

PROPRIETĂȚI UTILE ALE UNOR COMPUȘI COORDINATIVI ÎN BAZA LIGANZILOR DIOXIMICI

Eduard COROPCEANU

Institutul de Chimie al AȘM

Tendențele contemporane în dezvoltarea socioeconomică implică un parteneriat viabil în domeniul cercetare-tehnologii. Dioximații unor metale tranziționale manifestă proprietăți utile în diferite domenii: prezintă modele de molecule cu importanță fiziologică, sunt folosiți drept catalizatori în procesele industriale, pot fi utilizați pentru obținerea hidrogenului etc. Proprietățile utile variază în dependență de natura generatorului de complex, a liganzilor, a bioelementelor constituenți, a structurii moleculare și cristaline etc.

Cuvinte-cheie: *dioximați, metale tranziționale, proprietăți utile, aplicare practică.*

SOME USEFUL PROPERTIES OF COORDINATION COMPOUNDS BASED ON DIOXIME LIGANDS

The modern trends in socio-economic development involves a viable partnership research and technology areas. Dioximates of some transition metals exhibit useful properties in various fields: serve as models of molecules with important physiological impact, are used as catalysts in industrial processes, can be used for hydrogen production etc. Useful properties vary depending on the nature of the central atoms, ligands, the constituent bioelements, molecular and crystal structure etc.

Keywords: *dioximates, transition metals, useful properties, practical application.*

Introducere

Identificarea domeniilor de aplicare practică a noilor compuși chimici este una dintre obiectivele importante ale științei contemporane axate pe transferul cunoștințelor din sfera cercetării în cea a elaborării tehnologiilor moderne în baza noilor materiale. Compușii coordinativi ai metalelor tranziționale cu liganzi chelanți ocupă un loc important în chimia contemporană. Din această clasă fac parte și dioximații metalelor tranziționale. Capacitatea de complexare a α -dioximelor cu metale de tip *d* atrage atenția cercetătorilor nu doar din perspectiva sintezei modelelor vitaminei B₁₂ sau a hemoglobinei [1], dar și a spectrului larg de posibilități sintetice, analitice și structurale. Dioximații pot fi utilizați în calitate de catalizatori ai proceselor industriale [41], preparate antihipoxice [38], preparate cu proprietăți de antidot [40], pentru separarea și purificarea metalelor generatoare de complecși etc. O importantă contribuție în sinteza și studiul dioximaților unor metale tranziționale a adus-o școala de la Chișinău fondată de academicianul A.Ablov. A fost studiat comportamentul unor reprezentanți ai acestei serii în soluții și s-a constatat că, datorită stabilității înalte, fragmentul ecuatorial Co(DioxH)₂ nu se modifică, însă pot decurge reacții de substituție a liganzilor din pozițiile 1,6 [28,29,42].

Variatatea compoziției și structurii dioximaților se datorează condițiilor de sinteză diferite (pH-ul soluției etc.), naturii liganzilor axiali, anionilor din sfera externă și altor factori. Una dintre direcțiile promițătoare de utilizare a dioximaților reprezintă cercetarea proprietăților catalitice ale compușilor coordinativi ai metalelor în diferite procese chimice. Ca rezultat al acestor cercetări, s-a constatat că unii dioximați pot fi utilizați drept catalizatori la vopsirea stofei. Aceștia au fost propuși pentru utilizare la combinatele din Kalininsk, Iarțev, Ternopol și Tiraspol [35]. Dioximatul Co(III) cu nicotinamida a fost testat experimental în procesul de tratare a anemiei hemolitice și a altor maladii [39].

Diversitatea dioximaților metalelor tranziționale este prezentată de compuși mono- și polinucleari, heteronucleari, cu structură di- și polimerică etc. Dioximații mononucleari sunt bine cunoscuți și reprezintă compuși cu o stabilitate înaltă, oferită de pseudo-metalociclurile formate prin coordinarea monoanionilor dioximelor în planul ecuatorial, cimentate prin intermediul legăturilor de hidrogen intramoleculare dintre grupele oximice. Ulterior s-a reușit sinteza diferitelor tipuri de dioximați heteronucleari [2,43], în care iese în evidență capacitatea diversă a afinității de coordinare a metalelor tranziționale față de atomul de azot sau oxigen al grupei oximice. Un interes deosebit în domeniul designului molecular și al obținerii complecșilor cu compoziție variată prezintă *tris*-dioximații clatratochelați ai unor metale tranziționale [25], care se obțin prin unirea compușilor borului(III), staniului(IV), germaniului(IV) etc. la trei radicali bideprotonați ai dioximelor, precum și alte încercări de a diversifica compoziția și arhitectura reprezentanților acestei serii de complecși. Trecerea

