2.131(8) 1
O2 Co1 1.913(3)	Mn1- O2 2.138(8) 1
O3 Cl1 1.549(11)	
O4 Cl1 1.429(6)	
O5 Cl1 1.398(5)	
O6 Cl1 1.349(8)	
O7 Cl2 1.397(6)	
O8 Cl2 1.437(1)	
O9 Cl2 1.352(1)	
O10 Cl2 1.383(1)	
O8A Cl2 1.32(3)	
O9A Cl2 1.32(2)	
O10A Cl2 1.475(2)	

Din punct de vedere al simetriei cristaline, complexul $[Co(INHMPC)_2](ClO_4)_2$ aparține grupului spațial $P21/n$, fiecare unitate moleculară fiind alcătuită din cationi complecși bivalenți $[Co(INHMPC)_2]^{+2}$, alături de care se găsesc câte două grupări perclorat ca și contraanioni. După cum se observă din figura II.85 ionul de cobalt(II) este hexacoordinat, prezentând o stereochimie octaedrică distorsionată, definită prin cei doi atomi de azot azometinic (Co-N7 = 1.848(5), Co-N3 = 1.845(4) Å), cei doi atomi de azot piridinic (Co-N8 =

1.921(4), Co-N4 = 1.925(4) Å) și cei doi atomi de oxigen carbonilic (Co-O1 = 1.904(3), Co-O2 = 1.913(3) Å) de la doi liganzi 2-acetil-piridil-izonicotinoil hidrazonă.

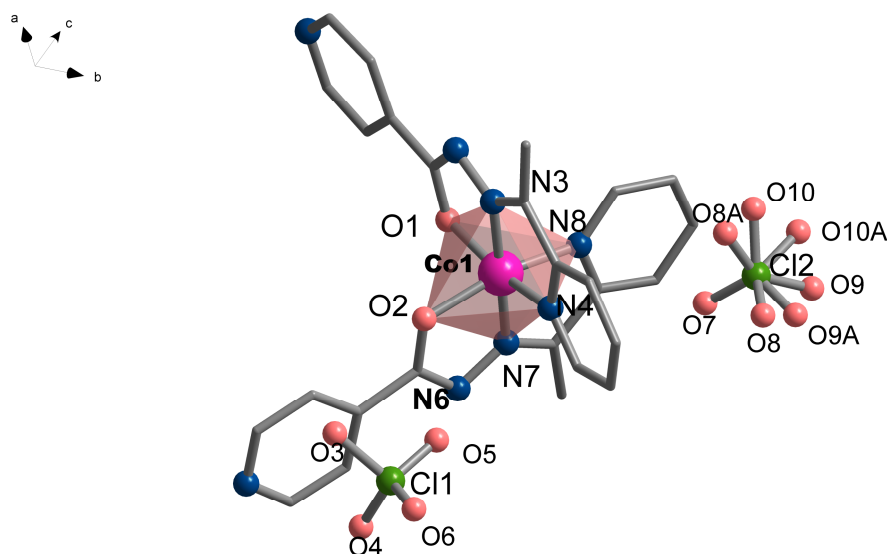


Fig. II.83 Structura cristalină a complexului $[Co(INHMPC)_2](ClO_4)_2$

Formal, unitățile complexe definesc șiruri în zigzag, dispuse paralel conform secvenței ABAB..., în care factorul de discriminare îl constituie orientarea opusă a liganzilor chelatici tridentati (Fig. II.86). Sunt generate, astfel, straturi cu profil de tip „fermoar”, așezate, la rândul lor, paralel și despărțite între ele prin plane ondulate conținând anionii ClO_4^- și molecule de solvent de rețea.

