

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

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**COMBINAȚII COMPLEXE ALE UNOR METALE
TRANZIȚIONALE CU CETONE ȘI DERIVAȚI AZOMETINICI
AI CETONELOR**

Doctorand:

IULIANA IGNAT

Conducător doctorat:

Prof. dr. ANGELA KRIZA

Comisia de doctorat:

Președinte: **Prof. dr. CAMELIA BALA**

Conducător doctorat: **Prof. dr. ANGELA KRIZA**

Referenți oficiali:

1. **Prof.dr. TUDOR ROȘU** de la Universitatea din București
2. **Prof. dr. IOANA JITARU** de la Universitatea POLITEHNICA din București
3. **Cercet. princ. I dr. CONSTANTIN DRĂGHICI** de la Academia Română
Centrul de Chimie Organică „C.D. Nenițescu”

CUPRINS

<i>I. BAZELE SCHIFF DERIVATE DE LA 1-H-INDOL-2,3-DIONĂ ÎN CHIMIA COORDINATIVĂ</i>	3
<i>II. CONTRIBUȚII ORIGINALE ÎN STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU LIGANZI AROMATICI</i>	41
II.1. Combinatii complexe ale unor ioni metalici tranzitionali cu baze Schiff bidentate derivate de la 1-H-indol-2,3-dionă	41
II.1.1. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) și Cd(II) cu baza Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă și anilină	42
II.1.2. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) și Cd(II) cu baza Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă și o-anisidină	60
II.1.3. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) și Cd(II) cu baza Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă și p-anisidină	75
II.2. Combinatii complexe ale unor ioni metalici tranzitionali cu baze Schiff tridentate derivate de la 1-H-indol-2,3-dionă	93
II.2.1. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II) și Zn(II) cu baza Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă și hidrazida acidului izonicotinic	94
II.2.2. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) și Cd(II) cu baza Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă și alcoolul 2-aminobenzilic	110

II.3. Combinății complexe ale unor ioni metalici tranziționali cu baze Schiff bis-bidentate derivate de la 1-H-indol-2,3 dionă cu p-fenilendiamină	129
II.3.1. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II), și Cd(II) cu baza Schiff N,N'[-bis-3,3'-indolin-2,2'-onă]-1,4-diaminobenzen	130
II.3.2. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II) și Cd(II) cu baza Schiff N[-3-indolin-2-onă]-1,4-diaminobenzen	144
II.4. Combinății complexe ale unor ioni metalici tranziționali cu fenil-piridil-cetonă și amine aromatice	161
II.4.1. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II) și Ni(II) cu baze Schiff derivate de la fenil-piridil-cetonă cu amine aromatice	161
II.4.2. Sinteza și caracterizarea combinației complexe de Ni(II) cu fenil-piridil-cetonă și o-anisidină	175
<i>CONCLUZII</i>	180
<i>BIBLIOGRAFIE</i>	186
<i>ANEXA 1</i>	195
<i>ANEXA 2</i>	197
<i>ANEXA 3</i>	205
<i>ANEXA 4</i>	234

CAPITOLUL I. BAZELE SCHIFF DERIVATE DE LA 1-H-INDOL-2,3-DIONĂ ÎN CHIMIA COORDINATIVĂ

Compușii organici de tip bază Schiff reprezintă una dintre cele mai abordate categorii de liganzi în chimia coordinativă, datorită ușurinței în obținere și versatilității deosebite, aspecte care le permit să formeze combinații complexe stabile cu marea majoritate a ionilor metalici tranziționali.

Domeniul de cercetare având ca protagoniști complecșii metalici pe bază de liganzi azometinici este foarte vast datorită, în mare parte, interesului potențial pe care aceștia îl ridică în diferite arii interdisciplinare precum chimia bioanorganică, cataliza sau magnetochimia. [1-4] Astfel, pentru cercetătorii bioanorganicieni, complecșii conținând baze Schiff furnizează modele structurale pentru situsurile corespunzătoare ionilor metalici din metaloproteine sau enzime. Proprietățile criomagnetice ale compușilor dinucleari cu liganzi bază Schiff au permis înțelegerea mecanismului prin care se realizează cuplajul magnetic între cei doi centri metalici, contribuind decisiv la dezvoltarea acestei ramuri de cercetare. În cataliză, accentul cade preponderent pe complecșii conținând baze Schiff chirale, eficienți în diferite reacții organice.

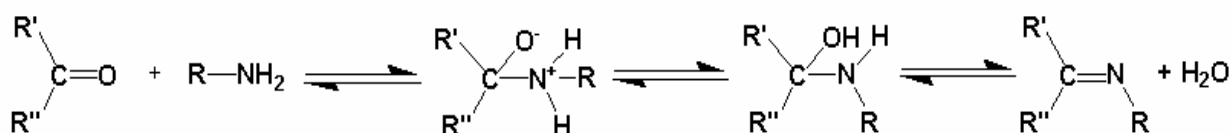


Figura I.1. Reprezentarea reacției generale de obținere a bazelor Schiff

Bazele Schiff pot prezenta fenomenul de tautomerie, care cuprinde formele fenol-iminică și respectiv ceto-aminică: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}\leftrightarrow\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$, în funcție de tipul legăturii de hidrogen intramoleculare. [8-9] Deplasarea echilibrului tautomerice este puternic influențată de solventul ales. Astfel, solvenții protici și cei aprotici, caracterizați prin constante dielectrice mari, deplasează echilibru către derivatul chinonic.

Forma fenol-iminică și cea ceto-aminică se manifestă și în stare solidă. Analizele structurale prin difracție de raze X au arătat că are loc o creștere apreciabilă a lungimii legăturii $\text{C}=\text{N}$ atunci când forma fenol-iminică se transformă în perechea sa ceto-aminică. Pe de altă parte,

diminuare lungimii legăturii C–O de la 1,279 la 1,263 Å și mărirea distanței C=N de la 1,137 la 1,330 Å este o marcă a abundenței formei chinonice. [11]

Fenomenul de tautomerie se întâlnește pentru derivații de tipul hidrazonelor, selenosemicarbazonelor sau tiosemicarbazonelor. [12-13].

CAPITOLUL II. CONTRIBUȚII ORIGINALE ÎN STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU LIGANZI AROMATICI

II.1. Combinații complexe ale unor ioni metalici tranzitionali cu baze Schiff bidentate derivate de la 1-H-indol-2,3-dionă

În literatura de specialitate s-a acordat multă atenție studiului combinațiilor complexe ale metalelor tranzitionale cu baze Schiff derivate de la isatină.

Interesul chimiștilor pentru acest capitol se datorează versatilității bazelor Schiff respective în reacția cu ionii metalelor tranzitionale. [130, 102] Un număr foarte mare de lucrări sunt consacrate posibilităților de aplicare a combinațiilor complexe cu baze Schiff ale isatinei în medicină. [56, 95, 96, 129]

Izatina și combinațiile complexe cu baze Schiff de la isatină prezintă activitate antifungică, antibacteriană [131, 132] și antileucemică. [133]

Pe linia unor cercetări anterioare, [70, 83, 134] în acest subcapitol sunt prezentate sintetiza și caracterizarea a 42 combinații complexe ale aniliden-isatinei (L^1), o-anisiden-isatinei (L^2) și p-anisiden-isatinei (L^3). Schema de formare a bazelor Schiff prin condensarea aminelor cu isatina [135], în raport molar de 1:1, este prezentată în figura II.1.

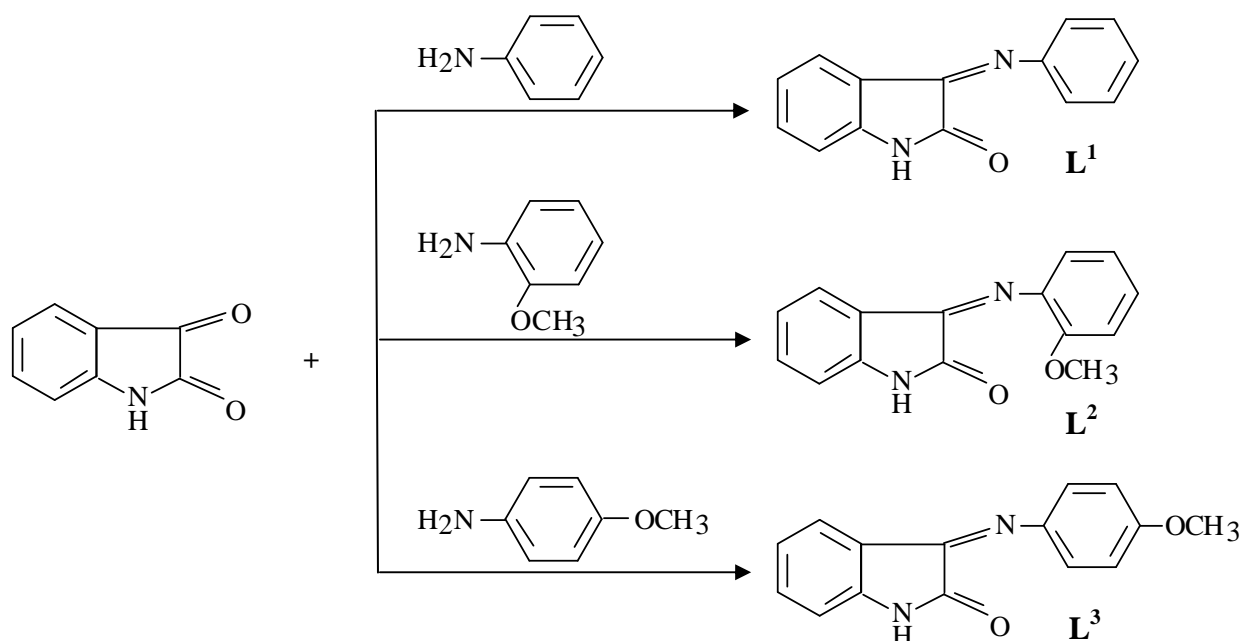


Figura II.1. Ecuatiile reacțiilor de condensare a bazelor Schiff aniliden-isatină (L^1), o-anisiden-isatină (L^2) și p-anisiden-isatină (L^3)

II.1.1. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) și Cd(II) cu baza Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă și anilină

Analiza spectrală

Studiul spectrului IR al ligandului L¹ s-a făcut comparativ cu spectrul IR al isatinei pentru identificarea grupărilor caracteristice.

În spectrul IR al ligandului (figura II.3) apar benzi de intensitate medie la 3176 cm⁻¹, 3064 cm⁻¹ și 1742 cm⁻¹, atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor NH din inelul isatinic și frecvenței de vibrație $\nu_{C=O}$. [136, 137] De asemenea se observă prezența unei benzi noi comparativ cu spectrul isatinei la 1654 cm⁻¹, ce evidențiază formarea grupării azometin.

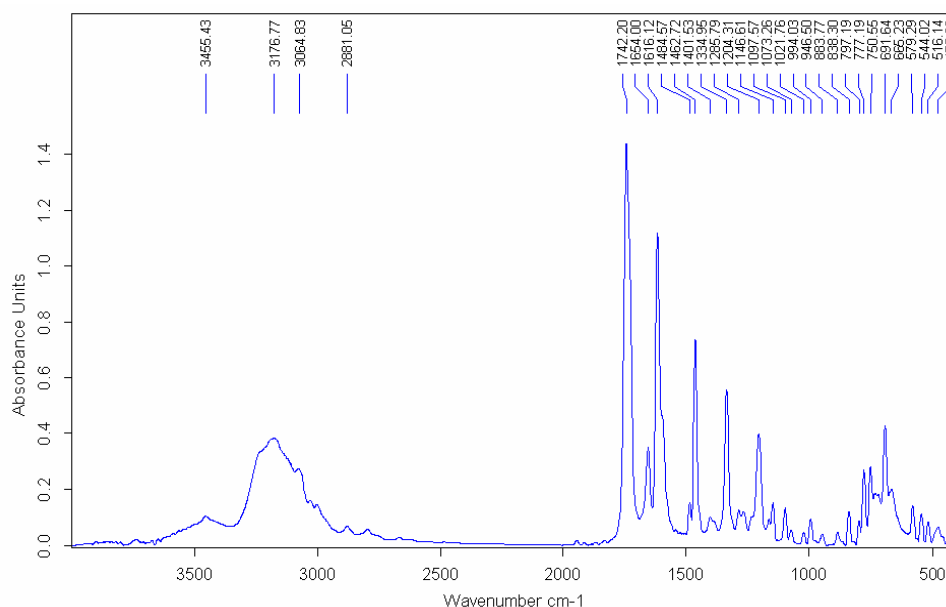


Figura II.3. Spectrul IR al bazei Schiff aniliden-isatină (L¹)

Spectrul ¹H RMN [DMSO-d₆, δ(ppm), J(Hz)] al ligandului aniliden-isatină (figura II.4) a fost înregistrat la temperatura camerei în soluție de DMSO-d₆ la 300 MHz și prezintă următoarele semnale: 11,00 (s, 1H, NH), 7,47 (dd, 7,4, 7,2, 2H, H-11, H-11, H-13); 7,33 (td, 7,7, 1,1, 1H, H-2); 7,25 (tt, 7,4, 1,1, 1H, H-12); 6,97 (dd, 7,2, 1,1, 2H, H-10, H-14); 6,89 (dl, 7,7, 1H, H-1); 6,70 (td, 7,7, 1,1, 1H, H-3); 6,33 (dl, 6,6, 1H, H-4).

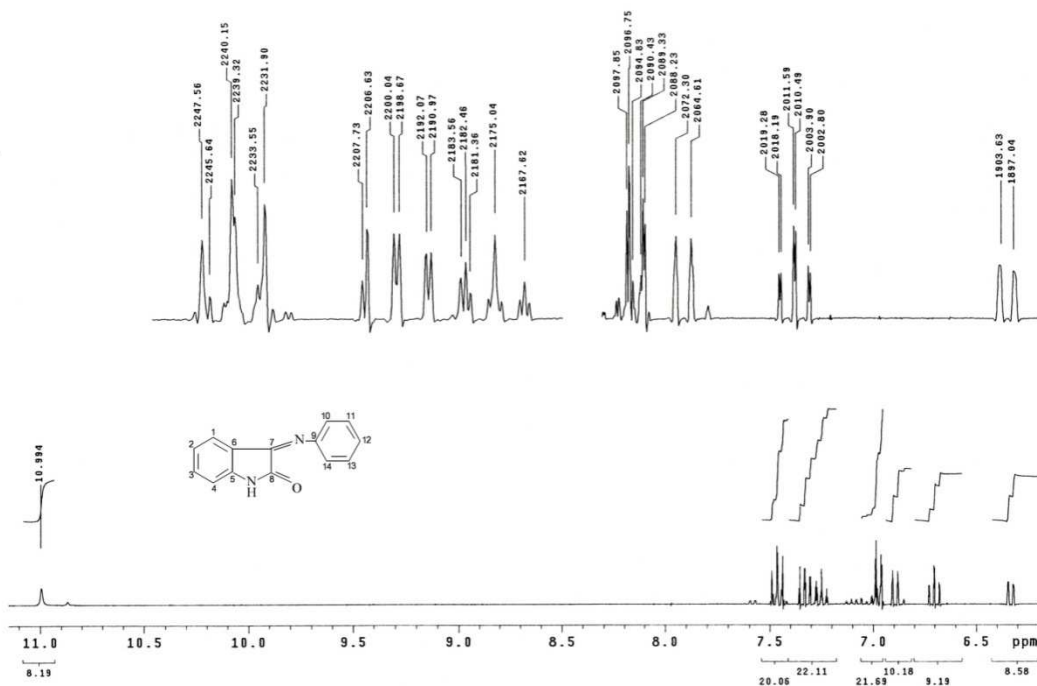


Figura II.4. ¹H RMN pentru ligandul L¹

Obținerea bazei Schiff este confirmată și de prezența în spectrul ¹³C RMN [DMSO-d₆, δ(ppm)] (figura II.5) a următoarelor semnale: 163,48 (C-8); 154,36 (C-7); 150,55 (C-5); 146,98 (C-9); 134,42 (C-2); 129,59 (C-11, C-13); 125,35 (C-4); 124,92 (C-12); 121,69 (C-3); 117,23 (C-10, C-14); 115,68 (C-6); 111,53 (C-1). Atribuirile deplasărilor chimice ale atomilor de carbon au fost făcute pe baza spectrelor ¹H-¹H COSY și ¹H-¹³C COSY, ce corelează atomii de carbon cu atomii de hidrogen (figura II.6).

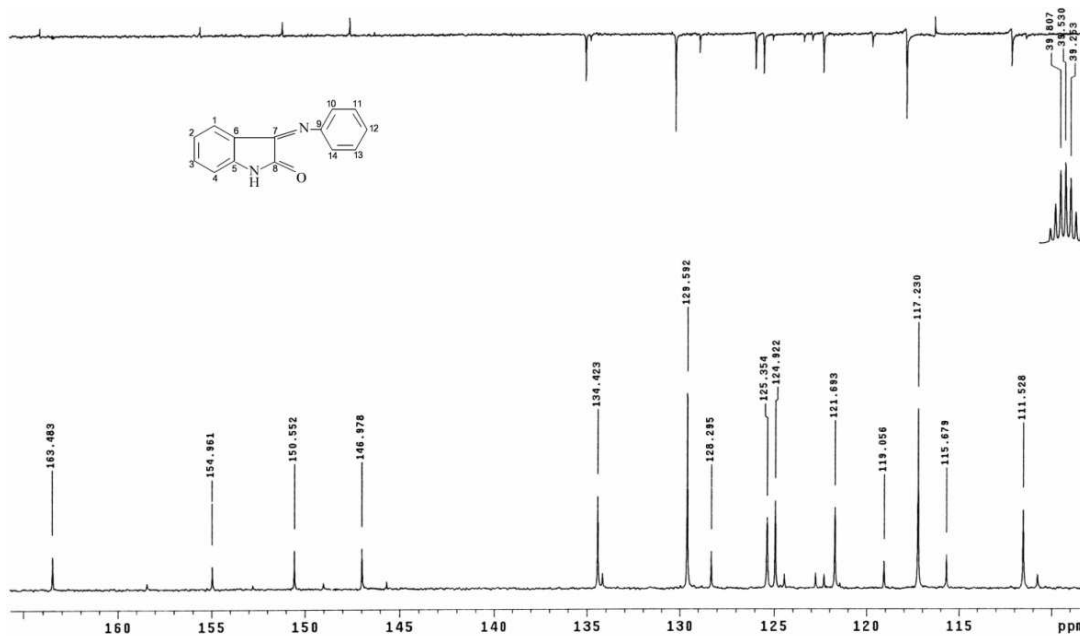


Figura II.5. ¹³C RMN pentru ligandul L¹

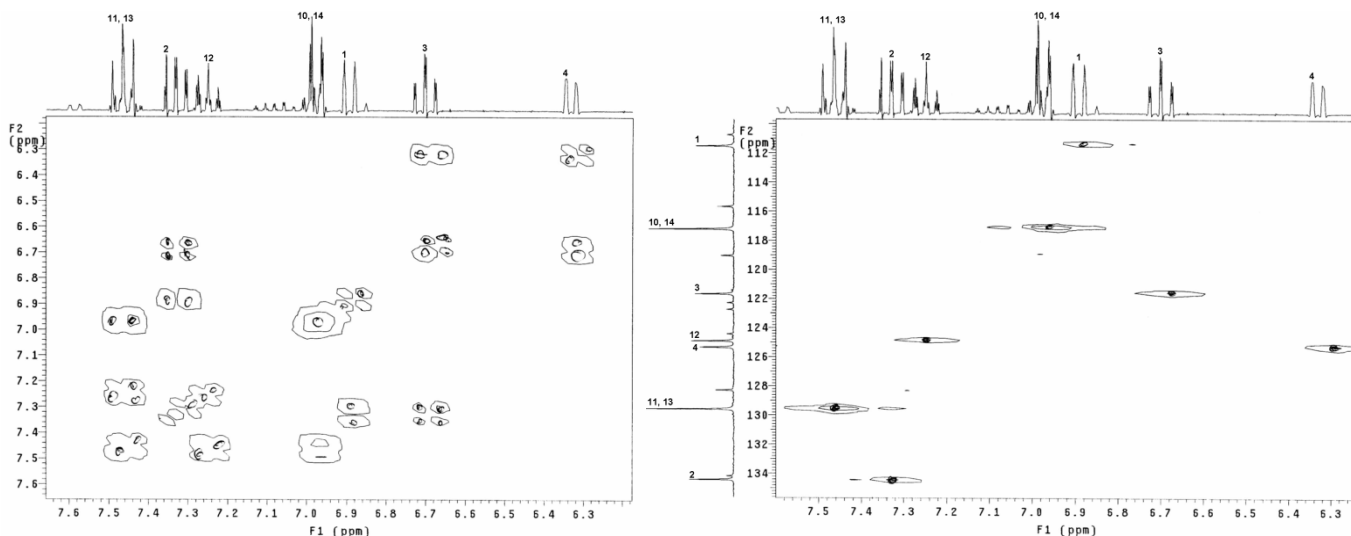


Figura II.6. Spectrele ^1H - ^1H COSY și ^1H - ^{13}C COSY pentru ligandul L^1

Spectrul electronic al ligandului L^1 (figura II.7) prezintă trei benzi. Banda de la 41666 cm^{-1} (240 nm) și banda de la 32258 cm^{-1} (310 nm) din spectrul UV-VIS sunt atribuite tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$ datorate ciclurilor benzenice și dubletului electronic al atomului de azot ce aparține grupării azometin. [138] Banda de la 25000 cm^{-1} (400 nm) poate fi atribuită unui transfer de sarcină intraligand. [131]

