

DIOXIMAȚI AI Co(III) CARE CONȚIN IONUL TETRAFLUOROBORAT: SINTEZĂ, STRUCTURĂ, PROPRIETĂȚI

Eduard COROPCEANU

Institutul de Chimie al AȘM

A fost realizată sinteza unei serii de dioximați ai cobaltului(III), în care, în afară de liganzii dioximici (metilgloxima – MH₂, dimetilgloxima – DH₂, difenilgloxima – DfH₂, 1,2-ciclohexandiondioxima – NioxH₂) la atomul central coordinează diferiți liganzi organici (tiocarbamida, piridina, anilina, nicotinamida, sulfanilamida, orto-fenantrolina). În dependență de natura liganzilor axiali, are loc aranjarea spațială specifică a moleculelor asamblate. Sarcina cationului complex este compensată de anionul tetrafluoroborat, care împreună cu moleculele de apă formează un sistem de legături de hidrogen. Unii reprezentanți ai acestei serii manifestă proprietăți biostimulatoare în procesele de enzimizare la unele tulpini de fungi.

Cuvinte-cheie: *compuși coordinativi, dioximați, cobalt(III), anion tetrafluoroborat, biostimulatori.*

Co(III) DIOXIMATES CONTAINING TETRAFLUOROBORATE ION: SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

The synthesis of a serie of cobalt(III) dioximates (methylglyoxime – MH₂, dimethylglyoxime – DH₂, diphenylglyoxime – DfH₂, 1,2-cyclohexanedionedioxime – NioxH₂) has been performed, which have some additional organic ligands (thiocarbamide, pyridine, aniline, nicotinamide, sulfanilamide, ortho-phenanthroline) coordinated to the central atom. It was proved that the specific spatial arrangement of the assembled molecules depends on the nature of the axial ligands. The charge of the cationic complex is compensated by the tetrafluoroborate anion, which forms a system of hydrogen bonds with the water molecules. Several representatives of this series are good biostimulators of enzymogenesis processes of some fungal strains.

Keywords: *coordination compounds, dioximates, cobalt(III), tetrafluoroborate anion, biostimulators.*

Trans-dioximații Co(III) reprezintă compuși cu o stabilitate înaltă, ceea ce stimulează interesul pentru determinarea domeniilor de utilizare practică a lor. Acest fapt este condiționat și de formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare ce unesc într-un pseudomacrociclu doi monoanioni de dioximă coordinați. Pentru proprietățile manifestate o importanță deosebită are și sfera externă a complexilor. Prezintă interes cum va influența anionul [BF₄]⁻ arhitectura structurală și proprietățile fizice și biologice ale acestor compuși. E cunoscut faptul că compușii oximelor cu metalele tranzitionale pot influența asupra proceselor fiziologice din organismele vii [9,11,13] și prezintă modele ale unor molecule cu importanță vitală. Incluziunea în componența aceluiași complex a bioelementelor, a moleculelor biologice active în calitate de liganzi și a unor anioni, care conțin microelemente ca borul și fluorul, sporește eficiența acestor compuși în calitate de stimulatori ai unor procese biosintetice [3,6].

A fost realizată sinteza unor complecși ai seriei [Co(DioxH)₂L₂][BF₄]_nH₂O, unde DioxH: monoanionul metilgloximei (MH₂) sau dimetilgloximei (DH₂), difenilgloximei (DfH₂), 1,2-ciclohexandiondioximei (NioxH₂); L reprezintă diferiți liganzi organici: tiocarbamida (Thio), piridina (Py), anilina (An), nicotinamida (PP), sulfanilamida (Sam), orto-fenantrolina (o-phen), ale căror compoziție și structură au fost elucidate cu ajutorul metodelor contemporane de cercetare. Pentru complecșii [Co(MH)₂(Thio)₂][BF₄]_nH₂O (1), [Co(DfH)₂(Thio)₂][BF₄]_n (2), [Co(DH)₂(Py)₂][BF₄]_n (3), [Co(NioxH)₂(Py)₂][BF₄]_n (4), [Co(DH)₂(An)₂][BF₄]_n (5), [Co(DH)₂(Sam)₂][BF₄]_nH₂O (6), [Co(DH)₂(PP)₂][BF₄]_n2H₂O (7), [Co(DH)(o-phen)₂][BF₄]_n2H₂O (8), [Rh(Thio)₆][Co(DH)₂(Thio)₂][BF₄]_n (9) a fost descifrată structura cristalină cu ajutorul difracției cu raze X [1,2,5,7,8].

