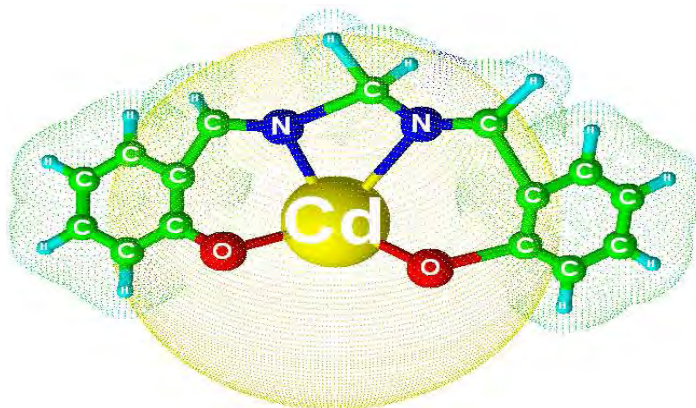




**UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**

**TEZĂ DE DOCTORAT
(REZUMAT)**

Noi complecși ai unor cationi metalici poluanți ai apelor



**Conducător științific,
Prof. dr. ing. IOAN ROȘCA**

**Doctorand,
IRINA SPĂTĂRESCU**

Iași 2010

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GH. ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de 30 octombrie 2010, la ora 10⁰⁰ în sala de *CONSILIU* a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul D. Mangeron, nr. 71A – Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

„Noi complecși ai unor cationi metalici poluanți ai apelor”

elaborată de d-na doctorand **IRINA SPĂTĂRESCU** în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul **CHIMIE**.

Comisia de doctorat este formată din:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Prof. dr. ing. Ioan Mămăligă | președinte |
| Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | |
| 2. Prof. dr. ing. Ioan Roșca | conducător științific |
| Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | |
| 3. Prof. dr. chim. Alexandru Cecal | membru |
| Universitatea "Al. I. Cuza" din Iași | |
| 4. Conf. dr. chim. Dumitru Gânju | membru |
| Universitatea "Al. I. Cuza" din Iași | |
| 5. Prof. dr. ing. Mircea Daniel Sutiman | membru |
| Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat, cu rugămintea de a ne comunica în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

CUPRINS:

Introducere		5
<u>PARTEA I - STUDIU BIBLIOGRAFIC</u>		
CAP. 1	COMPUȘI COORDINATIVI AI Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ȘI Hg(II) CU BAZE SCHIFF ȘI LIGANZI CE CONȚIN GRUPĂRILE FUNCȚIONALE $\text{>C}=\text{O}$ ȘI -OH LEGATE DE NUCLEUL BENZENIC	8
1.1.	Compuși coordinativi ai Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu Baze Schiff	8
1.2.	Compuși coordinativi ai Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu liganzi ce conțin grupările funcționale -OH și $\text{C}=\text{O}$ legate de nucleul benzenic	20
CAP. 2	TOXICITATEA CATIONILOR DE Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ȘI Hg(II) DIN APE	27
2.1.	Generalități	27
2.2.	Surse de poluare cu metale	32
2.3.	Poluarea apelor	36
<u>PARTEA A II A - CONTRIBUȚII ORIGINALE</u>		
CAP. 3	REACTIVI UTILIZAȚI ÎN SINTEZA NOILOR COMPUȘI	46
3.1.	Sărurile anorganice utilizate în sinteza complexilor studiați	46
3.2.	Liganzi organici utilizați în sinteza complexilor de Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II)	46
CAP. 4	OBȚINEREA NOILOR COMPUȘI ȘI ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTALĂ	49
4.1.	Sinteza compușilor în stare solidă	49
4.2.	Compoziția chimică elementală	52
CAP. 5	ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ ȘI DETERMINAREA PARAMETRILOR CINETICI AI REACȚIILOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ	55
5.1.	Analiza termogravimetrică	55
5.2.	Parametrii cinetici ai reacțiilor de descompunere termică a noilor complecși	60
CAP. 6	SPECTROSCOPIE FTIR	69
CAP. 7	REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (RES)	82
CAP. 8	SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	86
CAP. 9	DIFRAȚIE DE RAZE X	92
CAP. 10	STRUCTURA NOILOR COMPLECȘI	102
CAP. 11	UTILIZĂRI ALE COMPUȘILOR DE COORDINAȚIE STUDIAȚI	112
	CONCLUZII	121
	BIBLIOGRAFIE	125

INTRODUCERE

În momentul de față obținerea unei combinații complexe noi nu mai constituie un fapt în sine, accentul se pune pe sinteza dirijată (rațională) a unor combinații complexe noi cu anumite proprietăți, sau care să verifice anumite ipoteze teoretice. Importanța mereu crescândă a complexilor, atât în domeniul cercetării teoretice cât și în cele mai variate domenii ale industriei, arată necesitatea unui studiu multilateral al formării și al proprietăților lor fundamentale. Este bine cunoscut rolul deosebit de important al combinațiilor complexe cu activitate catalitică în procesele biologice, sau în dezvoltarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă. Astfel, prin alegerea judicioasă a agenților de coordonare, ionii metalici pot fi separați din soluțiile în care se găsesc, sub formă de substanțe greu solubile, ceea ce permite identificarea sau determinarea lor, sau dimpotrivă precipitarea lor poate fi prevenită.

Ca poluanți ai apelor naturale, metalele grele se numără printre cei mai toxici poluanți datorită persistenței lor îndelungate în soluții și a dificultății de-a fi transformați în compuși insolubili în apele de suprafață. Pericolul contaminării cu metale grele este mărit în prezența agenților complexanți, care leagă puternic aceste metale în compuși solubili, care nu pot fi îndepărtați în cursul tratării apei. Chiar dacă toxicitatea complexilor este mai mică decât cea a metalelor libere, prin descompunerea lor în cursul proceselor biologice, proprietățile nocive ale metalelor grele se pot manifesta nestânjenit.

Pe baza celor prezentate mai sus, ne-am îndreptat interesul în această teză de doctorat intitulată: „*Noi complecși ai unor cationi metalici poluanți ai apelor*”, asupra sintezei și caracterizării particularităților structurale ale unor combinații complexe noi cu baze Schiff potențial tetradentate și liganzi organici ce conțin grupările funcționale >C=O și OH legate de nucleul benzenic cu diferite metale tranzitionale, precum și a utilizării lor în depoluarea apelor.

Lucrarea este structurată în două părți: Studiul bibliografic și Contribuții originale. Prima parte cuprinde două capitole, în care primul conține date din literatura de specialitate cu privire la combinații complexe ale Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu baze Schiff și liganzi ce conțin grupările funcționale >C=O și OH legate de nucleul benzenic. Al doilea capitol conține date ce se referă la toxicitatea cationilor de crom(III), fier(III), cupru(II), zinc(II), cadmiu(II) respectiv mercur(II) și la poluarea apelor cu aceștia.

Partea a doua a lucrării cuprinde rezultatele experimentale originale care se referă la sinteza și caracterizarea prin metode moderne de studiu: analiză termică, spectroscopie de absorbție în domeniul IR, RES, spectroscopie Mössbauer și difracție a razelor X a liganzilor și a combinațiilor lor complexe. Astfel, au fost sintetizați și caracterizați douăzeci și unu de noi

complecși, nouă cu două baze Schiff tetradentate și doisprezece cu doi liganzi ce conțin grupările funcționale $\text{>C}=\text{O}$ și OH legate de nucleul benzenic în poziția orto.

Au fost folosiți pentru complexare ioni (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} și Hg^{2+}) ai metalelor tranziționale din seria $3d$ datorită capacității mari de coordinare și a posibilității de îndepărtare a acestora ca precipitate din apele poluate .

Liganzii folosiți la complexarea cationilor Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} și Hg^{2+} se pot utiliza pentru precipitarea și recuperarea acestora din apele poluate.

Partea I: Studiul bibliografic

Primul capitol din Studiul bibliografic cuprinde date din literatura de specialitate cu privire la combinațiile complexe ale Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu baze Schiff și liganzi ce conțin grupările funcționale >C=O și OH legate de nucleul benzenic. Al doilea capitol din acest studiu conține informații referitoare la toxicitatea cationilor de crom(III), fier(III), cupru(II), zinc(II), cadmiu(II) respectiv mercur(II) și la poluarea apelor cu aceștia.

Partea a II-a: Contribuții originale

Capitolul 3. REACTIVI UTILIZAȚI ÎN SINTEZA NOILOR COMPUȘI

3.1. Sărurile anorganice utilizate în sinteza complexelor studiate

Tabel 2
Sărurile metalelor folosite în sinteza noilor compuși de coordinație

Formula sărurilor	Firma producătoare și Merck Index	Puritate (%)	Masa moleculară
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	UCB Bruxelles	99.99	266.45
FeCl_3	Aldrich 113961	99.99	162.2
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich 112636	99.99	170.49
$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck 108816	99.99	244.29
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich 529575	99.99	228.36
HgCl_2	Merck 104419	99.99	271.52

3.2. Liganzi organici utilizați în sinteza complexelor de Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II)

La sinteza complexelor s-au utilizat liganzi obținuți și caracterizați pentru prima dată de domnul profesor doctor Alexandru Cașcaval din cadrul Universității „Al. I. Cuza” Iași.

Ligandul N,N'-bis(saliciliden)-metilendiamină a fost brevetat de domnul profesor Cașcaval [98], și de asemenea folosit pentru obținerea unor compuși coordinativi [99, 100].

După natura atomului donor liganzii utilizați pot fi clasificați în:

◀ O-donori: 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-fenil-sulfanil-etanonă și 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă;

◀ N- și O-donori: N,N'-bis(saliciliden)-metilen-diamină și N,N'-bis(saliciliden)-metin-metil-diamină (baze Schiff).

Se redă în cele ce urmează formulele structurale ale acestor liganzi:

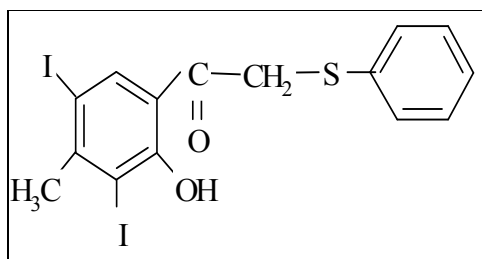


Fig. 8 Structura ligandului 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-fenil-sulfanil-etanonă (HL^1)

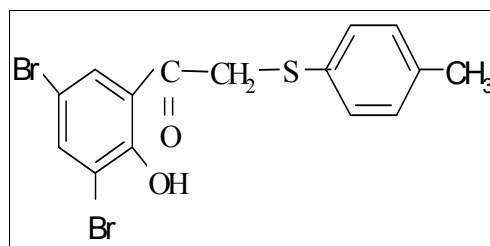


Fig. 9 Structura ligandului 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă (HL^2)

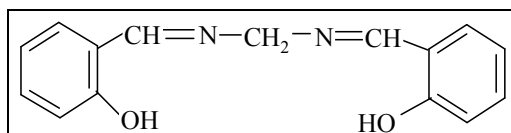


Fig. 10 Structura ligandului N,N'-bis(saliciliden)-metilen-diamină (Salmen), (H_2L^3)

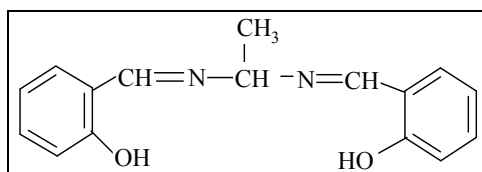


Fig. 11 Structura ligandului N,N'-bis(saliciliden)-metin-metil-diamină (H_2L^4)

Capitolul 4. OBȚINEREA NOILOR COMPUȘI ȘI ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTALĂ

4.1. Sinteza compușilor în stare solidă

S-au preparat soluțiile reactanților de concentrație 0.1 M folosindu-se ca solvenți apă și alcool etilic (98%) în proporție de 1:1, în volume pentru sărurile de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ și $HgCl_2$, iar pentru liganzii HL^1 și HL^2 un amestec 1:1:1 (în volume) de alcool etilic (98%), dimetilformamidă (DMF) și apă. Pentru liganzii H_2L^3 și H_2L^4 s-a preparat o soluție de concentrație 0.1 M utilizându-se alcool etilic (98%) și apă (1:1, v:v).