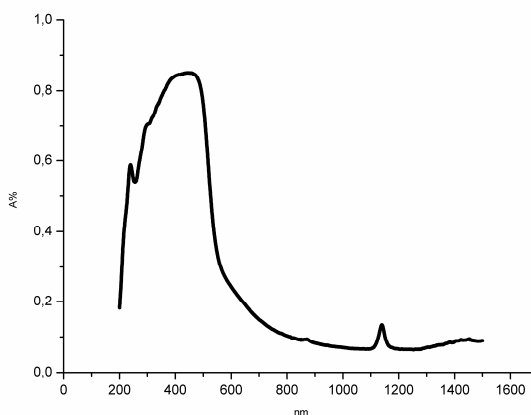


Figura II.7. Spectrul electronic al ligandului L^1

În reacția de complexare ligandul poate funcționa în formă tautomeră ceto sau enolică, dar dat fiind pH-ul acid este favorizată forma lactimă. Combinațiile complexe cu ligandul în formă enolică se pot obține prin modificarea pH-ului la o valoare care să favorizeze deprotonarea.

Combinățiile complexe cu ligandul L^1 s-au sintetizat prin amestecarea soluțiilor etanolice ale ligandului și sărurilor metalice la un raport molar de 1:2. Sărurile metalice folosite au fost $M(NO_3)_2$ și $M(ClO_4)_2$, obținându-se, în funcție de condițiile de reacție, complecși de tipul: $[M(HL^1)_2(H_2O)_2](X)_2$, unde $M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)$ și $Cd(II)$, $X = NO_3^-$, ClO_4^- și $[M(L^1)_2(H_2O)_2]$, unde $M = Cu(II), Co(II)$ și $Ni(II)$ și $[M(L^1)_2]$, unde $M = Zn(II)$ și $Cd(II)$.

Combinățiile complexe au fost caracterizate prin analiză elementală, spectroscopie IR, UV-VIS-NIR, RPE (pentru complexul de $Cu(II)$), determinări de susceptibilitate magnetică și conductivitate molară, activitate antibacteriană și analiză termică. Ligandul funcționează în formă enolică bidentată monobazică pentru complecșii de tipul $[M(L^1)_2(H_2O)_2]$ și $[M(L^1)_2]$, și în formă ceto bidentată neutră pentru complecșii de tipul $[M(HL^1)_2(H_2O)_2](X)_2$, unde $X = NO_3^-$, ClO_4^- .

Valorile conductivității molare pentru complecșii de forma $[M(L^1)_2(H_2O)_2]$ și $[M(L^1)_2]$ arată că sunt neelectroliți, iar complecșii de forma $[M(HL^1)_2(H_2O)_2](X)_2$, unde $X = NO_3^-$, ClO_4^- , sunt electroliți 1:2. [139]

Spectre IR

Informații asupra modului de coordonare a ligandului L^1 la ionii metalici s-au obținut din analiza comparativă a spectrelor IR ale ligandului liber și combinațiilor complexe sintetizate.

Datele spectrale în IR sugerează pentru complecșii de tip electrolit un comportament bidentat neutru, aceștia participând la coordonare prin atomul de azot azometinic și prin atomul de oxigen al grupării carbonil, iar pentru complecșii de tip neelectrolit ligandul prezintă un comportament bidentat monobazic, participând la coordonare prin atomul de azot azometinic și prin atomul de oxigen al grupării enol deprotonată.

Spectre electronice

Informații privind geometria combinațiilor complexe de forma $[M(L^1)_2(H_2O)_2]$, $[M(L^1)_2]$, și $[M(HL^1)_2(H_2O)_2](X)_2$, unde $X = NO_3^-$, ClO_4^- , s-au obținut din spectrele electronice înregistrate prin tehnica reflexiei difuze în intervalul 200 - 1500 nm, corelate cu valorile momentelor magnetice.

Spectre RPE

Pentru combinațiile complexe $[Cu(HL^1)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ (**1**) și $[Cu(L^1)_2(H_2O)_2]$ (**3a**) s-au înregistrat spectrele RPE la temperatura camerei (figura II.14). Valorile tensorului g pentru complexul **1** ($g_{||}=2,257$, $g_{\perp}=2,0714$) și respectiv complexul **3a** ($g_{||}=2,259$, $g_{\perp}=2,130$) se încadrează în șirul datelor caracteristice combinațiilor complexe cu o geometrie octaedrică deformată prin alungire axială, de simetrie D_{4h} . [148]

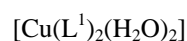
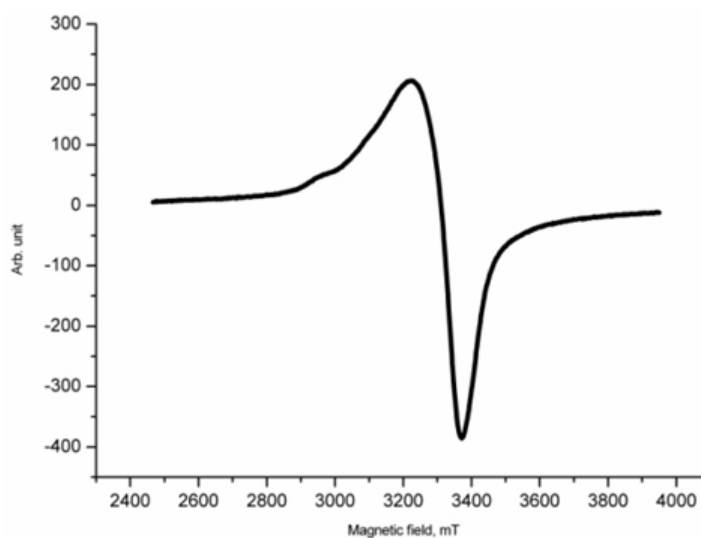
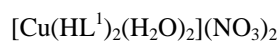
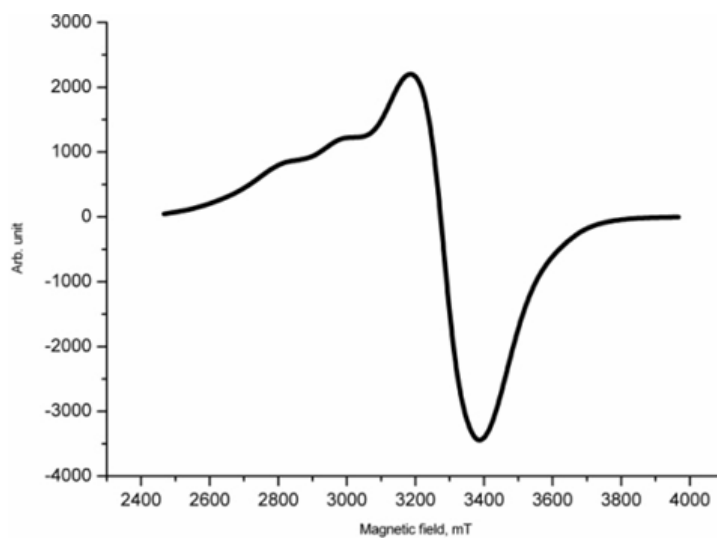


Figura II.14. Spectrele de rezonanță paramagnetică electronică

Analiza termică

Prezența apei în compoziția combinațiilor complexe de tipul $[\text{M}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a fost pusă în evidență prin analiză termogravimetrică.

Curbele analizei termice TG și DSC, obținute pentru complecșii octaedrici **3a**, **6a**, **9a**, **11** și **13** sunt prezentate în figurile II.15 - II.19.

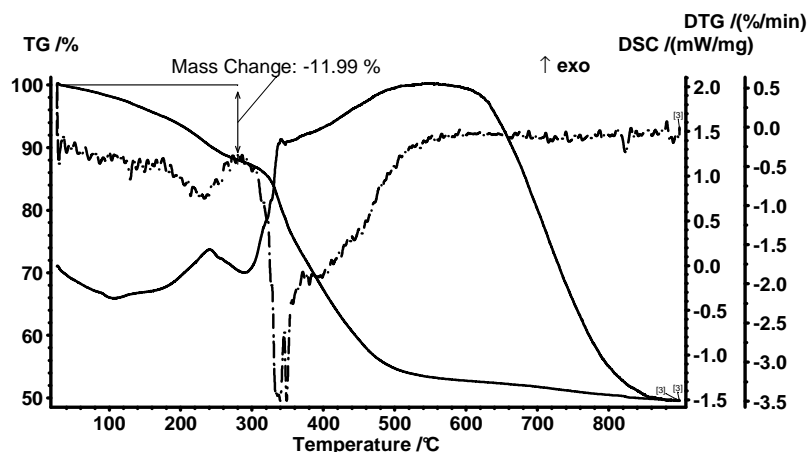


Figura II.15. Descompunerea termică a combinației complexe $[Cu(L^1)_2(H_2O)_2]$

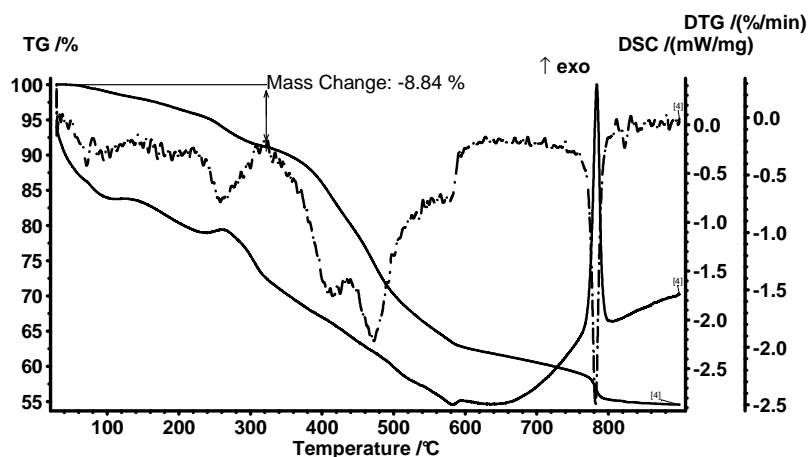


Figura II.16. Descompunerea termică a combinației complexe $[Co(L^1)_2(H_2O)_2]$

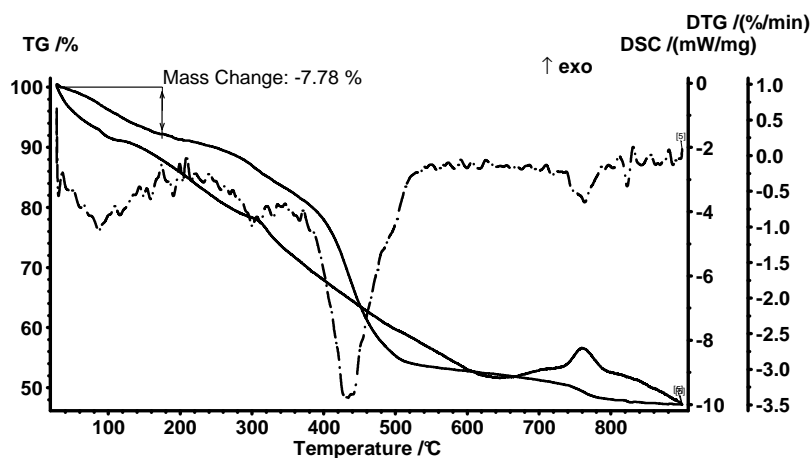


Figura II.17. Descompunerea termică a combinației complexe $[Ni(L^1)_2(H_2O)_2]$

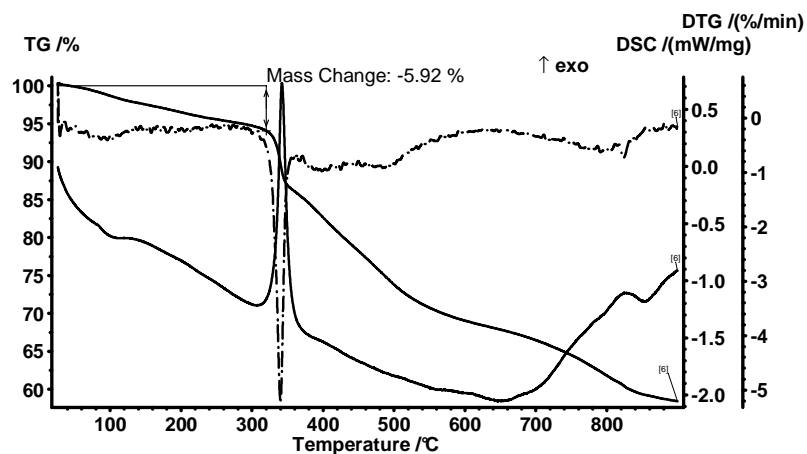


Figura II.18. Descompunerea termică a combinației complexe $[Zn(L^1)_2]$

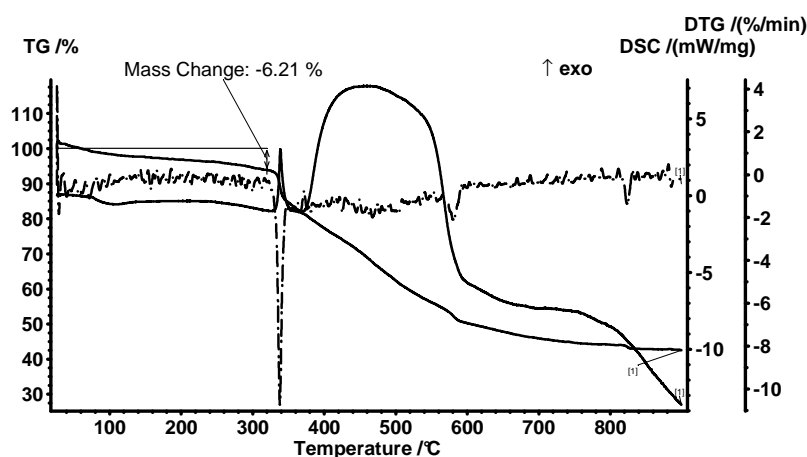
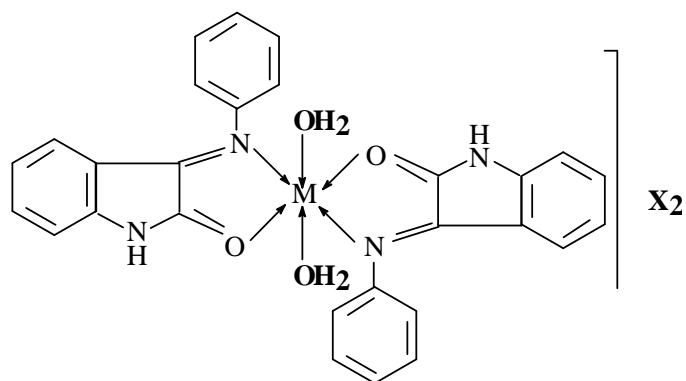
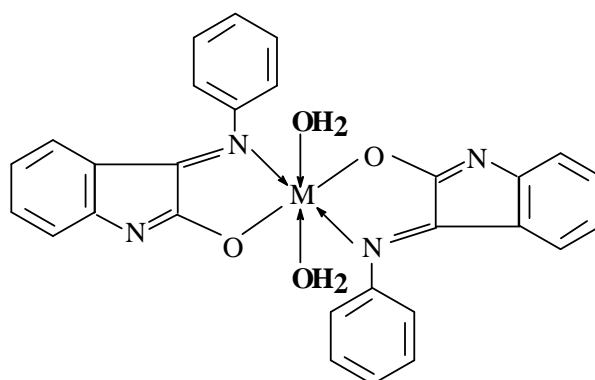


Figura II.19. Descompunerea termică a combinației complexe $[Cd(L^1)_2]$

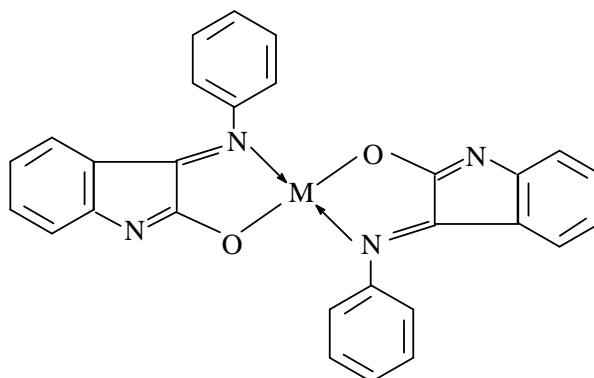
Pe baza datelor experimentale s-au propus pentru complexii sintetizați formulele structurale prezentate în figura II.20.