Material și metode

Compușii descriși au fost sintetizați în baza reagenților comerciali (MH₂, DH₂, NioxH₂, DfH₂, Thio, Py, An, Sam, PP, RhCl₃·xH₂O). Tetrafluoroboratul de cobalt a fost obținut la interacțiunea carbonatului de cobalt cu acidul tetrafluoroboric. Sintezele au fost efectuate în mediu aqua-metanolic la încălzire și agitare. Pentru determinarea compoziției și structurii, compușii au fost studiați în baza analizei elementelor, spectroscopiei în IR (FT IR Spectrum-100 Perkin Elmer), UV-Vis (UV-Vis Lambda 25 Perkin Elmer), RMN (AVANCE II 300, BRUKER), termogravimetriei (Derivatograph Q-1000), analizei cu raze X (Xcalibur „Oxford Diffraction”).

Rezultate și discuții

În cazul dioximaților ce conțin tiocarbamida se observă schimbări în valorile benzilor de absorbție a oscilațiilor de valență și de deformare față de valorile caracteristice tiocarbamidei libere. Frecvențele $\nu_{as}(\text{NH})=3300-3370$, $\nu_s(\text{NH})=3210-3240$, $\delta(\text{NH}_2)=1615-1625$, $[\nu(\text{CN})+\nu(\text{CS})+\delta(\text{HNC})]=1060-1075$, $\delta(\text{NCS})=412-415 \text{ cm}^{-1}$ indică prezența tiocarbamidei coordonate în dioximații respectivi [10]. În spectrele UV-Vis ale $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{Thio})_2][\text{BF}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se observă o bandă la 235-240 nm ce caracterizează transferul $\pi-\pi^*$ în cadrul grupei $\text{Co}(\text{DH})_2$ [12], iar a doua bandă aflată în regiunea 334-338 nm indică prezența moleculelor coordonate de tiocarbamidă.

Cristalul $[\text{Co}(\text{MH})_2(\text{Thio})_2][\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ este constituit din cationi complecși centrosimetrici $[\text{Co}(\text{MH})_2(\text{Thio})_2]^+$, anionul din sfera externă $[\text{BF}_4]^-$ și molecula apei de cristalizare (Fig.1). În cationul complex coordonarea patrat-bipiramidală a atomului de cobalt (N4S2) se realizează din contul a patru atomi de azot a două resturi de metilglioximă și a doi atomi de sulf ai moleculelor de tiocarbamidă, amplasate sub un unghi de $\sim 90^\circ$ față de planul metalociclurilor formate din contul coordonării liganzilor dioximici.

Structura cristalină a complexului este consolidată de interacțiunile intermoleculare, care se realizează între atomii donori ai cationului complex, molecula apei de cristalizare și atomii de fluor ai anionului tetrafluorborat.

Moleculele apei de cristalizare și anionii $[\text{BF}_4]^-$ sunt astfel amplasați între straturile moleculare, încât nu participă la legarea acestor straturi, formând însă legături de hidrogen stabile cu atomii de azot ai grupei NH_2 de la diferite straturi moleculare ale structurii cristaline.

În spectrele IR ale complecșilor ce conțin piridina sunt prezente benzile caracteristice *trans*-dioximaților $\text{Co}(\text{III})$: $\nu(\text{N-O})=1230-1240$ și $1060-1075 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{OH})=970-985$ și $880-885 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Co-N})=510-520$ și $460-465 \text{ cm}^{-1}$. În sfera internă a acestor compuși se conțin molecule de piridină coordonată (Co-N), fapt confirmat prin benzile de la $1610-1615 \text{ cm}^{-1}$. Aceste benzi sunt deplasate spre valori mai mari față de spectrul piridinei necoordonate.

În complexul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]$, în plan ecuatorial la atomul central coordonează doi radicali de dimetilglioximă, legați prin legături de hidrogen intramoleculare O-H...O cu parametrii O1...O4 2.514Å, O2...O3 2.481Å, iar în pozițiile 1,6 ale octaedrului se găsesc atomii de azot ai moleculelor de piridină. În sfera externă se află anionii $[\text{BF}_4]^-$.

Unghiul format între planul ecuatorial al atomului central al cationului complex și moleculele de piridină N5, C9, C10, C11, C12, C13 și N6, C14, C15, C16, C17, C18 constituie 89.0 și 91.1° , respectiv. Între anionul complex și cation se realizează interacțiunile F3...C12, F3...C10, F2...C5, F2...C6, egale cu 3.16, 3.18, 2.92 și 2.97Å, respectiv. Prezența contactelor F2...C5 și F2...C6 poate fi interpretată ca interacțiunea atomului de fluor cu norul π al metalociclului.