de la dioximații cu structură monomerică la cei cu structură di- și polimerică este realizată pe baza utilizării diferitelor liganzi-punte care leagă atomii generatori de complex între ei [6]. Sinteza noilor dioxime, cu diverse grupări funcționale, care oferă noi posibilități pentru compoziția moleculară și arhitectura structurală, este una dintre direcțiile de perspectivă ale domeniului [14].

Deoarece studiile au demonstrat că unii dioximați pot manifesta proprietăți de stimulatori ai unor procese biochimice, de catalizatori în procese industriale etc., prezintă interes stabilirea noilor domenii potențiale de utilizare a reprezentanților acestei clase de compuși coordinați.

Rezultate și discuții

Din punctul de vedere al aplicabilității practice a dioximaților metalelor tranziționale, în prezent se reliefează clar mai multe direcții în care reprezentanții acestei clase pot fi utilizați cu succes: elaborarea modelelor artificiale ale unor molecule biologice cu importanță vitală; elaborarea biotehnologiilor eficiente pentru obținerea preparatelor enzimatică utilizate în diferite ramuri ale industriei alimentare și farmaceutice; obținerea unor compuși cu proprietăți utile pentru medicină; sinteza materialelor cu proprietăți fizice valoroase (semi-conductori, materiale fotoluminescente); obținerea unor sisteme utilizate în producerea hidrogenului etc.

Utilizarea compușilor coordinați în calitate de stimulatori ai activității biologice a diferitelor organisme este una dintre direcțiile solicitate pentru soluționarea unor probleme din medicină, industrie alimentară, agricultură etc. Biotehnologia modernă acordă o atenție deosebită sintezei orientate a substanțelor bioactive de către microorganisme, care, datorită unor particularități specifice, ca: reacție sporită la schimbările ambiante, metabolismul adaptiv, ciclul scurt de dezvoltare, sunt obiecte comode pentru diverse cercetări. Din alt punct de vedere, microorganismele sunt recunoscute ca surse economic avantajoase de obținere a unei game largi de substanțe bioactive importante.

O clasă de substanțe biologice active cu o însemnătate deosebită în biologie, dar și cu multiple aplicări practice, sunt enzimele. Preparatele enzimatică cunosc o amplă utilizare în cele mai diverse procese tehnologice, precum și în alte domenii de activitate socioumană. O importanță majoră în industrie și în medicină au hidrolazele – enzimele care catalizează reacțiile de hidroliză ce stau la baza multor procese tehnologice moderne. Numeroasele implicări practice ale enzimelor hidrolitice (pectinaze, amilaze, celuloze, proteaze, lipaze) în diferite sfere economice și sociale determină necesitatea elaborării unor procedee efective de sporire a capacității biosintetice a microorganismelor-producători. Din acest punct de vedere, prezintă interes utilizarea stimulatorilor de natură chimică, în special a compușilor coordinați ai metalelor tranziționale [19]. Dintre toți factorii mediului exterior, care conduc la modificarea proceselor biologice în celula microbiană, remarcabil este mediul nutritiv. Anume compoziția și abundența mediului nutritiv reglează, mai mult decât oricare alt factor, dezvoltarea microorganismelor și, implicit, activitatea de biosinteză. Sub acest aspect prezintă interes utilizarea compușilor coordinați în calitate de biostimulatori ai procesului de sinteză a enzimelor.

