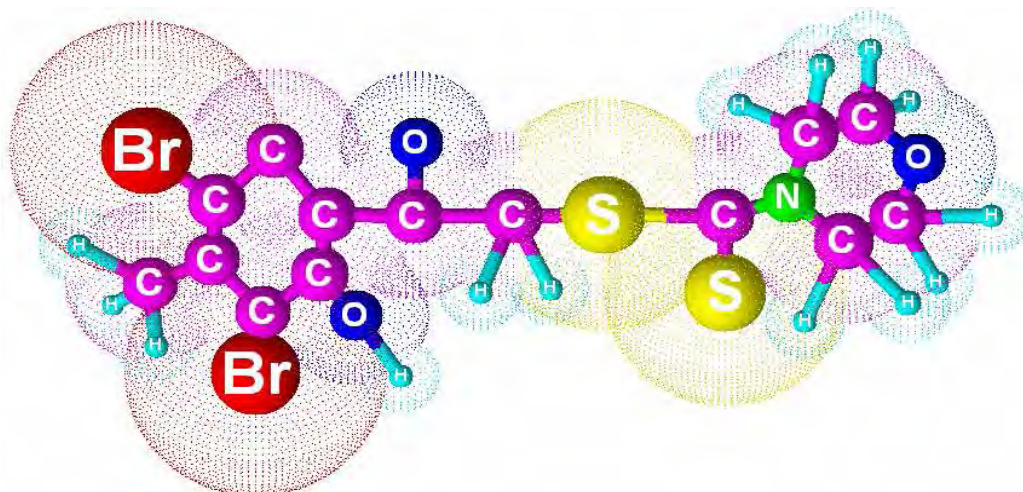




UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI

COMPUȘI COORDINATIVI CU LIGANZI ORGANICI ȘI CATIONI AI UNOR METALE TRANZITIONALE DIN SERIA 3d



Conducător științific,
Prof.dr.ing. IOAN ROȘCA

Doctorand bioing. SIMONA-PETRONELA
TURCUMAN(ANTIGHIN)

Iași, 2010

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GH. ASACHI" IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de 30 septembrie 2010 la ora 10³⁰ 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:

"COMPUȘI COORDINATIVI CU LIGANZI ORGANICI ȘI CATIONI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE DIN SERIA 3 d"

elaborată de d-na bioinginer **SIMONA-PETRONELA TURCUMAN** (căs. ANTIGHIN) în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul **CHIMIE**.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Prof. Dr. Ing. Nicolae Hurduc | președinte |
| Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | |
| 2. Prof. Dr. Ing. Roșca Ioan | conducător științific |
| Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | |
| 3. Prof. Dr. Ing. Chiriță Mihai | membru |
| Universitatea de Medicină și Farmacie "Gr.T.Popa" din Iași | |
| 4. Prof. Dr. Chim. Cecâl Alexandru | membru |
| Universitatea "Al. I. Cuza" din Iași | |
| 5. Conf. Dr. Ing. Căilean Adrian | membru |
| Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | |

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

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



Rector,
Prof. Dr. Ing. **Ion Giurmă**

Secretar universitate,

Ing. **Cristina Nagiț**

Mulțumiri

✚ Sunt conștientă că finalizarea unei teze de doctorat, prin care se încheie o etapă importantă din pregătirea mea profesională, nu reprezintă doar munca și efortul meu, ci se datorează și celor care m-au ajutat și mi-au fost alături, cu care, pot să spun că am format o echipă, o familie pe plan profesional.

✚ Acestor oameni minunați care mi-au dăruit informație și afecțiune, care și-au rupt din timpul lor pentru a-mi fi de ajutor mie, doresc să le aduc recunoștința mea și mă tem că-mi vor fi sărace cuvintele în raport cu efortul domniilor lor.

✚ Alese gânduri de mulțumire Conducătorului științific, Dl. Prof.dr.ing. **Roșca Ioan**, îi mulțumesc pentru efortul depus și pentru răbdarea de care a dat dovadă în formarea mea profesională și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul acestei lucrări.

✚ Mulțumesc întregului colectiv de Chimie Anorganică, Catedra de Inginerie Chimică pentru permanenta susținere și înțelegere ce mi-au fost acordate.

✚ De asemenea, dedic această teză familiei mele și mai ales soțului meu care a crezut în mine și fără de care de multe ori mi-ar fi fost greu să merg mai departe.

✚ De aceea pot să spun că succesul meu este și succesul dumneavoastră.

Vă mulțumesc !

Doctorand bioing. Turcuman (Antighin) Simona - Petronela

CUPRINS:

	Introducere	1
<u>PARTEA I - STUDIU DE LITERATURĂ</u>		
CAP. I	ATOMI CENTRALI ȘI LIGANZI	5
I.1.	Atomi centrali	5
I.1.1.	Prezentare generală	5
I.1.2.	Capacitatea metalelor tranziționale în diferite stări de oxidare de a forma compuși de coordinație	6
I.2.	Tipuri de liganzi	12
I.2.1.	Prezentare generală	12
I.2.2.	Preferința reciprocă a liganzilor și atomilor centrali de a forma compuși de coordinație	13
CAP. II	COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI CE CONȚIN GRUPĂRI COMPLEXABILE $>C=O$ ȘI $-O(H)$ LEGATE DE NUCLEUL BENZENIC ȘI ATOMI CENTRALI Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) ȘI Cu(II)	20
<u>PARTEA A II A - CONTRIBUȚII PERSONALE</u>		
CAP. III	CARACTERIZAREA REACTANȚILOR UTILIZAȚI ÎN SINTEZA NOILOR COMPUȘI COORDINATIVI	37
III.1.	Caracterizarea liganzilor	37
III.2.	Caracterizarea sărurilor de Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II)	41
CAP. IV	SINTEZA NOILOR COMPUȘI ȘI DETERMINAREA COMPOZIȚIEI ELEMENTALE	42
IV.1.	Obținerea noilor compuși	42
IV.2.	Compoziția chimică a noilor compuși	46
CAP. V	ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ ȘI CINETICA REACȚIILOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A NOILOR COMPUȘI	49
V.1.	Analiza termogrametrică	49
V.2.	Determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor de descompunere termică	51
V.2.1.	Interpretarea rezultatelor de analiză termogravimetrică	56
CAP. VI	SPECTRE DE ABSORȚIE ÎN DOMENIUL INFRAROȘU	68
VI.1.	Benzile de absorbție caracteristice liganzilor	72
VI.2.	Spectre de absorbție în domeniul IR ale compușilor studiați	73
CAP. VII	ANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (RES)	80
CAP. VIII	ANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	86
CAP. IX	ANALIZA PRIN DIFRAȚIE DE RAZE X	92
	Caracterizarea compușilor studiați prin difracție de raze X	96
CAP. X	STRUCTURA NOILOR COMPUȘI DE COORDINAȚIE STUDIAȚI	103
CAP. XI	APLICAȚII ALE COMPUȘILOR DE COORDINAȚIE STUDIAȚI	109
	Determinări gravimetrice	109
	CONCLUZII	115
	BIBLIOGRAFIE	

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă pe scurt toate capitolele, concluziile generale, activitatea științifică și bibliografia selectivă. La redactare, pentru capitol, subcapitole, figuri, scheme și tabele s-au păstrat notațiile utilizate în textul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Cercetarea științifică și obținerea unor noi compuși coordinativi cu o largă aplicabilitate în diverse domenii de activitate a constituit principala preocupare în numeroase laboratoare și instituții de cercetări chimice.