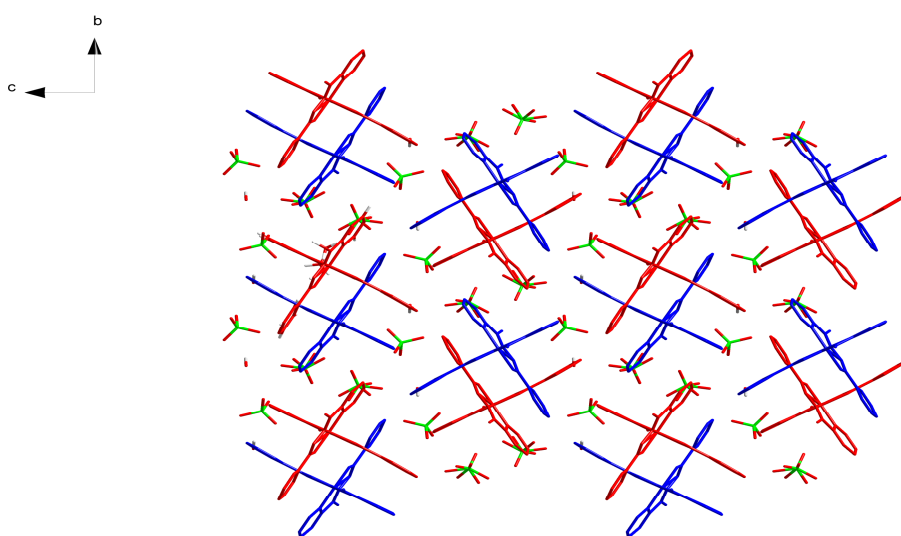
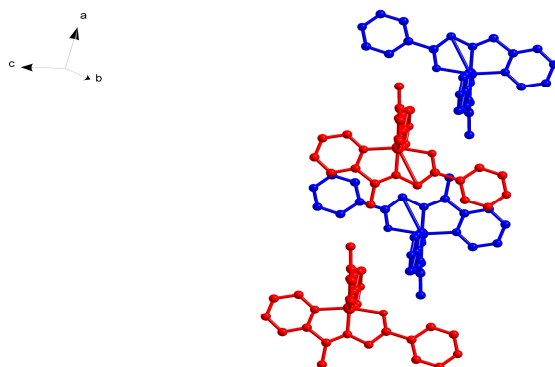


Fig. II.84 Diagrama de împachetare a complexului $[Co(INHMPC)_2](ClO_4)_2$

Complecșii mononucleari formează lanțuri supramoleculare reciproc paralele, prin intermediul interacțiilor de tip π - π stacking. În cadrul unui asemenea lanț supramolecular, două unități complexe adiacente prezintă orientări opuse.



Se observă că molecula de metanol din rețea participă la legături de hidrogen. În formarea legăturilor de hidrogen sunt implicați fie atomul O10A ($O11...O10A=2.461(2)$ Å) fie atomul O9 ($O11...O9=3.058(2)$ Å), ambii aparținând tipului de anion ClO_4^- dezordonat.

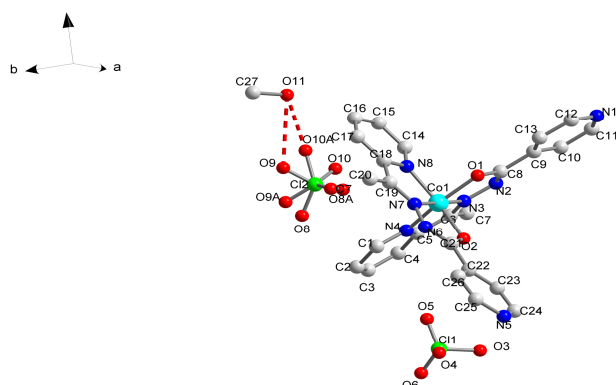


Fig. II.85 Legături de hidrogen în complexul $[Co(INHMPC)_2](ClO_4)_2$

Din punct de vedere al simetriei cristaline, complexul $[Mn(INHMPC)_2]ClO_4$ aparține grupului spațial $P21/n$, fiecare unitate moleculară fiind alcătuită din cationi complecși monovalenți $[Mn(INHMPC)_2]^+$, alături de care se găsește câte o grupare perclorat ca și

contraanion. După cum se observă din figura II.86 ionul de mangan(III) este hexacoordinat, pozițiile de coordinare fiind ocupate de doi liganzi 2-acetil-piridil-izonicotinoil hidrazonă deprotonați, tridentatți prin azotul azometinic, azotul piridinic și oxigenul enolic, care formează cu ionul metalic inele chelate de cinci membrii.

Unitățile monomere sunt centrosimetrice, iar poliedrul de coordinare este un octaedru distorsionat (Figura II.86).