- a) Complecșii cu formula generală $[M(HL^1)_2(H_2O)_2](X)_2$, unde $M = Cu, Co, Ni, Zn, Cd$
și $X = NO_3^-$ și ClO_4^-



- b) Complecșii cu formula generală $[M(L^1)_2(H_2O)_2]$, unde $M = Cu, Co, Ni, Zn, Cd$

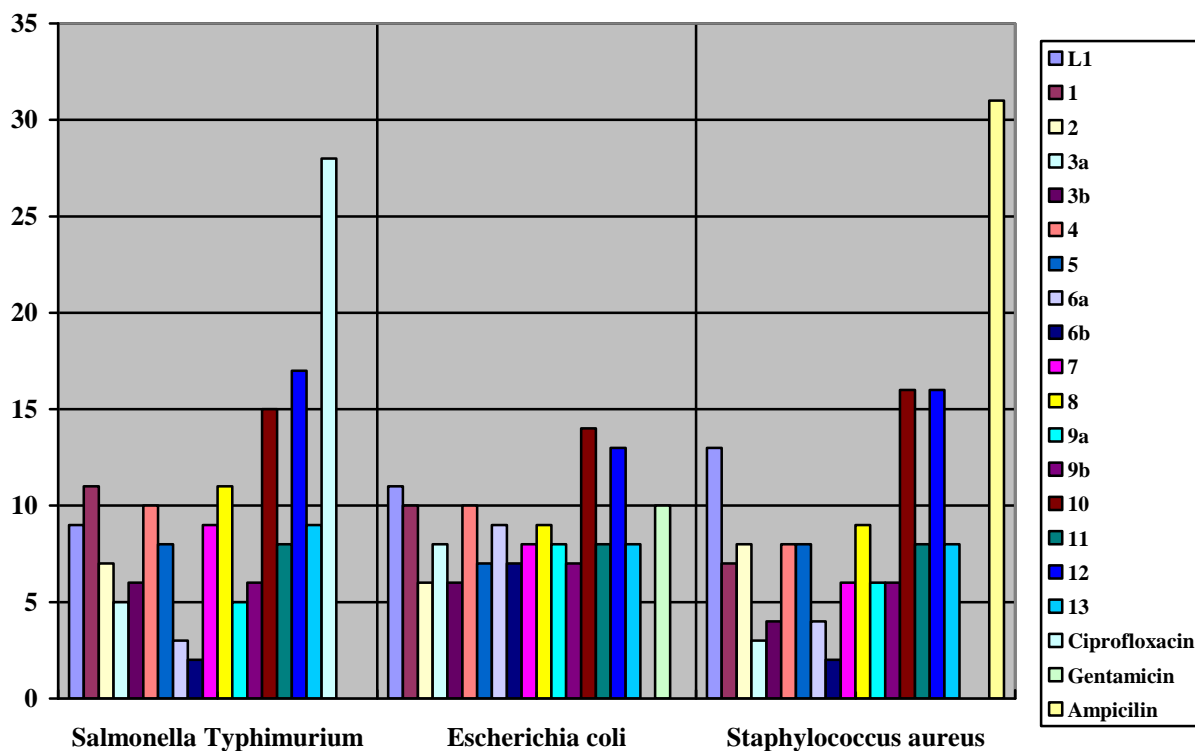


- c) Complecșii cu formula generală $[M(L^1)_2]$, unde $M = Zn, Cd$

Figura II.20. Formulele structurale propuse pentru complecșii 1 – 19

Activitate antibacteriană

Activitatea antibacteriană a ligandului L¹ și a complexilor săi a fost testată pe bacterii gram pozitiv și gram negativ, respectiv *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* și *Salmonella Typhimurium*. Datele experimentale ce indică diametrul zonei de inhibiție (în mm), a compușilor testați, sunt reprezentate grafic. Pentru comparație au fost folosite antibiotice de referință, care în mod uzual se folosesc în tratamentele afecțiunilor produse de bacteriile respective.



II.2. Comparații complexe ale unor ioni metalici tranziționali cu baze Schiff tridentate derivate de la 1-H-indol-2,3-dionă

În acest subcapitol sunt prezentate comparațiile complexe pe care le formează doi liganzi potențial tridentate și anume hidrazona 1-H-indol-2,3-dionă cu hidrazida acidului izonicotinic și baza Schiff a 1-H-indol-2,3-dionă cu alcoolul aminobenzilic.

Literatura de specialitate este foarte bogată în date referitoare la comparațiile complexe cu hidrazone ale acidului izonicotinic cu o varietate largă de aldehide, dialdehide sau cetone, dar se cunosc puține comunicații cu hidrazida acidului izonicotinic și 1-H-indol-2,3-dionă. [124, 162] Mai mult decât atât, în publicațiile apărute nu s-au găsit indicații privind comparații complexe ale unei baze Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă cu alcoolul aminobenzilic.

Ecuțiile reacțiilor de formare a liganzilor prin condensarea 1-H-indol-2,3-dionă cu acidul izonicotinic respectiv cu alcoolul aminobenzilic sunt prezentate în figura II.54.

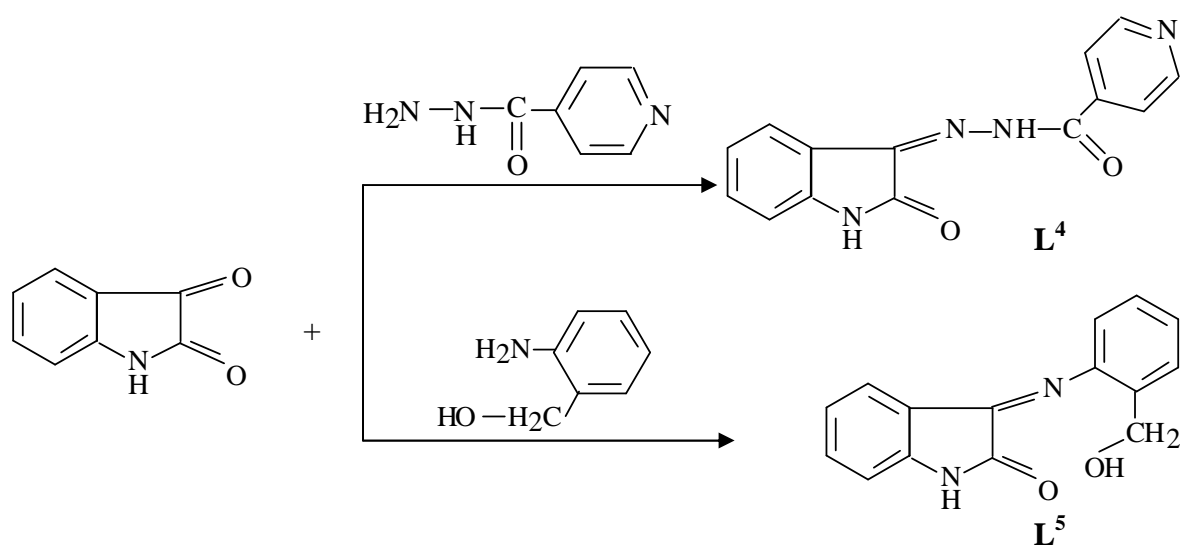


Figura II.54. Ecuțiile reacțiilor de condensare a bazelor Schiff L⁴ și L⁵

II.2.1. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II) și Zn(II) cu baza Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă și hidrazida acidului izonicotinic

Analiza spectrală

În spectrul IR al ligandului, în domeniul $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, apar benzi mai mult sau mai puțin intense la 3232 , 3165 și 3024 cm^{-1} , ce pot fi atribuite, pe baza analizei spectrelor hidrazidei acidului izonicotinic și 1-H-indol-2,3-dionei, modurilor de vibrație ale grupărilor NH din hidrazonă. Prima bandă aparține frecvenței de vibrație a grupării NH a hidrazidei [166] iar ultimele două fragmentului de isatină (figura II.55).

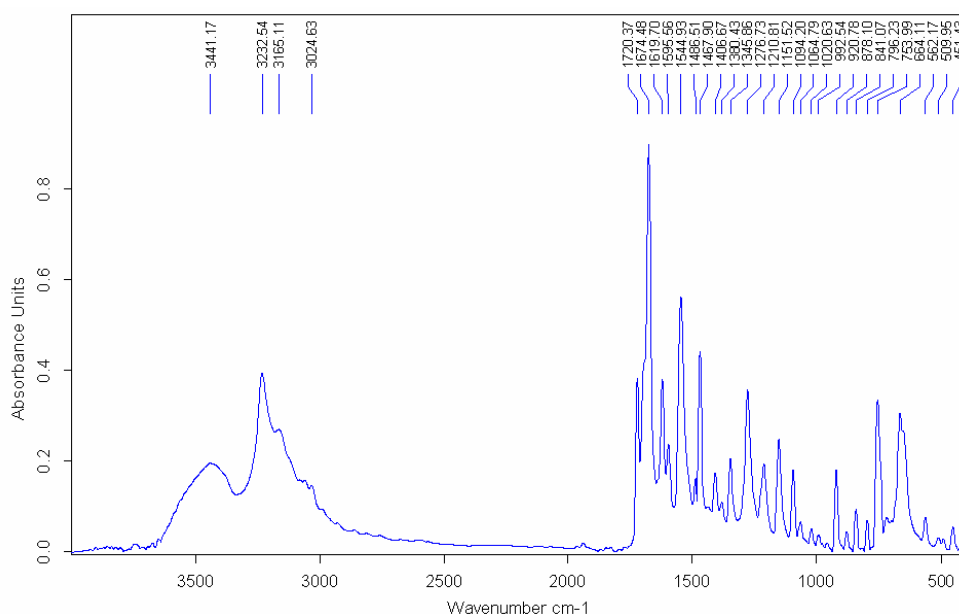


Figura II.55. Spectrul IR al bazei Schiff izonicotinoil hidrazon-2 indolinonă (L^4)

În domeniul dublelor legături sunt prezente benzi intense la 1720 , 1674 și 1620 cm^{-1} , specifice frecvențelor de întindere ale grupărilor carbonil din fragmentul de isatină respectiv de hidrazidă și a grupării azometin. [140]

În domeniul $1000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ s-au identificat benzi de intensitate medie sau medie-slabă la 992 , 920 și 753 cm^{-1} , datorate pulsației ciclului piridinic, legăturii N–N și respectiv γ_{inel} piridină în plan. [167]

Spectrul ^1H RMN [DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$, J(Hz)] al ligandului izonicotinoil hidrazon-2 indolinonă (L^4) (figura II.56) a fost înregistrat la temperatura camerei în soluție de DMSO- d_6 la 300 MHz și prezintă următoarele semnale: $13,98$ (s, 1H, NH); $11,40$ (s, 1H, H-5); $8,85$ (d, 5,9, 2H,

H-15, H-17); 7,76 (d, 5,9, 2H, H-14, H-18); 7,58 (dl, 6,4, 1H, H-1); 7,39 (td, 7,7, 1,1, 1H, H-3); 7,09 (tl, 7,7, 1H, H-2); 6,94 (d, 7,7, 1H, H-4). Semnalul singlet de la 13,98 ppm corespunde protonului grupării NH a hidrazidei, iar cel de-al doilea la 11,40 ppm corespunde protonului grupării NH a isatinei.

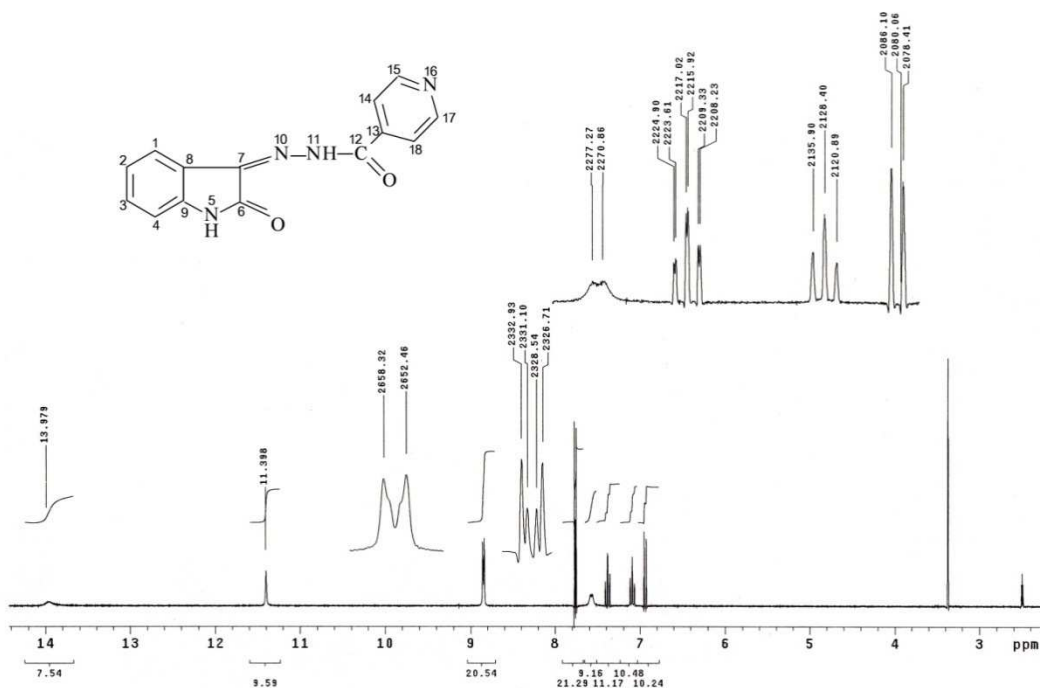


Figura II.56. ^1H RMN pentru ligandul L^4

Structura ligandului este confirmată și de prezența în spectrul ^{13}C RMN [DMSO- d_6 , δ (ppm)] (figura II.57) a semnalelor poziționate la: 162,94 (C-6, C-12); 150,87 (C-15, C-17); 142,73 (C-9); 139,18 (C-13); 132,18 (C-2); 122,83 (C-3); 121,19 (C-14, C-18); 119,55 (C-8); 111,31 (C-4).

Atribuirile deplasărilor chimice ale atomilor de carbon au fost făcute pe baza spectrelor ^1H - ^1H COSY și ^1H - ^{13}C COSY, ce corelează atomii de carbon cu atomii de hidrogen (figura II.58).

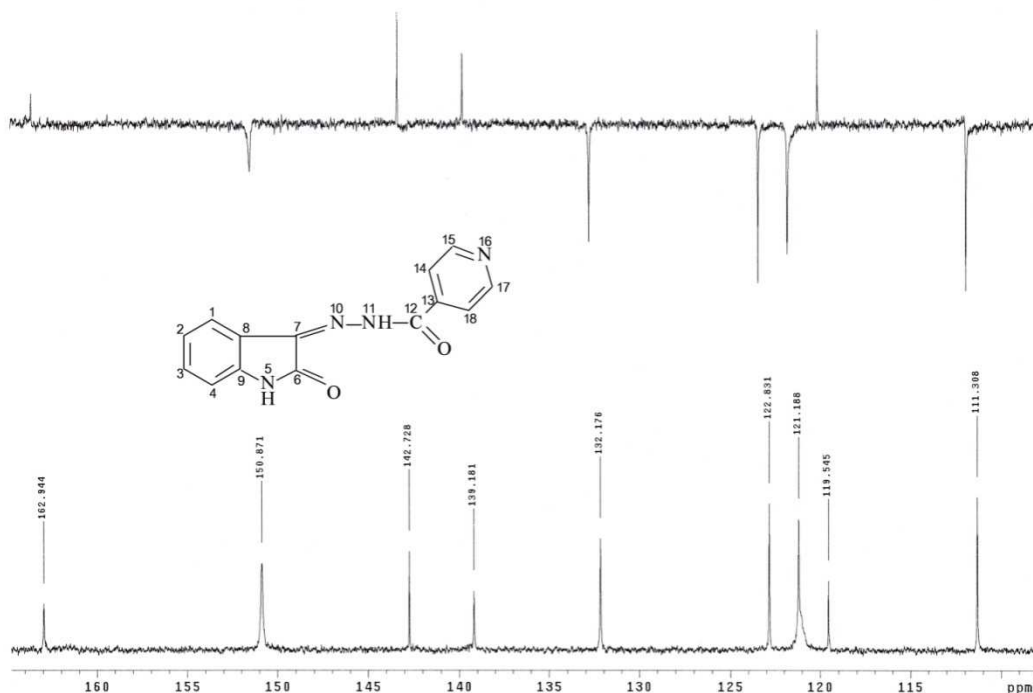


Figura II.57. ^{13}C RMN pentru ligandul L^4

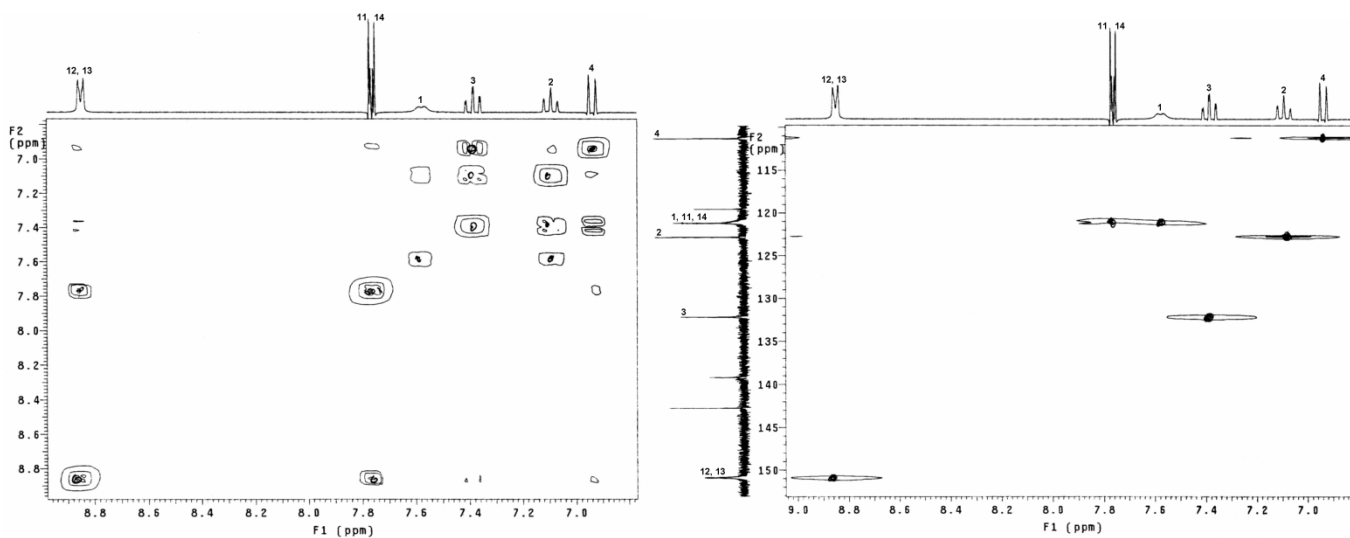


Figura II.58. Spectrele ^1H - ^1H COSY și 2D-HETCOR pentru ligandul L^4

Spectrul electronic al hidrazoniei (figura II.59) prezintă trei benzi atribuite tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ [160] și respectiv unui transfer de sarcină intraligand.

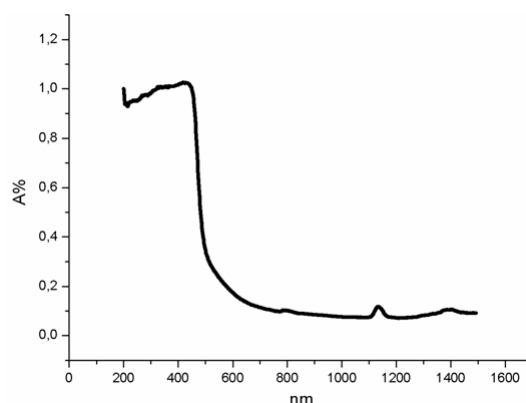


Figura II.59. Spectrul electronic al ligandului L^4

S-au sintetizat combinații complexe de forma $[M(L^4)_2] \cdot xH_2O$, unde $M=Cu(II)$, $x = 1/2$; $M=Co(II)$, $x = 2$; $M=Ni(II)$, $x = 3$; $M=Zn(II)$, $x = 2$, și $[Cu(HL^4)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Complecșii au fost caracterizați prin analiză elementală (anexa 2, tabelul 4), spectroscopie IR, UV-VIS-NIR, determinări de susceptibilitate magnetică și conductivitate molară, activitate antibacteriană și analiză termică. Unele proprietăți fizice ale complecșilor sintetizați privind culoarea, temperatura de topire și conductivitatea electrică în DMF 10^{-3} M, sunt prezentate în tabelul II.16.