Reacțiile de obținere a compușilor s-au realizat prin amestecarea și agitarea cu un agitator magnetic la temperatura camerei timp de 60 minute a celor două soluții în cantități de:

- 200 mL în cazul liganzilor HL^1 și HL^2 ;
- 100 mL pentru H_2L^3 și H_2L^4 respectiv pentru sărurile de Cr(III), Fe(III) Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II).

Produsele de reacție obținute sunt precipitate, care au fost separate prin filtrare și spălare cu alcool etilic și apă (1:1, v:v), iar apoi uscate în etuvă la temperatura de 105°C până la pondere constantă. În condițiile specificate mai sus se obține un randament de 99.3-99.7%.

Astfel, s-au obținut compuși solizi de diferite culori conform următoarelor reacții:

1. $CrCl_3 + 2 HL^1 + 2H_2O \rightarrow CrL^1_2OH \cdot H_2O + 3HCl$ (culoare verde închis)
2. $FeCl_3 + 2 HL^1 + 2H_2O \rightarrow FeL^1_2OH \cdot H_2O + 3HCl$ (culoare maro)
3. $CuCl_2 + 2 HL^1 \rightarrow CuL^1_2 + 2HCl$ (culoare albastru-verzui)
4. $ZnCl_2 + 2 HL^1 \rightarrow ZnL^1_2 + 2HCl$ (culoare albă)
5. $CdCl_2 + 2 HL^1 \rightarrow CdL^1_2 + 2HCl$ (culoare albă)
6. $HgCl_2 + 2 HL^1 \rightarrow HgL^1_2 + 2HCl$ (culoare albă)
7. $CrCl_3 + 2 HL^2 + 2H_2O \rightarrow CrL^2_2OH \cdot H_2O + 3HCl$ (culoare verde)
8. $FeCl_3 + 2 HL^2 + 2H_2O \rightarrow FeL^2_2OH \cdot H_2O + 3HCl$ (culoare maro închis)
9. $CuCl_2 + 2 HL^2 \rightarrow CuL^2_2 + 2HCl$ (culoare maro-brun)
10. $ZnCl_2 + 2 HL^2 \rightarrow ZnL^2_2 + 2HCl$ (culoare alb-crem)
11. $CdCl_2 + 2 HL^2 \rightarrow CdL^2_2 + 2HCl$ (culoare alb-gălbui)
12. $HgCl_2 + 2 HL^2 \rightarrow HgL^2_2 + 2HCl$ (culoare gri)
13. $CrCl_3 + H_2L^3 + 2H_2O \rightarrow CrL^3OH \cdot H_2O + 3HCl$ (culoare verde)
14. $CdCl_2 + H_2L^3 \rightarrow CdL^3 + 2HCl$ (culoare albă)
15. $HgCl_2 + H_2L^3 \rightarrow HgL^3 + 2HCl$ (culoare alb-gălbui)
16. $CrCl_3 + H_2L^4 + 2H_2O \rightarrow CrL^4OH \cdot H_2O + 3HCl$ (culoare verde închis)
17. $FeCl_3 + H_2L^4 + 2H_2O \rightarrow FeL^4OH \cdot H_2O + 3HCl$ (culoare roșu-cărămiziu)
18. $CuCl_2 + H_2L^4 + 2H_2O \rightarrow CuL^4 \cdot 2H_2O + 2HCl$ (culoare verde-albăstrui)
19. $ZnCl_2 + H_2L^4 \rightarrow ZnL^4 + 2HCl$ (culoare galben)
20. $CdCl_2 + H_2L^4 \rightarrow CdL^4 + 2HCl$ (culoare alb- gălbui)
21. $HgCl_2 + H_2L^4 \rightarrow HgL^4 + 2HCl$ (culoare alb- gălbui)

Fotografiile compușilor cristalini au fost făcute cu un microscop Optech (Germania), ce conține o cameră video Panasonic, cu o mărire de x50 sau x100, iar captura de imagine s-a făcut cu un soft Aver Media EZ Capture.



Fig. 12 Cristal de
 $\text{CrL}^1_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1x100



Fig. 13 Cristal de
 $\text{FeL}^1_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2x100



Fig. 13 Cristal de
 $\text{CuL}^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3x50

4. 2. Compoziția chimică elementală

În această lucrare au fost sintetizați 21 de noi complecși, în care raportul de combinare cation metalic/ ligand este de:

♦ 1:1 în cazul în care coordinarea se realizează cu atomi de oxigen și azot proveniți de la grupările anionice din liganzii $\text{N,N}'$ -bis(saliciliden)-metilen-diamină și $\text{N,N}'$ -bis(saliciliden)-metin-metil-diamină;

♦ 1:2 pentru compușii la care coordinarea cationilor s-a realizat doar cu atomi de oxigen ce aparțin liganzilor 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-fenil-sulfanil-etanonă și 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă.

Compușilor obținuți li s-a determinat conținutul în elementele de C, H, N, I, Br, Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) după metodele descrise în literatură [45, 101, 103-105].

Tabel 3
Compoziția chimică elementală a complexelor studiați (%)

Compus	C		H		N		S		Br		I		Metal		Masa moleculară
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$\text{CrL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	29.98	29.82	2.08	1.97	–	–	5.33	5.42	–	–	42.28	42.35	4.33	4.46	1200.6
$\text{FeL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	29.80	29.68	2.07	2.15	–	–	5.31	5.45	–	–	42.14	42.21	4.63	4.51	1204.5
CuL_2	33.40	33.30	2.12	2.03	–	–	5.84	5.92	–	–	46.61	–	5.78	5.87	1083.44
ZnL_2	33.30	33.16	2.22	2.31	–	–	5.92	5.83	–	–	46.52	–	5.86	5.93	1081.0
CdL_2	31.85	31.62	2.12	2.21	–	–	5.66	5.75	–	–	44.48	–	9.94	9.82	1130.2
HgL_2	24.63	24.53	1.97	1.97	–	–	5.25	5.33	–	–	41.42	–	16.46	16.31	1218.3
$\text{CrL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	37.91	37.78	2.51	2.46	–	–	6.71	6.65	33.55	33.45	–	–	5.45	5.56	952.59
$\text{FeL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	37.63	37.52	3.03	3.12	–	–	6.69	6.78	33.41	33.32	–	–	5.83	5.75	956.44
CuL_2	40.30	40.16	2.46	2.23	–	–	7.16	6.99	35.78	35.69	–	–	6.83	6.62	893.15
ZnL_2	40.22	40.11	2.46	2.37	–	–	7.15	7.26	35.71	35.63	–	–	7.30	7.39	894.98
CdL_2	38.21	38.13	2.33	2.41	–	–	6.79	6.85	33.92	33.85	–	–	11.93	11.84	942
HgL_2	34.94	35.05	2.13	2.21	–	–	6.21	6.32	31.02	31.16	–	–	19.47	19.37	1030.10
$\text{CrL}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	53.09	52.96	4.42	4.68	8.26	8.41	–	–	–	–	–	–	15.34	15.60	308
CdL_3	49.39	49.15	3.28	3.39	7.68	7.79	–	–	–	–	–	–	30.84	30.67	364.4
HgL_3	39.78	39.92	2.65	2.76	6.18	6.09	–	–	–	–	–	–	44.31	44.20	452.5
$\text{CrL}_4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	54.46	54.39	4.95	4.81	7.98	7.93	–	–	–	–	–	–	14.58	14.73	323
$\text{FeL}_4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	53.68	53.80	4.62	4.76	7.76	7.84	–	–	–	–	–	–	15.52	15.65	326.84
$\text{CuL}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52.63	52.52	4.83	4.92	7.58	7.66	–	–	–	–	–	–	17.45	17.38	331.54
ZnL_4	57.94	57.85	4.22	4.35	8.45	8.33	–	–	–	–	–	–	19.73	19.85	331.38
CdL_4	50.73	50.54	3.70	3.83	7.40	7.31	–	–	–	–	–	–	29.70	29.81	378.40
HgL_4	41.14	40.73	3.00	2.8	6.00	5.38	–	–	–	–	–	–	42.86	43.41	466.6

Capitolul 5. ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ ȘI DETERMINAREA PARAMETRILOR CINETICI AI REACȚIILOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ

5.1. Analiza termogravimetrică

Comportarea termică a complexelor sintetizați și studiați în această teză s-a urmărit prin înregistrarea curbelor termogravimetrice cu un Derivatograf Q 1500 D realizat de firma MOM Budapesta. Etalonarea aparatului s-a realizat inițial cu CaC_2O_4 (p.a.). Pentru măsurători s-au utilizat cantități de complecși cuprinse între 50 și 100 mg, care au fost introduse într-un creuzet ceramic și supuse încălzirii până la temperatura de 1000°C , cu viteza de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Sensibilitățile înregistratorului au fost fixate la următoarele valori: TG–500 μV , DTG–2.5 mV și T–500 μV . Ca material de referință s-a folosit Al_2O_3 proaspăt calcinat la 1200°C .

În figurile 18-21 se prezintă derivatogramele complexilor ZnL^2_2 și $CuL^4 \cdot 2H_2O$.

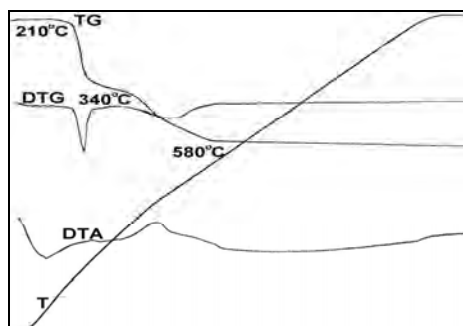


Fig. 18 Derivatograma compusului ZnL^2_2

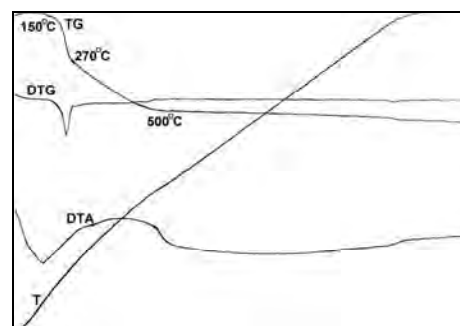


Fig. 20 Derivatograma compusului $CuL^4 \cdot 2H_2O$

În prima etapă de descompunere termică a compuşilor ce conţin apă: $CrL^1_2OH \cdot H_2O$, $FeL^1_2OH \cdot H_2O$, $CrL^2_2OH \cdot H_2O$, $FeL^2_2OH \cdot H_2O$, $CrL^3OH \cdot H_2O$, $CrL^4OH \cdot H_2O$, $FeL^4OH \cdot H_2O$ se elimină apa reţinută prin coordinare, câte o moleculă pentru fiecare atom central şi apa provenită din oxidrilul OH legat de asemenea de atomii centrali Cr(III) şi Fe(III), iar în cazul $CuL^4 \cdot 2H_2O$ se elimină cele două molecule de apă. În a doua etapă au loc reacţii de distrucţie a ligandului şi formarea în final a compuşilor stabili Cr_2O_3 , Fe_2O_3 şi CuO .