Timpul ce s-a scurs a demonstrat pe deplin, că această mențiune a fost binemeritată. Bogatul material sintetic acumulat în chimia coordinativă este de asemenea domeniul cel mai valoros de testare și afirmare a noilor legături și a metodelor fizice cele mai performante, inclusiv a metodelor spectrale, cât și a celor magnetochimice.

Se poate afirma fără nici o rețineră că practic nu există domeniu în care compușii de coordinație să nu aibă aplicații importante : chimie analitică, medicină, catalizatori în diverse reacții chimice, vopsirea materialelor textile, optoelectronică, televiziunea în culori etc.

Acest lucru se datorează diversității nemaipomenite a compușilor respectivi, care sunt purtători ai mai multor proprietăți ce rezultă din caracterul variat al atomilor centrali Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II) etc., starea lor electronică, natura liganzilor (organici sau anorganici) și modificarea proprietăților acestora în urma coordinării, cât și a compoziției și particularităților de structură a combinațiilor complexe.

Aceste considerații au determinat pe autorul acestei teze să elaboreze o lucrare, de dimensiuni modeste, intitulată „**COMPUȘI COORDINATIVI CU LIGANZI ORGANICI ȘI CATIONI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE DIN SERIA 3d**”, care se încadrează în domeniul compușilor coordinativi. Lucrarea este structurată în două părți principale expuse în 133 pagini.

În prima parte s-a realizat scoaterea în evidență pe baza unui material documentar din literatura de specialitate privind atomii centrali, liganzii și compușii de coordinație, cât și utilizarea lor.

Partea a doua conține studiul și aplicațiile a 20 compuși noi ai Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II) cu liganzi proveniți de la: 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-(4-brom-fenilsulfanil)-etanonă HL¹, 1-(3,5-brom-2-hidroxi-4-metilfenil)-2-naftilsulfanil-etanonă HL², morfolin-4-carboditioic acid-2-(3,5-dibrom,-4-metil,2-hidroxi-fenil)-2-oxoetil-ester HL³, morfolin-4-carboditioic acid-2-(3,5-diiod, 4-metil-2-hidroxifenil)-2-oxoetil-ester HL⁴.

Pentru stabilirea structurii noilor compuși s-au aplicat metode moderne de studiu: analiză chimică elementală, termogravimetrie în varianta derivatografică și determinarea parametrilor cinetici a reacțiilor de descoperire termică prin interpretarea diagramele T, TG și DTG, spectroscopie de absorbție în domeniul infraroșu, rezonanță electronică de spin (RES), spectroscopie Mössbauer și difracție de raze X.

În ultimul capitol a celei de a doua părți a acestei lucrări sunt prezentate utilizările pentru determinarea gravimetrică a acestor cationi.

PARTEA I – STUDIU DE LITERATURĂ

În prima parte a tezei pe parcursul a două capitole se realizează o sinteză a datelor de literatură necesară fundamentării planului experimental și interpretării datelor obținute.

În primul capitol „Stadiul actual al cercetărilor privind combinațiile complexe a metalelor tranziționale din seria 3d”, se prezintă informații cu caracter fundamental referitoare la sinteza și caracterizarea unor compuși coordinativi ai Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II), utilizați în domenii diferite.

Această prima parte cuprinde capitolele: Cap.I. Atomi centrali și liganzi iar Cap. II. Combinații complexe cu liganzi ce conțin grupări complexabile $>C=O$ și $-O(H)$ legate de nucleele benzenice și atomii centrali ai Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II).

PARTEA A-II-A CONTRIBUȚII ORIGINALE

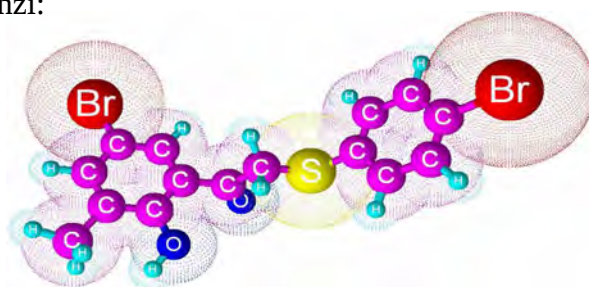
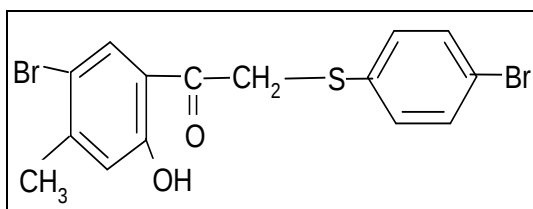
CAP. III - CARACTERIZAREA REACTANTILOR UTILIZAȚI ÎN SINTEZA NOILOR COMPUȘI COORDINATIVI

III.1. Caracterizarea liganzilor

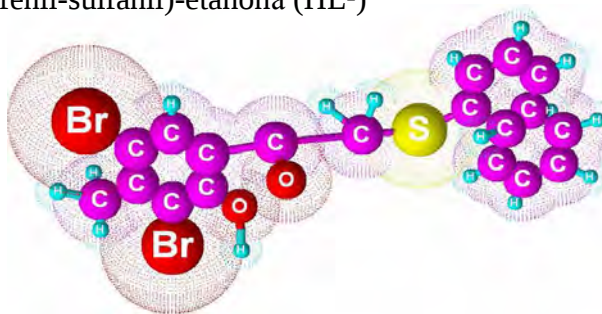
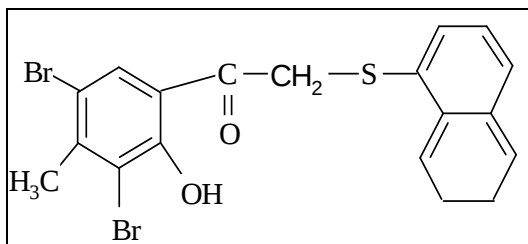
Alegerea liganzilor pentru sinteza complexelor studiate justifică dorința de a scoate în evidență influențele reciproce care se exercită între părțile constituente ale moleculei și în consecință reactivitatea acestor liganzi față de cationii metalelor și stabilitatea compuşilor de coordinație formați.