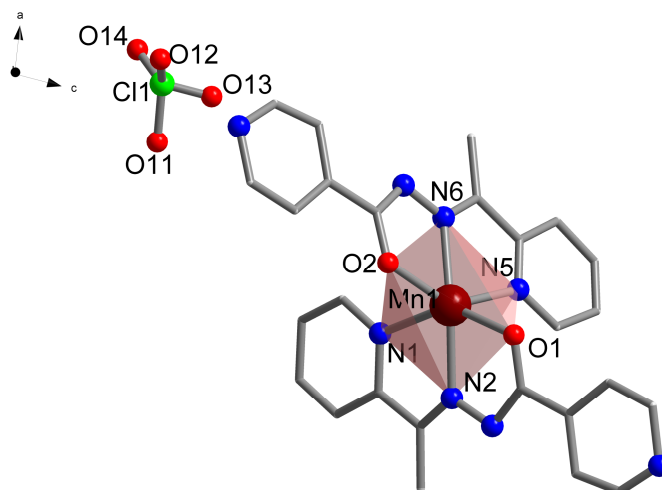


Fig. II.86 Structura cristalină a complexului $[Mn(INHMPC)_2]ClO_4$

Luând în discuție diagrama de împachetare a complexului (Figura II.87), se observă că, cationii complecși urmează secvența aba'b'. Dacă luăm în considerare o moleculă de tipul a', unul dintre liganzii tridentat este implicat în interacții aromatice cu un ligand similar aparținând moleculei b', iar celălalt în interacții aromatice cu un ligand asemănător aparținând moleculei b.

Aranjamentul complecșilor cationici într-un astfel de lanț corespunde unei topologii de tip fermoar.

În cazul complexului $[Mn(INHMPC)_2]ClO_4$, lanțurile supramoleculare sunt despărțite între ele prin șiruri de contraanioni ClO_4^- .

Pe baza rezultatelor analizelor elementale, a datelor spectrale și magnetice, împreună cu studiile de descompunere termică, s-a propus pentru combinațiile complexe noi obținute, următoarele formule structurale și stoechiometrii, prezentate în figura II.106.