Tabel 4
Temperaturile caracteristice etapelor de descompunere termică

Compus	Etapa I		Etapa a-II-a		Etapa a-III-a	
	Ti °C	Tf °C	Ti °C	Tf °C	Ti °C	Tf °C
$CrL^1_2OH \cdot H_2O$	185	330	330	490	—	—
$FeL^1_2OH \cdot H_2O$	195	350	350	510	—	—
CuL^1_2	195	280	280	395	—	—
ZnL^1_2	210	340	340	510	—	—
CdL^1_2	225	355	355	545	—	—
HgL^1_2	195	460	—	—	—	—
$CrL^2_2OH \cdot H_2O$	190	320	320	540	—	—
$FeL^2_2OH \cdot H_2O$	203	360	360	525	—	—
CuL^2_2	200	330	330	460	460	550
ZnL^2_2	210	340	340	580	—	—
CdL^2_2	170	350	350	630	—	—
HgL^2_2	180	250	250	550	—	—
$CrL^3OH \cdot H_2O$	175	205	205	430	—	—
CdL^3	185	230	230	560	—	—
HgL^3	190	285	285	515	—	—
$CrL^4OH \cdot H_2O$	190	295	295	475	—	—
$FeL^4OH \cdot H_2O$	185	280	280	410	—	—
$CuL^4 \cdot 2H_2O$	150	270	270	500	—	—
ZnL^4	240	370	370	570	—	—
CdL^4	180	380	380	730	—	—
HgL^4	195	250	250	430	—	—

Cei mai stabili din punct de vedere termic sunt compuşii ZnL^4 , CdL^1_2 şi ZnL^1_2 datorită faptului că descompunerea lor începe la temperaturi ridicate cum ar fi 240, 225 şi 210°C, iar

legăturile dintre atomii centrali Zn(II) și Cd(II) cu anionii liganzilor sunt puternice.

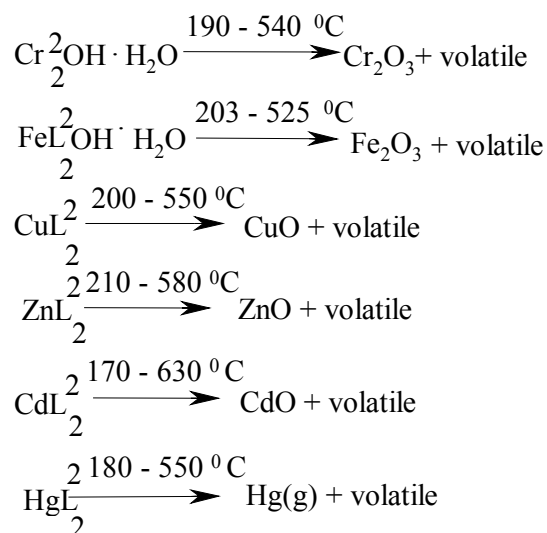
5. 2. Parametrii cinetici ai reacțiilor de descompunere termică a noilor complecși

Descompunerea termică a compuşilor coordinativi sintetizați în această teză se încadrează în reacția solid-gaz reprezentată prin ecuația chimică generală:



În această teză s-a utilizat metoda diferențială Freeman-Carroll pentru determinarea parametrilor cinetici E și n .

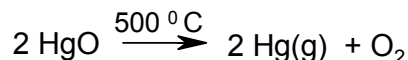
Pierderile în greutate (atât cele practice cât și cele teoretice) ale complecșilor sintetizați în această lucrare se desfășoară în anumite intervale de temperatură, conform ecuațiilor generale de descompunere termică, din care prezentăm ca exemplu doar cele ale compuşilor cu ligandul HL²:



Pentru compuşii de coordinație prezentați în această teză s-au calculat ordinele de reacție, obținându-se valori cuprinse între 0.56 și 1.5, din care cel mai mare ordin de reacție îl are complexul HgL², iar cel mai mic CuL² (tabelul 5).

Energiilor de activare le sunt caracteristice valori cuprinse între 16.43-315.2 kJ/mol, cea mai mare energie având-o complexul CdL³, iar cea mai mică CuL² [118, 119].

De remarcat este faptul că complecșii HgL¹, HgL², HgL³ și HgL⁴ se descompun total în produse gazoase în intervalul de temperatură 190-550°C, neputându-se obține ca produs final solid HgO, deoarece acesta se descompune în elemente constitutive în stare gazoasă la temperatura de 500°C ca urmare a reacției [120]:



De aceea, în ultima etapă de descompunere termică nu rămâne reziduu solid, în acord cu descompunerea termică a compușilor mercurului [63, 121].

Tabel 5

Ordinile de reacție și energiile de activare (kJ/mol) ale compușilor studiați

Compus	Etapa I		Etapa a-II-a		Etapa a-III-a	
	n	E	n	E	n	E
$\text{CrL}^1_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.86	158.7	0.90	285.6	—	—
$\text{FeL}^1_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.92	165.2	0.95	298.8	—	—
CuL^1_2	0.85	133.4	0.90	239.7	—	—
ZnL^1_2	0.75	129.5	0.88	168.5	—	—
CdL^1_2	0.80	138.9	0.85	186.8	—	—
$\text{CrL}^2_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.88	140.6	0.92	297.6	—	—
$\text{FeL}^2_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.90	150.9	0.97	307.9	—	—
CuL^2_2	0.56	51.49	1	16.43	0.67	31.85
ZnL^2_2	1.11	256.5	0.98	246.1	—	—
CdL^2_2	0.96	90.83	1.2	87.49	—	—
HgL^2_2	1.5	260.5	1.5	197.7	—	—
$\text{CrL}^3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.68	202	0.82	285	—	—
CdL^3	0.80	148.6	0.85	315.2	—	—
HgL^3	0.78	132.8	0.85	184.7	—	—
$\text{CrL}^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.75	189.3	0.85	270.3	—	—
$\text{FeL}^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.80	179.4	0.88	195.7	—	—
$\text{CuL}^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.78	123	1	235.8	—	—
ZnL^4	0.61	102.4	0.74	167.8	—	—
CdL^4	0.58	72.1	0.65	94.4	—	—
HgL^4	0.93	76.04	—	—	—	—

Din prelucrarea derivatogramelor înregistrate pentru complexii studiați se observă că descompunerea termică are loc pe etape, cu formarea unor produse intermediare instabile care trec în final în produse mai stabile, solide cum ar fi oxizii, iar în cazul celor cu Hg(II) descompunerea are loc până la mercur metalic care trece în stare de vapori.

Stabilitatea termică scade cu creșterea bazicității atomului central: $\text{HgL} > \text{CdL} > \text{ZnL} > \text{CuL} > \text{FeL}(\text{OH}) > \text{CrL}(\text{OH})$, în acord cu această regulă evidențiată și în alte lucrări [46, 108, 124, 125].

Capitolul 6. SPECTROSCOPIE FTIR

Spectrele FTIR ale liganzilor și complexilor studiați în această lucrare au fost înregistrate cu un spectrometru Perkin-Elmer-Ftir Spectrum 100, în domeniul $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ prin metoda pastilării cu KBr.

Spectrele de absorbție în domeniul infraroșu ale liganzilor și complexilor studiați aduc informații importante privind legăturile chimice ale atomilor centrali Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu unii atomi ai liganzilor. O parte din aceste spectre sunt prezentate în

figurile 25 și 27.

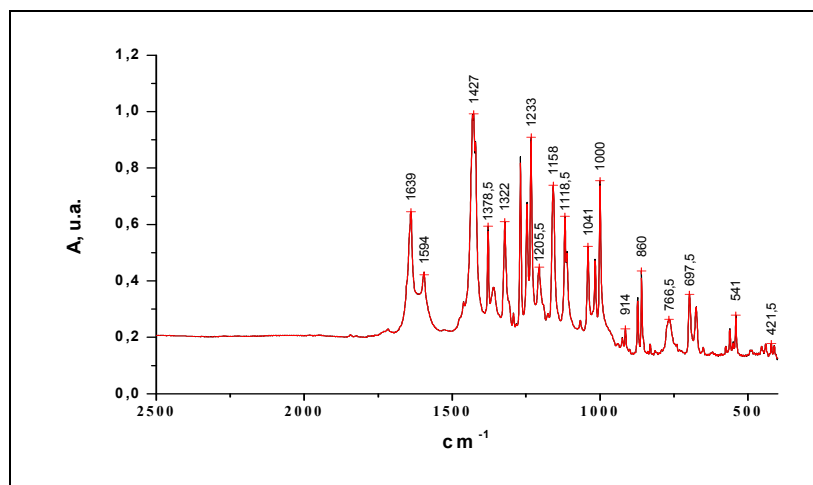


Fig. 25 Spectrul FTIR obținut pentru compusul HgL^2_2

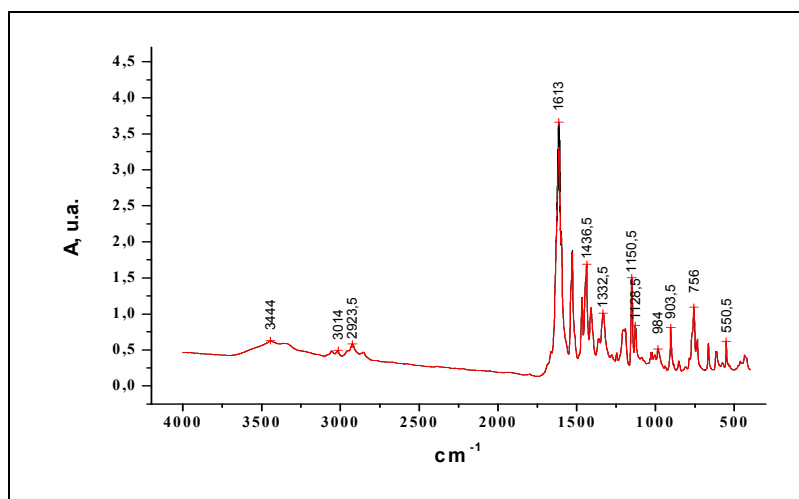


Fig. 27 Spectrul FTIR obținut pentru compusul $\text{CuL}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

În tabelul 6 se prezintă cele mai importante frecvențe ale benzilor de absorbție în domeniul infraroșu ale liganzilor HL^1 și HL^2 și a complexșilor obținuți cu aceștia.

Tabel 6
Benzile spectrale din domeniul infraroșu caracteristice liganzilor HL^1 , HL^2 și ale
complexelor obținute cu aceștia

Liganzi și Complecși	ν_{H_2O}	$\nu_{C=O}$	$\delta_{\Phi OH}$	ν_{Φ}	ν_{M-O}
HL^1	–	1710	1285	1590	–
$CrL^1_2OH \cdot H_2O$	3430-3390	1665	–	1580	495
$FeL^1_2OH \cdot H_2O$	3385-3360	1640	–	1570	473
CuL^1_2	–	1650	–	1573	480
ZnL^1_2	–	1660	–	1567	475
CdL^1_2	–	1645	–	1561	460
HgL^1_2	–	1620	–	1565	430
HL^2	–	1721	1290	1596	–
$CrL^2_2OH \cdot H_2O$	3400-3200	1634	–	1585	444
$FeL^2_2OH \cdot H_2O$	3380-3300	1644	–	1576	465
CuL^2_2	–	1622	–	1594	487
ZnL^2_2	–	1653	–	1582	471
CdL^2_2	–	1639	–	1594.5	439.5
HgL^2_2	–	1639	–	1594	421.5

În tabelul 7 sunt redate cele mai importante frecvențe ale benzilor de absorbție în domeniul infraroșu ale liganzilor H_2L^3 și H_2L^4 și a compușilor obținuți cu aceste baze Schiff.

În spectrele de absorbție din domeniul infraroșu ale compușilor coordinativi: CuL^1_2 , ZnL^1_2 , CdL^1_2 , HgL^1_2 , CuL^2_2 , ZnL^2_2 , CdL^2_2 , HgL^2_2 , CdL^3 , HgL^3 , ZnL^4 , CdL^4 respectiv HgL^4 nu apar benzi caracteristice moleculelor de apă, ceea ce este în acord și cu analiza chimică elementală.