Prezența moleculelor de anilină pe coordonata 1,6 în compușii $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ este confirmată de benzile de absorbție $\nu(\text{C-N})=3135-3165$, $[\nu(\text{CC})+\delta(\text{CCH})]=1590-1602$, $\nu(\text{CC})=1035$, $[\gamma(\text{CCC})+\gamma(\text{CNC})]=620-625 \text{ cm}^{-1}$. A fost studiat mai detaliat complexul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4]$, în spectrul IR al căruia sunt prezente benzile de la: 1730 cm^{-1} atribuite oscilațiilor $\delta(\text{OHO})$; 1600 cm^{-1} cauzate de oscilațiile

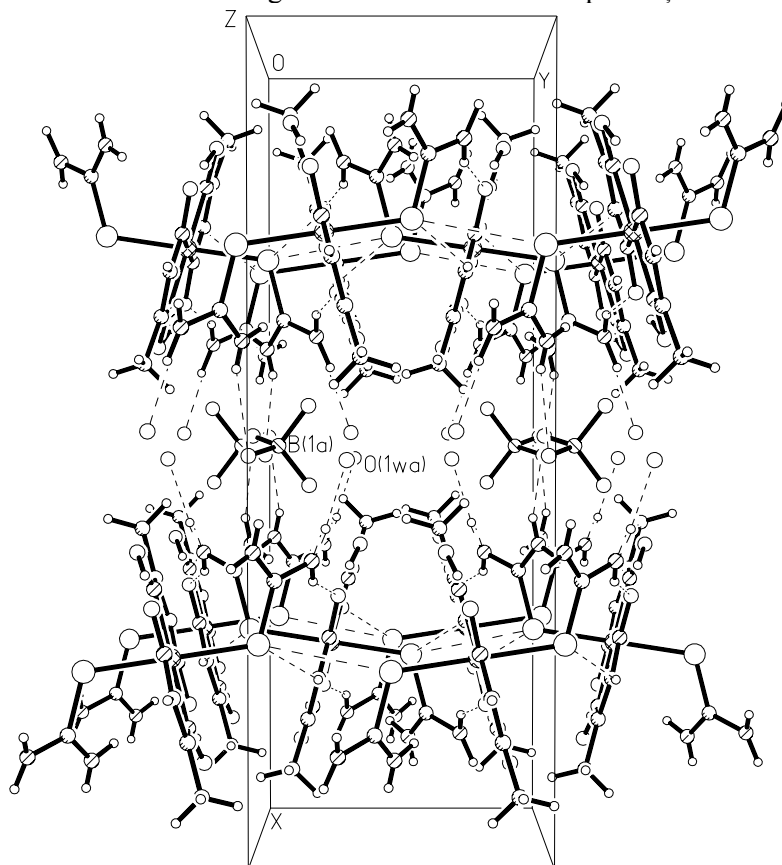


Fig.1. Împachetarea moleculelor $[\text{Co}(\text{MH})_2(\text{Thio})_2][\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ în cristal.

inelului benzenic; 1240 și 1089 cm^{-1} caracteristice oscilațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{NO})_{\text{oxim}}$ și $\nu_{\text{s}}(\text{NO})_{\text{oxim}}$; 980 cm^{-1} ce corespund oscilațiilor $\gamma(\text{OH})$, precum și 511-523, 462-446 cm^{-1} ce corespund oscilațiilor $\nu(\text{Co-N})$ etc.

În dioximații ce conțin piridină banda caracteristică grupei $\text{Co}(\text{DH})_2$ se află în regiunea 250-254 nm, iar pentru cei ce conțin anilină acest semnal variază mai larg în dependență de ligandul ecuatorial în următoarea ordine: $\text{Co}(\text{MH})_2$ - 233 nm, $\text{Co}(\text{DH})_2$ - 246 nm, $\text{Co}(\text{NioxH})_2$ - 249 nm, $\text{Co}(\text{DfH})_2$ - 268 nm. Banda ce indică prezența aminei de asemenea manifestă o deplasare în dependență de ligandul ecuatorial: $\text{Co}(\text{DfH})_2$ - 337 nm, $\text{Co}(\text{NioxH})_2$ - 343 nm, $\text{Co}(\text{DH})_2$ - 349 nm, $\text{Co}(\text{MH})_2$ - 352 nm.

Analiza curbelor TG, DTG, DTA ale compușilor ce conțin în calitate de ligand axial anilina indică la faptul că destrucția termică este constituită din trei etape. Eliminarea apei de cristalizare este însoțită de efecte endotermice în intervalul de temperatură 30-180°C. În continuare, procesul de descompunere termică (160-240°C) este însoțit pentru toți complexii din această serie de efecte exotermice puternice, care au loc într-un interval scurt de timp, fapt ce este în general caracteristic pentru compușii coordinativi ai dioximelor cu diferiți liganzi organici. La etapa a treia au loc efecte exotermice în intervalul 215-295°C. Temperatura descompunerii totale este de 600, 495, 485 și 410°C pentru complexii cu MH_2 , DH_2 , NioxH_2 și DfH_2 , respectiv.