Înșușirile biologice ale metalocomplexilor în mare parte pot fi atribuite prezenței în componența lor a metalelor Fe, Cu, Mo, Co, Zn, Mn, Ni etc., care reprezintă microelemente legate nemijlocit cu atomi și grupe de atomi din moleculele substanțelor organice. Aceste elemente, intrând în cantități foarte mici în componența celulelor, joacă un rol important în activitatea lor vitală. Influența multilaterală a microelementelor este importantă prin participarea lor în reacțiile fine ale schimbului celular de substanțe, mai cu seamă în procesele fermentative. Cuprul, zincul, cobaltul, manganul, molibdenul, calciul, fierul participă în procesele de oxidoreducere care decurg în organismele vegetale și animale, sunt parte componentă a unei serii de fermenți oxidanți importanți, participă la metabolismul glucidic și proteic în organisme. Microelementele, îndeosebi biometalele (precum: cobaltul, cuprul, zincul, manganul), participă la formarea sau activarea fermenților, vitaminelor, hormonilor, reglează schimbul de substanțe, determinând creșterea, dezvoltarea, înmulțirea, productivitatea și calitatea producției. Ioniile metalelor îndeplinesc o serie de funcții: prezintă un grup electrofil al centrului activ al fermentului și facilitează interacțiunea cu sectoarele cu sarcină negativă ale moleculelor substratului; formează o conformație catalitic activă a structurii unor molecule (la constituirea structurii în formă de spirală a ARN participă ionii de zinc și de mangan); participă în transportul electronilor etc. Capacitatea ionului metalului de a forma centrul activ al fermentului depinde de capacitatea de coordonare a ionului metalului, geometria și stabilitatea complexului format.

Un rol important în manifestarea proprietăților metalocomplexilor joacă și liganzii din componența lor care, datorită setului larg de atomi donori, creează cu ionii metalelor tranziționale complecși stabili, diferiți după compoziție, structură și proprietăți. Substanțele biologice active, incluse în compoziția complexilor metalelor în calitate de liganzi, sporesc esențial eficiența lor [30].

Sinteza complexelor ce prezintă modele ale obiectelor biologice și testarea acțiunii lor asupra proceselor metabolice ale microorganismelor constituie o direcție promițătoare de reproducere și dirijare a biosintezei naturale. Este suficient de menționat că hemoglobina (atomul central – Fe^{2+}), clorofila (atomul central – Mg^{2+}), vitamina B_{12} (atomul central – Co^{2+}) sunt metalocomplecși. Elementele legate coordinativ sunt mai puțin toxice și au o capacitate reagentă mai înaltă.

După cum s-a stabilit, compușii coordinativi care conțin cobalt pot servi în calitate de stimulatori ai biosintezei fermenților hidrolitici ai micromicetelor [37]. În urma testelor biologice, în cadrul cărora dioximații Co(III) ce conțin fluor au fost introduși în mediul nutritiv al microorganismelor, s-a constatat că ei manifestă proprietăți de stimulatori ai biosintezei vitaminei B_{12} de către alga *Spirulina platensis* [33]. Aceste studii au creat premise pentru inițierea sintezelor în vederea elaborării analogilor sintetici ai sistemelor naturale, modelării moleculelor biologice și analizei influenței lor asupra proceselor ce decurg în celulă.

Analiza datelor din literatură a arătat că biomasa de *Spirulina platensis*, obținută prin cultivarea în prezența compușilor coordinativi ai cobaltului, se caracterizează printr-un conținut înalt de ciancobalamină, proteină, carotenoizi și este balansată după celelalte componente [21]. De asemenea, s-a constatat că compușii cobaltului cu fluorul posedă proprietăți stimulative asupra unor microorganisme. Formarea compușilor cu cobaltul diminuează acțiunea toxică a ionilor de fluor prezenți în mediul nutritiv. Complexitatea structurală și de compoziție, prezența metalelor în calitate de atom central atestă perspectiva utilizării compușilor coordinativi în calitate de stimulatori și reglatori ai proceselor biologice în celula microbiană.

A fost realizată sinteza orientată a unei serii de dioximați ai Co(III) cu formula generală $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{L}_2]_n\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, în care DioxH este radicalul dioximei: dimetilglioxima (DH_2), metilglioxima (MH_2), 1,2-ciclohexandiondioxima (NioxH_2), α -benzildioxima (DfH_2); L – tiocarbamida (Thio), piridina (Py), anilina (An), nicotinamida (PP), sulfanilamida (Sam); X – $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{TiF}_6]^{2-}$ etc., structura cristalină și caracteristicile spectrale ale cărora au dovedit configurația *trans*-octaedrică a complexelor. Au fost studiate proprietățile chimice și fizice. S-a constatat că în formarea structurii cristaline un rol important au anionii din sfera externă și moleculele de apă de cristalizare. Complecșii analizați au fost utilizați în calitate de adaos în mediul nutritiv al unor tulpini de fungi. Testarea dioximaților cobaltului(III) în cadrul Laboratorului Enzimologie al Institutului de Microbiologie și Biotehnologie al AȘM pe tulpinile genurilor *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Penicillium*, *Fusarium* a demonstrat că acești complecși influențează benefic desfășurarea unor procese fiziologice la fungii respectivi [11,13,31].