Liganzii utilizați în sinteza compuşilor coordinativi prezentați în această lucrare au fost obținuți și caracterizați pentru prima dată de către d-nul prof. dr.chim. Al. Cașcaval de la Universitatea „Al.I.Cuza” Iași, o parte din ei fiind brevetați [13] sau utilizați pentru obținerea unor noi compuşii coordinativi [5, 7, 31].

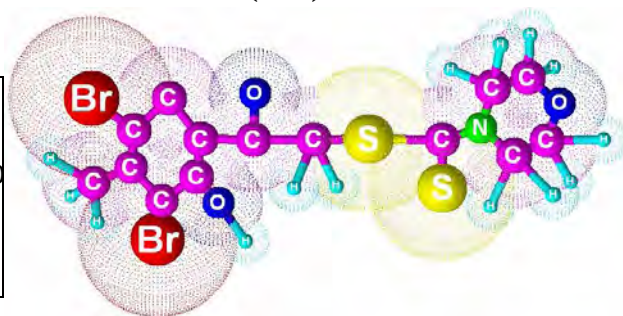
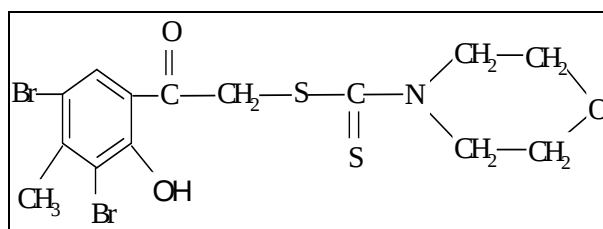
Prezentăm în continuare formulele structurale, (structurile 3D în acord cu alți autori [44 - 46]), unele caracteristici și denumirea acestor liganzi:



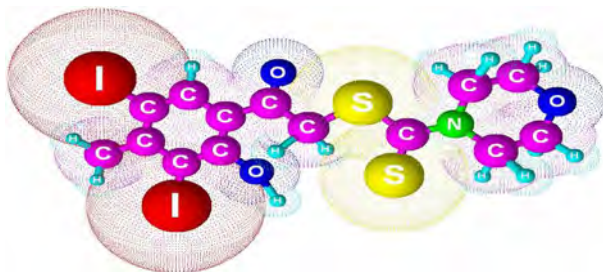
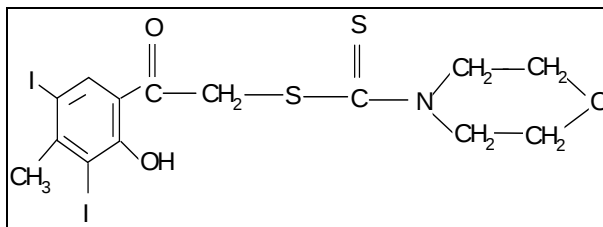
1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2(4-brom-fenil-sulfanil)-etanonă (HL¹)



1-(3,5 dibrom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-naftilsulfanil-etanonă (HL²)



Morfolin-4-carboditioic acid-2- (3,5-dibrom-4-metil-2-hidroxi-fenil)-2-oxoetil-ester (HL³)



Morfolin-4 carboditioic acid-2-(3,5-diiod-4-metil-2-hidroxi-fenil-2-oxoetil-ester) (HL^4)

III.2 Caracterizarea sărurilor de Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II)

Pentru sinteza compușilor de coordinație studiați în această teză de doctorat s-au folosit săruri provenite de la firma Merck: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ și $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

CAP. IV - SINTEZA NOILOR COMPUȘI ȘI DETERMINAREA COMPOZIȚIEI ELEMENTALE

IV. 1. OBTINEREA NOILOR COMPUȘI

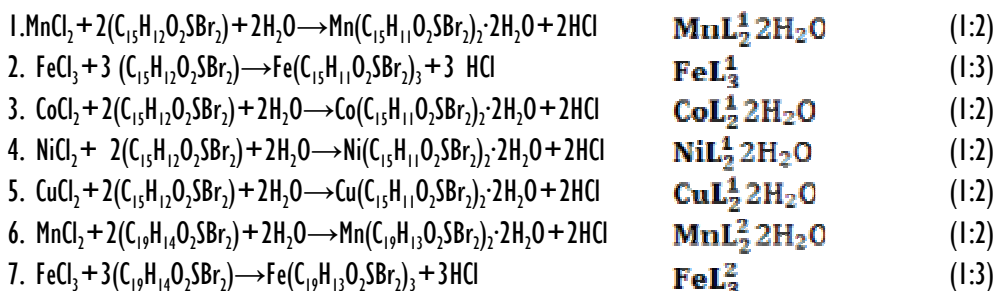
Compușii coordinativi ai Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), și Cu(II), cu liganzii organici 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-(4-brom-fenilsulfanil)-etanonă HL^1 , 1-(3,5-brom-2-hidroxi-4-metilfenil)-2-naftil-sulfanil-etanonă HL^2 , morfolin-4-carboditioic acid-2-(3,5-dibrom-4-metil-2-hidroxi-fenil)-2-oxoetil-ester HL^3 , morfolin-4-carboditioic acid-2-(3,5-diiod-4-metil-2-hidroxi-fenil)-2-oxoetil-ester HL^4 , au fost sintetizați după metodele descrise în literatura de specialitate [49,50].