Tabelul II.16. Unele proprietăți fizice ale complecșilor sintetizați

Nr. ex.	Complex	Culoare	Puncte de topire ($^{\circ}C$)	Λ_m^a ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)
33	$[Cu(L^4)_2] \cdot 1/2H_2O$	maro	320*	15,5
34	$[Co(L^4)_2] \cdot 2H_2O$	verde-marou	301*	13,5
35	$[Ni(L^4)_2] \cdot 3H_2O$	maro	320*	15,8
36	$[Zn(L^4)_2] \cdot 2H_2O$	brun roșcat	318*	16,5
37	$[Cu(HL^4)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$	maro	282*	155

^a - sol. DMF 10^{-3} M

* - carbonizare

Valorile conductivității molare arată că toți complecșii sunt neelectroliți cu excepția compusului $[Cu(HL^4)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ care este electrolit 1:2. [139]

Spectre IR

Informații asupra modului de coordonare a ligandului L^4 la ionii metalici s-au obținut din analiza comparativă a spectrelor IR ale ligandului liber și combinațiilor complexe sintetizate. Cele

mai importante benzi de absorbție din spectrele IR ale complexilor, ce pot furniza informații asupra modului de coordinare, sunt prezentate în tabelul II.17.

Tabelul II.17. Frecvențe caracteristice absorbțiilor în IR (cm^{-1}) pentru ligand și complexii săi

Nr. ex.	Complex	ν_{OH}	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}^*$	$\nu_{\text{C=O}}^{**}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=N}}^{***}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{pulsatie Py}}$	$\nu_{\text{N-N}}$	$\nu_{\text{Py în plan}}$	$\nu_{\text{ClO}_4^-}$
	L^4	-	3232 3165 3024	1720	1674	1620	-	-	992	920	753	-
33	$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3397	3197	1668	-	1618	1571	1354	990	926	755	-
34	$[\text{Co}(\text{L}^4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3426	3200	1676	-	1619	1565	1349	987	925	755	-
35	$[\text{Ni}(\text{L}^4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3400	3180	1673	-	1617	1573	1346	984	926	754	-
36	$[\text{Zn}(\text{L}^4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3389	3229	1675	-	1630	1575	1357	988	927	755	-
37	$[\text{Cu}(\text{HL}^4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3443	3215	1681	1621	1580	-	-	-	923	757	1096 626

* gruparea din fragmentul isatină

** gruparea din fragmentul hidrazidei

*** gruparea din forma enolică

Spectre electronice

Datele spectrale precum și valorile momentelor magnetice determinate pe baza susceptibilității magnetice pentru complexii de Cu(II), Co(II), Ni(II) și Zn(II) sunt trecute în tabelul II.18.

Tabelul II.18. Date spectrale electronice și momente magnetice pentru ligand și complexii săi

Nr. ex.	Complex	Frecvențe $\text{cm}^{-1} / \text{nm}$	Atribuire	$\mu_{\text{MB}}^{\text{eff}}$	Geometrie
	L^4	41490/240 35460/282 23470/426	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ TS	-	-
33	$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	29850/335 21739/460 14705/680 10964/912	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ TS $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ $d_z \rightarrow d_{x^2-y^2}$	1,84	Octaedrică
34	$[\text{Co}(\text{L}^4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36363/275 30120/332 22222/450 (ν_3) 18500/540 (ν_2) 9090/1100 (ν_1)	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$ ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}$	4,80	Octaedrică
35	$[\text{Ni}(\text{L}^4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	36363/275 30120/332 23200/431 (ν_3) 15900/629 (ν_2) 9500/1052 (ν_1)	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	3,18	Octaedrică

Nr. cx.	Complex	Frecvențe $\text{cm}^{-1} / \text{nm}$	Atribuire	μ_{eff} MB	Geometrie
36	$[\text{Zn}(\text{L}^4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3980/250 32753/300 22222/450	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ TS	dia	Octaedrică
37	$[\text{Cu}(\text{HL}^4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33333/300 23255/430 14773/678 11230/890	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ $d_z \rightarrow d_{x-y}$	1,93	Octaedrică

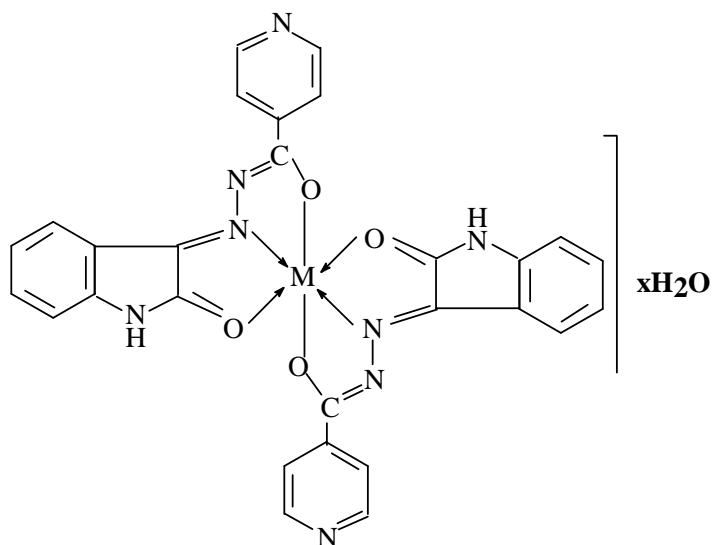
Analiza termică

Prezența moleculelor de apă în complecși, semnalată în spectrele IR, este susținută și de datele analizei termogravimetrice (tabelul II.19).

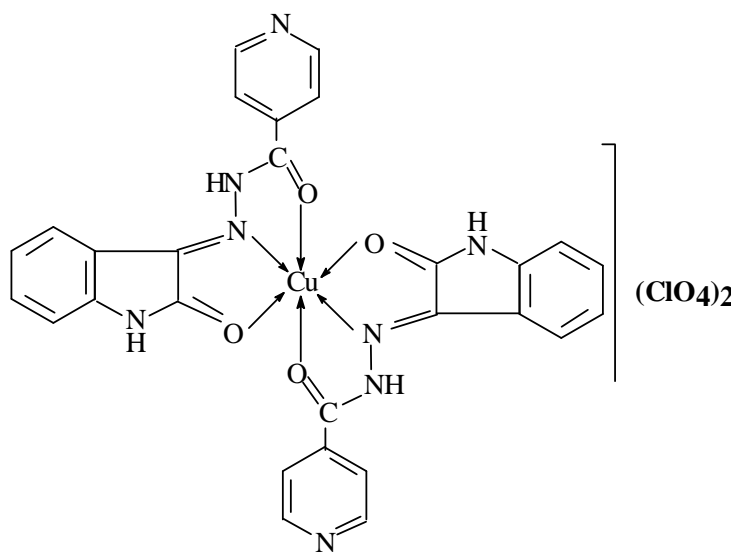
Tabelul II.19. Date termice pentru complecșii de tipul $[\text{M}(\text{L}^4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Nr. cx.	Complex	Treapta	Interval de temperatură [°C]	Pierdere de masă experimentală [%]	Pierdere de masă calculată [%]	Observații
33	$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	I	100-125	6,07	5,49	Pierdere a $\frac{1}{2}$ molecule de apă de cristalizare
		II	125-900	60,22	55,38	Descompunerea complexului
34	$[\text{Co}(\text{L}^4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I	100-150	6,99	5,76	Pierdere a 2 molecule de apă de cristalizare
		II	150-900	55,69	53,44	Descompunerea complexului
35	$[\text{Ni}(\text{L}^4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	I	100-160	9,44	8,40	Pierdere a trei molecule de apă de cristalizare
		II	160-900	49,95	51,94	Descompunerea complexului
36	$[\text{Zn}(\text{L}^4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I	100-160	6,40	5,70	Pierdere a două molecule de apă de cristalizare
		II	160-900	55,23	52,93	Descompunerea complexului

Pe baza datelor de analiză elementală, a determinărilor de susceptibilitate magnetică, conductibilitate molară, analiză termică și a studiilor spectrale se propun formule structurale prezentate în figura II.70.



a) Complecșii cu formula generală $[M(L^4)]_2 \cdot xH_2O$



b) Complexul cu formula $[Cu(HL^4)]_2 (ClO_4)_2 \cdot H_2O$

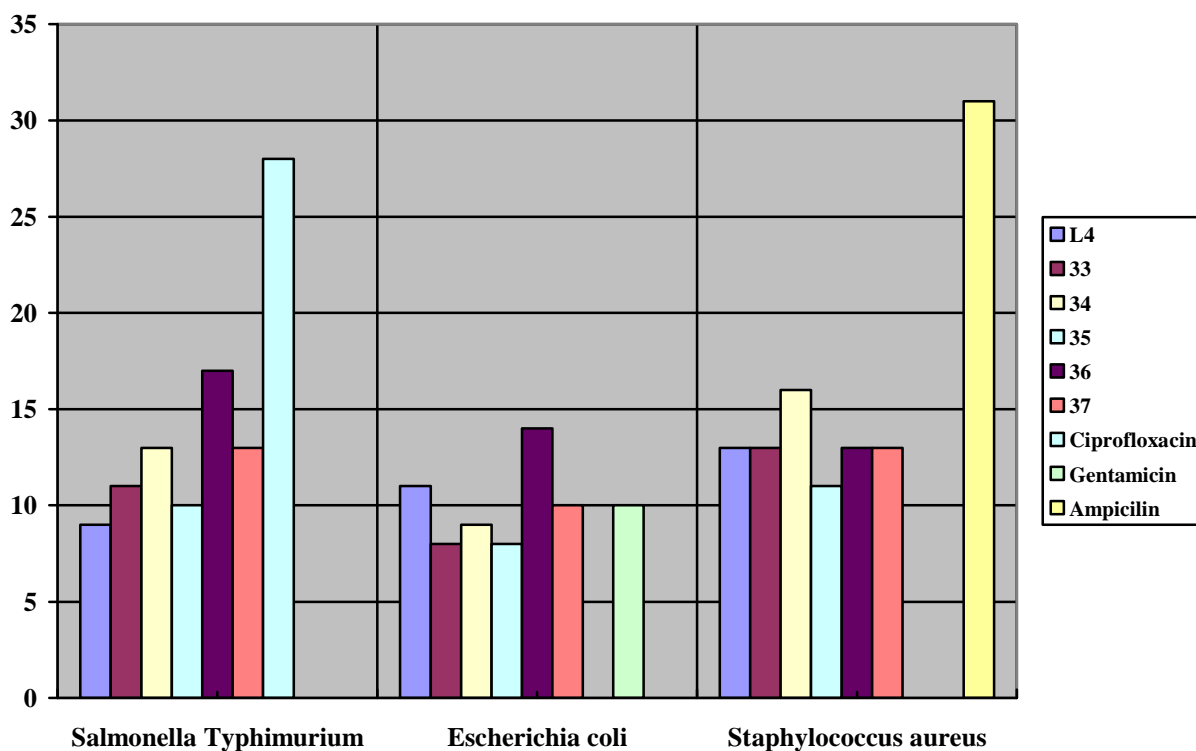
Figura II.70. Formulele structurale propuse pentru complecșii 33 – 37

Activitate antibacteriană

Activitatea antibacteriană a ligandului L⁴ și a complexilor a fost testată pe bacterii Gram pozitive și Gram negative respectiv *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* și *Salmonella Typhimurium*. Datele experimentale ce indică diametrul zonei de inhibiție (în mm), a compușilor testați, sunt prezentate în tabelul II.20.

Tabelul II.20. Datele experimentale ce indică diametrul zonei de inhibiție pentru ligand și complexii săi și reprezentarea grafică a acestora

Nr. cx.	Complex / Antibiotic de referință	Reprezentarea zonei de inhibiție (mm)		
		<i>Salmonella Typhimurium</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
	L ⁴	9	11	13
33	[Cu(L ⁴) ₂].½H ₂ O	11	8	13
34	[Co(L ⁴) ₂].2H ₂ O	13	9	16
35	[Ni(L ⁴) ₂].3H ₂ O	10	8	11
36	[Zn(L ⁴) ₂].2H ₂ O	17	14	13
37	[Cu(HL ⁴) ₂](ClO ₄) ₂ .H ₂ O	13	10	13
	<i>Ciprofloxacin</i>	28	-	-
	<i>Gentamicin</i>	-	10	-
	<i>Ampicilin</i>	-	-	31



II.2.2. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) și Cd(II) cu baza Schiff derivată de la 1-H-indol-2,3-dionă și alcoolul 2-aminobenzilic

Plecând de la intenția de a obține o nouă bază Schiff tridentată de la alcoolul 2-aminobenzilic și 1-H-indol-2,3-dionă și dat fiind faptul că în literatura de specialitate nu s-au găsit indicații privind obținerea unor combinații complexe cu un astfel de ligand, am inițiat cercetări privind reacția de condensare în vederea obținerii ligandului respectiv.

S-au stabilit parametrii de sinteză: mediu de alcool etilic, timp de refluxare, concentrare și purificare, dar menționăm că randamentul reacției de condensare a fost foarte slab ($\eta = 42\%$).

Baza Schiff obținută este stabilă în aer, solubilă în solvenți organici uzuali (etanol, acetonă, DMF și DMSO) și a fost caracterizată prin analiză elementală, spectroscopie IR, ^1H RMN, ^{13}C RMN și UV-VIS-NIR.

Analiza spectrală

În spectrul IR al ligandului L^5 s-a identificat o bandă ascuțită la 3368 cm^{-1} atribuită grupării OH din alcoolul benzilic. Bazele Schiff care dețin grupări OH pot fi implicate în formarea de asociații prin legături de hidrogen intramoleculare, având ca efect apariția de specii supramoleculare.

Benzile cu maximum la 3198 cm^{-1} și 3042 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de valență caracteristice grupării NH_{asim} și NH_{sim} .

Benzile intense sau foarte intense din domeniul frecvențelor dublelor legături de la 1707 cm^{-1} și 1621 cm^{-1} sunt atribuite frecvențelor de vibrație ale grupărilor C=O respectiv azometin C=N, nou formate în urma reacției de condensare. [173] Prezența acestor benzi noi în spectrul IR al ligandului confirmă formarea bazei Schiff.

Legătura C–O este deosebit de sensibilă la efectele electronice și efectele de simetrie care conduc la modificarea constantei de forță și cu aceasta la modificarea poziției benzilor de absorbție. Atribuirile devin cu atât mai complicate cu cât elementele structurale din vecinătatea legăturii C–O și simetria moleculară pot prin natura lor să influențeze mai mult vibrația legăturii. [174]

Spectrul ^1H RMN [DMSO- d_6 , δ (ppm), J(Hz)] al ligandului L^5 (figura II.72) a fost înregistrat la temperatura camerei în soluție de DMSO- d_6 la 300 MHz și prezintă următoarele semnale: 10,42 (s, 1H, NH); 7,25 - 7,40 (m, 2H, H-2, H-13); 7,02 (m, 2H, H-1, H-3); 6,92 (dl, 7,9,

1H, H-15); 6,86 (dl, 7,5, 1H, H-12); 6,65 (td, 7,3, 1,1, 1H, H-14); 6,62 (dl, 7,9, 1H, H-4), 5,37 (d, 14,7, 1H, H-9); 4,80 (d, 14,7, 1H, H-9).

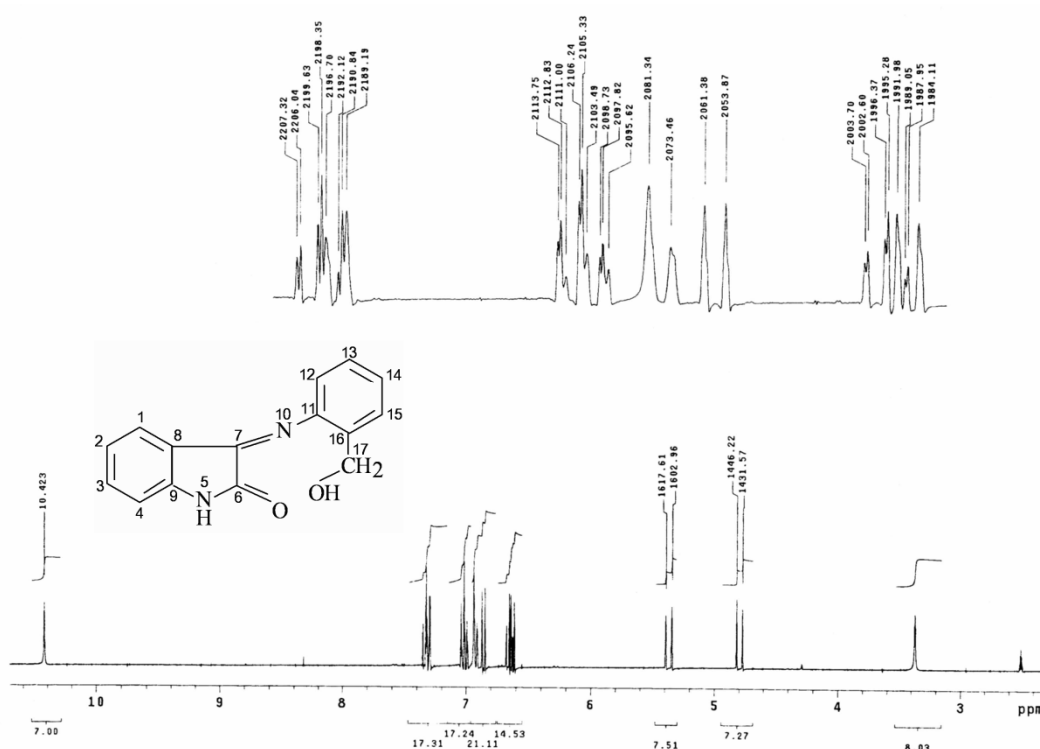


Figura II.72. ^1H RMN pentru ligandul L^5

Obținerea bazei Schiff este confirmată și de prezența în spectrul ^{13}C RMN [DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$] (figura II.73) a semnalelor: 174,81 (C-7); 128,05 (C-10); 152,05 (C-8); 142,07 (C-11); 140,22 (C-5); 130,81 (C-2); 128,05 (C-10); 127,07 (C-3); 124,89 (C-13); 124,10 (C-15); 121,95 (C-1); 118,95 (C-6); 117,07 (C-14); 115,02 (C-6); 114,38 (C-4); 109,90 (C-12); 62,17 (C-9).

Atribuirile deplasărilor chimice ale atomilor de carbon au fost făcute pe baza spectrelor ^1H - ^1H COSY și ^1H - ^{13}C COSY, ce corelează atomii de carbon cu atomii de hidrogen (figura II.74).