Complexitatea structurală și de compoziție, prezența metalelor în calitate de atom central atestă perspectiva utilizării compușilor coordinativi drept stimulatori și reglatori ai proceselor biologice în celula microorganismelor. Incluziunea în componența aceluiași complex a mai multor microelemente (spre exemplu: Co , Si , F ; Co , P , F ; Co , B , F sau Co , Ti , F) contribuie la manifestarea proprietăților de biostimulatori de către dioximații respectivi. Cobaltul este un element necesar sistemelor biologice. Alte elemente sunt la fel de necesare pentru organisme. Borul, bunăoară, participă la reglarea funcțiilor membranelor, a biosintezei acizilor nucleici. Titanul este un element indispensabil al multor organisme, având funcții cu importanță vitală: sporește eritropoeza, catalizează sinteza hemoglobinei, imunogeneza [36]. Complecșii titanului sunt nu doar agenți de stimulare a fagocitozei, dar și substanțe ce activează reacțiile de imunitate celulară și umorală. Chelații titanului influențează, precum se știe, asupra funcțiilor de reproducere a unor specii animale. Experimental s-a demonstrat că titanul este un element care se elimină ușor din organism și nu prezintă pericolul acumulării în cantități mari. Mai mult chiar, fiind considerat un element biocompatibil, se utilizează în medicină pentru unirea regiunilor fracturate ale țesutului osos.

Rezultatele obținute în baza testării influenței dioximaților Co(III) asupra proceselor fiziologice ale unor tulpini de micromicete permit formularea concluziei că din seria complexelor analizați pot fi selectați:

- biostimulatori ai proceselor enzimogenetice ale fungilor (spre exemplu: complexul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{SiF}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sporește activitatea pectolitică a fungilor *Rhizopus arrhizus* cu 184,08% față de control) [34];
- catalizatori ai proceselor de acumulare a biomasei (spre exemplu: la introducerea compusului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{BF}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în concentrație de 5-10 mg/l în mediul de cultivare a tulpinii de fungi *Aspergillus niger* 412 s-a înregistrat o sporire dublă a productivității biomasei – cu 188,3-197,07% față de control);

- stabilizatori ai proceselor biochimice cu importanță vitală în condiții nefavorabile (spre exemplu: în condiții termice nefavorabile, introducerea complexului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]$ în mediul nutritiv al fungilor *Aspergillus niger* 412 condiționează sporirea procesului de acumulare a biomasei cu 132,93% față de control) [4];
- acceleratori ai dezvoltării biologice a microorganismelor, reducând ciclul tehnologic cu 24-48 ore, adică până la ~30% din durata întregului ciclu (la introducerea complexului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{TiF}_6]$ în mediul nutritiv al micromicetei *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02A), fapt ce prezintă interes din punct de vedere economic [5].

Efectul exercitat de metalocomplecși variază în funcție de originea microorganismului, tipul sistemului enzimatic sintetizat, componența și concentrația compusului. Sumând rezultatele înregistrate, putem concluziona că dioximații testați manifestă proprietăți de stimulatori (acumularea biomasei, sporirea activității enzimatice), stabilizează procesele biosintetice în condiții nefavorabile de activitate, reduc ciclul tehnologic, proprietăți care sunt influențate de prezența în calitate de generator de complex a ionului Co^{3+} , precum și de natura liganzilor din sfera internă și a anionului din sfera externă. Aceste rezultate experimentale creează premise favorabile pentru elaborarea unor tehnologii economic avantajoase de cultivare a unor tulpini de funghi cu importanță industrială.

Pentru elucidarea mecanismului de acțiune a metalocomplecșilor asupra capacității de producere a tulpinii *Aspergillus niger* 33-19 s-a recurs la studiul influenței separate a componentelor compuşilor coordinați în comparație cu complexul. Componentele metalocomplecșilor au fost adăugate la mediul de cultivare în concentrații echivalente concentrației lor în compus. S-a constatat că sarea de cobalt, ligandul ecuatorial și cel axial, introduși separat în mediul nutritiv, nu contribuie la sporirea activității amilolitice în comparație cu mărtoșul, pe când în cazul introducerii compusului coordinați are loc o sporire considerabilă, fapt ce permite formularea concluziei că efectul benefic este cauzat și de acțiunea cumulativă a componentelor complexului [22]. Chiar dacă liganzii din pozițiile 1,6 pot fi supuși unor procese de solvatare, fragmentul ecuatorial care se caracterizează prin stabilitate înaltă nu se distruge. Eficacitatea cea mai înaltă este înregistrată pentru concentrațiile 1-15 mg/l de complex, fapt ce poate fi legat de influența pozitivă a fluorului în cantități mici și de acțiunea lui toxică odată cu creșterea concentrației. Dintre anionii fluorurați cel mai înalt efect se înregistrează pentru cei care, în afară de fluor, mai conțin un bioelement: BF_4^- , PF_6^- , TiF_6^{2-} .