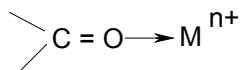
Tabel 7

Benzile spectrale din domeniul infraroșu caracteristice liganzilor H_2L^3 , H_2L^4 și a complexilor obținuți cu aceștia

Liganzi și Complecși	ν_{H_2O}	$\nu_{C=N}$	$\delta_{\Phi OH}$	ν_{Φ}	ν_{M-O}	ν_{M-N}
H_2L^3	—	1630	1280	1560	—	—
$CrL^3OH \cdot H_2O$	3100-3000	1605	—	1533	470	638
CdL^3	—	1600	—	1490	440	640
HgL^3	—	1580	—	1520	435	665
H_2L^4	—	1625	1280	1560	—	—
$CrL^4OH \cdot H_2O$	3420-3275	1615	—	1540	481	695
$FeL^4OH \cdot H_2O$	3450-3250	1618.5	—	1534	434	688
$CuL^4 \cdot 2H_2O$	3444-3280	1613	—	1528	450	664
ZnL^4	—	1617	—	1538	456	607.5
CdL^4	—	1605	—	1598	483	654
HgL^4	—	1610	—	1495	463	642

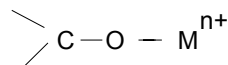
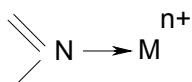
În concluzie, spectrele de absorbție în domeniul infraroșu ale liganzilor și compușilor coordinativi caracterizați confirmă prezența legăturii atomilor centrali Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu atomii donori de oxigen din liganzii HL^1 , HL^2 și cu atomii de oxigen și azot din liganzii H_2L^3 respectiv H_2L^4 , care corespund frecvențelor de valență: ν_{M-O} și ν_{M-N} .

În cazul compușilor sintetizați cu liganzii HL^1 și HL^2 atomii centrali se coordonează prin atomi de oxigen proveniți de la gruparea carbonilică și a înlocuirii hidrogenului fenolic:



la care se mai adaugă un OH și o moleculă de H_2O doar pentru Cr(III) și Fe(III).

Pentru compușii coordinativi care provin de la H_2L^3 și H_2L^4 legăturile cu atomii centrali se realizează prin atomul de azot de la gruparea azometinică și oxigenul din gruparea oxidrilică prin înlocuirea hidrogenului:



la care se mai adaugă legăturile realizate prin OH și H_2O doar în cazul Cr(III), Fe(III) și Cu(II).

Capitolul 7. SPECTROSCOPIE DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (RES)

Spectrele de rezonanță electronică de spin ale complexilor sudiați în această teză au fost înregistrate la un spectrometru realizat la FIA București, utilizând ca etalon difenilpicrilhidrazil (DPPH) sub acțiunea unui câmp magnetic de 3216.9 Gauss corespunzător centrului spectrului probei etalon la frecvența de 9030 MHz a câmpului magnetic aplicat.

Pe baza relațiilor de calcul descrise în literatură [13, 141], s-au calculat valorile factorului g și numărul de electroni ce revin unui gram din fiecare compus studiat, respectiv unui atom central, utilizând ca etalon (DPPH), aplicându-se metoda dublei integrări grafice.

Compușii coordinativi ai Cr(III), Fe(III) și Cu(II) prezentați în această lucrare sunt paramagnetici, de aceea prezintă semnale RES, iar complexii de Zn(II), Cd(II) și Hg(II) nu prezintă semnale RES fiind diamagnetici.

Se prezintă în tabelul numărul 8 valorile factorului g , ale intensității câmpului magnetic H_x (Gauss) și numărul de electroni impari ce revin unui atom central:

Tabel 8

Valorile factorului de scindare spectroscopic (g), ale intensității câmpului magnetic H_x (Gauss) și numărul electronilor impari (n) ce revin unui atom central

<i>Compusul</i>	<i>g</i>	<i>H_x</i>	<i>Nr. de electroni impari/atom central</i>
Cr-L ¹ (1:2)	2.0298	3254.2	2.88
Cr-L ² (1:2)	2.0339	3216.9	2.91
Cr-L ³ (1:1)	2.024	3246.6	2.85
Cr-L ⁴ (1:1)	2.0136	3230	2.88
Fe-L ¹ (1:2)	2.021	3241.7	4.90
Fe-L ² (1:2)	2.0216	3242.7	4.93
Fe-L ⁴ (1:1)	2.020	3240	4.91
Cu-L ¹ (1:2)	2.0107	3225.3	0.85
Cu-L ² (1:2)	2.0323	3259.8	0.89
Cu-L ⁴ (1:1)	2.0295	3255	0.93

Capitolul 8. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Spectrele Mössbauer ale compușilor care conțin Fe(III) au fost înregistrate la o instalație de tip electrodinamic cu mișcare a sursei (izotopul ⁵⁷Co în matrice de Cr) uniform accelerată. Valorile deplasării de izomer δ au fost măsurate în raport cu etalonul nitroprusiatul de sodiu care prezintă dublet cu valori ale ΔE_Q de 0.82 respectiv 60 mm/s.

Determinările au fost efectuate la temperatura camerei (300 K) și la temperatura azotului lichid (80 K). Prelucrarea spectrelor Mössbauer ale complexilor sintetizați s-a realizat folosind un

program special de calcul utilizând un calculator de tip EC-1033, obținându-se valorile parametrilor: deplasarea izometrică sau chimică δ , deplasarea de temperatură, scindarea de cvadrupol E_Q și scindarea hiperfină magnetică Γ .

În urma prelucrării spectrelor Mössbauer a complexilor $\text{FeL}^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeL}^2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ și $\text{FeL}^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ s-a dedus că atomul central de fier are starea de oxidare trei și toți cei cinci electroni $3d^5$ impari ($S=5/2$), din care rezultă caracterul relativ ionic al legăturii Fe–O și O–Fe–N.

În figurile 29 și 30 sunt prezentate spectrogramele Mössbauer ale compuşilor de coordinație $\text{FeL}^1\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{FeL}^2\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

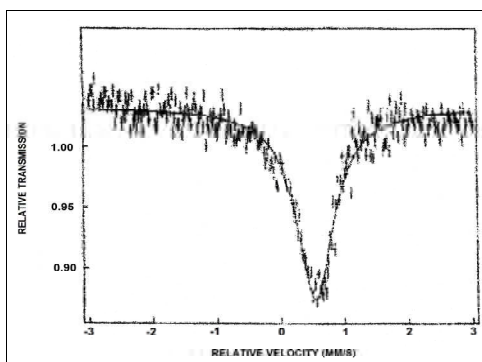


Fig. 29 Spectrul Mössbauer al $\text{FeL}^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ la 300K

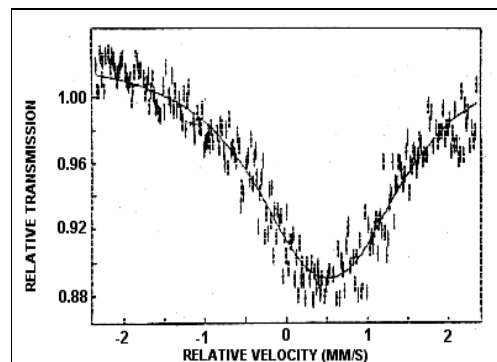


Fig. 30 Spectrul Mössbauer al $\text{FeL}^2\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ la 80K

Tabel 9
Valorile parametrilor Mössbauer ale complexilor ce conțin Fe(III)

Compusul	T(K)	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta E_Q (\text{mm/s})$	$\Gamma (\text{mm/s})$
$\text{FeL}^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	300	0.56	0.08	0.76
	80	0.66	0.25	0.56
$\text{FeL}^2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	300	0.55	0.82	0.33
	80	0.68	0.54	0.72
$\text{FeL}^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	300	0.60	0.82	0.35

Analiza spectrelor Mössbauer duce la concluzia că complexii $\text{FeL}^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ și $\text{FeL}^2\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ coordinați numai prin atomi de oxigen prezintă simetrie mai mare față de $\text{FeL}^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ care este coordinat prin atomi de azot și oxigen.

Se remarcă că atomul central Fe(III) din compușii $\text{FeL}^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeL}^2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ și $\text{FeL}^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ are starea de oxidare 3, iar sfera exterioară a acestuia conține 5 electroni impari ($S=5/2$) de spin maxim, ce demonstrează caracterul relativ ionic al legăturilor Fe–O și Fe–N.

Din compararea datelor privind deplasarea de izomer și scindarea de cvadripol (tabel 9) se deduce o asemănare la compuşii coordinativi $\text{FeL}^1_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeL}^2_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ și $\text{FeL}^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ în privința densității electronice de tip *s* și a înconjurării octaedrice pentru Fe(III).

De asemenea, în cazul tuturor complexilor se constată o dependență de temperatură a deplasării de izomer care ia valori mai mari decât în mod obișnuit, dar în concordanță cu efectul Doppler de gradul al doilea.

Capitolul 9. DIFRACTIE DE RAZE X

Înregistrarea difractogramelor de raze X ale compuşilor studiați s-a realizat pentru probe solide la un difractometru SIEMENS D-500, cu achiziție automată a datelor în intervalul unghiurilor 2θ între $5-60^\circ$, cu un pas de $0.1^\circ/\text{s}$ la temperatura camerei cu radiație Cu (K_α), filtrată prin Ni. Tensiunea la anod a fost de 40 KV, iar intensitatea curentului de 100 mA. Indexarea difractogramelor și prelucrarea datelor s-a realizat cu ajutorul programelor Treor, Difrac-at, Crystal cu care este dotat difractometrul, conform indicațiilor din literatura de specialitate [158-161].

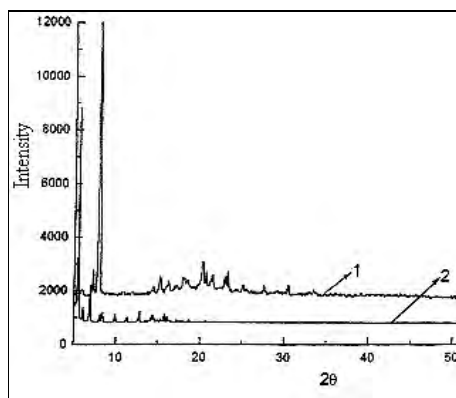


Fig.31 Difractogramele ZnL^1_2 (2) și HL^1 (1)

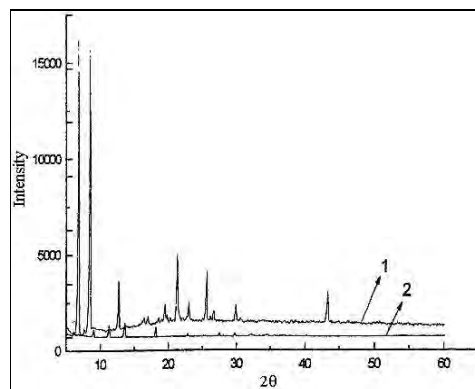


Fig. 34 Difractograma H_2L^4 (1) și $\text{CuL}^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

În tabelul 10 se prezintă valorile parametrilor celulei elementare ale liganzilor și complexilor studiați în această teză.

Analiza datelor demonstrează că procesul de coordonare al cationilor metalici Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II), privit din punctul de vedere al formării legăturilor chimice, este determinat de caracteristicile cristalografice ale ligandului și de similaritatea a doi dintre parametrii celulelor elementare ai noilor compuși în raport cu cei ai ligandului [159, 160, 162-167].

În procesul de formare a tuturor complexilor se observă o creștere a gradului de împachetare a liganzilor, volumul celulei elementare a acestora fiind mai mic decât a liganzilor ca

urmare a legăturilor care se realizează cu atomii centrali: Cr(III), Fe(III) Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II).