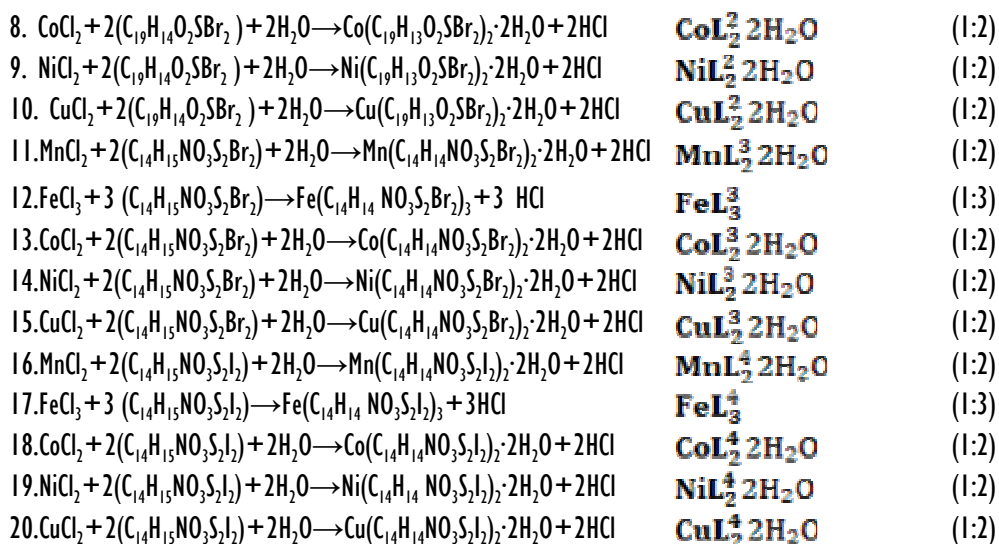
S-au preparat pentru sinteza compușilor de coordinație prezentați în această lucrare, soluții de concentrație 10^{-1} M, $MnCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ și liganzii 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-(4-brom-fenilsulfanil)-etanonă HL^1 , 1-(3,5-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-naftilsulfanil-etanonă HL^2 , morfolin-4-carboditioic acid-2-(3,5 dibrom, 4-metil, 2-hidroxi-fenil)-2-oxoetil-ester HL^3 , morfolin-4-carboditioic acid-2-(3,5-diiod-4-metil-2-hidroxi-fenil)-2-oxoetil-ester HL^4 , care vor fi notați în continuare cu $HL^1 - HL^4$, folosind ca solvent un amestec 1:1 în volume de alcool etilic (98%) și apă pentru sărurile anorganice și dimetilformamida pentru liganzii organici.

Sinteza noilor compuși s-a realizat, prin amestecarea și agitarea la temperatura camerei timp de 45 de minute a amestecurilor formate din 100 mL a câte una din soluțiile sărurilor anorganice menționate mai sus și 200 mL soluție de $HL^1 - HL^4$, de concentrație 10^{-1} M, respectiv pentru $FeCl_3$ s-a luat 100 mL de soluție și 300 mL soluție de $HL^1 - HL^4$.

Precipitatele formate ce conțin noii compuși de coordinație ai Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II), au fost separate prin filtrare și spălare cu soluție 1:1 (în volume) alcool etilic (98%) și apă și apoi uscare la temperatura de $105^\circ C$ până la pondere constantă. Randamentul de reacție în condițiile menționate mai sus este de 99.35-99.75%.

În aceste condiții s-au obținut următorii compuși solizi colorați, conform reacțiilor și notării prescurtate:





Desigur, mecanismele stabilirii acestor echilibre sunt mult mai complicate decat apar in reactiile de mai sus [3,51-54]. Fotografiiile au fost făcute cu un microscop Optech (Germania), folosind zoom 50 sau 100. S-a folosit o camera video Panasonic, iar captura de imagine s-a facut cu un soft AVER Media EZ Capture.



Fig.IV.1. a) Cristale de $\text{MnL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3x50)
culoarea roz pal

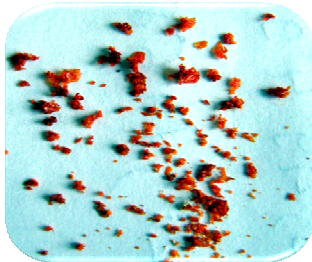


Fig.IV.2 - Cristale de FeL_2^3 (1x50)
culoare maro-roșiatic

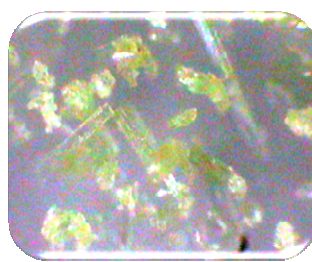


Fig.VI. 3 - Cristale de $\text{CoL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2x50)
culoare galben pal

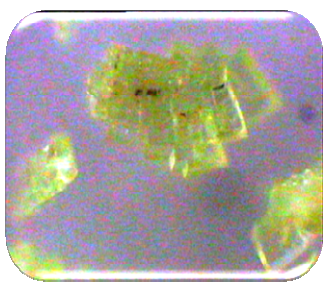


Fig.VI. 4 - Cristale de

$\text{NiL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3x100)

culoarea galben



Fig.VI 5 - Cristale de

$\text{CoL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2x100)

culoarea bleu



Fig.VI.6 - Cristale de

$\text{CuL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2x100)

culoare roz

IV 2. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A NOILOR COMPUȘI

Compoziția chimică elementală a compușilor studiați este prezentată în tabelul IV.2.

Tabel IV.2
Compoziția chimică elementală a compușilor de coordinație studiați (%)

Compus	C		H		N		S		Br		I		M	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\text{MnL}_2^1\text{2H}_2\text{O}$	29,03	29,15	2,09	2,15	-	-	5,16	5,05	25,77	-	-	-	4,43	4,52
$\text{MnL}_2^2\text{2H}_2\text{O}$	44,68	44,35	2,94	3,16	-	-	6,27	6,39	31,30	-	-	-	5,38	5,48
$\text{MnL}_2^3\text{2H}_2\text{O}$	32,73	32,29	3,11	3,30	2,72	2,81	12,47	12,58	31,06	31,17	-	-	31,13	31,21
$\text{MnL}_2^4\text{2H}_2\text{O}$	27,85	27,67	2,32	2,16	2,32	2,38	10,60	10,39	-	-	41,71	41,78	4,55	4,68
FeL_3^1	28,21	28,34	2,27	2,39	-	-	5,01	5,11	50,63	50,75	-	-	4,37	4,46
FeL_3^2	47,16	47,30	2,69	2,83	-	-	6,62	6,78	48,63	-	-	-	3,85	3,92
FeL_3^3	33,3	32,4	3,12	3,21	3,01	3,07	12,02	13,01	48,23	31,14	-	-	5,77	5,87
FeL_3^4	28,94	28,86	2,41	2,60	2,41	2,50	11,02	11,10	-	-	41,68	41,73	3,20	3,31
$\text{CoL}_2^1\text{2H}_2\text{O}$	28,93	29,11	2,08	2,19	-	-	5,14	5,23	51,37	51,48	-	-	4,73	4,84
$\text{CoL}_2^2\text{2H}_2\text{O}$	44,30	44,72	2,93	2,81	-	-	6,24	6,43	31,12	-	-	-	5,75	5,89
$\text{CoL}_2^3\text{2H}_2\text{O}$	32,92	32,86	3,07	3,19	3,02	3,07	12,07	12,10	31,47	31,58	-	-	6,47	6,57
$\text{CoL}_2^4\text{2H}_2\text{O}$	27,75	27,69	2,31	2,14	2,31	2,22	10,57	10,68	-	-	41,60	41,45	4,68	4,58
$\text{NiL}_2^1\text{2H}_2\text{O}$	33,34	33,26	2,30	2,21	-	-	6,02	5,91	44,21	44,30	-	-	5,33	5,42
$\text{NiL}_2^2\text{2H}_2\text{O}$	44,51	44,30	2,92	2,81	-	-	6,24	6,37	31,20	-	-	-	5,73	5,89
$\text{NiL}_2^3\text{2H}_2\text{O}$	32,61	32,42	3,10	3,21	2,71	2,60	12,42	12,31	31,02	31,11	-	-	5,69	5,75
$\text{NiL}_2^4\text{2H}_2\text{O}$	27,76	27,63	2,31	2,20	2,31	2,20	10,57	10,40	-	-	41,61	41,75	4,86	4,63
$\text{CuL}_2^1\text{2H}_2\text{O}$	40,3	40,12	2,46	2,59	-	-	7,16	7,26	35,78	35,59	-	-	7,11	7,22
$\text{CuL}_2^2\text{2H}_2\text{O}$	44,30	44,21	2,91	2,88	-	-	6,22	6,32	31,05	-	-	-	6,17	6,28
$\text{CuL}_2^3\text{2H}_2\text{O}$	32,45	32,28	3,09	3,16	2,70	2,61	12,36	12,43	30,80	-	-	-	6,13	6,21
$\text{CuL}_2^4\text{2H}_2\text{O}$	27,46	27,51	2,61	2,70	2,28	2,34	10,46	10,59	-	-	41,49	41,35	5,19	5,26