S-a hotărât de a verifica influența dioximaților cobaltului(III) asupra proceselor fiziologice la unele alge. În rezultatul testării capacității de stimulare a unor procese biosintetice la alga roșie *Porphyridium cruentum* s-a constatat că complecșii studiați manifestă efect stimulator, cel mai înalt fiind înregistrat pentru $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]\text{F}[\text{PF}_6]$. De asemenea, s-a stabilit că acumularea produselor oxidării lipidelor în biomasă, urmată de intensificarea biosintezei lipidelor, determină capacitatea celulelor de *Porphyridium cruentum* de a-și menține viabilitatea [20].

A fost studiată și acțiunea unor dioximați ai Co(III) asupra culturilor unor plante superioare: sfecla de zahăr, porumbul etc. Efectul pozitiv al complexului asupra sfeclei de zahăr duce la majorarea conținutului de pigmenți asimilatori, a recoltei și a producției totale de zahăr la unitate de suprafață. La tratarea semintelor de sfeclă de zahăr înainte de semănat și a plantelor în timpul creșterii vegetative cu soluție apoasă de $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PP})_2][\text{BF}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în concentrație de 0,001% are loc sporul recoltei de rizocarpi cu 11,5% comparativ cu mărtoșul și cu 6,1% comparativ cu sporul recoltei asigurat de tratarea cu cea mai apropiată soluție tehnică [12].

Unii dioximați de fier(II) și fier(III) manifestă proprietăți bine pronunțate de catalizatori în reacțiile de formare a compozițiilor poliuretanică, destinate lipirii unor piese metalice în industria de construcție a mașinilor și fabricării materialelor plastice decorative. Compozițiile pe baza dioximaților de fier se caracterizează prin viabilitate, proprietăți fizico-mecanice, adeziune și stabilitate împotriva distrucției termooxidante ridicate [3]. Compușii $\text{cis-}[\text{MX}_2(\text{NioxH}_2)_2](\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}); \text{X}=\text{Cl})$, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NioxH}_2)]_\infty$ și $[\text{Fe}(\text{DfH})_2(\text{DMSO})_2]$ posedă proprietăți de material dielectric bine pronunțate și pot găsi aplicare practică în electrotehnică și micro-electronică.

Rețelele metal-organice reprezintă materiale multifuncționale luminescente, deoarece atât resturile organice, cât și cele anorganice pot oferi platforme ce generează luminescența. Dioximații di- și polimerici ai zincului și cadmiului manifestă proprietăți luminescente (Fig.1) [7], iar în cavitățile intermoleculare ale unor complecși din această serie sunt înglobate molecule necoordinate, fapt ce permite presupunerea că aceste substanțe ar putea fi precursorii unei clase de materiale cu proprietăți adsorbante.

Complecșii macrobicyclici celulari cu ion de metal încapsulat (clatratochelați) constituie o clasă relativ nouă de compuși care posedă proprietăți chimice și fizice deosebite. A fost realizată sinteza unei serii de *tris*-dioximați clatratochelați în calitate de potențiale preparate în terapia cancerului. Reacția de autoasamblare a clatratochelaților și interacțiunea lor cu acizii nucleici poate fi utilizată pe larg în imunologie și în biologia moleculară [16,32].

În ultimul timp, sunt publicate o serie de lucrări în care se descriu posibilitățile de utilizare a dioximaților metalelor tranziționale în procesele de descompunere a apei în cadrul fotosintezei artificiale [15]. Dioximații cobaltului(III) pot fi utilizați în procesul de obținere electrocatalitică a hidrogenului [8-10,18,23, 26,27]. Cobaloximele prezintă una dintre cele mai reușite clase de compuși sintetici ai metalelor tranziționale cunoscute în producerea hidrogenului, care pot fi relativ ușor sintetizate, sunt stabile față de oxigen, se pot cupla în sistemele fotosintetice naturale și artificiale [17,24].