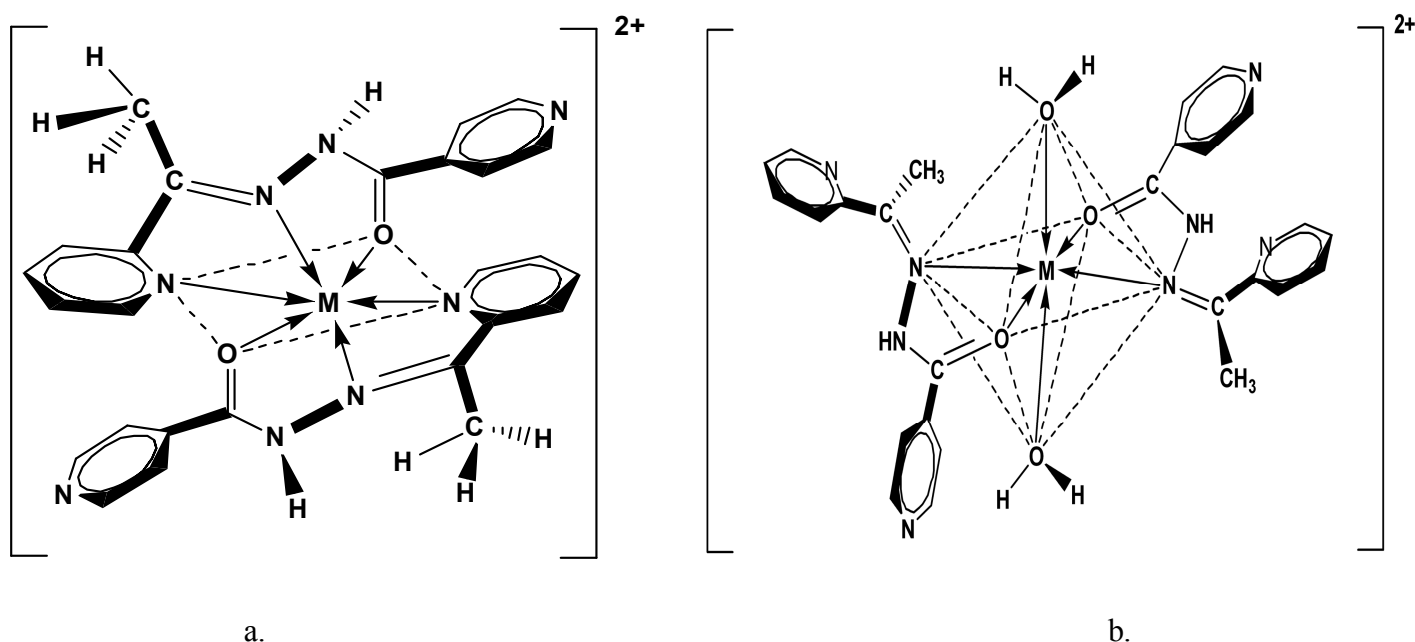


Fig. II.106 Formulele structurale sugerate pentru complexii cu **INHMPC**

a. $[M(INHMPC)_2](X)_m$, (pentru $m=2$, $X=ClO_4^-$ $M= Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II)$ și $Zn(II)$, pentru $X= NO_3^-$, $M= Cu(II), Co(II), Ni(II)$, iar pentru $m=1$, $X= SO_4^{2-}$, $M= Co(II)$ și $Ni(II)$)

b. $[M(INHMPC)_2(H_2O)_2](SO_4)$, ($M = Cu(II), Mn(II)$ și $Zn(II)$).

BIBLIOGRAFIE

1. Fox H.N., *Science*, **1952**, 116, 129
2. Mazza P., Orcesi M., Pelizzi C., Pelizzi G., Predieri G., Zaini F., *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1992**, 48, 251.,
3. Ianelli S., Mazza P., Orcesi M., Pelizzi C., Pelizzi G., Zaini F., *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1995**, 60, 89
4. Cesur Z., Buyuktimkin S., Buyuktimkin N., Derbentli S., *Archiv der Pharmazie*, **1990**, 323, 141.,
5. Bottari B., Maccari R., Monforte F., Ottana R., Rotondo E., Vigorita, M.G., *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2000**, 10, 657
6. Kakimoto S., Yashamoto K., *Pharm. Bull.*, **1956**, 4, 4
7. Pal S., *Snog. Chem.*, **2002**, 41, 4843
8. Yang Z.Y., Yang R.D., Li F.S., Yu K.B., *Polyhedron*, **2000**, 19, 2599
9. Shing B., Srivastava R., Narang K.K., Shing V.P., *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1999**, 29, 1867
10. Puri V., Agarwal B.V., *J. Indian Chem. Soc.*, **1998**, 75, 27
11. Rastogi D, K., Sahni S. K., Rana V.B., *J. Coord. Chem.* **1978**, 8, 97
12. El-Bahnasawy R.M., El-Meleigy S. E., El-Tawansi A., *Trans. Met. Chem.* **1994**, 19, 270
13. Naran K.K., Singh V. P., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, 27, 721
14. Clear M.J., *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 349
15. Das M., *Inor. Chim. Acta* **1976**, 19, 5
16. Ali M. A., Bose R. N., *Polyhedron* **1984**, 3, 517
17. Ali M. A., Bose R. N., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 265
18. Ali M. A., *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 101
19. Sah P.P.T., Peoples S.A., *J. Am. Pharm. Assoc.* **1954**, 43, 513
20. Bavin E.M., Drain D.J., Seiler M., Seymour D.E., *J. Pharm. Pharmacol.* **1954**, 4, 844
21. Buu-Hoi P.H., Xuong D., Nam H., Binon F., Royer R., *J. Chem. Soc.* **1953**, 1358
22. Bijev A. *Lett. Drug Des. Discov.* **2006**, 3, 506
23. Sun Y., Lu J., Zhang D., Song H., *Analit. Sci.*, **2006**, 22, 237