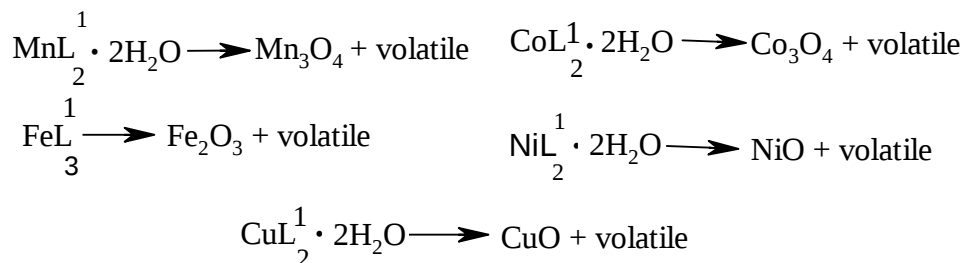
Compușii obținuți sunt insolubili în apă și în foarte mulți solvenți organici (alcool, acetonă, eter, DMF, etc)

CAP. V ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ ȘI CINETICA REACȚIILOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A COMPUȘILOR DE COORDINAȚIE STUDIAȚI

Compușii analizați au fost mojarăți și sub formă de pulbere, cu mase de 50 mg, au fost introduse într-un creuzet ceramic și supus încălzirii în atmosferă de aer până la 1000°C. Viteza de încălzire a fost de 10°C/min.

Sensibilitatea înregistratorului a fost fixată la următoarele valori: TG - 500 μ V; DTG – 2,5 mV; DTA – 1 mV; T – 500 μ V. Ca substanță de referință s-a utilizat Al₂O₃ proaspăt calcinat la 1200°C. Etalonarea aparatului s-a realizat inițial cu CaC₂O₄ p.a.

Din reacțiile de descompunere termică ale complexilor studiați, se obțin ca produse finale oxizii metalelor respective și diferiți compuși în stare gazoasă. Ca exemplu prezentăm în continuare următoarele reacții de descompunere ale ligandului HL¹ cu cationii Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II).



Complecșii cu atomi centrali Mn(II)

Termogramele compuşilor de mangan cât și ale celorlalți compuși prezentați în această lucrare au fost înregistrate la un derivatograf Q 1500D fabricat de firma MOM Budapesta. Probele pentru analiză în cantitate de 50 mg, au fost introduse într-un creuzet ceramic și supuse încălzirii în atmosferă de aer de până la 1000°C la o viteză de încălzire de 10°C/min.

Ca material de referință a fost folosit Al₂O₃ proaspăt calcinat la 1200°C, iar etalonarea a fost efectuată cu CaC₂O₄.

Prezentăm în continuare derivatogramele pentru unii complecși studiați:

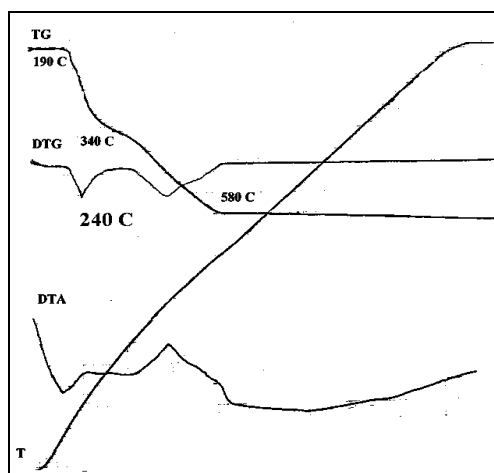


Fig.V.1. - Derivatograma compusului

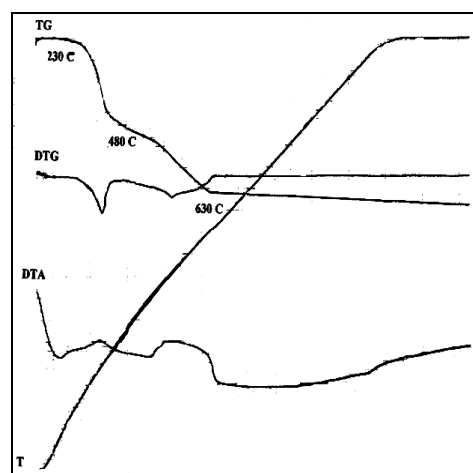
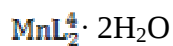