Concluzii

Dioximații metalelor tranziționale prezintă complecși cu arhitectură moleculară stabilă și, în funcție de natura generatorului de complex, a liganzilor, a bioelementelor constitutive, a structurii moleculare și a rețelei cristaline, manifestă diferite proprietăți chimice, fizice, biologice care-și pot găsi aplicare în diverse ramuri ale economiei.

Bibliografie:

- BRESCIAN-PAHOR, N., FARCOLIN, M., MARZILLI, L.G. et al. Organocobalt B₁₂ models: axial ligand effects on the structural and coordination chemistry of cobaloximes. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1985, vol.63, p.1-125. ISSN: 0010-8545
- BURDINSKI, D., BIRKELBACH, F., WEYHERMULLER, T. et al. Encapsulation by Chromium(III)-Containing Bicyclic Ligand Cage. Synthesis, Structure and Physical Properties of Heterometal Complexes. In: *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p.1009-1020. ISSN 0020-1669
- BULHAC, I. *Sinteza, proprietățile fizico-chimice și structura compușilor coordinativi de fier, cobalt, nichel și cupru cu α-dioxime* / Autoreferat al tezei de doctor habilitat în chimie. Chișinău, 2000.
- COROPCEANU, E., BOLOGA, O., DESEATNIC, A. et al. Cobalt(III) dioximate fluorine containing compounds as stabilizers of biosynthesis processes. In: *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, T. XLIX (LIII), fasc. 5, 2003, p.293-298. ISSN 1223-8139
- 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
- CROITOR, L., COROPCEANU, E., JEANNEAU, E. et al. Anion-induced generation of binuclear and polymeric Cd(II) and Zn(II) coordination compounds with 4,4-bipyridine and dioxime ligands. In: *Crystal Growth & Design*, 2009, vol.9, p.5233-5243. ISSN 1528-7483
- CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A. et al. Synthesis, structures, and luminescence properties of mixed ligand Cd(II) and Zn(II) coordination compounds mediated by 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2011, 370, p.411-419. ISSN: 0020-1693
- DEMPSEY, J.L., BRAUNSWING, B.S., WINKLER, J.R. et al. Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobaloximes. In: *Accounts of chemical research*, 2003, vol.42, no.12, p.1995-2004. ISSN 0001-4842
- DEMPSEY, J.L., WINKLER, J.R., GRAY, H.B. Kinetics of Electron Transfer Reactions of H₂-Evolving Cobalt Diglyoxime Catalysts. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (3), p.1060-1065. ISSN 0002-7863
- DOLGANOV, A.V., BELOV, A.S., NOVIKOV, V.V. et al. Iron vs. cobalt clathrochelate electrocatalysts of HER: the first example on a cage iron complex. In: *Dalton Trans.*, 2013, 42, p.4373-4376. ISSN 1477-9226
- INSTITUTUL DE CHIMIE AL AȘM. *Fluorura-hexafluorofosfat-bis[di(tiocarbamid)bis(dimetilglioximato)cobalt(III)]*, care posedă proprietăți de biostimulator. Brevet MD nr.2833. Inventatori: Gărbălău N., Simonov Yu., Bouroș P. et al. Publ. BOPI, 2005, nr.8.
- INSTITUTUL DE GENETICĂ, FIZIOLOGIE ȘI PROTECȚIE A PLANTELOR AL AȘM. *Procedeu de cultivare a sfecelei de zahăr*. Brevet MD nr.510. Inventatori: Ștefiriță A., Bulhac I., Lisnic S. ș. a. Publ. BOPI, 2012, nr.5.

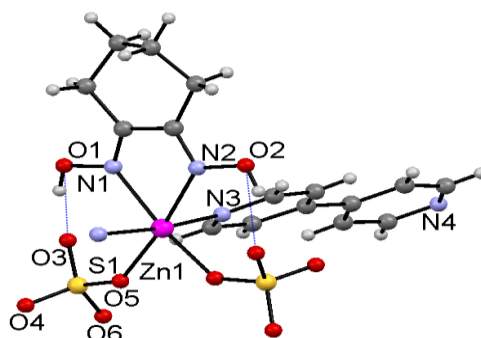


Fig.1. Fragment al lanțului polimeric în {[Zn(NioxH₂)(SO₄)(bpy)]·0.5H₂O·DMF}_n.