Investigațiile cu raze X au arătat că în $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4]$ (Fig.2) în plan ecuatorial se află doi radicali de dimetilglioximă, legați prin legături intramoleculare de hidrogen O-H...O. Poliedrul de coordinare a atomului de cobalt se completează până la octaedric de atomii de azot ai moleculelor de anilină amplasate în poziție *trans*. Sfera externă de coordinare constă din anionii $[\text{BF}_4]$.

Unghiul format între planul ecuatorial al atomului central din cationul complex N1, N2, N3, N4 și planurile celor două molecule de anilină C9, C10, C11, C12, C13, C14 și C15, C16, C17, C18, C19, C20 constituie 145.0 și 151.4°, respectiv.

Un rol determinant în formarea structurii cristaline revine legăturii de hidrogen N-H...F, realizate între atomul F2 al anionului complex și N6 al cationului complex. Parametrii legăturii de hidrogen sunt: F2...N6 2.96Å, F2...H6 2.29Å, N6...H6 0.73Å, unghiul la atomul de hidrogen fiind de 155.5°.

În $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ moleculele de sulfanilamidă sunt amplasate în poziții axiale Lig-Co-Lig: $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{\text{liber}}=3350$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{liber}}=3250$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{\text{leg}}=3280$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{leg}}=3165$, $[\nu_{\text{as}}(\text{CC})+\delta_{\text{as}}(\text{CCH})]=1595$, $[\nu_{\text{s}}(\text{CC})+\delta_{\text{s}}(\text{CCH})]=1488$, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)=1312$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)=1145$, $\gamma(\text{CCC})=672$ și 562 cm^{-1} . Grupa NH_2 este coordonată la atomul de cobalt. În sfera externă se găsesc anionii $[\text{BF}_4]$, moleculele apei de cristalizare ($\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}=3400-3600$ cm^{-1}). Benzile ionului $[\text{BF}_4]$ se înregistrează în regiunile: $\nu_{\text{as}}(\text{BF}_4)=1085$, $\nu_{\text{s}}(\text{BF}_4)=760$, $\delta(\text{F-B-F})=525$ cm^{-1} .

În cristalul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ se formează fragmente ciclice atât cu participarea anionilor complecși (Fig.3a), cât și fără ultimii (Fig.3b).

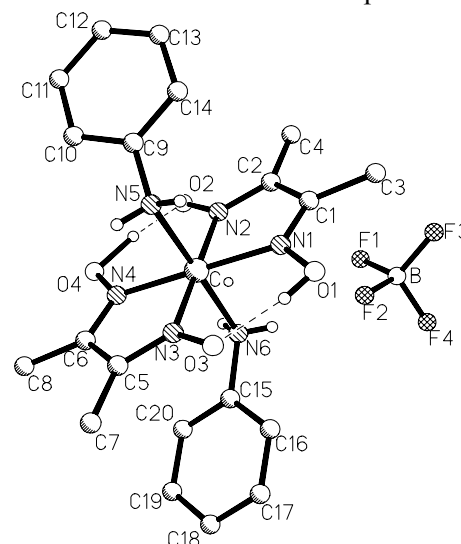


Fig.2. Structura complexului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4]$.

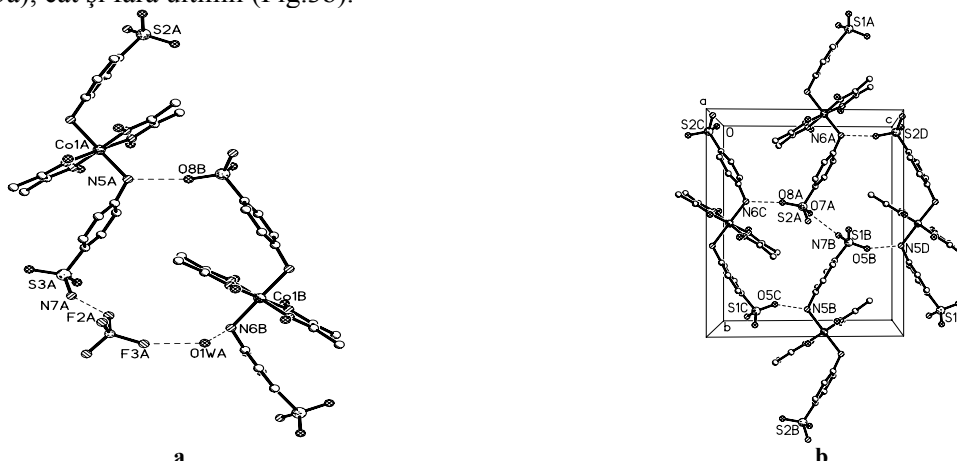


Fig.3. Formarea fragmentelor ciclice în $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A fost sintetizată și determinată structura compusului Co(III) cu α -dimetilglioxima cu compoziția $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PP})_2][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în care pe coordonatele apicale se găsesc moleculele unui ligand cu proprietăți biologice – nicotinamida (PP). Liganzii apicali PP ai complexelor vecini participă prin grupele amide în formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare, care contribuie la formarea unui lanț unidimensional (Fig.4).