Tabel 10

Valorile parametrilor celulelor elementare ale liganzilor și compușilor de coordinație sintetizați

Ligand și complex	Parametrii celulei elementare						
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	Vol. cel. elem. (Å ³)
HL¹	13.0134	9.5810	9.7968	90°	90°	90°	1221.4
CrL¹₂OH·H₂O	14.0937	6.0128	12.4776	90°	93°	90°	1059.0
FeL¹₂OH·H₂O	14.6445	5.8689	12.7697	90°	98°	90°	1120.2
CuL¹₂	14.1438	6.1493	11.1428	90°	92°	90°	969.1
ZnL¹₂	14.3619	6.2505	11.2602	90°	92.60°	90°	1010.8
CdL¹₂	14.5562	6.5002	11.6080	90°	101.35°	90°	1098.3
HgL¹₂	14.8626	6.8001	11.8160	90°	112.25°	90°	1194.2
HL²	9.436	14.168	8.986	90°	110°	90°	1201.3
CuL²₂	8.492	12.778	7.288	90°	101°	90°	790.8
ZnL²₂	8.711	12.918	7.512	90°	105°	90°	845.3
CdL²₂	9.014	13.389	7.868	90°	108°	90°	949.5
HgL²₂	9.378	13.827	8.211	90°	112°	90°	1064.7
H₂L³	7.489	21.398	18.669	53°	86°	55°	2991.8
CrL³OH·H₂O	16.245	21.691	20.310	58°	80°	52°	7156.6
CdL³	14.262	20.123	18.241	60°	78°	52°	5235.06
HgL³	8.588	19.340	16.378	59°	89°	63°	2720.1
H₂L⁴	8.114	21.135	17.504	55°	87°	57°	3001.75
CuL⁴·2H₂O	9.199	18.806	16.168	80°	75°	60°	2797.0

În *concluzie*, putem afirma că din datele rezultate în urma prelucrării difractogramelor de raze X s-a stabilit simetria cristalină a compușilor analizați:

- ◀ monoclinică: CrL¹₂OH·H₂O, FeL¹₂OH·H₂O, ZnL¹₂, CdL¹₂, HgL¹₂, CuL²₂, ZnL²₂, CdL²₂ și HgL²₂;
- ◀ ortorombică: CuL¹₂;
- ◀ triclinică: CrL³OH·H₂O, CdL³, HgL³ și CuL⁴·2H₂O.

Capitolul 10. STRUCTURA NOILOR COMPLECȘI

În funcție de raportul de combinare al atomilor metalici Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu anionii liganzilor HL^1 , HL^2 , H_2L^3 și H_2L^4 , a datelor din literatură [132, 133, 169, 170] și a rezultatelor experimentale privind analiza chimică elementală, analiza termogravimetrică, spectrele IR, spectrele RES, spectrul Mössbauer și difracție de raze-X s-a propus structura compuşilor coordinativi: $CrL^1_2OH \cdot H_2O$, $FeL^1_2OH \cdot H_2O$, CuL^1_2 , ZnL^1_2 , CdL^1_2 , HgL^1_2 , $CrL^2_2OH \cdot H_2O$, $FeL^2_2OH \cdot H_2O$, CuL^2_2 , ZnL^2_2 , CdL^2_2 , HgL^2_2 , $CrL^3OH \cdot H_2O$, CdL^3 , HgL^3 , $CrL^4OH \cdot H_2O$, $FeL^4OH \cdot H_2O$, $CuL^4 \cdot 2H_2O$, ZnL^4 , CdL^4 și HgL^4 .

Pe baza datelor experimentale rezultate în urma prelucrării spectrelor FTIR s-a dedus că fiecare anion provenit de la liganzii 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-fenil-sulfanil-etanonă (HL^1) și 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă (HL^2) se comportă bidentat, datorită coordinării atomilor centrali cu oxigenul din gruparea carbonilică și a înlocuirii hidrogenului fenolic.

De asemenea, anionii ce aparțin liganzilor N,N'-bis(saliciliden)-metilen-diamină (H_2L^3) și N,N'-bis(saliciliden)-metin-metil-diamină (H_2L^4) se comportă tetradentat, datorită faptului că cele 4 coordinații se realizează prin atomii de azot din gruparea azometinică și prin înlocuirea atomilor de hidrogen din gruparea fenolică.

Din datele de la analiza elementală, termogravimetrie și absorbția în domeniul infraroșu s-a constatat că compuşii $CrL^1_2OH \cdot H_2O$, $FeL^1_2OH \cdot H_2O$, $CrL^2_2OH \cdot H_2O$, $FeL^2_2OH \cdot H_2O$, $CrL^3OH \cdot H_2O$, $CrL^4OH \cdot H_2O$, $FeL^4OH \cdot H_2O$ respectiv $CuL^4 \cdot 2H_2O$ conțin apă de coordinație și apa legată chimic din oxidril, iar atomii centrali sunt hexacoordinați în structuri octaedrice.

De remarcat este faptul că în spectrul de absorbție din domeniul infraroșu al compuşilor CuL^1_2 , ZnL^1_2 , CdL^1_2 , HgL^1_2 , CuL^2_2 , ZnL^2_2 , CdL^2_2 , HgL^2_2 , CdL^3 , HgL^3 , ZnL^4 , CdL^4 și HgL^4 nu apar benzi caracteristice moleculelor de apă, iar atomii centrali Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) sunt tetracoordinați în structuri tetraedrice.

Din valorile parametrului ΔEQ (tabel 9) rezultate în urma prelucrării spectrelor Mössbauer se deduce că atomul central Fe(III) din complecși $FeL^1_2OH \cdot H_2O$, $FeL^2_2OH \cdot H_2O$ și $FeL^4OH \cdot H_2O$ are o înconjurare octaedrică cu dispunerea electronilor conform teoriei câmpului cristalin în două subnivele: t_{2g}^3 și e_g^2 .

În figurile următoare se prezintă structurile complecșilor sintetizați în această teză, precum și structurile 3D în acord și cu alți autori [42, 171-175]:

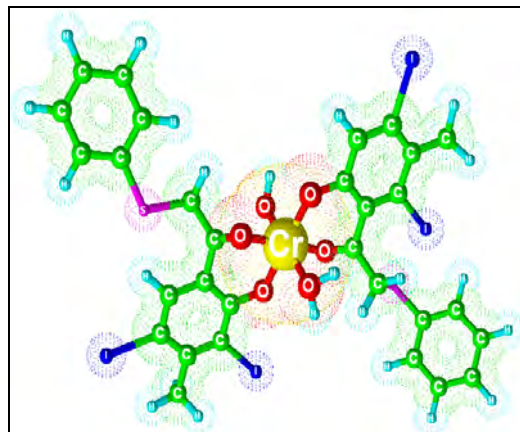
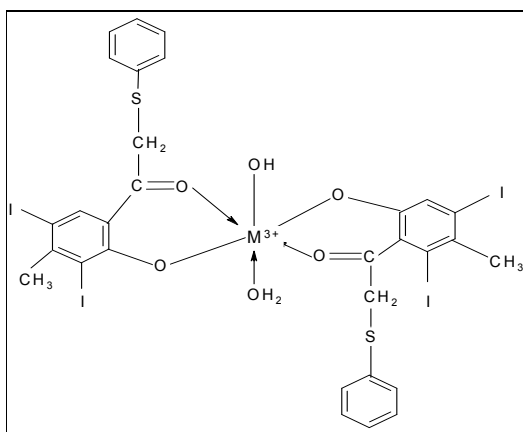


Fig. 35 Structura compușilor $M\{[1-(3,5\text{-diiod-2-oxo -4-metil-fenil})\text{-2-fenil-sulfanil-etanonă}]_2$ hidroxo-acvo}, unde $M = \text{Cr(III)}$ și Fe(III)

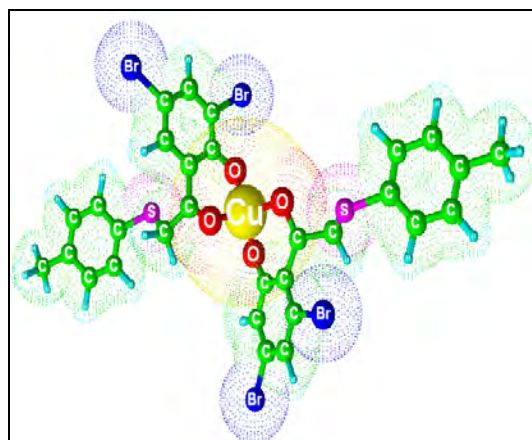
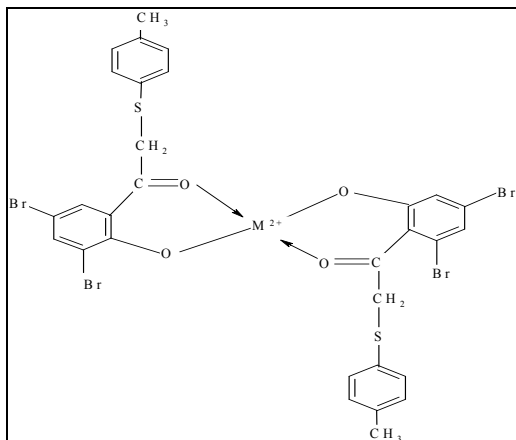


Fig. 41 Structura compușilor $M[1-(3,5\text{-dibrom-2-oxo-fenil})\text{-2-(4-metil-fenil)-sulfanil etanonă}]$, unde $M = \text{Cu(II)}$, Zn(II) , Cd(II) și Hg(II)

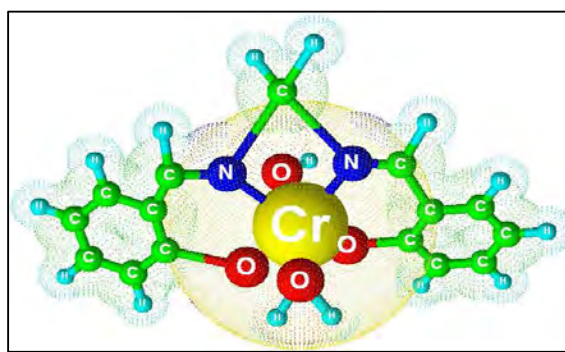
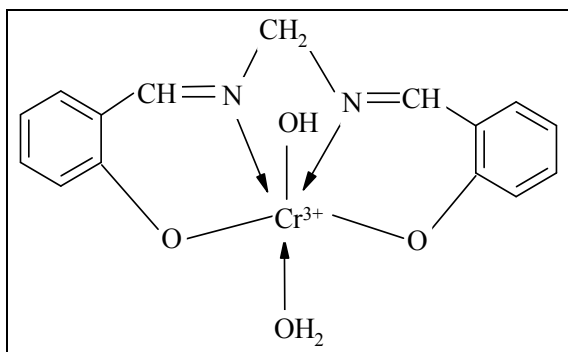


Fig. 43 Structura compusului $\text{Cr}[\text{N,N'-bis (saliciliden)-metilen-diamina-hidroxo-acvo}]$

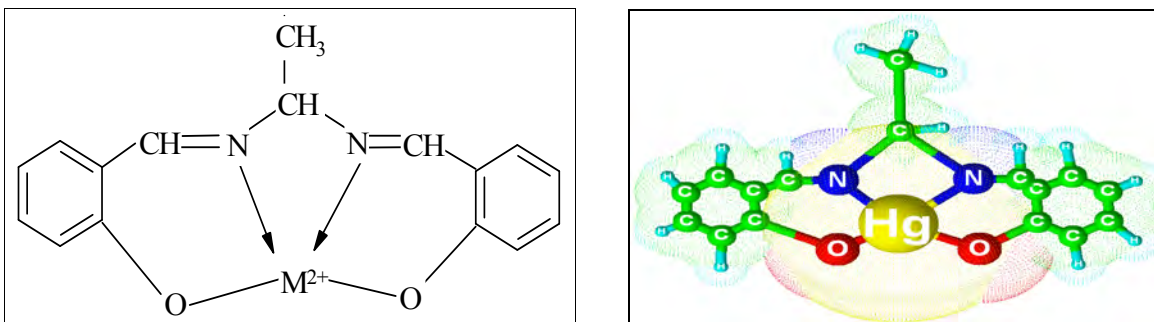


Fig. 51 Structura compușilor $M[N,N'$ -bis(saliciliden)-metin-metil-diamină], unde $M = \text{Zn(II)}$, Cd(II) și Hg(II)

În urma analizei compușilor studiați prin difracție de raze X, aceștia pot fi clasificați în compuși ce prezintă un grad mare de cristalinitate și compuși care au din punct de vedere structural caracter bifazic, cu starea de ordonare locală caracteristică stării amorfe.