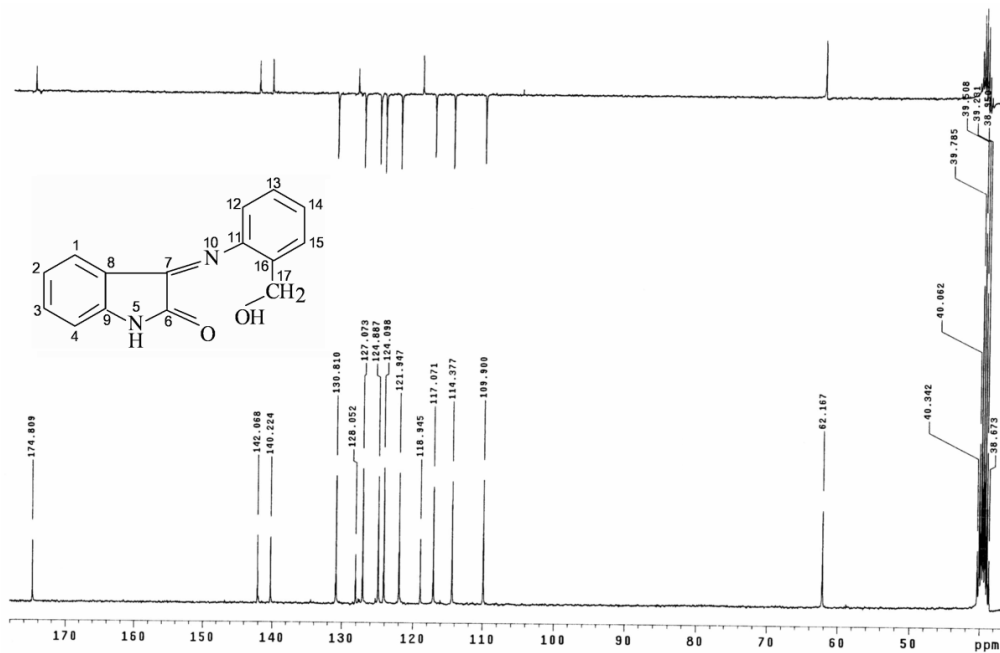


Figura II.73. ^{13}C RMN pentru ligandul L^5

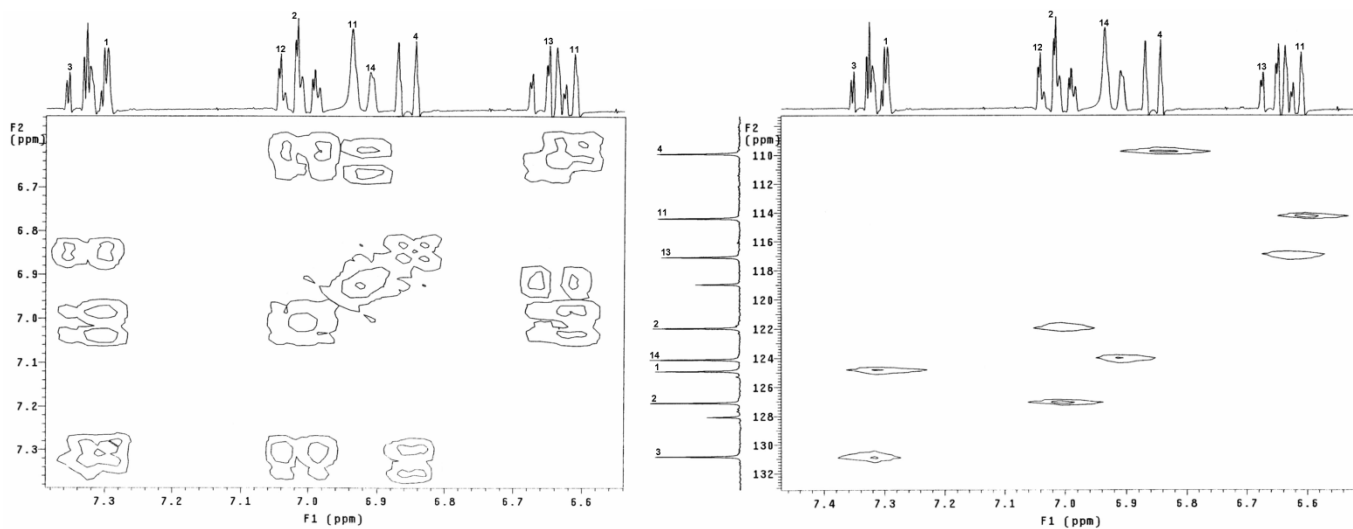


Figura II.74. Spectrele ^1H - ^1H COSY și ^1H - ^{13}C COSY pentru ligandul L^5

Spectrul electronic al ligandului L^5 , prezintă două benzi de absorbție cu maximele la 35714 cm^{-1} (280 nm) și 27027 cm^{-1} (370 nm) atribuite tranzițiilor $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (figura II.75).

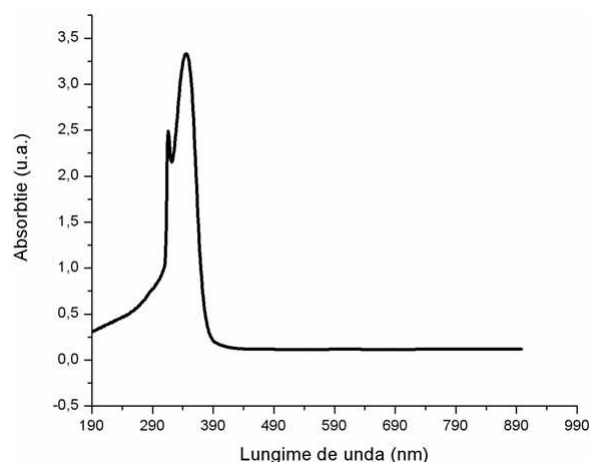


Figura II.75. Spectrul electronic al ligandului L^5

S-au sintetizat combinații complexe de tipul: $[M(L^5)_2] \cdot xH_2O$, unde $M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)$ și $x = 1, 2, 3$, $[Zn(HL^5)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ și $[Cu(L^5)Cl(H_2O)]_2$, prin amestecarea soluțiilor etanolice ale ligandului și sărurilor metalice la un raport molar de 1:2 în prezența trietilaminei sau în lipsa acesteia, respectiv 1:1 fără trietilamină pentru ultimul compus.

Combinatiile complexe au fost caracterizate prin analiză elementală, spectroscopie IR, UV-VIS-NIR, determinări de susceptibilitate magnetică și conductivitate molară, activitate antibacteriană și analiză termică. Unele proprietăți fizice ale complexelor sintetizați privind culoarea, temperatura de topire și conductivitatea electrică în DMF 10^{-3} M, sunt prezentate în tabelul II.21.

Tabelul II.21. Unele proprietăți fizice ale complexelor sintetizați

Nr. cx.	Complex	Culoare	Puncte de topire (°C)	Λ_m^* ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)
38	$[Cu(L^5)_2] \cdot H_2O$	maro	>320	15
39	$[Cu(L^5)Cl(H_2O)]_2$	maro	298	16
40	$[Co(L^5)_2] \cdot 3H_2O$	maro	>320	16
41	$[Ni(L^5)_2] \cdot 3H_2O$	maro-roșcat	>320	19
42	$[Zn(L^5)_2] \cdot 2H_2O$	galben	280	11
43	$[Zn(HL^5)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$	galben	276	164
44	$[Cd(L^5)_2] \cdot H_2O$	galben	>320	15

* - sol. DMF 10^{-3} M

** - descompunere

Valorile conductivității molare indică pentru toți complexii faptul că sunt neelectroliți mai puțin pentru complexul $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ care este electrolit 1:2. [139]

Spectre IR

Prin studiul spectrelor IR ale combinațiilor complexe sintetizate comparativ cu spectrul ligandului, se poate observa că, în funcție de condițiile de reacție, ligandul coordinează la ionul metalic tridentat monoanionic sau bidentat neutru.

Spectre electronice

Spectrele electronice au fost înregistrate prin tehnica reflexiei difuze, în intervalul 200 - 1500 nm. Corelând datele din spectrele UV-VIS cu valorile momentelor magnetice se pot obține informații referitoare la geometria combinațiilor complexe sintetizate utilizând ligandul L^5 .

Spectre RPE

Pentru combinațiile complexe $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $[\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2$, sub formă de pulbere, s-au înregistrat spectrele RPE atât la temperatura camerei, cât și la temperatura azotului lichid (77 K). Semnalele obținute la cele două temperaturi nu au arătat diferențe semnificative, prin urmare geometria în jurul ionului de cupru nu este afectată prin răcire. Pentru ambele temperaturi au fost înregistrate și spectre extinse (între 100 și 4100 G).

În spectrul complexului $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura II.81) apare un semnal specific unei simetrii axiale.

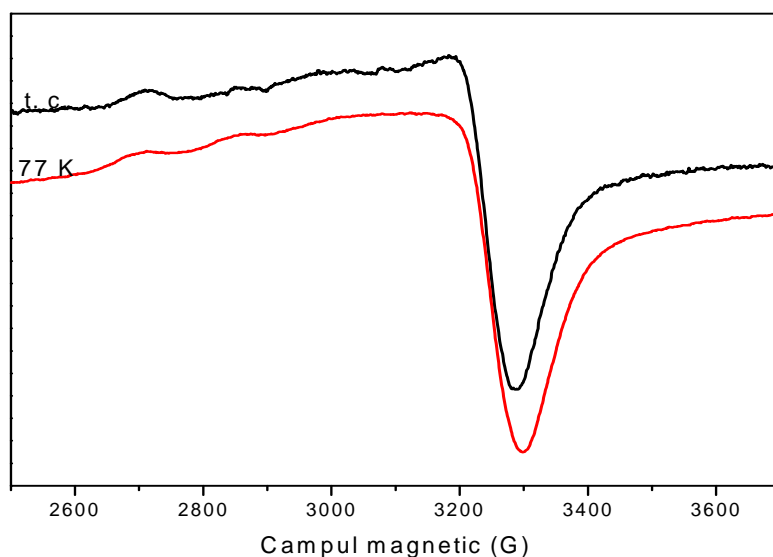


Figura II.81. Spectrul RPE al complexului $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Spectrul RPE obținut pentru $[\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2$ la cele două temperaturi de lucru este dat în figura II.82. În acest caz, este prezentat un spectru extins deoarece s-au obținut semnale la câmp magnetic scăzut, situate la jumătatea câmpului magnetic normal pentru complexii de $\text{Cu}(\text{II}) \approx 1600 \text{ G}$, caracteristic dimerilor cuprului.

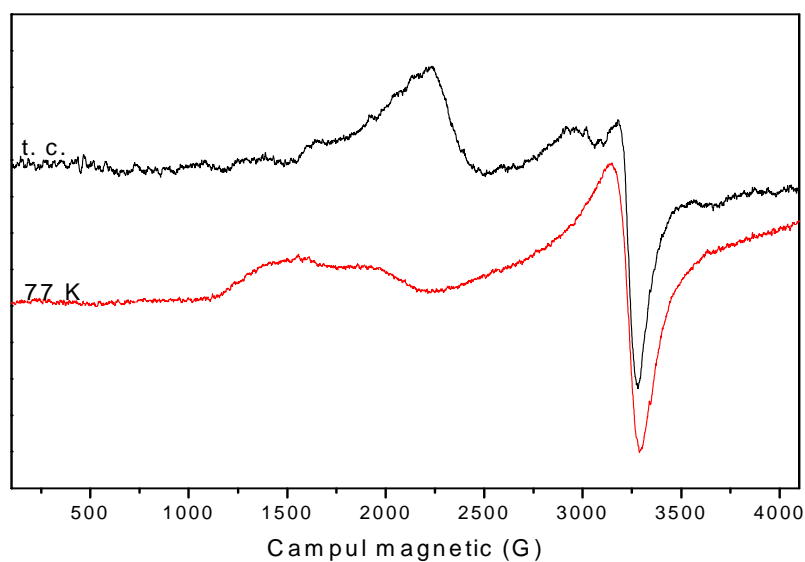


Figura II.82. Spectrul RPE al complexului $[\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2$

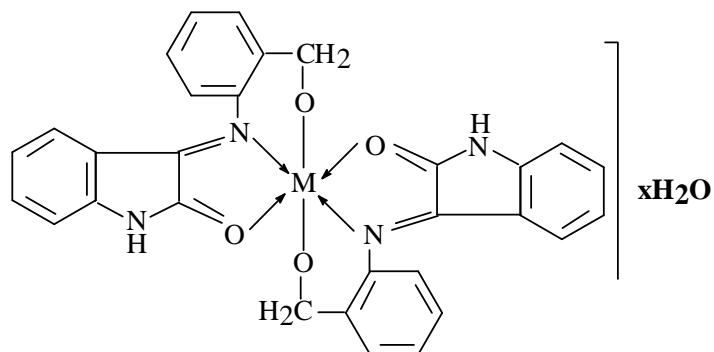
Analiza termică

Prezența moleculelor de apă în complecși, semnalată în spectrele IR, este susținută și de datele analizei termogravimetrice (tabelul II.25).

Tabelul II.25. Date termice pentru complecșii de tipul $[M(L^5)_2] \cdot xH_2O$

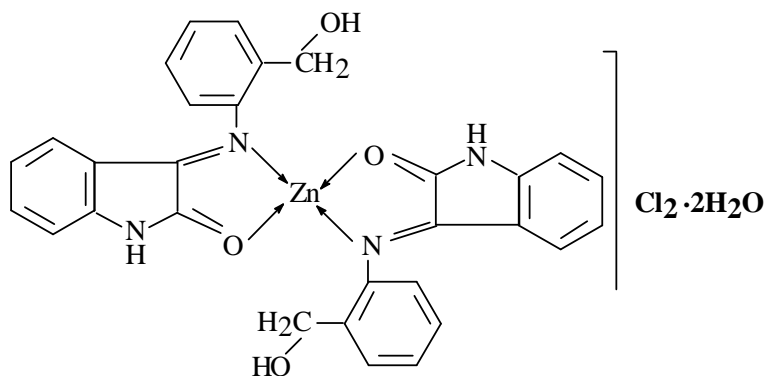
Nr. cx.	Complex	Treapta	Interval de temperatură [°C]	Pierdere de masă experimentală [%]	Pierdere de masă calculată [%]	Observații
38	$[Cu(L^5)_2] \cdot H_2O$	I	100-145	3,70	3,57	Pierdere a unei molecule de apă de cristalizare
		II	145-570	39,91	37,45	Descompunerea complexului
39	$[Cu(L^5)Cl(H_2O)]_2$	I	120-180	4,52	4,93	Pierdere a 2 molecule de apă de coordinare
		II	180-540	55,36	59,01	Descompunerea complexului
40	$[Co(L^5)_2] \cdot 3H_2O$	I	100-160	9,24	8,77	Pierdere a 3 molecule de apă de cristalizare
		II	160-690	37,35	34,16	Descompunerea complexului
41	$[Ni(L^5)_2] \cdot 3H_2O$	I	100-160	8,92	8,77	Pierdere a 3 molecule de apă de cristalizare
		II	160-480	43,10	41,94	Descompunerea complexului
42	$[Zn(L^5)_2] \cdot 2H_2O$	I	100-165	6,53	5,96	Pierdere a două molecule de apă de cristalizare
		II	165-800	37,72	35,93	Descompunerea complexului
43	$[Zn(HL^5)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$	I	30-140	4,50	4,84	Pierdere a două molecule de apă de cristalizare
		II	140-800	55,47	57,82	Descompunerea complexului
44	$[Cd(L^5)_2] \cdot H_2O$	I	100-140	3,50	2,84	Pierdere a unei molecule de apă de cristalizare
		II	140-800	69,27	67,53	Descompunerea complexului

Corelarea datelor experimentale obținute a permis atribuirea structurilor probabile prezentate în figura II.91.

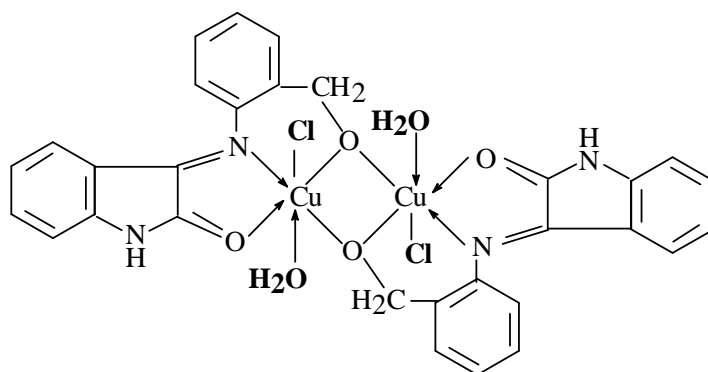


a) Complecșii cu formula generală $[M(L^5)_2] \cdot xH_2O$

(M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) și x = 1, 2, 3)



b) Complexul cu formula $[Zn(HL^5)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$

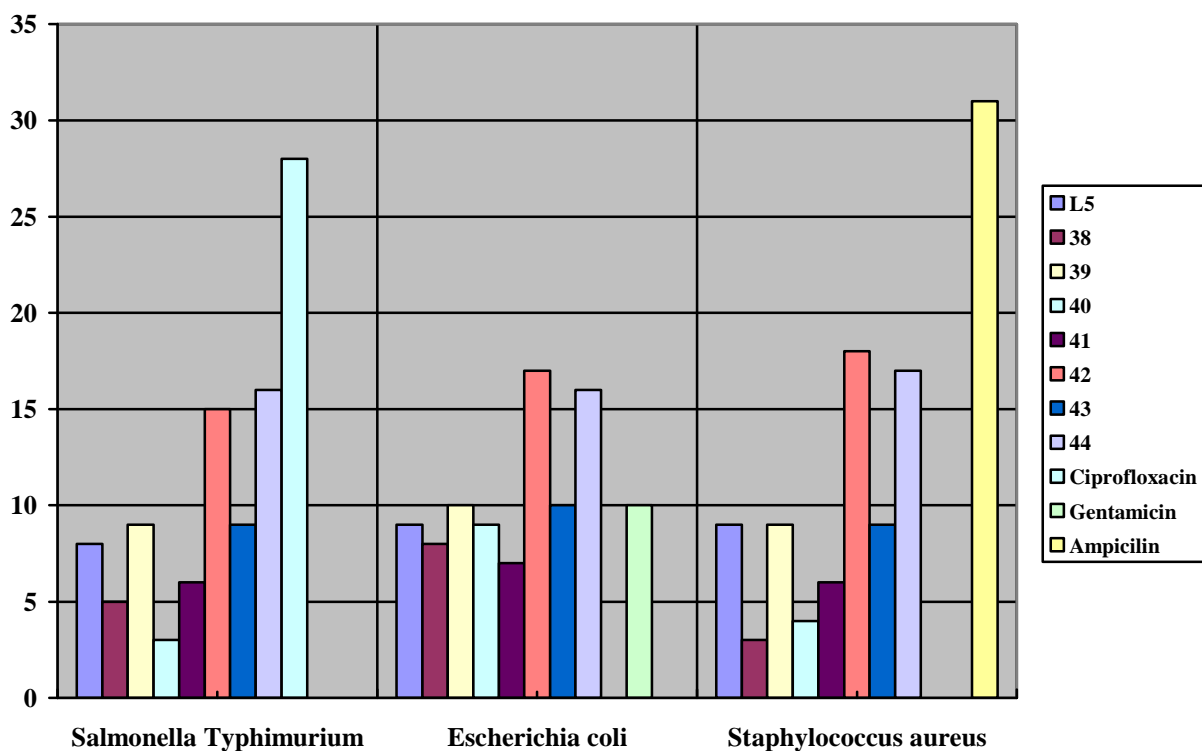


c) Complexul cu formula $[Cu(L^5)Cl(H_2O)]_2$

Figura II.91. Formulele structurale propuse pentru complecșii 38 - 44

Activitate antibacteriană

Activitatea antibacteriană a ligandului L⁵ și a complexilor săi a fost testată pe bacterii gram pozitiv și gram negativ, respectiv *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* și *Salmonella Typhimurium*. Datele experimentale ce indică diametrul zonei de inhibiție (în mm), a compușilor testați, sunt reprezentate grafic.