Fig V.2- Derivatograma compusului



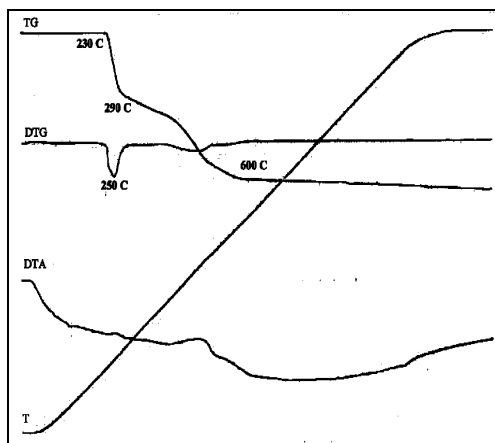


Fig.V.3 - Derivatograma compusului

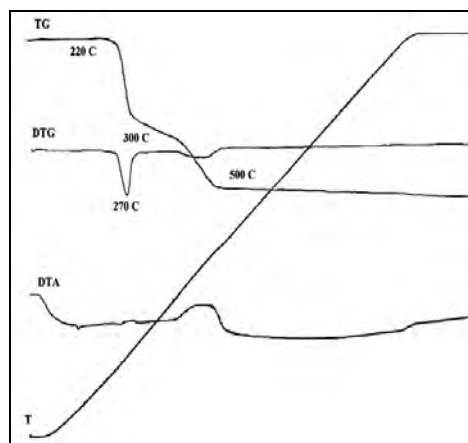


Fig.V.4 - Derivatograma compusului

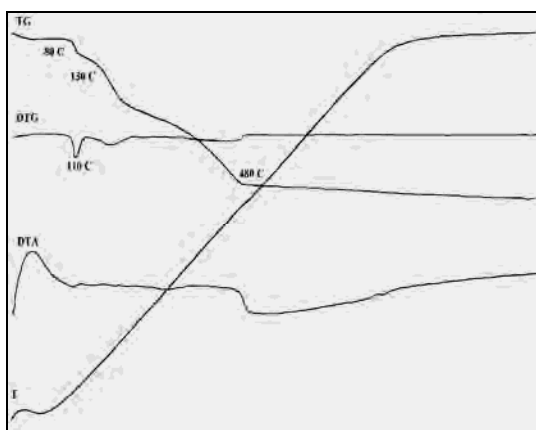


Fig V.5 - Derivatograma compusului $\text{CuL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

În tabelul V.1. se prezintă temperaturile caracteristice etapelor de descompunere termică, valorile ordinelor de reacție și a energiilor de activare pentru complexii studiați.

Tabelul V.1.

Temperaturile caracteristice etapelor de descompunere termică, ordinele de reacție și energiile de activare pentru complexii studiați

Complexul I $\text{MnL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Etapa	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	E (kJ/mol)	n
1	220	300	30,97	1,90
2	310	580	52,19	0,30
Complexul m $\text{MnL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Etapa	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	E (kJ/mol)	n
1	205	345	160,2	0,70
2	345	580	210,10	0,90
Complexul $\text{MnL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Etapa	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	E (kJ/mol)	n
1	200	340	22,27	1,72
2	350	570	53,96	1,14
Complexul $\text{MnL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Etapa	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	E (kJ/mol)	n
1	190	340	19,43	0,68

2	350	580	39,05	1,93
Complexul FeL₃¹				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	180	360	91,94	1,28
2	360	590	25,74	0,15
Complexul FeL₃²				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	200	350	135,1	0,75
2	360	545	238,7	0,85
Complexul FeL₃³				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	230	480	18,20	1,02
2	490	630	68,74	0,52
Complexul FeL₃⁴				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	150	220	80,04	1,06
2	230	290	19,37	1,72
3	300	460	12,42	1,24
Complexul CoL₂¹ · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	230	290	15,99	1,37
2	300	500	34,21	1,64
3	510	600	48,62	1,90
Complexul CoL₂² · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	190	340	127,6	0,84
2	350	550	226,8	0,9
Complexul CoL₂³ · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	180	370	26,74	0,73
2	380	570	115,5	1,62
Complexul CoL₂⁴ · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	180	340	28,81	1,78
2	350	600	22,58	0,59
Complexul NiL₂¹ · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	220	300	15,67	0,29
2	310	530	21,92	0,95
Complexul NiL₂² · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	175	196	151,5	0,75
2	196	510	315,2	0,9
Complexul NiL₂³ · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	180	370	12,80	1,63
2	380	570	28,61	0,81
Complexul NiL₂⁴ · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n
1	180	350	99,13	0,4
2	360	520	20,41	1,5
Complexul CuL₂¹ · 2H₂O				
Etapa	T _i , °C	T _f , °C	E (kJ/mol)	n

1	190	260	136,0	0,8
2	270	410	141,4	0,6
3	420	620	295,0	1,6
Complexul $\text{CuL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Etapă	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	E (kJ/mol)	n
1	165	190	139,2	0,80
2	195	490	285,4	0,92
Complexul $\text{CuL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Etapă	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	E (kJ/mol)	n
1	180	260	131,0	1,35
2	270	410	186,7	1,92
3	420	620	228,3	1,41
Complexul $\text{CuL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Etapă	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	E (kJ/mol)	n
1	80	130	152,9	1,54
2	150	330	241,4	0,67
3	360	595	561,3	1,84

Concluzii

În cazul complexelor cu atomi centrali Mn(II), $[\text{MnL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, este cel mai stabil din punct de vedere termic (220°C), necesitând cea mai mare energie de activare de 30,97 kJ/mol (7,40 kcal/mol). Formarea Mn_3O_4 ca produs solid final rezultat din descompunerea complexului $[\text{MnL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ este în acord cu stabilitatea termică a oxizilor de mangan.

Referitor la complexele cu atomi centrali Fe(III), sunt cei mai stabili din punct de vedere termic, ca de exemplu complexele $[\text{FeL}_3^2]$ (200°C) și $[\text{FeL}_3^3]$ (230°C), ei necesitând energii de activare maxime apropiate de 135,1 kJ/mol (32,32 kcal/mol) și respectiv 18,20 kJ/mol (4,35 kcal/mol).

Complexele de cobalt necesită aproximativ aceleași energii maxime de activare: 15,99 kJ/mol (3,82 kcal/mol) pentru complexul $[\text{CoL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ și 127,6 kJ/mol (30,52 kcal/mol) pentru complexul $[\text{CoL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Dintre complexele nichelului, cea mai mare energie de activare necesară descompunerii sale, 15,67 kJ/mol (3,74 kcal/mol), o prezintă complexul $\text{NiL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cel mai stabil din punct de vedere termic, în cazul complexelor pe bază de cupru este $[\text{CuL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, necesitând energie de activare apropiată de 13,60 kJ/mol (3,25 kcal/mol).

Privitor la valorile ordinelor de reacție, acestea se încadrează între 0,30 și 1,92 la complexele pe bază de mangan, între 0,25 și 1,27 la cei de fier, între 0,59 și 1,90 la cei de cobalt și între 0,29 și 1,63 la cei de nichel și la cei de cupru între 0,6 și 1,92.

S-a observat că cel mai stabil termic este compusul FeL_3^3 (230°C), iar CuL_2^4 (80°C) a prezentat stabilitatea cea mai mică.

În cazul descompunerii termice a compuşilor de coordinație prezentați în această lucrare, s-au obținut ordine de reacție cuprinse între valorile 0,25 și 1,92.

În concluzie, este greu de admis că procesul de descompunere termică neizotermă a complexelor studiați este un proces chimic simplu la care energia de activare și ordinul de reacție rămân constante de-a lungul întregului proces. Din această cauză, valorile parametrilor cinetici reprezintă doar o bună mediere a valorilor corespunzătoare diferitelor etape ale întregului proces.