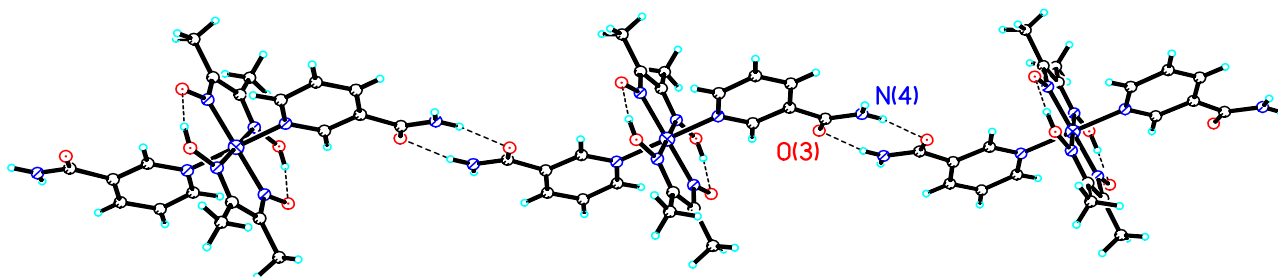


Fig.4. Structura lanțului unit prin legături de hidrogen, formată din cationii $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PP})_2]^+$.

Lanțurile formate din cationi prin intermediul legăturilor de hidrogen C-H \cdots O (donori – grupele metilice ale liganzilor DH, acceptori – atomii de oxigen ai liganzilor DH și PP) sunt unite în carcasă, formând canale orientate de-a lungul axei y a cristalului. În canale sunt amplasați anionii BF_4^- și molecule de apă, care sunt uniți între ei prin legături de hidrogen. Utilizând al doilea atom de hidrogen, amino-grupele liganzilor PP ai cationilor participă în calitate de donori în formarea legăturilor de hidrogen cu moleculele de apă.

Complexul **8** este un monodioximat, deoarece două molecule ale orto-fenantrolinei ocupă patru poziții de coordonare, de aceea la atomul central coordonează doar un monoanion al dimetilglioximei (Fig.5). Aceste date confirmă faptul că în procesul de coordonare capacitatea de concurență a unor liganzi bidentăți, ca o-fenantrolina, este exprimată mai puternic ca a dimetilglioximei.

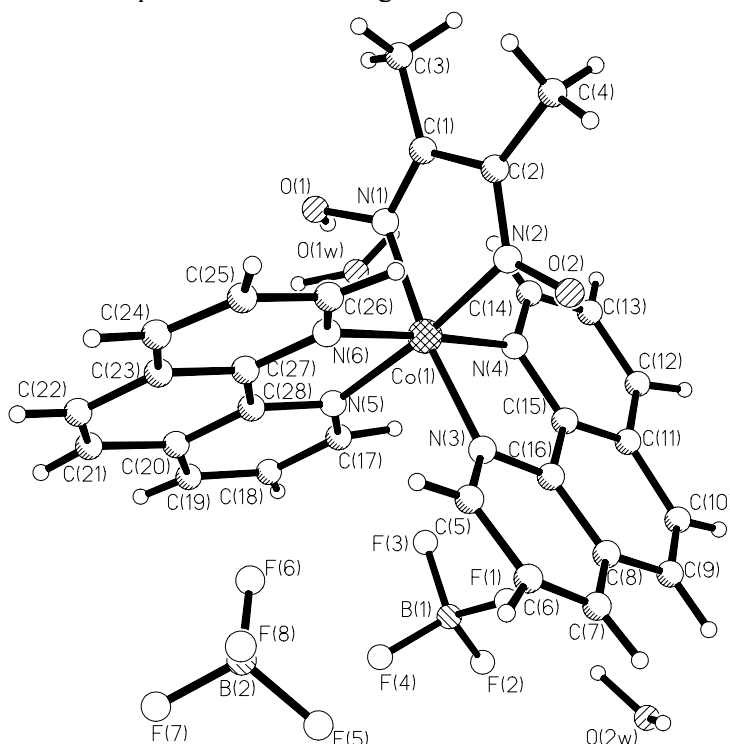


Fig.5. Structura complexului $[\text{Co}(\text{DH})(\text{o-phen})_2][\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Din sistemul $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{DH}_2 - \text{Thio}$ a fost asamblat complexul ce conține cationii diferitelor metale $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{Rh}(\text{Thio})_6][\text{BF}_4]_4$. S-a stabilit că rodiul(III) preferă formarea complexelor doar cu moleculele Thio, pe când cobaltul(III) coordonează cu monoanionii dimetilglioximei și două molecule de tiocarbamidă, fapt ce se află într-o bună corelare cu teoria lui Pearson (Fig.6).