24. Imramovský A., Polanc S., Vinšová J., Kočever M., Jampílek J., Rečková Z., Kaustová J., *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 2551
25. Kalinowski D.S., Richardson D.R. *Pharmacol Rev*, **2005**, 57, 547
26. Groff J.L., Gropper S.A.S. *Advanced nutrition and human metabolism*, 3rd edn. West/Wadsworth, Belmont. **2000**; Beard J.L., Dawson H., Pinero D.J. *Nutr Rev* **1996**, 54, 295
27. Tam T.F., Leung-Toung R., Li W.R., Wang Y.S., Karimian K., Spino M. *Curr Med Chem*, **2003**, 10, 983
28. Bernhard P. V., Wilson G. J., Sharpe P. C., Kalinowski D. S., Richardson D. R.. *J Biol Inorg Chem*, **2008**, 13,107
29. Becker E., Richardson D.R. *J Lab Clin Med* **1999**, 134, 510
30. Wong C.S.M., Kwok J.C., Richardson D.R., *Biochim Biophys Acta* **2004**, 1739, 70
31. Becker E.M., Lovejoy D.B., Greer J.M., Watts R., Richardson D.R., *Br J Pharmacol* **2003**, 138, 819
32. Bernhardt P.V., Caldwell L.M., Chaston T.B., Chin P., Richardson D.R., *J Biol Inorg Chem* **2003**, 8, 866
33. Richardson D.R., Sharpe P.C., Lovejoy D.B., Senaratne D., Kalinowski D.S., Islam M., Bernhardt P.V. *J Med Chem* **2006**, 49,6510
34. Bernhardt PV, Chin P, Sharpe PC, Richardson DR *Dalton Trans* **2007**, 3232
35. Naskar S., Corbella M., Blakec A. J., Chattopadhyay S. K., *Dalton Trans.*, **2007**, 1150
36. Deepa K. P., Aravindakshan K. K., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2004**, 118, 283
37. Zhou Y. Z., Chen R.-J, Hu D. -D., and Tu S.-J., *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 509
38. Pohlmann A., Nica S., Luong T. K. K., Plass W. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 289
39. Zhou Y. Z., Chen R.-J, Hu D. -D., Tu S.-J, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 511
40. Qing L.C. Y., Bian He-D., Liang H, Song Hai-B., Wang Hong-G., *Chinese J. Struct. Chem.* **2007**, 26, no.1, 37
41. Plass W., Yozgatli H. P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 65
42. Wu Q. J., Liu S. S. *Chinese J. Struct. Chem.* **2004**, 23, 1177
43. Zhang X. T.; Zhan X. P.; Wu D. M.; Zhang Q. Z.; Chen S. M.; Yu Y. Q.; Lu C. Z. *Chinese J. Struct. Chem.* **2002**, 21, 629
44. Plass W.; Pohlmann A.; Yozgatli, H. P. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 80, 181

45. Koo B. K., Jang Y. J., Lee U., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2003**, 24, no. 7, 1014
46. Maurya M. R., Kumar A., Bhat A. R., Azam A., Bader C., Rehder D., *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, no. 3, 1260
47. Sreeja P. B., Kurup M. R. P., *Spectrochimica Acta Part A*, **2005**, 61, no. 1-2, 331
48. Mishra A. P., Pandey L. R., *Indian Journal of Chemistry A*, **2005**, 44, no. 9, 1800
49. Chandra S., Kumar U., *Spectrochimica Acta Part A*, **2005**, 61 no. 1-2, 219
50. Maurya R.C. , Rajput S , *Journal of Molecular Structure* **2007**, 833, 133
51. Mauria R. C., Verma R., Singh T., *Synth. And React. Inorg Org-Met Chem.* **2003**, 33, no 2, 309
52. Mandlik P. R., More M. B., Aswar A. S., *Indian J. Chem* **2003**, 42A, 1064
53. Sharma V. K., Strivastava S., Strivastava A., *J. Coord Chem.* **2006**, 59(12), 1321
54. Singh V. P., Katiyar A., Shing S., *Biometals*, **2008**, 21, 491
55. Steifel E. I., *Prog. Inorg Chem*, 1977, 22, 1; Harikumar Nair M. I., Sheela A., *Indian J. Chem.* **2008**, 47 A, 87
56. El-Bahnasawy R. M., Ei-Meleigy S. E., *Transition Metal Chemistry*, **1994**, 19, 270
57. El-Boraey H. A. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2005**, 81(2) , 339
58. Khlood S. Abou Melha, *Spectrochimica Acta Part A* **2008**, 70, 162
59. Singh B., Narang K. K., Srivastava R, *Synthesis and React Inorg and Met Org Chem.* **2002**, 32, No 9, 1561
60. Singh B., Maurya P.L., Agarwala B.V, Dey A. K., *J. Indian Chem. Soc.*, **1981**, vol LVIII, June, 541
61. Agarwal R.K., Sharma D., Shing L., Agarwal H., *Bioinorg Chem Appl.*, **2006**, 2006, 29238
62. Kalia S. B., Lumba K., Kaushal G., Sharma M., *Indian Journal of Chemistry*, **2007**, vol 46A, 1233
63. Kriza A, Dianu M L, Stănică N, Drăghici C, Popoiu M, *Rev. Chim (Bucharest)*, **2009**, 60, nr. 6
64. Mitu L, Raman N, Kriza A, Stănică N, Dianu M, *J. Serb. Chem. Soc.* **2009**, 74(10) 1075
65. Affan M. A, Fasihuddin B. A., Liew Y. Z., Foo S. W, Ismail J., *J. Sci. Res.* **2009**, 1(2), 306
66. a. Kriza A , Ababei LV, Stănică N, Rau I, *Rev. Chim (Bucharest)*, **2009**, 60(8), 774