CAP. VI SPECTRE DE ABSORBȚIE ÎN DOMENIUL INFRAROȘU

VI.1. Benzile de absorbție caracteristice liganzilor

Spectrele de absorbție în domeniul infraroșu ale compuşilor studiați au fost înregistrate în domeniul $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, folosind un spectrometru FTIR 660 Plus prin metoda pastilării cu KBr.

În intervalul spectral $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ se găsesc patru benzi de vibrație caracteristice liganzilor folosiți la sinteza compuşilor studiați și prezentați în această lucrare. Aceste benzi apar la aproximativ: 1600, 1585, 1500 și 1450 cm^{-1} .

Dacă există un substituent conjugat cu nucleul benzenic atunci banda de vibrație de la 1500 cm^{-1} este de obicei intensă. Banda de la 1450 cm^{-1} este mai dificil de atribuit nucleului benzenic deoarece se găsește în apropierea benzii de la 1465 cm^{-1} care corespunde vibrațiilor de forfecare simetrice ale grupării metil.

În domeniul $1250-950\text{ cm}^{-1}$ se observă o serie de benzi de absorbție care sunt de intensitate slabă și foarte slabă iar pozițiile lor sunt variabile în funcție de substituent. Deoarece foarte mulți compuși de altă natură au benzi în același interval, aceste benzi nu sunt prea utile.

Benzile de vibrație ce se găsesc în intervalul spectral $930-670\text{ cm}^{-1}$ sunt în funcție de natura și de poziția substituenților din inelul benzenic.

VI.2. - Spectre de absorbție în domeniul IR ale compuşilor studiați

În figurile VI.1. – VI.4 se prezintă spectrele de absorbție în domeniul IR pentru unii compuși de coordinație studiați și în tabelul VI.1, sunt selectate principalele benzi de absorbție în domeniul IR pentru liganzii utilizați și pentru compușii studiați.

Prezentăm în figurile ce urmează, unele spectre de absorbție IR ale complexelor studiați:

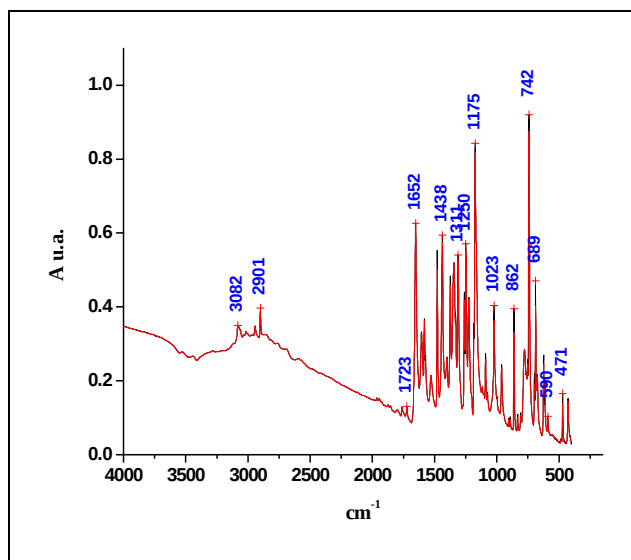


Fig.VI.1 - Spectrul de absorbție în infraroșu al $\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

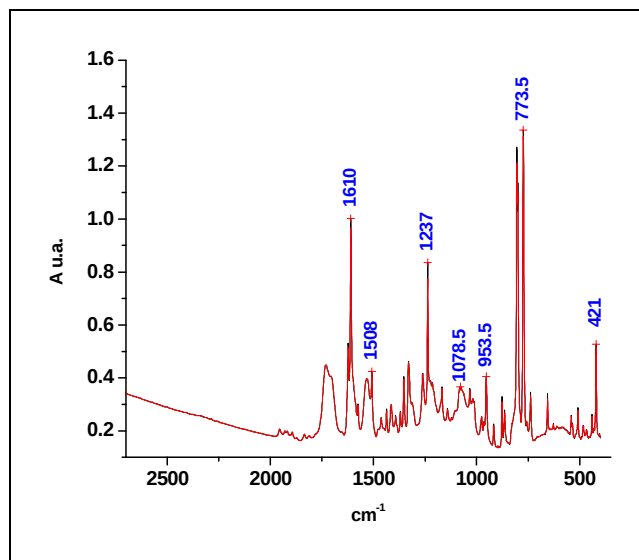


Fig.VI.2 - Spectrul de absorbție în infraroșu al FeL_3

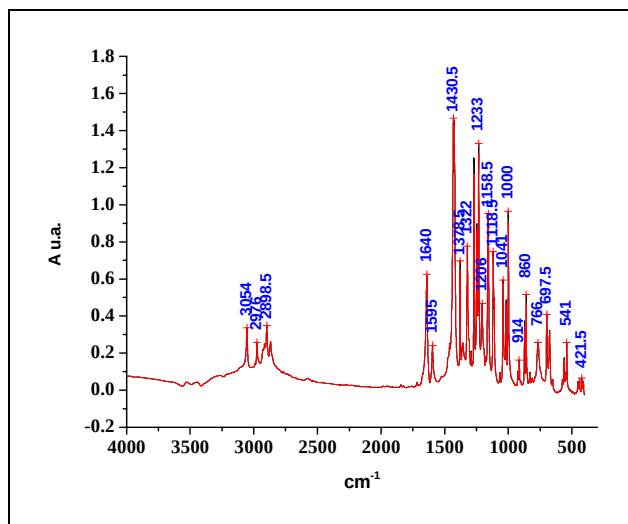


Fig.VI.3 - Spectrul de absorbție în infraroșu al $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

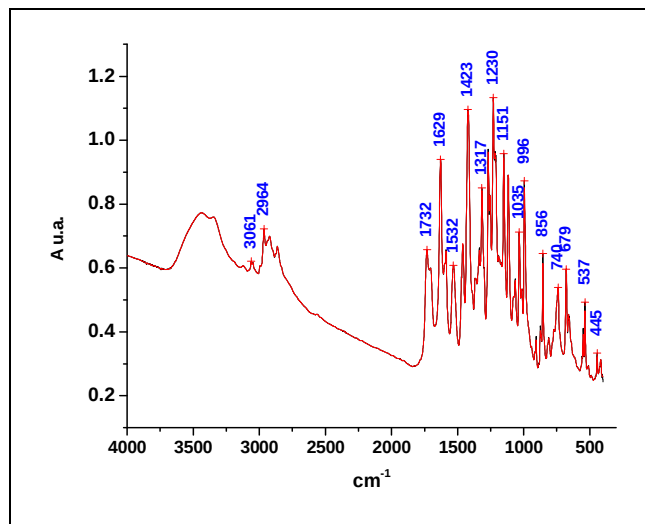


Fig.VI.4 - Spectrul de absorbție în infraroșu al $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabel VI.1