Capitolul 11. UTILIZĂRI ALE COMPUȘILOR DE COORDINAȚIE STUDIAȚI

11. 1. Determinări gravimetrice

Deoarece compușii prezentați în această lucrare sunt precipitate, am considerat că este normal să prezentăm condițiile de formare a acestor precipitate ca o metodă de determinare gravimetrică a Cr(III) , Fe(III) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) și Hg(II) , care sunt atomi centrali ai combinațiilor complexe studiate.

În acest sens, folosirea liganzilor HL^1 , HL^2 , H_2L^3 și H_2L^4 ca agenți de precipitare pentru cationii menționați anterior, care sunt frecvent întâlniți în apele poluate, poate reprezenta o modalitate de reducerea a cantității și concentrației acestor metale la nivelele admise de directivele europene [181, 182].

Tabel 11

Determinarea gravimetrică a Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} și Hg^{2+} cu liganzii folosiți la sinteza compușilor studiați

Ionul	Reactivul de precipitare	Formula compusului precipitat	Formula compusului cântărit	Forma determinată	Factorul gravimetric (g)
Cr^{3+}	HL^1	$\text{CrL}_2^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrL}_2^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Cr^{3+}	0.043
	HL^2	$\text{CrL}_2^2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrL}_2^2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Cr^{3+}	0.054
	H_2L^3	$\text{CrL}_3^3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrL}_3^3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Cr^{3+}	0.168
	H_2L^4	$\text{CrL}_4^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrL}_4^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Cr^{3+}	0.160
Fe^{3+}	HL^1	$\text{FeL}_2^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeL}_2^1\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Fe^{3+}	0.046
	HL^2	$\text{FeL}_2^2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeL}_2^2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Fe^{3+}	0.058
	H_2L^4	$\text{FeL}_4^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeL}_4^4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Fe^{3+}	0.171
Cu^{2+}	HL^1	CuL_2^1	CuL_2^1	Cu^{2+}	0.058
	HL^2	CuL_2^2	CuL_2^2	Cu^{2+}	0.071
	H_2L^4	$\text{CuL}_4^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuL}_4^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	0.191
Zn^{2+}	HL^1	ZnL_2^1	ZnL_2^1	Zn^{2+}	0.060
	HL^2	ZnL_2^2	ZnL_2^2	Zn^{2+}	0.073
	H_2L^4	ZnL_4^4	ZnL_4^4	Zn^{2+}	0.197
Cd^{2+}	HL^1	CdL_2^1	CdL_2^1	Cd^{2+}	0.099
	HL^2	CdL_2^2	CdL_2^2	Cd^{2+}	0.119
	H_2L^3	CdL_3^3	CdL_3^3	Cd^{2+}	0.308
	H_2L^4	CdL_4^4	CdL_4^4	Cd^{2+}	0.297
Hg^{2+}	HL^1	HgL_2^1	HgL_2^1	Hg^{2+}	0.164
	HL^2	HgL_2^2	HgL_2^2	Hg^{2+}	0.194
	H_2L^3	HgL_3^3	HgL_3^3	Hg^{2+}	0.443
	H_2L^4	HgL_4^4	HgL_4^4	Hg^{2+}	0.429

Prezentăm în continuare un exemplu de determinare gravimetrică a Cd^{2+} folosind ligandul 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă.

Determinarea gravimetrică a Cd^{2+} cu 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă

Reactivi: 1 – Soluție apoasă de $\text{CdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de concentrație 10^{-1}M ;

2 – Soluție de 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă (HL^2) în amestec dimetilformamidă-alcool etilic-apă (raport volumetric 1:1:1) de concentrație 10^{-1}M .

Metoda de lucru :

15-20 mL 10^{-1}M soluție $\text{CdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sunt diluați la 100 mL și apoi sunt tratați cu soluție de HL^2 (200 mL) în exces și sub agitare la temperatura camerei. Se corectează pH-ul la valoarea 5 cu o soluție 0.1N NaOH. Amestecul respectiv se menține sub agitare timp de 60 de minute, apoi precipitatul format de culoare alb-gălbui este separat prin filtrare pe hârtie de filtru și se spală cu

un amestec alcool etilic-apă (1:1, v:v). Precipitatul se usucă în etuvă la 105°C până la pondere constantă, obținându-se astfel compusul de formulă $\text{Cd}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SBr}_2)_2$. Factorul gravimetric în acest caz are valoarea de 0.119, iar eroarea relativă este de 0.36 %. În același mod se pot determina gravimetric și Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Hg(II) cu toți cei patru liganzi folosiți pentru sinteza și studiul compușilor prezentați în această lucrare de doctorat.

CONCLUZII

În teza de doctorat: „*Noi complecși ai unor cationi metalici poluanți ai apelor*”, se prezintă sinteza și caracterizarea prin metode moderne: analiza chimică elementală, analiza termogravimetrică și determinarea parametrilor cineticii reacțiilor de descompunere termică, spectroscopie în domeniul infraroșu, RES, spectre Mössbauer și difracție de raze X a 21 de noi complecși proveniți din interacțiunea atomilor centrali Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu liganzii organici:

- ◀ 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-fenil-sulfanil-etanonă;
- ◀ 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă;
- ◀ N,N'-bis(saliciliden)-metilen-diamină;
- ◀ N,N'-bis(saliciliden)-metin-metil-diamină.

În prima parte a tezei intitulată Studiul bibliografic se prezintă în primul capitol indicații bibliografice cu privire la combinații complexe ai Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu baze Schiff și liganzi ce conțin grupările funcționale >C=O și —OH legate de nucleul benzenic. Al doilea capitol din acest studiu cuprinde date referitoare la toxicitatea cationilor de crom(III), fier(III), cupru(II), zinc(II), cadmiu(II) respectiv mercur(II) și la poluarea apelor cu aceștia.

Din determinările experimentale rezultă că ionii metalelor Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) formează cu liganzii: 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-fenil-sulfanil-etanonă (HL^1) și 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-fenil)-2-(4-metil-fenil)-sulfanil-etanonă (HL^2) 12 complecși în care raportul de combinare ligand: atom central este de 1:2, iar cu bazele Schiff: N,N'-bis(saliciliden)-metilen-diamină (H_2L^3) și N,N'-bis(saliciliden)-metin-metil-diamină (H_2L^4) formează 9 compuși în care raportul este de 1:1.

Sintezele compușilor studiați au fost efectuate în mediu apos, iar produsele de reacție fiind precipitate au fost separate prin filtrare. Astfel, s-au obținut compuși solizi de diferite culori, cărora li s-a efectuat compoziția chimică elementală, din care rezultă că o parte din aceștia nu conțin apă de coordonare, pentru care s-au determinat următoarele formule:



Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II);

♦ iar pentru compușii care conțin în structura lor molecule de apă de coordinare și de substituție, determinându-se formulele chimice: $\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Si}_2)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SBr}_2)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, unde $\text{M}^{3+} = \text{Cr(III)}$ și Fe(III) .

Din prelucrarea derivatogramelor înregistrate pentru complexii studiați se observă că descompunerea termică are loc pe etape, cu formarea unor produse intermediare instabile care trec în final în produse mai stabile solide ca oxizii (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , ZnO și CdO) și produse gazoase, iar în cazul celor cu Hg(II) descompunerea are loc până la mercur metalic care trece în stare de vapori.

Descompunerile termice ale complexilor obținuți se desfășoară la temperaturi de 150–730°C confirmând faptul că prin complexarea atomilor centrali cu liganzii respectivi s-au obținut structuri mai stabile. Cei mai stabili din punct de vedere termic sunt compușii ZnL^4 , CdL^1_2 și ZnL^1_2 .

Pentru compușii de coordinație caracterizați în această teză au fost calculate după metoda Freeman-Carrol valorile parametrilor cinetici ai reacțiilor de descompunere termică pentru fiecare etapă.

Din analiza spectrelor de absorbție în domeniul infraroșu ale liganzilor și compușilor coordinativi studiați se confirmă prezența legăturii atomilor centrali Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu atomii donori de oxigen din liganzii HL^1 , HL^2 și cu atomii de oxigen și azot din liganzii H_2L^3 respectiv H_2L^4 , care corespund frecvențelor de valență: $\nu_{\text{M-O}}$ și $\nu_{\text{M-N}}$.

De remarcat este faptul că în spectrele FTIR ale compușilor coordinativi: CuL^1_2 , ZnL^1_2 , CdL^1_2 , HgL^1_2 , CuL^2_2 , ZnL^2_2 , CdL^2_2 , HgL^2_2 , CdL^3 , HgL^3 , ZnL^4 , CdL^4 și HgL^4 nu apar benzi caracteristice moleculelor de apă, ceea ce este în acord și cu analiza chimică elementală.

Din prelucrarea spectrelor RES rezultă că compușii coordinativi ai Cr(III), Fe(III) și Cu(II) sunt paramagnetici, iar atomii centrali conțin în stratul exterior număr maxim de electroni neîmperecheați: 3, 5 și 1. Factorul spectroscopic de scindare al electronilor impari din structura atomilor centrali are valori cuprinse între 2.0107 și 2.0339, fiind mai mare decât a electronului liber din cauza contribuției momentului orbital și a gradului de covalență a legăturilor respective în care sunt angajați atomii centrali Cr(III), Fe(III) și Cu(II).

Complexii de Zn(II), Cd(II) și Hg(II) nu prezintă semnale RES fiind diamagnetici.

Analiza spectrelor Mössbauer duce la concluzia că complexii fierului(III) coordinați numai prin atomi de oxigen prezintă simetrie mai mare față de cei care sunt coordinați prin atomi de azot și oxigen.

Se remarcă că atomul central Fe(III) din toți compușii fierului(III) are starea de oxidare 3, iar sfera exterioară a acestuia conține 5 electroni impari ($S=5/2$) ce demonstrează caracterul relativ ionic al legăturilor Fe–O și Fe–N.

Din compararea datelor privind deplasarea de izomer și scindarea de cvadrupol se deduce o asemănare la compușii coordinativi ai fierului(III) în privința densității electronice de tip s și a înconjurării octaedrice pentru Fe(III). De asemenea, în cazul tuturor complexilor se constată o dependență de temperatură a deplasării de izomer care ia valori mai mari decât în mod obișnuit, dar în concordanță cu efectul Doppler de gradul al doilea.

În urma caracterizării compușilor studiați prin difracție de raze X, aceștia pot fi clasificați în 2 categorii:

- ◀ compuși ce prezintă un grad mare de cristalinitate, pentru care s-au putut calcula parametrii celulei elementare

- ◀ compuși care au din punct de vedere structural caracter bifazic, care pe lângă starea de ordonare locală caracteristică stării amorfe prezintă și linii de difracție caracteristice stării cristaline, însă insuficiente pentru a putea fi indexată difractograma și a se stabili sistemul de cristalinitate.

Datele experimentale rezultate în urma prelucrării difractogramelor de raze X ale complexilor cristalini a permis stabilirea simetriei monoclinice, ortorombice și triclinice.

Pentru toți complexii cristalini se observă o creștere a gradului de împachetare a liganzilor, volumul celulei elementare a acestora fiind mai mic decât a liganzilor ca urmare a legăturilor care se realizează cu atomii centrali: Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II).

În funcție de raportul de combinare al atomilor metalici Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu anionii liganzilor HL^1 , HL^2 , H_2L^3 și H_2L^4 , a datelor din literatură și a rezultatelor experimentale privind analiza chimică elementală, analiza termogravimetrică, spectrele IR, spectrele RES, spectrul Mössbauer și difracție de raze-X s-a propus structura compușilor coordinativi studiați în această teză.