II.4. Combinatii complexe ale unor ioni metalici tranzitionali cu fenil-piridil-cetonă și amine aromatice

Pe linia cercetărilor anterioare din cadrul laboratorului, asupra combinațiilor complexe cu fenil-piridil-cetonă și baze Schiff derivate, s-au obținut și caracterizat 8 combinații complexe noi ale unor ioni metalici tranzitionali de Cu (II), Co(II) și Ni(II).

De asemenea, prin sinteză template, plecând de la perclorat de Ni(II) cu fenil-piridil-cetonă și o-anisidină, în raport molar 1:2:2 și mediu de alcool metilic, s-a obținut o combinație complexă nouă sub formă de monocristal.

II.4.1. Sinteza și caracterizarea combinațiilor complexe ale Cu(II), Co(II) și Ni(II) cu baze Schiff derivate de la fenil-piridil-cetonă cu amine aromatice

Liganzii s-au obținut după metode cunoscute [201] prin condensarea fenil-piridil-cetonei cu p-anisidină și o-anisidină, în raport molar de 1:1. Din soluțiile etanolice s-au separat bazele Schiff L^8 și L^9 .

Bazele Schiff obținute sunt substanțe solide, cristaline, de culoare galbenă, care s-au filtrat, s-au spălat cu etanol și s-au recristalizat din etanol de mai multe ori.

Ecuatiile reacțiilor de condensare ale fenil-piridil-cetonei cu p-anisidină și o-anisidină sunt prezentate în figura II.120.

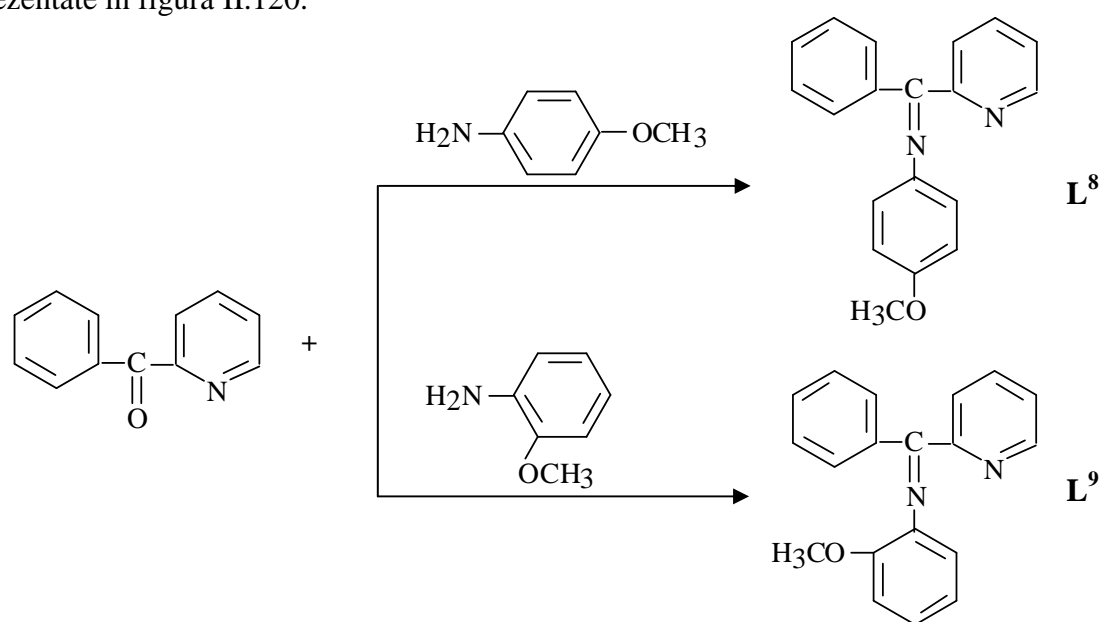
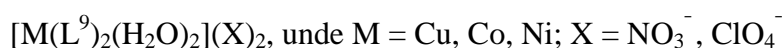
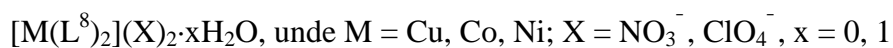


Figura II.120. Ecuatiile reacțiilor de condensare a bazelor Schiff L^8 și L^9

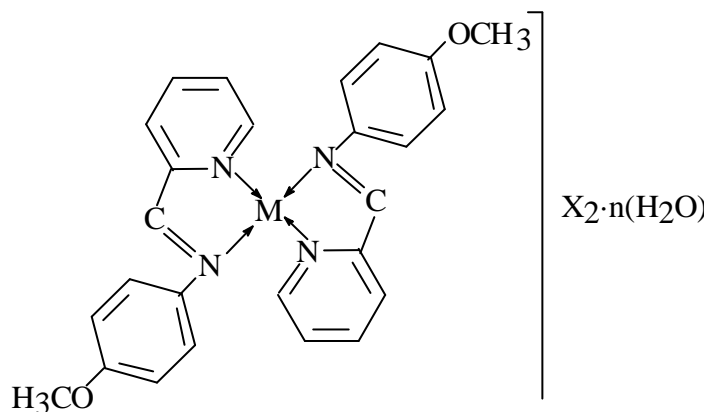
Bazele Schiff L^8 și L^9 sunt stabile în aer, solubile în solvenți organici uzuali (metanol, etanol, acetonă, DMF și DMSO) și au fost caracterizate prin analiză elementală, spectroscopie IR și UV-VIS-NIR.

Combinățiile complexe s-au sintetizat prin amestecarea soluțiilor etanolice ale liganzilor L^8 și L^9 și sărurilor metalice în raport molar de 1:2. Sărurile metalice folosite au fost $M(NO_3)_2$ și $M(ClO_4)_2$, obținându-se complecși de tipul:

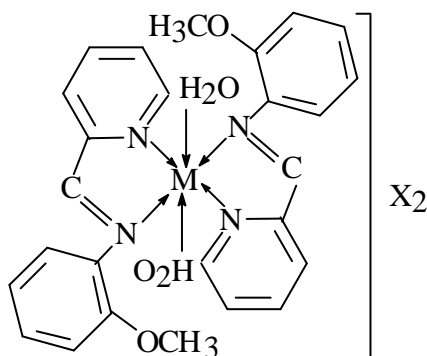


Complecșii au fost caracterizați prin analiză elementală, spectroscopie IR, UV-VIS-NIR, RPE (pentru complecșii de Cu(II)), determinări de susceptibilitate magnetică și conductivitate molară și activitate antibacteriană.

Corelarea datelor experimentale obținute prin metode de analiză elementală, cu cele observate din spectrele IR, UV-VIS-NIR și RPE a condus la atribuirea unor structuri probabile prezentate în figura II.131.



- a) Complecșii cu formula generală $[M(L^8)_2]X_2 \cdot nH_2O$, unde $M = Cu, Co, Ni$,
 $X = ClO_4^-, NO_3^-$ și $n = 0, 1$



- b) Complecșii cu formula generală $[M(L^9)_2(H_2O)_2]X_2$, unde $M = Cu, Co, Ni$,
 $X = ClO_4^-, NO_3^-$

Figura II.131. Formulele structurale propuse pentru complecșii 59 – 66

II.4.2. Sinteza și caracterizarea combinației complexe de Ni(II) cu fenil-piridil-cetonă și o-anisidină

Plecând de la perclorat de Ni(II) cu fenil-piridil-cetonă (ppk) și o-anisidină (*o*-MeO-An), în raport molar 1:2:2 și mediu de alcool metilic, prin sinteză template s-a obținut o nouă combinație complexă. Prin difuzie lentă, pentru acest complex s-au obținut monocristale de culoare brun deschis, apte pentru difracție cu raze X.

Determinările de conductivitate electrică au arătat că acest complex este electrolit 1:2.

Pentru compusul $[\text{Ni}(\text{ppk})_2(\text{o-MeO-An})_2](\text{ClO}_4)_2$ determinările structurale prin tehnica difracției de raze X pe monocristal au relevat prezența în edificiul cristalin a unor unități complexe dicationice mononucleare conținând ioni de Ni(II) însoțite de anioni perclorat liberi, cu rol de contrabalansare a sarcinii. Datele cristalografice și parametrii de rafinare ai compusului de Ni(II) sunt prezentate în tabelul II.49.

Tabelul II.49. Datele cristalografice și parametrii de rafinare

Compusul	$[\text{Ni}(\text{ppk})_2(\text{o-MeO-An})_2](\text{ClO}_4)_2$
Formula chimică	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{NiN}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_2$
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	870,32
Temperatura (K)	293(2)
Lungimea de undă (Å)	0,71073
Sistemul de cristalizare	<i>Monoclinic</i>
Grupul spațial	$P2_1/a$
<i>a</i> (Å)	15,6445(9)
<i>b</i> (Å)	15,4949(8)
<i>c</i> (Å)	17,5783(10)
α (°)	90,00
β (°)	113,322(4)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	3913,0(4)
Z	4
Densitate ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,477
μ (mm^{-1})	0.701
<i>F</i> (000)	1800
Calitatea fitării pentru F^2	1,025
R_1 final, wR^2 [$I > 2(I)$]	0,0549; 0,1312
R_1 , wR^2 (pentru toate datele)	0,0930; 0,1485
Diferența maximă <i>peak and hole</i> ($e \text{ Å}^{-3}$)	0,597; -0,659

Ligandul fenil-2-piridil-cetonă leagă la ionul metalic în forma bidentat-chelatică, două astfel de molecule definind planul bazal al poliedrului ionului de Ni(II).

În figura II.132 sunt prezentate structurile celor două unități mononucleare dicationice ce conțin ionii Ni1 și Ni2, independenți din punct de vedere cristalografic alături de contraionii perchlorat corespunzători (atomii de hidrogen, cu mici excepții, au fost îndepărtați pentru claritate).

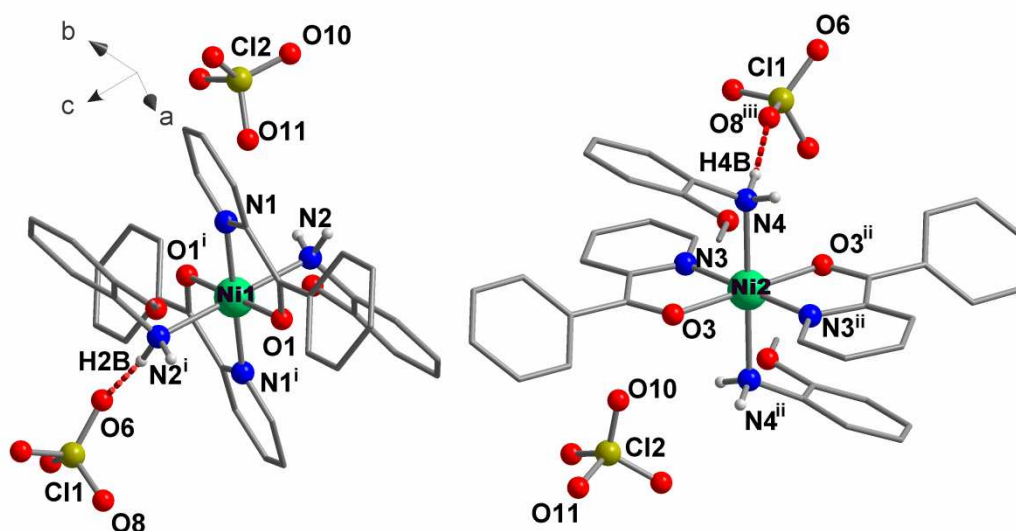


Figura II.132. Structurile celor două unități mononucleare ale compusului de Ni(II)

Geometria de coordinare a ionilor de Ni(II) poate fi descrisă, prin urmare, ca un octaedru ușor distorsionat prin alungire după axa N2–Ni1–N2ⁱ, respectiv N4–Ni2–N4ⁱⁱ (ⁱ = 2-x, -y, 4-z; ⁱⁱ = 2-x, -1-y, 3-z). Ambele unități complexe corespund izomerului *trans* valabil pentru cazul general [M(AA)₂(B)₂]ⁿ⁺, în care cei doi liganzi monodentați au o dispunere diametral opusă în raport cu centrul metalic.

Analizând împachetarea entităților complexe în cristal, se poate observa că unitățile conținând ioni Ni1, precum și cele bazate pe ioni Ni2 sunt dispuse în șiruri paralele după axa cristalografică *a*. Aceste șiruri definesc plane de molecule complexe, paralele la planul cristalografic *ab*, despărțite între ele prin plane reciproc paralele conținând anioni perchlorat de tipurile Cl(1)O₄⁻ și Cl(2)O₄⁻.

Pe de altă parte, anionii Cl(1)O₄⁻ conectează prin legături de hidrogen unități complexe adiacente bazate pe Ni1 și, respectiv, Ni2. Se formează astfel lanțuri supramoleculare în zigzag, dispuse paralel și propagate în fază (figura II.133).

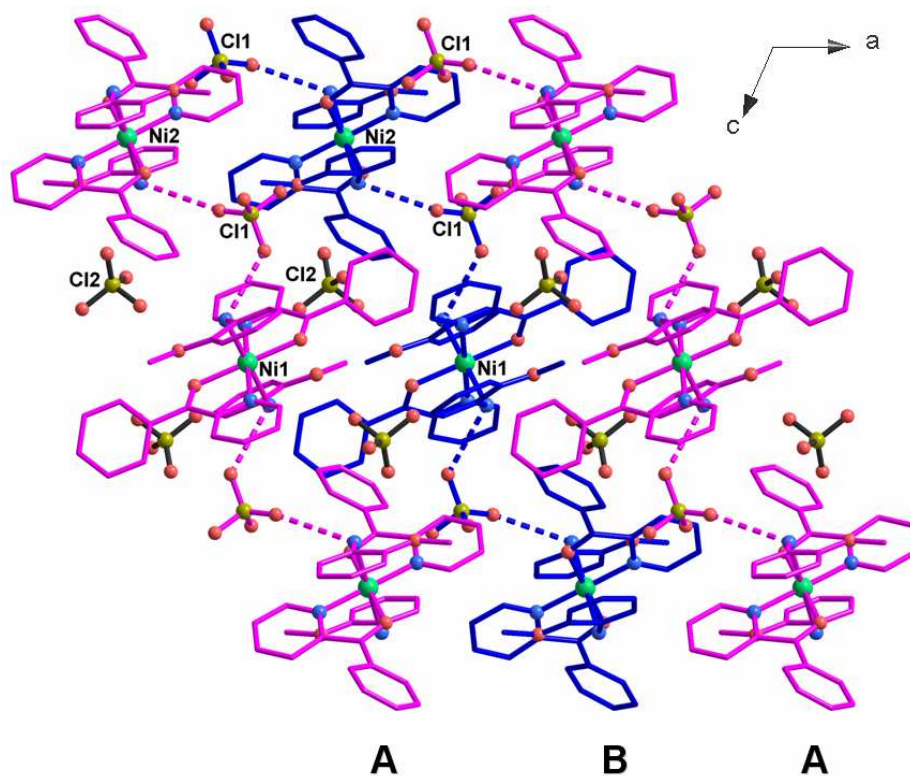


Figura II.133. Diagrama de împachetare a complexului $[Ni(ppk)_2(o-MeO-An)_2](ClO_4)_2$
- vedere în planul cristalografic ac (pentru claritate, atomii de hidrogen nu au fost redați) -

CONCLUZII

În cadrul acestei teze de doctorat, s-au efectuat cercetări privind capacitatea unor azometine, derivate de la cetone, de a forma combinații complexe cu metale tranziționale divalente.

Rezultatele cercetărilor s-au concretizat în sinteza a nouă liganzi azometinici, din care trei necitați în literatura de specialitate, cu care s-au sintetizat **67** de combinații complexe ce se încadrează într-o diversitate de tipuri. Majoritatea combinațiilor complexe s-au sintetizat cu azometine derivate de la 1-H-indol-2,3-dionă, dat fiind interesul pe care acești complecși l-au trezit în rândul cercetătorilor chimiști.

Combinățiile complexe cu liganzi baze Schiff derivate de la 1-H-indol-2,3-dionă, respectiv fenil-2-piridil-cetonă, prezintă un interes deosebit datorită varietății lor structurale, a modului de realizare al legăturilor chimice, a geometriilor adoptate de complecși dar și a aplicabilităților practice în domenii ca: biologie, biochimie, medicină și farmacie.

Liganzii sintetizați au fost caracterizați prin analiză elementală, spectroscopie IR, ^1H RMN, ^{13}C RMN, UV-VIS-NIR și activitate antibacteriană.

Combinățiile complexe sintetizate au fost caracterizate prin analiză elementală, spectroscopie IR, UV-VIS-NIR, RPE (pentru complexul de Cu(II)), determinări de susceptibilitate magnetică și conductivitate molară, activitate antibacteriană și analiză termică.

Un complex de Ni(II) derivat de la fenil-2-piridil-cetonă și 2-metoxi-anilină sintetizat prin metoda *template* s-a obținut sub formă de monocristal, lucru care a permis analizarea acestuia prin difracție de raze X. S-a demonstrat astfel că, fenil-2-piridil-cetona se coordonează bidentat chelatic formând baza poliedrului, pozițiile axiale fiind ocupate de două molecule de o-anisidină care se coordonează prin atomul de N sp^3 .

Geometria de coordinare a ionilor de Ni(II) poate fi descrisă ca un octaedru ușor distorsionat prin alungire, iar anionii perclorat definesc sfera de ionizare a complexului.

Datorită faptului că, în prezent tot mai multe combinații complexe și-au găsit o largă aplicabilitate în terapia antibacteriană, majoritatea complecșilor au fost testați din punct de vedere al activității biologice, pe bacterii gram pozitiv și gram negativ, respectiv *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* și *Salmonella Typhimurium*.

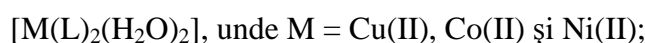
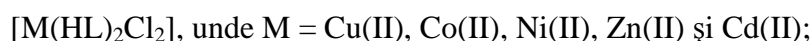
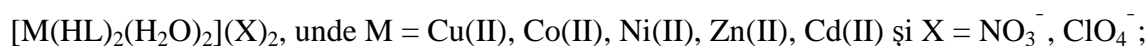
În subcapitolul II.1 sunt prezentate date referitoare la obținerea prin condensare a 1-H-indol-2,3-dionă cu anilină (L^1), o-anisidină (L^2) și p-anisidină (L^3), care sunt potențiali bidentați. Dată fiind tautomeria liganzilor, în funcție de condițiile de sinteză, s-a pus în evidență faptul că aceștia pot funcționa și bidentat monobazic.

Cu acești trei liganzi în formă tautomeră ceto sau enol, s-au obținut **32** de combinații complexe încadrate în patru tipuri.

Datele de analiză elementală, spectrele IR, determinările de conductivitate electrică și analiza termogravimetrică au permis stabilirea modului de coordinare al ligandului. Prin analiza termogravimetrică s-a stabilit numărul de molecule de apă de coordinare sau cristalizare semnalate în spectrele IR.

Analiza spectrelor electronice și determinările de susceptibilitate magnetică coroborate cu valorile experimentale au dus la concluzia că geometriile de coordinare sunt:

- octaedrice pentru complexii de tipul:



- tetraedrice pentru complecși de tipul $[M(L)_2]$, unde $M = \text{Zn(II)} \text{ și } \text{Cd(II)}$.