- 66.b. Kriza A , Ababei LV, Stănică N, Rau I, Rogozea AE, *Rev. Chim (Bucharest)*, **2010**, 61(1), 21
67. a. Mitu L., Kriza A., Dianu M., *Asian Journal of Chemistry*, **2008**, 20 nr.2, 1627
- 67.b. Kriza A., Mitu L., Stănică N., *Revista de Chimie*, **2005**, 56, 137
68. Kriza A., Pîrnău C., Popa N., *Revista de Chimie*, **2001**, 52, nr. 6, 346
69. Nakamoto K. , *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2nd ed. New York, NY: Wiley-Interscience; **1970**
70. Singh B., Narang K.K., Srivastava R., *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **2002**, 32, nr. 9, 1577
71. Gatehouse B.M, Livingstone S. E., Nyholm R. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, 8, 75
72. Deacon G. B, Philips R. J., *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 23, 227
73. Socrates G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, Ltd., **1994**
74. Lever A.B.P, *Inorg Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**
75. König E, *Structure & Bonding* **1971**, 9, 175
76. Aurkie R., Rosair G. M., Garland M. T., *Struct. Chem.*, **2008**, 19 nr 2, 2009
77. Ozturk S., Akkurt M., Ozgur M.U., Ercag A., Heinemann F. W., *Acta Cryst.*, **2003**, E 59, 569
78. Nonoyama M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 299
79. Kozlevcar B., Segedin P., *Croat. Chem. Acta*, **2008**, 2, 369
80. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed. Wiley, New York, **1986**, 248
81. Lal K, Singh J, Gupta S. P., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1977**, 95, 233
82. Hodgson D. J., *Prog. Inorg. Chem.* **1975**, 19, 225
83. Grzybowski J.J., Allen R.D., Belinski J. A., Bieda K. L., Bish T. A., Finnegan P. A., Hartenstein M. L., Regitz C. S., Ryalls D. M., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5266
84. Tounsi N., Dupont L., Mohamadou A., Guillon E., Aplincourt M., Rogez G., *Polyhedron*, **2008**, 27, 3674
85. Adel A., El-Azhary, *Spectrochim. Acta* **1996**, 52 A, 33
86. Yamada S., *Coord. Chem. Rev.*, **1966**, 1(4), 415