Atomii centrali Cr(III) și Fe(III) din complexii studiați sunt hexacoordinați în structuri octaedrice. Cu(II) apare ca fiind hexacoordinat doar în compusul $CuL^4 \cdot 2H_2O$, iar în restul compușilor este tetracoordinat. Complexii ce conțin atomii centrali Zn(II), Cd(II) și Hg(II) formează structuri tetraedrice.

Importanța tezei de doctorat constă și în faptul că din rezultatele privind determinarea gravimetrică în laborator a Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II), rezultă că acești cationi se pot separa cu ușurință în stările respective de oxidare din mediu apos, dar și din apele poluate, folosind ca agenți de precipitare liganzii din care s-au obținut combinațiile complexe studiate în această lucrare.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. V. Pop, *Introducere în chimia metalelor*, Ed. Universității din București, 2008.
2. P. Spacu, M. Brezeanu, *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. Didactica și Pedagogica, București, 1974.
3. A. R. Iordan, M. N. Palamaru, A. Cecal, *Introducere în chimia compușilor de coordinație*, Ed. Tehnopress, Iași, 1997.
4. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry* 2nd, ed. John Wiley and Sons, New York, 1995.
8. Vlase, N. Doca, T. Vlase, *Elemente de chimie coordinativă*, Ed. Mirton, Timișoara, 2009.
10. D. Sutiman, *Bazele chimiei anorganice*, Ed. Ecozone, Iași, 2008.
12. I. Roșca, D. Sutiman, D. Sibiescu, G. Doncean. *Introducere în chimia anorganică modernă*, Ed. Performantica, Iași, 2000.
13. A. Stănilă, *Complecși metalici cu liganzi organici*, Ed. Risoprint, Cluj-Napoca, 2008.
14. A. Pui, D. Cozma, *Bazele chimiei compușilor coordinativi*, Ed. Matrix Rom, București, 2001.
15. D. Sibiescu, *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Tehnopress, Iași, 2005.
23. N. Raman, A. Sakthivel, J. Dhavethu Raja, and K. Rajasekaran, *Designing, Structural Elucidation and Comparison of the Cleavage Ability of Metal Complexes Containing*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 53, No. 2, 2008, p. 213–219.
24. W. Wang, F. X. Zhang, J. Li, și W. B. Hu, *New Complex of Zinc(II) with Schiff Base Derived from Furaldehyde and Diethylenetriamine: Synthesis and Crystal Structure*, Russian Journal of Coordination Chemistry, 2010, Vol. 36, No. 1, p. 33–36.
26. O. Kocyigit, E. Guler, *The investigation of complexation properties and synthesis of the (salen and salophen)-bridged Fe/Cr(III) capped complexes of novel Schiff bases*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., Vol. 67, Nr. 1, 2009, p. 29–37.
30. K. C. Gupta, K. Sutar, C. Lin, *Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions*, Coordination Chemistry Reviews, 253, p. 1926–1946, 2009.
31. A. Reiss, Th. Căproiu, N. Stănică, *Transition metal complexes with a thiophenecarboxaldehyde-derived Schiff base: synthesis, characterization and antibacterial studies*, Asian Journal of Chemistry, 21 (7), 2009, 5305–5309.
32. Wen-Kui Dong, Yin-Xia Sun, Yan-Ping Zhang, Li Li, Xue-Ni He, Xiao-Lu Tang, *Synthesis, crystal structure, and properties of supramolecular Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with Salen-type bisoxime ligands*, Inorganica Chimica Acta, 36, 2, 2009, p. 117–124.

33. A. Sousa-Pedrares, N. Camiña, J. Romero, M. L. Durán, J. A. García-Vázquez , *Electrochemical synthesis and crystal structure of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes with 2-pyridinecarbaldehyde-(2'-aminosulfonylbenzoyl)hydrazone*, Polyhedron, 27, 2008, p. 3391–3397.
34. Pei Liu, Ji-cheng Shi , Qingsong Tong, Yangfang Feng, Hua Huang, Li Jia, *Synthesis and characterization of a chiral Schiff base containing α -D-altropyranoside unit and its zinc(II) complex*, Inorganica Chimica Acta 362, 2009, p. 229–232
35. A. Kriza, I. Ignat, O. Oprea, N. Stanica, *Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Complexes Compounds Derived from Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) and Isonicotinoyl Hydrazone-2-Indoline*, Rev. Chim. (București), 61, Nr. 8, 2010, p. 733.
36. S. Sarkar, S. Biswas, M. S. Liao, T. Kar, Y. Aydogdu, F. Dagdelen, G. Mostafa, A. Prasun Chattopadhyay, P. A. Glenn, *An attempt towards coordination supramolecularity from Mn(II), Ni(II) and Cd(II) with a new hexadentate [N₄O₂] symmetrical Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, electrical conductivity and optical properties*, Polyhedron, 27, 2008, p. 3359-3370.
37. A. Pui, VizitiuM., - Rev. Chim., 1, 2007, p. 25.
40. A. Rotondo, G. Bruno, G. Brancatelli, F. Nicolo, D. Armentano - *A phenyl-salicylidenimine as a suitable ligand to build functional materials*, Inorganica Chimica Acta 362, 2009, p. 247–252.
41. N. Raman, J. Dhaweethu Raja, A. Sakthivel, *Synthesis, spectral characterization of Schiff base transition metal complexes: DNA cleavage and antimicrobial activity studies*, J. Chem. Sci., Vol. 119, No. 4, 2007, p. 303–310.
42. L. Dianu, *Combinații complexe ale metalelor tranzitionale cu Baze Schiff Polidentate*, Universitatea din București, Facultatea de Chimie, Teză de doctorat, 2010.
47. I. Roșca, D. Sutiman, A. Căilean., M. Vizitiu, D. Sibiescu, I. Rusu, Rev.Roumaine de Chimie, 42, 7, 1997, p. 1-3.
53. C. Covaliu, I. Jitaru, L. Diamandescu, C. Cristea, *Complex Compounds of Some 3d Ions with 2 Deoxy D Glucose*, Rev. Chim., Nr. 11, 2009, p. 1141.
56. D. Sibiescu, I. Rosca, S. Turcuman (Antighin) - *New Complex Compound of Cu(II) With Ligand Derived From 1-(5-bromo-2-hydroxy-4 methyl phenyl)-2 naphtylsulphanyl)-ethanone*, Bul.Inst. Polit., Tomul LIV (LVIII), F. 4, Secția Chimie și Inginerie chimică, 2008, p. 97–104.
59. M. Flondor, A. Cailean, D. Sibiescu, I. Rosca, D. Sutiman, G. Carja. *Coordination compound of Cu(II) with ligand derived from morpholine-4-carbodithioic acids*. Buletinul

Institutului Politehnic Iași, vol. I, tomul LIII(LVII), fasc. 5, p. 195-200, ISSN 1582-6392, 2007.

60. S. Nanjundan, C.S. Jone Selvamalar, R. Jayakumar, *Synthesis and characterization of poly(3-acetyl-4-hydroxyphenyl acrylate) and its Cu(II) and Ni(II) complexes*. European Polymer Journal, 40, 2004, p. 2313–2321.
61. H. F. Wang, R. Shen, N. Tang, *Synthesis and characterization of the Zn(II) and Cu(II) piperidinyl isoeuxanthone complexes: DNA-binding and cytotoxic activity*, European Journal of Medicinal Chemistry, 44(11), 2009, p. 4509.
62. J. Meena Devi, P. Tharmaraj, S.K. Ramakrishnan, K. Ramachandran K., *On the thermal properties of metal (II) complexes of chalcone*. Materials Letters, 62, 2008, p. 852–856.
63. S. Moamen Refat, G. Gehad, F. Mohamed Robson, K. Powell, S. Mohamed El-Garib, A. Sabry El-Korashy, A. Mostafa Hussien, *Spectroscopic, thermal and kinetic studies of coordination compounds of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with norfloxacin*, J. Therm. Anal. Calorim., Vol. 102, 2009, p. 225-232.
64. Malav-Kapadia, P. Mihir, D. Jayantilal, *Coordination polymers of Ln(III): Synthesis, characterization, catalytic and antimicrobial aspects*, Inorganica Chimica Acta, 362, 2009, p. 3292.
67. M. Cotrău, M. Proca, *Toxicologie analitică*, Editura medicală, București, 1988.
71. Ș.V. Brănescu, C. Șandru, E. David, A. Popescu, C. Barbu, *Determinarea concentrației unor metale grele din apele uzate evacuate de pe platforma chimică Rm. Vâlcea în scopul determinării gradului de poluare*, Rev. Chim. (București), 58, Nr. 11, 2007.
77. I. Haiduc, *Chimia verde și poluanții chimici*, Ed. Efes, Cluj-Napoca, 2006
80. H. Bessbousse, T. Rhilaloub, J. F. Verchère, L. Lebrun, *Sorption and filtration of Hg(II) ions from aqueous solutions with a membrane containing poly(ethyleneimine) as a complexing polymer*, Journal of Membrane Science, 325, 2008, p. 997-1006.
81. J. M. Reichmuth, P. Weis, *Bioaccumulation and depuration of metals in blue crabs (Callinectes sapidus Rathbun) from a contaminated and clean estuary*, Environmental pollution, Volume: 158, Issue: 2, 2010, p. 361-368.
82. D. Huan-Guang, Zhang, Ju, W. Dong-Qi, C. Zhen-Lou, X. Shi-Yuan, *Heavy metal pollution and assessment of the tidal flat sediments near the coastal sewage outfalls of Shanghai, China*, Environmental Earth Sciences, Volume: 60, Issue 1, Mar. 2010, p.57-63.
83. C. Căpatina, C. M. Simonescu, *Study Regarding Agricultural Use of Mud Waste from a City Sewage Purification Station*, Rev. Chim. (București), 58, Nr. 12, 2007, p. 1212.

84. G. Hoffmann, M. Schirmer, B. Bilitewski, M. Kasz'as/Savos, *Thermal treatment of hazardous waste for heavy metal recovery*, Journal of Hazardous Materials, 145, 2007, p. 351–357.
85. L. Poggio, V. Borut, R. Schulin, E. Hepperle, F. Ajmone Marsan, *Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy)*, Environmental Pollution, 157, 2009, p. 680–689.
86. M. Besser, G. Brumbaugh, L. Allert, B. C. Poulton, J. Schmitt, G. Ingersoll, *Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: Toxicity of sediment and pore water*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 72, 2009, p. 516– 526.
87. D. Malferrari, M. Brigatti, A. Laurora, S. Pini, *Heavy metals in sediments from canals for water supplying and drainage: Mobilization and control strategies*, Journal of Hazardous Materials, 161, 2009, p. 723–729.
88. Raport privind starea mediului în România pentru anul 2009 elaborat de Agenția Națională de Mediu
95. C. Horaicu, F. Gabrian, I. Grozavu (**Spătărescu**), C. Calu, M. Horaicu, B. Robu, *Assessment of Heavy Metal Contamination and Impact on Surface Waters in Iași City, Romania*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 8, No. 6, 2009, p. 1541-1551.
96. I. Berdan, *Reactivitate și mecanism de reacție în chimia anorganică*, Ed. Universității „Al.I.Cuza” Iași, 2006.
97. M. A. Vizitiu. *Compuși de coordinație cu activitate biologică*, Teză de doctorat. Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” Iași, Facultatea de Chimie Industrială, 2000.
98. Al. Cascaval, *Baze Schiff si procedeu pentru prepararea acestora*, Brevet Romania nr. 89358, C.A. 106.6690, 1987.
104. GR. Popa, V. Croitoru, *Chimie analitică cantitativă*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.
110. A. Zamfir, *Metode fizico-chimice de analiză*, Ed. Univrsității Aurel-Vlaicu, Arad, 2005.
- E. Segal, D. Fătu, *Introducere în cinetica reacțiilor neizoterme*, Ed. Acad. Române, București, 1983.
111. P. J. Haines, *Principle of Thermal Analysis and Calorimetry*, Royal Society of Chemistry Press, G.B., 2002.
112. S. E. Freeman, B. Carroll, *The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate*. J. Phys. Chem., 62, 1958, p. 394-397.