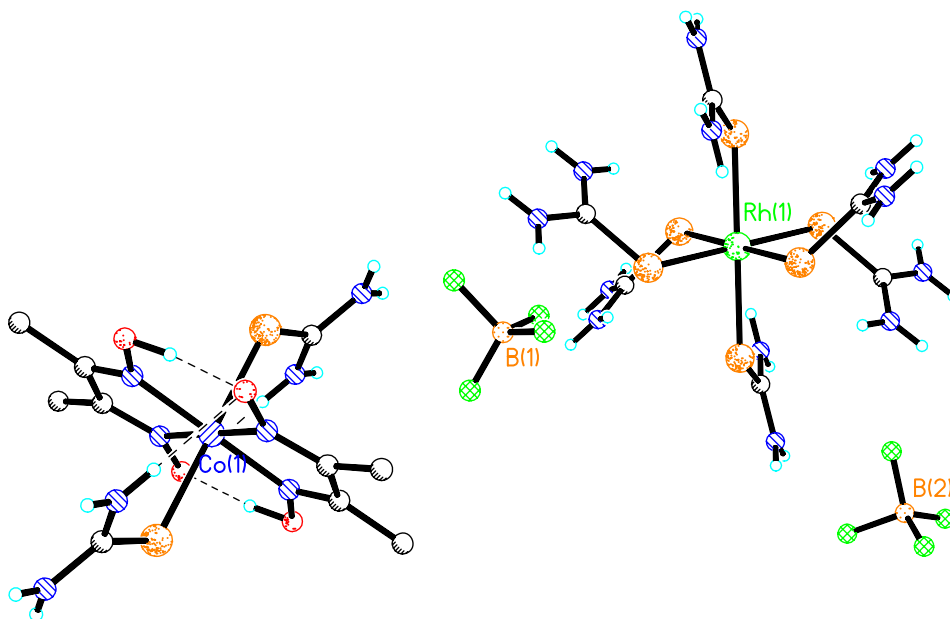


Fig.6. Structura moleculei complexului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{Rh}(\text{Thio})_6][\text{BF}_4]_4$.

Prezența anionului tetrafluoroborat este dovedită de semnalul la $-150,58$ ppm ($\delta[\text{BF}_4]^-$) în spectrul RMN ^{19}F (Fig.7).

În procesul cristalizării complexului multicomponent are loc auto-organizarea cationilor cobaltului, rodiului și ai anionilor tetrafluoroborat. În cationii $\text{Co}(\text{III})$ se observă orientarea diferită a moleculelor de tiocarbamidă față de planul ecuatorial, constituit din patru atomi de azot a doi radicali de dioximă. În rezultatul devierii amplasării moleculelor de tiocarbamidă de la unghiul de 90° față de fragmentul ecuatorial, se formează legături de hidrogen intramoleculare $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. În anionul $[\text{BF}_4]^-$ toți ionii de fluor sunt dezordonați, lungimile legăturilor interatomice $\text{B}-\text{F}$ constituind $1.296(8) - 1.380(7)$ Å. Împachetarea în cristal este influențată de prezența grupelor donore și acceptore, care participă în formarea legăturilor de hidrogen. Un rol determinant în apariția legăturilor de hidrogen revine anionului complex tetrafluoroborat, atomii de fluor ai căruia sunt implicați în generarea legăturilor de hidrogen cu grupele donore $-\text{NH}_2$ ale moleculelor de tiocarbamidă coordonate în cationii complecși. În rezultat, se formează un sistem de legături de hidrogen $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ și $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ complicat. Se evidențiază straturi din cationi complecși, în care se observă lanțuri din cationii $\text{Co}(\text{III})$ și $\text{Rh}(\text{III})$, care alternează, fiind uniți prin legătura de hidrogen $\text{N}(\text{1R})\cdots\text{O}(\text{1})$ (Fig.8).

Prezența unor elemente necesare organismelor vii (cum ar fi cobaltul, borul și fluorul) în componența complecșilor studiați creează premise favorabile pentru manifestarea influenței asupra sistemelor biologice. Cu scopul verificării acestor presupuneri s-a hotărât de a testa acțiunea noilor compuși coordinați asupra unor microorganisme la introducerea lor în mediile culturale. S-a stabilit că adăugarea compușilor studiați favorizează intensificarea proceselor enzimogenetice, acumularea biomasei și sporește rezistența în condiții de stres.

Pentru a obține o sporire mai semnificativă a biosintezei amilazelor de către tulpina *Aspergillus niger* 33, au fost testați compușii $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{BF}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]$. Activitatea amilolitică a fost determinată în condiții obișnuite de hidroliză (pH 4,7) și extremal acide (pH 2,5). Efect stimulator a fost înregistrat în mediile cu adaos de metalocomplecși la pH 4,7.