13. INSTITUTUL DE MICROBIOLOGE AL AȘM. *Mediu nutritiv pentru cultivarea tulpinii de fungi Aspergillus niger 33-19 CNMN FD 02A*. Brevet MD nr.3943. Inventatori: Deseatnic A., Stratan M., Coropceanu E. ș.a. Publ. BOPI, 2009, nr.7.
14. KURTOGLU, M., ISPIR, E., KURTOGLU, N., SERIN, S. Novel vic-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity. In: *Dyes and Pigments*, 2008, vol.77, no.1, p.75-80. ISSN 0143-7208
15. MCCORMIC, T.M., CALITREE, B.D., ORCHARD, A. et al. Reductive Side of Water Splitting in Artificial Photosynthesis: New Homogeneous Photosystems of Great Activity and Mechanistic Insight. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (44), p.15480-15483. ISSN 0002-7863
16. MOKHIR, A., KRAMER, R., VOLOSHIN, Y.Z., VARZATSKII, O.A. Synthesis and DNA binding properties of dioxime-peptide nucleic acids. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2004, 14, 11, p.2927-2930. ISSN: 0960-894X
17. MULFORT, K.L., TIEDE, D.M. Supramolecular cobaloxime assemblies for H₂ photocatalysis: an initial solution state structure-function analysis. In: *J. Phys. Chem. B.*, 2010, 114 (45), p.14572-14581. ISSN 1520-6106
18. NIKLAS, J., MARDIS, K.L., RAKHIMOV, R.R. et al. The Hydrogen Catalyst Cobaloxime – a Multifrequency EPR & DFT Study of Cobaloxime's Electronic Structure. In: *J. Phys. Chem. B.*, 2012, 116(9), p.2943-2957. ISSN 1520-6106
19. RUDIC, V. *Aspecte noi ale biotehnologiei moderne*. Chișinău: Știința, 1993. 140 p. ISBN 9789975989251
20. RUDIC, V., CEPOI, L., RUDI, L. ș.a. Acțiunea compușilor coordinativi ai cobaltului cu dioximele asupra unor procese biosintetice la alga roșie *Porphyridium cruentum*. În: *Buletinul AȘM. Științele vieții*, 2012, nr.1, p.144-151. ISSN 1857-064X
21. RUDIC, V., CODREANU, S., GULEA, A., NOVIȚCHI, G. Influența compușilor coordinativi ai metalelor asupra biosintezei ciancobalaminei și porfirinelor de către propionibacterii. *Buletinul AȘM. Științele vieții*, 1995, nr.4, p.23-26. ISSN 0568-5192
22. STRATAN, M. *Biotehnologii de cultivare a tulpinii Aspergillus niger 33-19 CNMN FD 02A – producător de amilaze / Autoreferat al tezei de doctor în biologie*. Chișinău, 2012.
23. VALDEZ, C.N., DEMPSEY, J.L., BRUNSCHWIG, B.S. et al. Catalytic hydrogen evolution from a covalently linked dicobaloxime. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 2012, vol.109, no.39, p.15589-15593. ISSN 1091-6490
24. VOLOSHIN, Y.Z., BELOV, A.S., VOLOGZHANINA, A.V. et al. Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H⁺ ions. In: *Dalton Trans.*, 2012, 41(20), p.6078-93. ISSN 1477-9226
25. VOLOSHIN, Y.Z., KOSTROMINA, N.A., KRAMER, R. *Clathrochelates: synthesis, structure and properties*. Amsterdam: Elsevier, 2002. 419 p. ISBN 0-444-51223-3
26. WEN, F., YANG, J., XU, Z. et al. Photocatalytic H₂ production on hybrid catalyst system composed of inorganic semiconductor and cobaloximes catalysts. In: *Journal of Catalysis*, 2011, 281, p.318-324. ISSN 0021-9517
27. ZHANG, P., JACQUES, P.A., CHAVAROT-KERLIDOU, M. et al. Phosphine coordination to a cobalt diiminedioxime catalyst increases stability during light-driven H₂ production. In: *Inorg. Chem.*, 2012, 51(4), p.2115-2120. ISSN 0020-1669
28. АБЛОВ, А.В., БОВЫКИН, Б.А. Изучение равновесия диоксиминов кобальта(III), содержащих тиомочевину. В: *Журнал неорганической химии*, 1965, том.10, №1, с.53-60. ISSN 0044-457X
29. АБЛОВ, А.В., САМУСЬ, Н.М., ДАМАСКИНА, О.Н. Кинетика замещение мочевины на воду в диоксиминов кобальта(III). В: *Журнал неорганической химии*, 1971, том.16, №7, с.1939-1942. ISSN 0044-457X
30. АЗИЗОВ, М.А. *О комплексных соединениях некоторых микроэлементов с биоактивными веществами*. Ташкент: Медицина, 1969. 199 с. ISBN 5-0825323-A
31. БОУРОШ, П.Н., КОРОПЧАНУ, Э.Б., ДЕСЯТНИК, А.А. и др. Супрамолекулярная организация структуры кристаллов соединения [Co(DH)₂(PP)₂][BF₄]·2H₂O и его биологические свойства. В: *Координационная химия*, 2009, том.35, №10, с.761-767. ISSN 0132-344X
32. ВОЛОШИН, Я.З., ВАРЗАТСКИЙ, О.А., БУБНОВ, Ю.Н. Клеточные комплексы переходных металлов в биохимии и медицине. В: *Известия АН. Серия «Химия»*, 2007, №4, с.555-582. ISSN 0002-3353
33. ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ МОЛДОВЫ. *μ-пероксо-бис[бис(диметил-глиоксимато) аквакобальта(III)] гидротригидрат, проявляющий свойства стимулятора биосинтеза витамина B₁₂ сине-зеленой микроводорослью Spirulina platensis*. А.С. №1616111 (СССР). Изобретатели: Гуля А.П., Рудик В.Ф., Гэрбэлэу Н.В. и др., 1990.
34. ДЕСЯТНИК, А.А., ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., КОРОПЧАНУ, Э.Б. и др. Использование диметилглиоксиматов Co(III) при биосинтезе пектиназ Rhizopus arrhizus. *Координационная химия*, 2002, том.28, №2, с.144-145. ISSN 0132-344X