117. L. N. Arakaki, J. S. Diniz, A. Filha, M. G. Fonseca, J. P. Espínola and T. Arakaki, *Thermal study of chelates of Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Mo(III) and Fe(III), with bis(acetylacetone)ethylenediimine on activated silica gel surface*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 97 2, 2009, p. 377–382.
118. D. Sibiescu, **I. Spătărescu** I. Roșca, M. Vizitiu, *A New Coordination Compound Of Cd(II) With Ligand Derived From N,N-bis (Salicylidene)–Methylenediamine*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, tome LV (LIX), fasc. 1, 2009, p. 39-47.
119. **I. Spătărescu**, I. Roșca, A. Căilean, D. Sibiescu and G. Apostolescu, *New Compound of Cu(II) with Ligand 1-(3,5-Dibromine-2-Hydroxy Phenil)-2-(4-Methyl Phenyl)-Sulfanyl Ethanone*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LVI (LX), Fasc. 1, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 2010, p. 41-48.
121. G. Mahmoudi, A. Morsali, M. Zeller, *Mercury(II) acetate/thiocyanate coordination polymers with n-donor ligands, spectroscopic, thermal and structural studies*, Inorganica Chimica Acta, 362, 2009, p. 217–225.
123. C. K. Modi, *Synthesis, spectral investigation and thermal aspects of coordination polymeric chain assemblies of some transition metal ions with bis-pyrazolones*, Spectrochimica Acta, Part A 71, 2009, p. 1741–1748.
125. K. A. Brisdon, *Inorganic Spectroscopic Methods*, Oxford University Press, New York, 2004.
129. D. Gânju, D. Bontea, D. Humelnicu, Gh. Singurelu, *Compuși coordinativi imobilizați pe suporturi celulozice*, Rev. Chim., 56, nr. 4, 2005, p. 444.
130. M. Mahon, J. Ley, A. Rooney, M. D. Walsh, Inorganica Chimica Acta, 362, 2009, p. 2353.
131. **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca, I. Crețescu, - *Compuși coordinativi ai Cr(III) și Fe(III) în stare solidă cu ligandul 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metilfenil)-2-fenilsulfaniletanonă*, Rev. Chim., București, - 2010, (în curs de apariție).
133. A. Pui, N. Cornei, D. G. Cozma, *Analiza structurală anorganică*, Ed. Performantica, Iași, 2008.
134. A. Reiss, *Combinatii complexe cu liganzi heterociclici cu atomi donori azot, oxigen și sulf*, Editura Universitaria, Craiova, 2009.
135. Mehmet Sonmez, Metin Çelebi, Ismet Berber, *Synthesis, spectroscopic and biological studies on the new symmetric Schiff base derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol with N-aminopyrimidine*, European Journal of Medicinal Chemistry, 45, 2010, p. 1935–1940.

136. A. Reiss, Th. Căproiu, N. Stănică, *Synthesis, characterization and antibacterial studies of some metal complexes with Schiff base of heterocyclic aldehyde*, A. Reiss, Th. Căproiu, N. Stănică, Bull. Chem. Soc. Ethiop. 23(1), 2009, p. 63-68.
137. N. M. Samus, Yu. M Chumakov, V. Tsapkov, G. Bocelli, Simonov Yu. A., Gulea A. *Coordination compounds of cobalt, nickel, copper and zinc with 2-bromo-3-phenylpropenal benzoylhydrazone and thiosemicarbazone*, Russian Journal of General Chemistry, 2009, V. 79, Nr. 3, p. 428-434.
138. **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca, *The Study of a New Solid Phase Complex Hg(II) with N,N'-bis(salicylidene)-methylenediamine*, Chem. Bull. Politehnica, Timișoara, 2010, (în curs de apariție).
139. A. Kriza, L. V. Ababei, N. Stănică, I. Rau, E. A. Rogozea, *Spectral and Thermal Studies about the Complexes of Some Divalent Transitional Metals with Isonicotinic Acid Hydrazide*, Rev. Chim., 61, 1, p. 1330-1334, 2010.
142. O. Cozar, V. Grecu, V. Znamirovski, *Rezonanța electronică de spin pe complecși metalici*, Ed. Academiei Române, București, 2001.
144. **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca and M. Secula, *Study of a New Complex of Cu(II), with 1-(3,5 Diiodo, 4 Methyl, 2 Hydroxy, Phenyl)- 2 Phenylsulfanyl Ethanone Ligand*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iassy, Chemistry Section, tome LV (LIX), fasc. 2, 2009, p. 31-39.
145. **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca, *The characterization and the synthesis of a new coordination compound for removal Cr(III) from wastewaters*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 9, No. 3, 2010, p. 443-447.
146. S. AbouEl-Enein, F. A. El-Saied, S. M. Emam, M. A. Ell-Salamony, *First row transition metal complexes of salicylidene and 2- hydroxy-1-naphthylidene-N-cyanoacetohydrazone*, Spectrochimica Acta, 71, 2008, p. 421–429.
147. V. Ciornea , L. Mingalieva , Jean-Pierre Costes , G. Novitchi , I. Filippova , R. T. Galeev, S. Shova , V. K. Voronkova , A. Gulea, *Structural determinations, magnetic and EPR studies of complexes involving the Cr(OH)₂Cr unit*, Inorganica Chimica Acta, 361, 2008, p. 1947–1957.
148. R. Boșcencu , V. Nacea , C. Limban , A. Missir , R. Socoteanu, *Combinatii complexe ale unor metale tranzitionale cu noi tioureide N,N-disubstituie*, Rev. Chim., 58, nr. 1, 2007, p. 16-19.
149. S. K. Suresh, E. Palaniandavar, *Synthesis, structures, spectral and electrochemical properties of copper(II) complexes of sterically hindered Schiff base ligands*, Inorganica Chimica Acta, 362, 2009, p. 199.

150. B. Barszcz , A. Jabłońska-Wawrzycka , K. Stadnicka, J. Jezierska, *Coordination chemistry of 2-hydroxymethylbenzimidazole complexes with copper(II) and cadmium(II) ions: Similarities and differences*, Polyhedron, 27, 2008, p. 3500-3508.
151. N. Foca, D. Sibiescu, S. Oancea, *Metode fizico-chimice aplicate în studiul combinațiilor complexe*, Ed. Tehnopress, Iași, 2006.
155. **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca, A. Căilean, I. Crețescu, M. Secula, *Revista de Chimie*, 61, nr. 3, 2010, p. 306-310.
157. Ș. Uysal, H. Ismet Ucan, *The synthesis and characterization of single substitute melamine cored Schiff bases and their Fe(III) and Cr(III) complexes*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., acceptată în februarie 2010.
162. D. Sibiescu, **I. Spătărescu**, I. Roșca, I. Crețescu, M. Secula, *Rev. Chim.*, 61, nr. 2, 2010, p. 130.
167. L. Androš, M. Jurić, P. Planinić, D. Žilić, B. Rakvin, K. Molčanov, *New mononuclear oxalate complexes of copper(II) with 2D and 3D architectures: Synthesis, crystal structures and spectroscopic characterization*, Polyhedron, Volume 29, Issue 4, 2010, p. 1291-1298.
168. M. Sérgio Soares, S. Lemos, M. A. Sales, F. Back and Ernesto S. Lang, *Synthesis and structural characterization of cadmium(II) complexes with chelating keto-hydroxy compounds: The X-ray molecular structure of $[Cd_2(nq)_4(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ ($nqH = 2$ -hydroxynaphthoquinone)*, Polyhedron, vol. 28, 2009, p. 3811-3815.
176. **I. Spătărescu**, I. Rosca, D. Sibiescu and M. A. Vizitiu, *Complexing Hg(II) with N,N'-Bis(Salicylidene)-Methin-Methyl-Diamine and Characterization of the New Compound*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LVI (LX), Fasc. 2, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 2010, p. 121 – 127.
177. A. Altundas, N. Sari, N. Colak, H. Ogutcu, *Synthesis and biological activity of new cycloalkylthiophene-Schiff bases and their Cr(III) and Zn(II) complexes*, Med Chem Res, Vol. 19, Nr. 6, 2009, p. 576-588.
181. Directiva 76/464/CEE privind *poluarea cauzată de anumite substanțe periculoase evacuate în mediul acvatic*

VALORIFICAREA REZULTATELOR CERCETĂRII

♦ Conferință națională de inginerie chimică și protecția mediului: „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”- Ediția a VI-a, Iași, 18-20 noiembrie 2009 – **I. Spătărescu**, I. Roșca, A. Căilean, D. Sibiescu and G. Apostolescu, *New Compound of Cu(II) with Ligand 1-(3,5-Dibromine-2-Hydroxy Phenil)-2-(4-Methyl Phenyl)-Sulfanyl Ethanone*.

♦ Conferință Internațională de Chimie și Inginerie Chimică, Ediția a II-a Timișoara 27-29 mai 2010 – **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca, *The Study of a New Solid Phase Complex Hg(II) with N,N'-bis(salicylidene)-methylenediamine*.

Articole publicate în reviste cotate ISI

♦ D. Sibiescu, **I. Spătărescu**, I. Roșca, I. Crețescu, M. Secula, New Complexes of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with Ligand Derived From 1-(3,5-Diiodo, 2 -Hydroxy, 4- Methyl Phenyl), 2-Phenyl Sulfanyl Ethanone, Rev. Chim., 61, nr. 2, 2010, p. 130.

♦ **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca, A. Căilean, I. Crețescu, M. Secula, Synthesis and Characterization of a New Coordination Compounds of Cr(III), Fe(III) and Cu(II) with Ligand Derived from N,N'-bis(Salicylidene)-Methinmethyldiamine, Revista de Chimie, 61, nr. 3, 2010, p. 306-310.

♦ **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca, I. Crețescu, - Compuși coordinativi ai Cr(III) și Fe(III) în stare solidă cu ligandul 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metilfenil)-2-fenilsulfaniletanonă , Rev. Chim., București, - 2010, (în curs de apariție).

♦ C. Horaicu, F. Gabrian, I. Grozavu (**Spătărescu**), C. Calu, M. Horaicu, B. Robu, *Assessment of Heavy Metal Contamination and Impact on Surface Waters in Iași City, Romania*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 8, No. 6, 2009, p. 1541-1551.

♦ **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca, *The characterization and the synthesis of a new coordination compound for removal Cr(III) from wastewaters*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 9, No. 3, 2010, p. 443-447.

Articole publicate în reviste naționale științifice de specialitate incluse BDI

♦ D. Sibiescu, **I. Spătărescu** I. Roșca, M. Vizitiu, *A New Coordination Compound Of Cd(II) With Ligand Derived From N,N-bis (Salicylidene)-Methylenediamine*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, tome LV (LIX), fasc. 1, 2009, p. 39-47.

♦ **I. Spătărescu**, D. Sibiescu, I. Roșca and M. Secula, *Study of a New Complex of Cu(II), with 1-(3,5 Diiodo, 4 Methyl, 2 Hydroxy, Phenyl)- 2 Phenylsulfanyl Ethanone Ligand*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iassy, Chemistry Section, tome LV (LIX), fasc. 2, 2009, p. 31-39.

♦ **I. Spătărescu**, I. Roșca, A. Căilean, D. Sibiescu and G. Apostolescu, *New Compound of Cu(II) with Ligand 1-(3,5-Dibromine-2-Hydroxy Phenil)-2-(4-Methyl Phenyl)-Sulfanyl Ethanone*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LVI (LX), Fasc. 1, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 2010, p. 41-48.

♦ **I. Spătărescu**, I. Rosca, D. Sibiescu and M. A. Vizitiu, *Complexing Hg(II) with N,N'-Bis(Saliciliden)-Methin-Methyl-Diamine and Characterization of the New Compound*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LVI (LX), Fasc. 2, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 2010, p. 121 – 127.