87. Kriza A , Ababei LV, Cioatera N, Rau I, Stănică N, *J. Serb. Chem. Soc.* **2010**, 75 (2), 229
88. Geary W. J., *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81
89. Mohamoud M. R., El-Haty M. T., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 1771
90. Jaggi A., Chandra S., Sharma K.K. *Polyhedron*, **1985**, 4, 163,
91. Ababei LV, Kriza A , Andronesu C, Muşuc AM, *J. Serb. Chem. Soc.* **2011**, 76 (8), 1103
92. . Mashaly M.M, Ismail T. M., El-Maraghy S. B., Habib H. A., *J. Coord. Chem.* **2004**, 57, 1099
93. Bellamy L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. London, UK: Methuen; **1954**
94. Khalil S.M.E, Sellem H. S., El-Shetary B. A., Shebl M., *J. Coord. Chem.* **2002**, 55, 883
95. Curti N. F., *J. Chem. Soc.* **1968**, A, 1579
96. Selwood P. W., *Magnetochemistry*, Interscience Publisher, Inc., New York Interscience Publisher LTD., London, **1956**, 78
97. Lalia-Kantouri M., Tzavellas L., Paschalidis D. *J Thermal Anal Calorim.* **2008**. 91(3), 937
98. Din S. U., Umar M. *J Thermal Anal Calorim.* **1999**, 58(1), 61
99. Seth S., Chakraborty S., *Acta Crystallogr.* **1984**, C, 40:1530
100. Gup R, Kirkan B., *Spectrochim Acta A*, **2005**, 62, 1188
101. Cukurovali A., Yilmaz I., Kirbag. S., *Trans. Met. Chem.* **2006**, 31, 207
102. Karayannis N. M., Pytlewski C. M. *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 14, 195
103. Ababei LV, Kriza A , Muşuc AM, Andronesu C, Rogozea A E, *J Therm Anal Calorim.* **2010**, 101(3), 987
104. Mojumdar S.C., Simon P., Krutosikova A. *J. Therm. Anal. Cal.*, **2009**, 96, 103
105. Yin H., Hong M., Xu H., Gao, Z., Li G., Wang D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4572
106. Serna E. Z., Urtiaga K. M., Barandika M. G., Cortes R., Martin S., Lezama L., Arriotua M. I., Rojo T. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4551
107. Serna E. Z., Urtiaga K. M., Barandika M. G., Cortes R., Lezama L., Arriotua M. I., Rojo T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 868
108. Elder R. C., Heeg M.J., Deutsch E., *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 427

109. Bannach G., Siqueira A. B., Ionashiro E. Y., Rodrigues E. C., Ionashiro M., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, 90(3), 873
110. Ferenc C., Walków-Dziewulska A., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2001**, 63, 865
111. Lalia-Kantouri M., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2005**, 82(3), 791
112. Souaya, E. R., Ismail E. H., Mohamed A. A., Milad N. E. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2009**, 95(1), 253
113. Modi C.K., Patel M.N., *J Thermal Anal Cal* **2008**, 94(1), 247
114. Pansuriya P. B., Dhandhukia P., Thakkar V., Patel M. N. *J. Enz. Inhib. Med. Chem* **2007**, 22, 477
115. El-Metwally N. M., Gabr I. M., Shallaby A. M., El-Asmy A. A. *J. Coord. Chem* **2005**, 58, 1145
116. Ababei LV, Kriza A , Muşuc AM, Andronescu C, *J Therm Anal Calorim.* **2011**, DOI : 10.1007/s10973-011-1457-1.
117. Czakis-Sulikowska D., Radwańska-Doczekalska J., Markiewicz M., Pietrzak M., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, 93, 789
118. Konstantinovic S.S., Radovanovic B. C., Cakic Z., Vasic, V., *J. Serb. Chem. Soc.* **2003**, 68, 641
119. Mahmoud M.R., El-Haty, M.T. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1987**, 4, 85
120. Tuck D. G., *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 2005
121. Chakravorti M. C., Subrahmanyam G. V. B., *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135, 65
122. Vecchio – Sadus A. M., *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 401
123. *X-AREA (Version 1.18)*, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002.
124. Sheldrick G.M., *SHELXS-97, A Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, 1997
125. Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, New York **1993**, 2
126. Billing D. E., Underhill A. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30, 2147
127. Mahapatra B. K., Rama Rao D. V., *Indian J. Chem.* **1971**, 9, 715
128. Szabo-Planka T., *Acta Chim. Hungar.* **1985**, 120, 143
129. Solomon E.I., Lever A.B.P., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **1999**.
130. Koolhaas G. J. A. *Rijksuniversiteit Leiden*, **1996**

131. Figgins B. N., Lewis J., *Progress in Inorganic Chemistry*, Ed. By E. A. Cotton, New York, **1967**
132. Wei C, Rogers WJ and Mannan MS. *J Thermal Anal Cal.* **2006**, 83, 125
133. Sing G, Pande DK. *J Thermal Anal Cal* **2005**, 82, 353