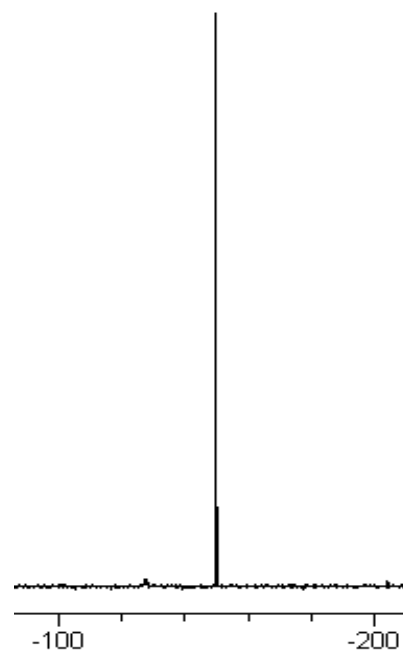


Fig.7. Semnalul la $-150,58$ ppm din spectrul RMN ^{19}F ($\delta[\text{BF}_4]^-$).

Rezultatele obținute atestă o influență benefică asupra biosintezei amilazelor de către *Aspergillus niger* 33 a compușilor noi sintetizați. Sporirea activității amilolitice în mediul de cultură constituie 41.65 și 40.31%, respectiv, față de martor [3].

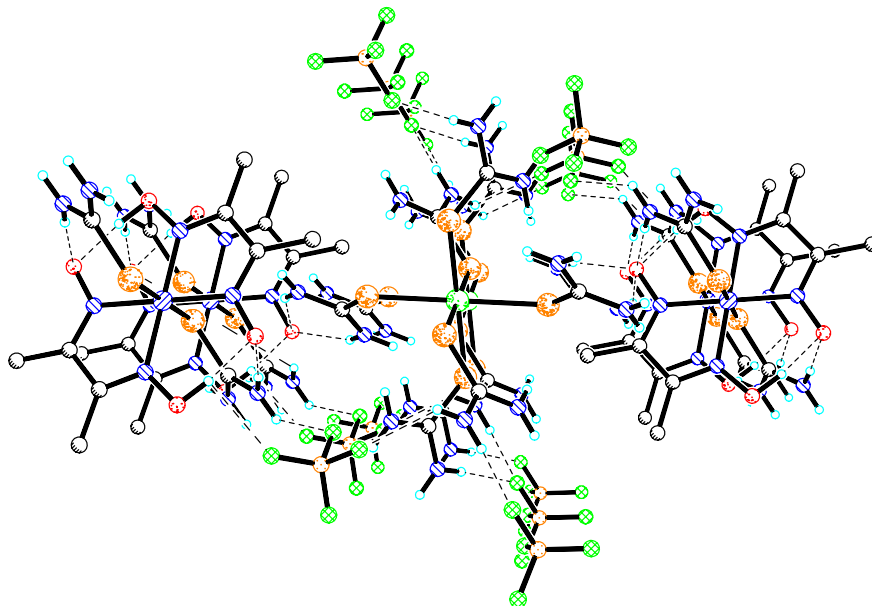


Fig.8. Fragment al împachetării complexului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{Rh}(\text{Thio})_6][\text{BF}_4]_4$.

La cultivarea tulpinii *Aspergillus niger* 412 cu introducerea în mediile de nutriție a compușilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{BF}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]$ și $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Thio})_2][\text{BF}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în condiții optime (30°C) acumularea biomasei depășește varianta de control, iar la cultivare la temperatură scăzută (20°C), care se consideră condiție de stres, adăugarea compușilor respectivi în medii provoacă o creștere considerabilă a randamentului biomasei față de martor (cu 110.36, 132.93, 102.44%, respectiv) [3].

De asemenea, s-a constatat că compoziția sferei externe are o influență determinantă asupra proceselor de sinteză enzimatică la fungii miceliale *Aspergillus niger* CNMN FD 06A și *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02A – producători de amilaze ordinare și acid stabile. Valoarea activității biologice a complexelor studiate în dependență de natura anionului din sfera externă poate fi redată cu ajutorul seriilor: $[\text{ZrF}_6]^{2-} < [\text{PF}_6]^- < [\text{SiF}_6]^{2-} < [\text{BF}_4]^-$ pentru amilazele ordinare și $[\text{ZrF}_6]^{2-} < [\text{SiF}_6]^{2-} < [\text{PF}_6]^- < [\text{BF}_4]^-$ pentru amilazele acid stabile [4].