35. ЕГОРОВА, З.Н., ПРОСКИНА, Н.Н., ХОРОШУН, И.В., БУЛУШЕВА, И.Е. Исследование взаимодействия диоксиминов кобальта(III) с восстановителями кубовых красителей. В: *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, 1984, том.27, №4, с.393-396. ISSN 0579-2991
36. ЕРШОВ, Ю.А., ПОПКОВ, В.А., БЕРЛЯНД, А.С. и др. *Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов*. Москва: Высшая школа, 2000. 560 с. ISBN 5-06-003626-X
37. КРИСС, Е.Е., ВОЛЧЕНСКОВА, И.И., ГРИГОРЬЕВА, А.С. и др. *Координационные соединения металлов в медицине*. Киев: Наукова Думка, 1986. 216 с. ISBN 5-1615647
38. МАТКОВСКИЙ, К.Л. О противогипоксических свойствах диоксиминов кобальта. В: *Известия АН МССР. Серия «Биологические и химические науки»*. 1971, №5, с.88-89. ISSN 1857-064X
39. МАТКОВСКИЙ, К.Л., БАЛАН, Н.А., БАТЫР, Д.Г. и др. Изучение физиологической активности диоксиминов кобальта(III). В: *Известия АН МССР. Серия «Биологические и химические науки»*. 1969, №4, с.3-5. ISSN 1857-064X
40. МАТКОВСКИЙ, К.Л., БОЛОГА, О.А. Об антидотных свойствах диоксиматов трехвалентного кобальта. В: *Глобус науки*, 2006, том.6, с.34-36. ISSN 1561-4190
41. РОГАЧЕВ, Б.Г.; ХИНДЕКЕЛЬ, М.Л. Селективное восстановление бутадиена в присутствии бисдиметилглиоксиматного комплекса родия. В: *Известия АН СССР*, 1969, №1, с.141-142. ISSN 1066-5285
42. САМУСЬ, Н.М., ДАМАСКИНА, О.Н., ЛУКЬЯНЕЦ, Т.С. *Реакции замещения в координационных соединениях кобальта*. Кишинев: Штиинца. 1979. 167 с.
43. САМУСЬ, Н.М., ЮЩЕНКО, С.П., ХОРОШУН, И.В. и др. Железосодержащие трисдиоксиминаты кобальта(III). В: *Журнал неорганической химии*, 1989, том.34, №4, с.892-897. ISSN 0044-457X

Prezentat la 25.09.2013