Pentru combinațiile complexe $[\text{Cu(HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ și $[\text{Cu(L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ s-au înregistrat spectre RPE la temperatura camerei, care confirmă o geometrie octaedrică deformată axial a acestora, prevăzută și de spectrele electronice.

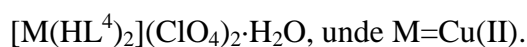
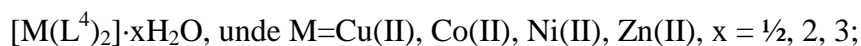
Valorile parametrilor de câmp cristalin, calculate din maximele benzilor din spectrele electronice, au dus la concluzia că în complexii de Co(II) și Ni(II) legătura metal-ligand are un caracter covalent slab.

Înconjurarea tetraedrică pentru complexii de Zn(II) și Cd(II), de tipul $[M(L)_2]$, a fost propusă pe baza datelor de analiză elementală și conductivitate electrică, absența apei de coordinare și caracterul bidentat monobazic al ligandului. Această presupunere a fost confirmată de spectrul ^1H RMN și ^{13}C RMN înregistrate pentru complexul de $[\text{Cd(L)}_2]$.

Cei trei liganzi și complexii respectivi au fost testați pe bacterii gram pozitiv și gram negativ, rezultatele nefiind promițătoare decât în cazul bacteriei *Escherichia coli*.

În subcapitolul II.2 sunt prezentate studiile asupra combinațiilor complexe pe care le formează doi liganzi potențial tridentați: hidrazona 1-H-indol-2,3-dionă cu hidrazida acidului izonicotinic (L^4) și baza Schiff a 1-H-indol-2,3-dionă cu alcoolul aminobenzilic (L^5).

Cu ligandul L^4 s-au sintetizat combinații complexe de forma:



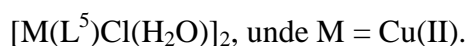
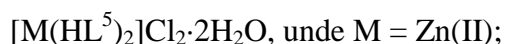
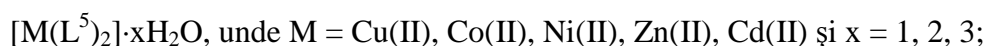
Ligandul prezintă un comportament monoanionic tridentat prin atomul de oxigen carbonilic din fragmentul isatinei, prin atomul de azot azometinic și prin atomul de oxigen al fragmentului de izoniazid, în forma enolică pentru complexii de tipul $[M(L^4)_2] \cdot xH_2O$. Prezența moleculelor de apă în complexi, semnalată și în spectrele IR, este susținută și de datele analizei termogravimetrice.

De asemenea, ligandul funcționează neutru tridentat în forma ceto, coordinându-se prin atomul de oxigen din gruparea carbonil a fragmentului de isatină, prin atomul de oxigen al grupării carbonil din fragmentul hidrazidei și prin atomul de azot al grupării azometin în cazul complexului $[Cu(HL^4)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$.

Rezultate promițătoare s-au obținut la testarea ligandului și complexilor pe bacteria *Escherichia coli*, care au o capacitate de inhibiție între 8 și 14, mai mare decât *Gentamicin*.

Cel de-al doilea ligand tridentat (L^5), folosit pentru obținerea de combinații complexe ale unor metale tranzitionale a fost sintetizat prin condensarea 1-H-indol-2,3-dionă cu alcoolul 2-aminobenzilic. Acest ligand nu a fost citat în literatura de specialitate. Structura lui a fost stabilită prin analiză elementală, spectroscopie IR, 1H RMN, ^{13}C RMN și UV-VIS-NIR.

Cu acest ligand s-au sintetizat șapte combinații complexe noi de tipul:



Corelarea datelor experimentale indică, în funcție de condițiile de reacție, un comportament tridentat monoanionic al ligandului organic participând la coordinare prin atomul de azot azometinic, oxigen amidă și oxigenul grupării fenoxo pentru complexii de tipul $[M(L^5)_2] \cdot xH_2O$ și $[Cu(L^5)Cl(H_2O)]_2$ și bidentat neutru prin atomul de azot azometinic și oxigenul carbonilic din fragmentul isatinic în cazul complexului $[Zn(HL^5)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ fără implicarea grupării OH fenolic. Faptul că acest complex nu conține apă de coordinare conduce la ideea unei înconjurări tetraedrice a ionului de zinc.

În dimerul $[Cu(L)Cl(H_2O)]_2$ oxigenul grupării OH deprotonate funcționează ca punte între doi ioni de Cu(II). Cele două molecule de ligand se coordonează prin atomul de azot azometinic și atomul de oxigen carbonilic. Fiecare atom de Cu(II) este coordonat cu un ion de clor și o moleculă de apă.

Analiza spectrelor electronice și determinările de susceptibilitate magnetică pentru combinațiile complexe de tipul $[M(L)_2] \cdot xH_2O$ unde ligandul funcționează tridentat monobazic, a dus la concluzia că se poate propune o înconjurare octaedrică pentru acești complecși.

Pentru combinațiile complexe $[Cu(L^5)_2] \cdot H_2O$ și $[Cu(L^5)Cl(H_2O)]_2$, sub formă de pulbere, s-au înregistrat spectre RPE atât la temperatura camerei, cât și la temperatura azotului lichid (77 K). Semnalele obținute la cele două temperaturi nu au arătat diferențe semnificative, astfel geometria în jurul ionului de cupru nu este afectată prin răcire. În spectrul complexului $[Cu(L^5)_2] \cdot H_2O$ apare un semnal specific unei simetrii axiale iar pentru complexul $[Cu(L^5)Cl(H_2O)]_2$ se confirmă existența unor interacții de schimb între centrii de Cu(II).

Prezența apei, semnalată și în spectrele IR, pentru combinațiile complexe de tipul $[M(L^5)_2] \cdot xH_2O$, $[Cu(L^5)Cl(H_2O)]_2$ și $[Zn(HL^5)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ a fost pusă în evidență și prin analiză termogravimetrică.

La testarea ligandului (L^4) respectiv (L^5) și a complecșilor săi pe cele trei bacterii, s-au remarcat valori aproape duble ale zonei de inhibiție față de cele ale liganzilor, în cazul complecșilor de Zn(II) și Cd(II).

În subcapitolul II.3 sunt prezentate rezultatele cercetărilor asupra reacțiilor de condensare a 1-H-indol-2,3-dionă cu o-fenilendiamină în diverse tipuri de solvenți și diferite rapoarte.

În funcție de condițiile de reacție, produșii de condensare s-au dovedit ca fiind diferiți, în urma studierii lor prin analiză elementală, spectroscopie IR, 1H RMN, ^{13}C RMN și UV-VIS-NIR.

Sinteza ligandului (L^6), N,N'[-bis-3,3'-indolin-2-2'-onă]-1,4-diaminobenzen, s-a realizat prin refluxarea pe baie de apă, a soluțiilor benzenice în raport molar de 2:1. Au fost sintetizate patru combinații complexe, pornind de la (L^6) și azotații metalelor, obținând-se complecși de tipul $[M_2(HL^6)(NO_3)_2(H_2O)_4](NO_3)_2$, unde $M = Cu(II), Co(II), Ni(II)$, și $[Cd_2(HL^6)(NO_3)_4]$.

Datele spectrale, valorile conductivității molare, analiza termică și momentele magnetice indică faptul că ligandul funcționează bis-bidentat iar complecșii au o geometrie octaedrică.

Valorile calculate pentru parametrii de câmp cristalin sugerează un caracter covalent slab al legăturii metal-ligand.

Pentru complexul de Cu(II) spectrul RPE constituie un argument în plus pentru geometria octaedrică, cu precizarea că octaedrul este distorsionat rombic.

Datele experimentale ce indică activitatea antibacteriană a compușilor testați prezintă valori semnificativ mai mari pentru complexul de Co(II) comparativ cu cele ale ligandului și a celorlalți compuși.

Sinteza ligandului (HL^7), N[-3-indolin-2-onă]-1,4-diaminobenzen, s-a realizat prin refluxarea pe baie de apă, a soluțiilor în tetrahidrofuran (THF) în raport molar de 1:1. Au fost sintetizate zece combinații complexe ale Cu(II), Co(II), Ni(II) și Cd(II) pornind de la ligandul (L^7) cu diverse săruri metalice (cloruri, sulfati, azotați) în raport molar de 1:1 și 1:2.

Analiza spectrelor IR sugerează un comportament bidentat pentru ligandul N[-3-indolin-2-onă]-1,4-diaminobenzen și o coordonare prin atomii de azot azometinic și oxigen carbonilic. Sfera de coordonare este completată de:

- ionul clorură pentru complexii $[M(HL^7)Cl_2] \cdot 2H_2O$;
- ionul sulfat bidentat și molecule de apă pentru complexii de tipul $[M(HL^7)(SO_4)(H_2O)_2]$;
- ionul azotat bidentat și molecule de apă pentru complexii $[M(HL^7)(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2$.

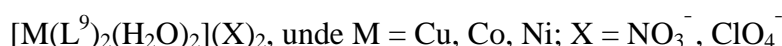
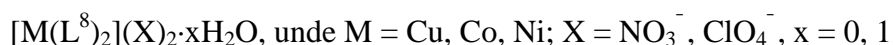
De remarcat faptul că frecvența de întindere ν_{NH} indică neimplicarea grupării NH_2 în interacțiile cu ionii metalici.

Corelarea datelor experimentale obținute prin metode de analiză elementală cu cele observate din spectrele electronice și RPE (pentru complexii de Cu(II)), a condus la atribuirea unor geometrii tetraedrice, plan-pătrate sau octaedrice în acord cu valorile momentelor magnetice determinate.

La testarea ligandului și a complexilor săi pe cele trei bacterii, s-a observat o capacitate de inhibiție mică comparativ cu antibioticele de referință *Ciprofloxacin* și *Ampicilin*, dar comparabilă cu cea a antibioticului *Gentamicin*. Complexii de Co(II) s-au remarcat prin valori semnificativ mai mari ale zonei de inhibiție față de cele ale ligandului.

Pe linia cercetărilor anterioare din cadrul laboratorului, s-au obținut și caracterizat opt combinații complexe noi ale unor ioni metalici tranzitionali de Cu(II), Co(II), Ni(II) cu baze Schiff derivate de la fenil-piridil-cetonă cu p-anisidină (L^8) și o-anzidină (L^9), care sunt prezentate în subcapitolul II.4.

Sărurile metalice folosite au fost $M(NO_3)_2$ și $M(ClO_4)_2$, obținându-se complexi de tipul:



Liganzii obținuți prin condensarea fenil-piridil-cetonei cu p-anisidină (L^8) și o-anisidină (L^9) în raport molar de 1:1, sunt baze Schiff, solubile în solvenți organici uzuali și au fost caracterizate prin analiză elementală, spectroscopie IR și UV-VIS-NIR.

Combinatiile complexe, s-au obținut prin amestecarea soluțiilor etanolice ale liganzilor (L^8) și (L^9) și sărurilor metalice în raport molar de 1:2.

Complecșii au fost caracterizați prin analiză elementală, spectroscopie IR, UV-VIS-NIR, RPE (pentru complecșii de Cu(II)), determinări de susceptibilitate magnetică, conductivitate molară și activitate antibacteriană.

Spectrele IR au scos în evidență faptul că în acești complecși ligandul funcționează bidentat neutru prin atomii de azot piridinic și azometinic și, de asemenea, prezența moleculelor de apă de coordinare. Spectrele electronice și tranzițiile d-d corespunzătoare, corelate cu valorile momentelor magnetice, au permis atribuirea geometriei de coordinare pentru fiecare combinație complexă.

S-au înregistrat spectre RPE pentru complecșii de Cu(II), pe pulberi policristaline. Pentru complexul $[\text{Cu}(\text{L}^9)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ se susține o geometrie octaedrică alungită axial. Pe componenta anizotropă de câmp slab spectrul prezintă o structură hiperfină ceea ce a permis calcularea parametrului α^2 a cărui valoare sugerează un caracter preponderent covalent al legăturii metal-ligand. Prin urmare, liganzii (L^8) și (L^9) funcționează bidentat N,N coordinându-se prin azotul azometinic și cel piridinic.

Pe baza studiilor spectrale a valorilor momentelor magnetice și a conductivității molare s-au formulat structuri probabile pentru acești complecși.

Liganzii liberi și combinațiile complexe au fost testați din punct de vedere al acțiunii antibacteriene pe tulpini bacteriene patogene gram pozitiv și gram negativ, respectiv *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* și *Salmonella Typhimurium*. Rezultatele testelor au indicat o activitate antibacteriană moderată comparativ cu antibioticele *Ciprofloxacin* și *Ampicilin*, și aproximativ egală cu cea a antibioticului *Gentamicin*.

Rezultatele activității antibacteriene au dus la concluzia că în cazul combinațiilor complexe cu geometria tetraedrică sau plan-pătrată, în care ionul metalic prezintă număr de coordinare 4, activitatea biologică s-a dovedit mai intensă decât în cazul complecșilor cu geometrie octaedrică, cu ionul metalic hexacoordinat. Creșterea numărului de coordinare poate produce o scădere a activității biologice a compușilor testați. Mai mult decât atât, activitatea antibacteriană a complecșilor de Zn(II), Cd(II) și Co(II) este superioară complecșilor de Cu(II) și Ni(II), ceea ce duce la concluzia că activitatea biologică a complecșilor față de tulpinile testate este influențată de natura ionului metalic și depinde de geometria complexului.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Okawa, H. Furutachi, D.E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.*, 174, **1998**, 51
 2. P. Guerreiro, S. Tamburini, V.A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.*, 139, **1995**, 17-243
 3. L. Canali, D.C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.*, 28, **1999**, 85
 4. D.E. Fenton, *Chem. Soc. Rev.*, 17, 1988, 69
 5. R. Hernández-Molina, A. Mederos, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, editors-in-chief: J.A. McCleverty și T.J. Meyer, Elsevier Ltd., Oxford, 1.19, **2004**, 411
 6. M. Calligaris, L. Randaccio, *Comprehensive Coordination Chemistry*, eds. G. Wilkinson, R.D. Guillard, J.A. McCleverty, Pergamon, Oxford, 2.20, **1987**, 715
 7. A. Mederos, S. Domínguez, R. Hernández-Molina, J. Sanchiz, F. Brito, *Coord. Chem. Rev.*, 193–195, **1999**, 913
 8. M. Yildiz, Z. Kiliç, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.*, 441, **1998**, 1
 9. T. Hökelek, Z. Kiliç, M. Isiklan, M. Toy, *J. Mol. Struct.*, 523, **2000**, 61
 10. J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.*, 119, **1992**, 67
 11. H. Nazir, M. Yildiz, H. Yilmaz, M.N. Tahir, D. Ülkü, *J. Mol. Struct.*, 524, **2000**, 241
 12. C.M. Armstrong, P.V. Bernhardt, P. Chin, D.R. Richardson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 1145.
 13. J.S. Casas, M.S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, 209, **2000**, 197
 14. R.K. Upadhyay, N. Agarwal, G. Mishra, *J. Indian Chem. Soc.*, 72, **1995**, 849
 15. D.D.N. Singh, M.M. Singh, R.S. Chaudhary, C.V. Agarwal, *J. Appl. Electrochem.*, 10, **1980**, 587
 16. Y.S. Mohamed, A.E.M.N. Gohar, F.F. Abdel-Latif, M.Z.A. Badr, *Pharmazie*, 40, **1991**, 312
 17. V. Glover, S.K. Bhattacharya, M. Sandler, *Indian J. Exp. Biol.*, 29, **1991**, 1
 18. M. Ischia, A. Palumbo, G. Prota, *Tetrahedron*, 44, **1988**, 6441
 19. A. Palumbo, M. Ischia, G. Misuraca, G. Prota, *Biochim. Biophys. Acta*, 990, **1989**, 297
 20. J.M. Halket, P.J. Watkins, A. Przyborowska, B.L. Goodwin, A. Clow, V. Glover, M. Sandler, *J. Chromatogr.*, 562, **1991**, 279
 21. O.L. Erdmann, *J. Prakt. Chemie*, 19, **1840**, 321
 22. A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.*, 3, **1840**, 393
-

-
23. T. Sandmeyer, *Z. Farb. Textile Chem.*, 2, **1903**, 129
 24. T. Sandmeyer, *Helv. Chim. Acta*, 2, **1919**, 234
 25. R. Stollé, *J. Prakt. Chem.*, 128, **1930**, 1
 26. J. Martinet, P. Cousset, *Compt. Rend.*, 172, **1921**, 1234
 27. P.G. Gassman, B.W. Cue Jr., T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, 42, **1977**, 1344
 28. P.G. Gassman, K.M. Halweg, *J. Org. Chem.*, 44, **1979**, 628
 29. N.A. Frolova, V.Kh. Kravtsov, V.N. Biyushkin, Yu.M. Chumakov, O.N. Belkova, T.I. Malinovskii, *J. Struct. Chem.*, 29, **1988**, 491
 30. G.J. Palenik, A.E. Koziol, A.R. Katritzky, W.Q. Fan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 715-716
 31. A. Rathna, J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 1661
 32. A. Bigotto, V. Galasso, *Spectrochim. Acta*, 35A, **1979**, 725
 33. I. Petrov, O. Grupce, T. Stafilov, *J. Mol. Struct.*, 142, **1986**, 275
 34. H. Laatsch, R.H. Thomson, P.J. Cox, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 1331
 35. R. Augusti, A.D. Dias, I.C.P. Fortes, *Quím. Nova*, 21, **1998**, 655
 36. J.F.M. Da Silva, S.J. Garden, A.C. Pinto, *J. Braz. Chem. Soc.*, 12(3), **2001**, 273-324
 37. M.H. Palmer, A.J. Blake, R.O. Gould, *Chem. Phys.*, 115, **1987**, 219
 38. Y. Hiyama, T. Maruizumi, E. Niki, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 52, **1979**, 2752
 39. C.D. Nenițescu, *Chimie organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, **1974**
 40. D. Maysinger, M. Biruš, M. Movrin, *Pharmazie*, 37, **1982**, 779
 41. I. Chiyanzu, C. Clarkson, P.J. Smith, J. Lehman, J. Gut, P.J. Rosenthal, K. Chibale, *Bioorg. Med. Chem.*, 13, **2005**, 3249-3261
 42. S.N. Pandeya, D. Sriram, *Acta. Pharm. Turc.*, 40, **1998**, 33-38
 43. M. Sarangapani, V. M. Reddy, *Indian J. Heterocycl. Chem.*, 3, **1994**, 257-260
 44. S.K. Sridhar, S.N. Pandeya, J.P. Stables, A. Ramesh, *Eur. J. Med. Chem.*, 16, **2002**, 129-132
 45. M. Varma, S.N. Pandeya, K.N. Singh, J.P. Stables, *Acta Pharm.*, 54, **2004**, 49-56
 46. S.N. Pandeya, P. Yogeewari, D. Sriram, E. De Clercq, C. Pannecouque, M. Witvrouw, *Chemotherapy*, 45, **1999**, 192-196
 47. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Eur. J. Med. Chem.*, 35, **2000**, 249-255; *Molecules*, 12, **2007**, 1729
 48. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Arzneim Forsch./Drug Res.*, 50, **2000**, 55-59
-