Concluzii

Au fost sintetizați dioximați ai cobaltului(III) cu diverși liganzi organici, atât *bis*-dioximici, cât și *mono*-dioximici. La includerea în mediul de sinteză a diferitelor metale se observă un proces de coordonare selectiv conform teoriei lui Pearson. Studiul a scos în evidență însușirea de biostimulatori ai proceselor de sinteză a enzimelor hidrolitice la microorganismele de către substanțele care conțin în calitate de microelemente cobaltul, borul, fluorul, fapt important în elaborarea biotehnologiilor de producere a preparatelor enzimatiche.

Bibliografie:

- BOUROSH, P., COROPCEANU, E., DESEATNIC, A. ș.a. Supramolekulearnaya organizatsia kristallov soedineniya $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PP})_2][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i ego biologhicheskie svoistva. In: *Koord. Khimiya*, 2009, vol.35, 10, p.761-767. ISSN: 0132-344X (în rusă)
- BOUROSH, P., COROPCEANU, E., RIJA, A. et al. Structural evidence of $[\text{Rh}(\text{Thio})_6]^{3+}$ and $[\text{Rh}(\text{Thio})_5\text{Cl}]^{2+}$ cations in three novel ionic systems based on Co(III) dioximates. In: *Journal of molecular structure*, 2011, 998, p.198-205. ISSN: 0166-1280
- COROPCEANU, E., DESEATNIC, A., RIJA, A. et al. The synthesis and the study of the biological activity of some cobalt(III) dioximates with fluorine. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2008, vol.3, no.2, p.70-80. ISSN: 1857-1727

4. COROPCEANU, E., DESEATNIC, A., RIJA, A. et al. Studiu comparativ al proprietăților biostimulatoare ale unor dimetilglioximați ai Co(III) cu anioni polifluorurați. În: *Studia Universitatis. Seria „Științe ale naturii”*. USM, 2008, nr.2(12), p.212-216. ISSN 1857-1735
5. COROPCEANU, E., RIJA, A., SHOFRAANSKY, V. ș.a. Sintez și steroenie sulfanilamidsođerjashchih dioksimatov cobal'ta(III) s anionami $[ZrF_6]^{2-}$ i $[BF_4]$. In: *Journal of Structural Chemistry*, 2007, vol.48, 6, p.1175-1182. ISSN: 0136-7463 (în rusă)
6. DESEATNIC, A., GĂRBĂLĂU, N., COROPCEANU, E. ș.a. Ispol'zovanie dimetilglioksimatov Co(III) pri biosinteze pektinaz *Rhizopus arrhizus*. In: *Koord. Khimiya*, 2002, vol.28, 2, p.144-145. ISSN: 0132-344X (în rusă)
7. MALINOVSKY, S., BOLOGA, O., COROPCEANU, E. ș.a. Sintez, Cristalliceskaya i molekulearnaya struktura soedineniy $[Co(MH)_2(Thio)_2][BF_4] \cdot H_2O$ i $[Co(DH)_2(NH_3)_2][BF_4]$. In: *Koord. khimiya*. 2004, vol.30, 5, p.363-369. ISSN: 0132-344X (în rusă)
8. MALINOVSKY, S., BOLOGA, O., COROPCEANU, E. ș.a. Cristalliceskaya i molekulearnaya struktura soedineniya $[Co(DH)(o-phen)_2][BF_4]_2 \cdot 2H_2O$. In: *Crystallography Reports*, 2004, vol.49, 5, p.895-898. ISSN: 0023-4761 (în rusă)
9. MOKHIR, A., KRAMER, R., VOLOSHIN, Y.Z. et al. Synthesis and DNA binding properties of dioxime-peptide nucleic acids. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2004, vol.14, 11, p.2927-2930. ISSN: 0960-894X
10. NAKAMOTO, K. *IK spectry i spectry KR neorganicheskikh i koordinatsionnyh soedineniy*. Moscova: Mir, 1991. 536 p. ISBN: 5-03-001749-6
11. NAUR, P., PETERSEN, B., MIKKELSEN, M. et al. CYP83A1 and CYP83B1, two nonredundant cytochrome P450 enzymes metabolizing oximes in the biosynthesis of glucosinolates in *Arabidopsis*. In: *Plant Physiology*, 2003, vol.133, p.63-72. ISSN: 0032-0889
12. ROOS, B. Semi-empirical Molecular Orbital Studies of Dimethylglyoxime and the Dimethylglyoximate Anion. In: *Acta Chem. Scand.*, 1965, vol.19, 7, p.1715-172. ISSN: 1470-479X
13. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. μ -peroxo-bis[bis(dimetilglioximato) acvacobalt(III)]-ghidroftorid ghidrat v kachestve stimuleatora biosinteza vitamina B₁₂ sine-zeleonnoy microvodoroslyu *Spirulina platensis*: brevet №1616111 (URSS). 1991. Inventatori: GULEA, A., RUDIC, V., GĂRBĂLĂU, N. ș.a. (în rusă)

Prezentat la 19.06.2014