-
49. S.N. Pandeya; P. Yogeewari, D. Sriram, G. Nath, *Bull. Chim. Farm.*, 137, **1998**, 321-324
 50. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Farmaco*, 54, **1999**, 624-628
 51. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Indian J. Pharm. Sci.*, 61, **1999**, 358-361
 52. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Pharm. Acta Helv.*, 74, **1999**, 11-17
 53. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 9, **1999**, 25-31
 54. S.P. Singh, S.K. Shukla, L.P. Awasthi, *Curr. Sci.*, 52, **1983**, 766-769
 55. A. Bacchi, M. Carcelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, M.C. Rodriguez-Arguelles, D. Rogolino, C. Solinas, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.*, 99, **2005**, 397-408
 56. G. Cerchiaro, G.A. Micke, M.F.M. Tavares, A.M.D.C. Ferriera, *J. of Molecular Catalysis*, 221, **2004**, 29-39
 57. T. Takeuchi, A. Bottcher, C.M. Quezada, M.I. Simon, T.J. Meade, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 8555-8556
 58. A. Jarrahpour, D. Khalili, E. De Clercq, C. Salmi, J.M. Brunel, *Molecules*, 12, **2007**, 1720-1730
 59. C.V.R. Reddy, M.G.R. Reddy, *J. Chem. Eng. Data*, 39(4), **1994**, 723
 60. P.K. Bhattacharya, *J. Sci. Ind. Res.*, 40, **1981**, 382
 61. C.V.R. Reddy, M.G.R. Reddy, *Indian J. Chem.*, Sect. A, 33(3), **1994**, 233
 62. J. Hanss, H.-J. Kruger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, **1996**, 2827
 63. W.H. Leung, E.K.-F. Chow, S.-M. Peng, *Polyhedron*, 12, **1993**, 1635
 64. T. Cheung, T. Lai, C. Che, *Polyhedron*, 13, **1994**, 2073
 65. A.F.M. Siebert, W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 385
 66. J.M. Law, W. Henderson, B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4587-4594
 67. A. Lenz, K. Sünkel, W.Z. Beck, *Naturforsch.*, 51b, **1996**, 1639-1643
 68. K. Singhal, *Synth. React. Inorg. Metal - Org. Chem.*, 23, **1993**, 1363
 69. L. Sharada, M. Ganorka, *Indian J. Chem.*, 6, **1988**, 2032
 70. A. Kriza, C. Pârâu, N. Popa, *Rev. Chim.*, 52(6), **2001**, 346
 71. M.A. Khalifa, A.M. Hassaan, *Indian Journal Of Chemistry*, Part A, 34(7), **1995**, 580-583
 72. A.M. Hassaan, E.M. Soliman, M. El-Shabasy, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 19, **1989**, 773
 73. A.M. Hassaan, *Trans. Met. Chem.*, 15, **1990**, 283
 74. A.M. Hassaan, E.M. Soliman, *International J. Chem.*, 2, **1991**, 119
 75. A.M. Hassaan, M.A. Khalifa, *Monatshefte Fur Chemie*, 124, **1993**, 803
 76. A.M. Hassaan, M.A. Khalifa, A.K. Shehata, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 104/3, **1995**, 121
-

-
77. M.A. Khalifa, A.M. Hassaan, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 9(1), **1995**
 78. E.C. Alyea, A. Malek, A.I. Kazi, *Transition Met. Chem.*, 6, **1981**, 223-226
 79. I. Schopov, N. Popov, *J. Polymer Sci.*, A7, **1969**, 1803
 80. F. Popp, *J. Heterocyclic Chem.*, 6, **1969**, 125-127
 81. G. Henske, W. Lemke, *Chem. Ber.*, 91, **1958**, 101
 82. K. Niime, S. Kurosawa, F. Toda, M. Hasegawa, Y. Iwakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, **1982**, 2293
 83. A. Kriza, C. Pârâu, *Acta Chim. Slov.*, 48, **2001**, 445
 84. A.M. Hassaan, K. Shehata, *Synth. React. Inorg. Org. Chem*, 25(3), **1993**, 815
 85. D.X. West, A.K. El-Sawaf, G.A. Bain, *Trans. Met. Chem.*, 23, **1998**, 1
 86. N.M. Samus, V.L. Tsapkov, A.P. Culya, *Russ. J. Gen. Chem.*, 74, **2004**, 1539
 87. A.M. Hassaan, *Ind. J. Chem.*, 36, **1997**, 241
 88. S.S. Konstantinović, B.C. Radovanović, V. Vasić, Ž. Cakić, *J. Serb. Chem. Soc.*, 68, **2003**, 641-647
 89. K. Sharma, A. Srivastava, S. Srivastava, *J. Serb. Chem. Soc.*, 71, **2006**, 917
 90. G. Cerchiaro, P.L. Saboya, D.M. Tomazela, M.N. Eberlin, A.M.D.C. Ferreira, *Transition Met. Chem.*, 29, **2004**, 495-504
 91. A.M. Hassaan, A.K.A. Al-Nasr, M.A. Khalifa, *J. Indian. Chem. Soc.*, 74, **1997**, 496
 92. A.M. Hassaan, A.K.A. Al-Nasr, M.A. Khalifa, *Russ. J. Coord. Chem.*, 23, **1997**, 356
 93. R.T. Rodio, E.M. Pereira, M.F.M. Tavares, A.M.D.C. Ferreira, *Carbohydr. Res.*, 315, **1999**, 319
 94. J. Muller, K. Felix, C. Maichle, E. Lengfelder, J. Strahle, U. Weser, *Inorg. Chim. Acta*, 11, **1995**, 233
 95. G. Cerchiaro, K. Aquilano, G. Filomeni, G. Rotilio, M.R. Ciriolo, A.M.D.C. Ferreira, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, **2005**, 1433-1440
 96. G. Filomeni, S. Piccirillo, I. Graziani, S. Cardaci, A.M.D.C. Ferreira, G. Rotilio, M.R. Ciriolo, *Carcinogenesis*, 30(7), **2009**, 1115-1124
 97. G. Filomeni, G. Cerchiaro, A.M.D.C. Ferreira, A. Martino, J.Z. Pedersen, G. Rotilio, M.R. Ciriolo, *The Journal of Biological Chemistry*, 282(16), **2007**, 12010-12021
 98. D.P. Singh, R. Kumar, M. Kamboj, V. Grover, K. Jain, *Russ. J. Coord. Chem.*, 34, **2008**, 238-240
 99. F. Rafat, K.S. Siddiqi, M.Y. Siddiqi, *Polish J. Chem.*, 79(4), **2005**, 663
 100. D.P. Singh, K. Kumar, C. Sharma, *Spectrochimica Acta*, Part A 75, **2010**, 98-105
-

101. T.A. Khan, S.S. Hasan, A.K. Mohamed, M. Shakir, *Indian J. Chem.*, 37a, **1998**, 1123-1125
102. N. Raman, S. Sobha, *J. Serb. Chem. Soc.*, 75(6), **2010**, 773-788
103. G. Speir, J. Csihony, J.M. Whalen, C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 3, **1996**, 3519
104. Y. Anjaneyalu, R.P. Rao, *Synth. React. Inorg.-Org. Chem.*, 16, **1986**, 257
105. L. Mishra, V.H. Singh, *Indian J. Chem.*, 32a, **1993**, 446
106. F.A. Al-Seif, M.M.H. Khalil, *J. Saudi Chem. Soc.*, 11, **2007**, 269
107. M.M.H. Khalil, F.A. Al-Seif, *J. Coord. Chem.*, 60, **2007**, 1191
108. M.M.H. Khalil, F.A. Al-Seif, *Res. Lett. Inorg. Chem.*, **2008**
109. A.M. Hassaan, *Journal of Islamic Academy of Sciences*, 4, **1991**, 271-274
110. A. Nakahara, H. Yamamoto, H. Matsumoto, *Sci. Rep. Coll. Gen. Educ. Osaka Univ.*, 12, **1963**, 11
111. B.N. Figgis, J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.*, 157(6), **1964**, 37-67
112. I.L. Dorokhtei, I.I. Seifullina, S.V. Zubkov, *Russ. J. Coord. Chem.*, 29(10), **2003**, 714
113. M.M.H. Khalil, F.A. Al-Seif, *Journal of Saudi Chemical Society*, 14, **2010**, 3339
114. V.I. Tsapkov, N. Al-Nabgali, V.V. Stan, N.M. Samus, *Russian Journal of General Chemistry*, Part 1, 64(11), **1994**, 1604
115. S. Öztürk, M. Akkurt, M.Ü. Özgür, A. Erçağ, F.W. Heinemann, *Acta Crystallographica*, E59-4, **2003**, 569-571
116. A. Erçağ, S.O. Yildirim, M. Akkurt, M.Ü. Özgür, F.W. Heinemann, *Chinese Chemical Letters*, 17(2), **2006**, 243-246
117. R.C. Khulbe, Y.K. Bhoon, R.P. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, 58, **1981**, 840
118. A.C. Coda, G. Desimoni, A.G. Invernizzi, P. Quadrelli, P.P. Righetti, G. Tacconi, *Gazz. Chim. Ital.*, 115, **1985**, 549
119. H.A. Dessouki, A.S. Shalabi, H.M. Killa, M. Zaki, *Spectrochim. Acta*, A, 44, **1988**, 849
120. R.C. Khulbe, R.P. Singh, Y.K. Bhoon, *Transit. Met. Chem.*, 8, **1983**, 59
121. L.K. Gupta, U. Bansal, S. Chandra, *Spectrochim. Acta*, A, 66, **2007**, 972-975
122. A.M. Hassaan, *Egypt. J. Pharm. Sci.*, 33, **1992**, 679-687
123. V.I. Tsapkov, T. Mianperem, N.M. Samus, *Russ. Gen. Chem.*, 65, **1995**, 320
124. V.I. Tsapkov, P. D'erd, N.M. Samus, *Russ. J. Gen. Chem.*, 63(6), **1993**, 841
125. A. Bonardi, S. Ianelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, C. Solinas, *Inorg. Chim. Acta*, 187, **1991**, 167

-
126. S. Ianelli, G. Minardi, C. Pelizzi, G. Pelizzi, L. Reverberi, C. Solinas, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 2113
 127. A. Bacchi, A. Bonardi, M. Carcelli, P. Mazza, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, C. Solinas, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.*, **69**, **1998**, 101
 128. J.L. Buss, E. Arduini, K.C. Shephard, P. Ponka, *Biochem. Pharmacol.*, **65**(3), **2003**, 349
 129. M.C. Rodrigues-Arguelles, M.B. Ferrari, F. Bisceglie, C. Pelizzi, G. Pelosi, S. Pinelli, M. Sassi, *J. Inorg. Biochem.*, **98**, **2004**, 313
 130. G. Cerchiaro, A.M.C. Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, **2006**, 1473
 131. E. Ispir, M. Kurtoglu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, **36**(8), **2006**, 627-631
 132. K. Sharma, R.V. Singh, N. Fahmi, *Spectrochimica Acta Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*, **76**, **2010**, 45
 133. M.B. Ferrari, C. Pelizzi, G. Pelosi, M.C. Rodriguez, *Polyhedron*, **21**, **2002**, 2593
 134. N. Raman, V. Muthuraj, S. Ravichandran, A. Kulandaisamy, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **115**(3), **2002**, 161-167
 135. A. Kriza, I. Ignat, N. Stănică, C. Drăghici, *Rev. Chim.*, **62**(7), **2011**, 696-701
 136. Z. Chohan, A. Munawar, C.T. Supuran, *Metal Based Drugs*, **8**(3), **2001**, 137-143
 137. A. García-Raso, J.J. Fiol, A. López-Zafra, A. Cabrero, I. Mata, E. Molins, *Polyhedron*, **18**(6), **1999**, 871-878
 138. E. Canpolat, M. Kaya, *Turk. J. Chem.*, **29**, **2005**, 409-415
 139. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, **1971**, 81-82
 140. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1970**
 141. B.M. Gatehouse, S.E. Livingstone, R.S. Nyholm, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, **1958**, 75
 142. S.D. Ross, *Spectrochim. Acta*, **18**, **1962**, 225
 143. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, **1984**
 144. A. Kriza, M. Tătucu, I. Bolocan-Viasu, A.E. Rogozea, E. Pătru, *Rev. Chim.*, **60**(3), **2009**, 268
 145. D. Kovala-Demertzi, A. Galani, N. Kourkoumelis, J.R. Miler, A. Demertzis, *Polyhedron*, **26**, **2007**, 2871-2879
 146. S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, **1966**, 415
 147. S.S. Konstantinovic, B.C. Radovanovic, Z.B. Todorovic, S.B. Ilic, *J. Serb. Chem. Soc.*, **72**(10), **2007**, 975
-

-
148. B. Kozlevčar, D. Odlazek, A. Golobič, A. Pevec, P. Strauch, P. Šegedin, *Polyhedron*, **25**, **2006**, 1161–1166
149. K. Bauerova, J. Valentova, S. Ponist, J. Navarova, D. Komendova, D. Mihalava, *Biologia Bratislava*, **60**(17), **2005**, 65-68
150. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables And Charts*, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, 3rd Ed., 2001
151. R.K. Agarwal, J. Prakash, *Polyhedron*, **10**, **1991**, 2399
152. J. Fries, H. Getrost, *Organic Reagents for Trace Analysis*, Ed. Merck Darmstadt, **1977**, 394
153. B.V. Agarwala, *Acta Chim. Hungarica*, **102**, **1990**, 269
154. E. König, *Structure And Bonding*, **9**, **1971**, 175
155. M. Tătuțu, A. Kriza, C. Maxim, N. Stănică, *J. Coord. Chem.*, **62**(7), **2009**, 1067-1075
156. C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, Mcgraw-Hill Book Comp., Inc., New York, 1962, cap. 10
157. D.Z. Obadovic, D.M. Petrovic, V. M. Leovac, S. Caric, *J. Thermal Anal.*, **36**, **1990**, 99-108
158. A. Kriza, M. Dianu, N. Stănică, C. Drăghici, M. Popoiu, *Rev. Chim.*, **60**(6), **2009**, 555-560
159. H.A. El Borey, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **81**, **2005**, 339-446
160. A. Sreekanth, S. Sivakumas, M.R.P. Kurup, *J. Mol. Struct.*, **655**, **2003**, 47
161. E. Gallo, E. Solari, N. Re, C. Floriani, A. Chiessi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, **1997**, 5144
162. M.C. Rodríguez-Argüelles, S. Mosquera-Vázquez, P. Tourón-Touceda, J. Sanmartín-Matalobos, A.M. García-Deibe, M. Belicchi-Ferrari, G. Pelosi, C. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.*, **101**(1), **2007**, 138-147
163. Y. Sun, J. Lu, D. Zhang, H. Song, *Analytical Sciences*, **22**, **2006**, 237-238
164. H.M. Ali, S.N. Abdul Halim, S.W. Ng, *Acta Cryst.*, **E61**, **2005**, 3287
165. H.M. Ali, S.N. Abdul Halim, W.J. Basirun, S.W. Ng, *Acta Cryst.*, **E61**, **2005**, 916
166. A. Kriza, I. Ignat, O. Oprea, N. Stănică, *Rev. Chim.*, **8**, **2010**, 733
167. Z.E. Serna, M.K. Urtiaga, M.G. Barandika, R. Cortes, S. Martin, L. Lezama, I.M. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **40**, **2001**, 4550-4555
168. R.K. Agarwal, B. Prakash, V. Kumar, A. Aslam Khan, *J. Iran. Chem. Soc.*, **4**(1), **2007**, 114-125
-

-
169. S. Hingorani, B.V. Agarwala, *Journal Transition Metal Chemistry*, 18, **1993**, 576-578
170. R.C. Elder, M.J. Heeg, E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, 17, **1978**, 427
171. N.K. Singh, D.K. Singh, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32(2), **2002**, 203-218
172. R.K. Agarwal, D. Sharma, L. Shing, H. Agarwal, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2006, **2006**, 29234
173. M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2nd Ed., Wiley, Interscience, New York, **1981**
174. M. Avram, G.D. Mateescu, *Spectroscopia Infraroșu. Aplicații în Chimia Organică*, Ed. Tehnică, București, **1966**, 322
175. M.R. Mohamoud, M.T. El-Haty, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, **1980**, 1771
176. A. Scozzafava, C.T. Supuran, *J. Med. Chem.*, 43, **2000**, 3677
177. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, **1986**
178. G.S. Huang, Y.M. Liang, Y.S. Ma, *J. Coord. Chem.*, 26, **1992**, 237
179. S.K. Sahni, *Transition Met. Chem.*, 4, **1979**, 73
180. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1997**
181. A.L. Doadrio, J. Sotelo, A. Fernández-Ruan, *Quim. Nova*, 25(4), **2002**, 525-528
182. T. Roșu, S. Păsculescu, V. Lazăr, C. Chifiriuc, R. Cernat, *Molecules*, 11, **2006**, 904
183. E. Koenig, G. Koenig, Landolt-Bornstein, Springer-Verlag, Berlin, 11(11), **1980**, 12a, **1983**, 12b, **1984**
184. N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Syn. React. Inorg. Met. Nano-Met. Chem.*, 32, **2002**, 1583
185. S. Tyagi, B.J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 199
186. J. Valentová, M. Žemlička, J. Labuda, *Slovenska Tehn. Univ. Press*, **1997**, 251
187. S. Chandra, K.K. Sharma, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 111, **1982**, 5
188. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1978**
189. J. Ochocki, Z. Bogumila, J. Mrozinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 20, **1992**, 2955-2960
190. G. Muller, C.L. Maupin, J.P. Riehl, H. Birkedal, C. Piguet, J.C.G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 4065-4072
-

-
191. R.A. Schroeder, C.E. Weir, E.R. Lippincott, *J. of Research Nbs, A. Physics and Chemistry*, **1962**, 402
 192. S.R. Breeze, S. Wang, J.E. Creedan, N.P. Raju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2327
 193. Y. Sumatsuki, H. Shimada, T. Matsuo, M. Nakamura, F. Kai, N. Matsumoto, N. Re, *Inorg. Chem.*, **37**, **1998**, 5566
 194. H. Li, Z.J. Zhong, W. Chen, X.Z. Tou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 463
 195. J. Wu, *Recent Technology and Application of FT-IR Spectra*, Beijing: Science and Technology Publishing House, **1994**, 256
 196. K.Y. El-Baradie, M. Gaber, *Chem. Pap.*, **57**(5), **2003**, 317-321
 197. E. Tas, V.T. Kasumov, O. Sahin, *Transition Met. Chem.*, **27**, **2002**, 442
 198. C.A. Agamber, C.G. Orrel, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 897
 199. A.K. Singh, B.K. Puri, R.K. Rowley, *Indian J. Chem.*, **27a**, **1988**, 430
 200. S. Base, D.K. Roy, M.S. Mitra, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, **1981**, 533
 201. D.S. Yang, *Acta Cryst.*, **E62**, **2006**, 3792
 202. C. Motta, E. Gueux, A. Mazur, Y. Rayssiguier, *Br. J. Nutr.*, **75**, **1996**, 767
 203. J.E. Huhee, A.K. Ellen, L.K. Richard, *Principles of Structure and Reactivity*. 4th Ed., Pearson Education, Inc. New York, **2005**
 204. D. Marinescu, *Chimie Coordinativă – Principii generale*, Ed. Universității, București, 1995
 205. D. Kivelson, R. Nieman, *J. Chem. Phys.*, **35**, **1961**, 149
 206. J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.*, **193**, **1999**, 1027
-