Benzile spectrale din domeniul IR caracteristice liganzilor și ale complexilor studiați

Ligand și complexi	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{OH}	ν_{O}	M-O
HL ¹	-	1665	1295	1585	-
MnL ₂ ¹ 2H ₂ O	3400-3300	1606	-	1545	475
FeL ₃ ¹	-	1622	-	1450	436
CoL ₂ ¹ 2H ₂ O	3400-3160	1620	-	1535	470
NiL ₂ ¹ 2H ₂ O	3277-3275	1595	-	1525	497
CuL ₂ ¹ 2H ₂ O	3267-3265	1612	-	1546	470
HL ²	-	1665	1295	1585	-
MnL ₂ ² 2H ₂ O	3420-3410	1660	-	1580	441
FeL ₃ ²	-	1633	-	1583	445
CoL ₂ ² 2H ₂ O	3380-3360	1605	-	1580	440
NiL ₂ ² 2H ₂ O	3410-3370	1640	-	1575	450
CuL ₂ ² 2H ₂ O	3420-3200	1660	-	1549	468
HL ³	-	1705	1275	1595	-
MnL ₂ ³ 2H ₂ O	3420-3410	1660	-	1580	490
FeL ₃ ³	-	1610	-	1267	437
CoL ₂ ³ 2H ₂ O	3277-3275	1426	-	1287	467
NiL ₂ ³ 2H ₂ O	3410-3370	1640	-	1575	451
CuL ₂ ³ 2H ₂ O	3420-3200	1660	-	1549	467
HL ⁴	-	1725	1265	1585	-
MnL ₂ ⁴ 2H ₂ O	3420-3380	1600	-	1570	485
FeL ₃ ⁴	-	1647	-	1565	475
CoL ₂ ⁴ 2H ₂ O	3385-3360	1680	-	1560	475
NiL ₂ ⁴ 2H ₂ O	3375-3285	1650	-	1565	478
CuL ₂ ⁴ 2H ₂ O	3450-3400	1650	-	1565	468

Concluzii

În spectrele de absorbție ale tuturor complexilor studiați în această teză, s-a urmărit mai ales dacă sunt prezente benzi corespunzătoare legăturilor O-M și O → M, unde M = Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II), acestea provenind de la interacțiunea grupărilor funcționale -O-H și >C=O din liganzii HL¹, HL², HL³ și HL⁴.

Absorbția grupării fenolice OH în poziția orto din liganzii HL¹-HL⁴, se situează la 1265-1295 cm⁻¹ și care dispare în complexii studiați: MnL₂¹2H₂O, FeL₃¹, CoL₂¹2H₂O, NiL₂¹2H₂O,

$\text{CuL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeL_3^2 , $\text{CoL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeL_3^3 , $\text{CoL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeL_3^4 , $\text{CoL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CuL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Vibrațiilor de întindere (de valență) ale carbonilului le corespunde o bandă caracteristică intensă, care are maximum situat la 1725 cm^{-1} și minimumul la 1665 cm^{-1} în liganzi și care, în compușii studiați, apar la $1426\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, ceea ce constituie o justificare privind coordinarea atomilor centrali cu atomul de oxigen din gruparea carbonil: $M \leftarrow O = C \langle$.

Prezența moleculelor de apă coordinate la atomii centrali $M \leftarrow OH_2$ din compușii studiați prezintă vibrațiile de întindere simetrică și asimetrică la $3420 - 3410\text{ cm}^{-1}$ respectiv $3380 - 3260\text{ cm}^{-1}$ și de deformare la $1620 - 1625$ și la $1600 - 1610\text{ cm}^{-1}$.

CAP. VII - ANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (RES)

Spectrele de rezonanță electronică de spin ale compușilor studiați au fost înregistrate la un spectrometru realizat la IFA București, utilizând ca etalon difenilpicrilhidrazil (DPPH) sub acțiunea unui câmp magnetic de $3216,9\text{ Gauss}$ corespunzător centrului spectrului probei etalon la frecvența de 9030 MHz a câmpului magnetic aplicat.

În tabelul VII.1 se prezintă valorile factorului de scindare spectroscopic, ale H_x și numărul de electroni impari/atom central.

Tabelul VII.1

Valorile factorului g, ale H_x (Gauss) și numărul de electroni impari/ atom central.

Compusul	g	H_x	Nr.electroni impari/atom central
1	2	3	4
$\text{MnL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0240	3246,5	4,85
$\text{MnL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0219	3243,1	4,90
$\text{MnL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0286	3253,9	4,95
$\text{MnL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0242	3187,2	4,93
FeL_3^1	2,0159	3130,0	4,87
FeL_3^2	2,0194	3239,1	4,89
FeL_3^3	2,0225	3244,1	4,89
FeL_3^4	2,0225	3187,2	4,89
$\text{CoL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0217	3242,9	2,92
$\text{CoL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0199	3246,8	2,92
$\text{CoL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,018	3236,8	2,83
$\text{CoL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,031	3175,8	2,88
$\text{NiL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0261	3250	1,93
$\text{NiL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>diamagnetic</i>		
$\text{NiL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0277	3177,7	1,90
$\text{NiL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0190	3195,5	1,92
$\text{CuL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0288	3254,2	0,91
$\text{CuL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0890	3255,7	0,97
$\text{CuL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0299	3256,0	0,89
$\text{CuL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0320	3259,4	0,93

În urma analizei valorilor experimentale prezentate în tabelul de mai sus, s-a observat că, atomii centrali Mn(II) și Fe(III) au cinci electroni impari, cei ai Co(II) prezintă 3 electroni impari, iar Ni(II) doar 2 electroni neîmperecheați și Cu(II) doar un electron impar.

Compusul studiat $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nu prezintă semnale RES, deoarece este diamagnetic, având toți electronii atomului central Ni(II) împerecheați, în structuri octaedrice, rezultat din date experimentale.

CAP. VIII. - ANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Spectrele Mössbauer au fost înregistrate la temperaturile de 300 K (temperatura camerei) și 80 K (temperatura azotului lichid) utilizând o instalație de tip electrodinamic ce funcționează în regim de mișcare a sursei uniform accelerată. Ca sursă de radiații γ s-a folosit izotopul ^{57}Co în matrice de crom.

Spectroscopia Mössbauer se utilizează pentru a oferi informații prețioase privind proprietățile nucleelor atomice, structura cristalină și moleculară, caracteristicile legăturilor chimice și structura electronică în compușii solizi [71,106].

În figurile următoare se prezintă spectrele Mössbauer ale complexilor FeL_3^1 , FeL_3^2 , FeL_3^3 , FeL_3^4 iar în tabelul nr. VIII.1 sunt redată valorile parametrilor Mössbauer ai acestor compuși.

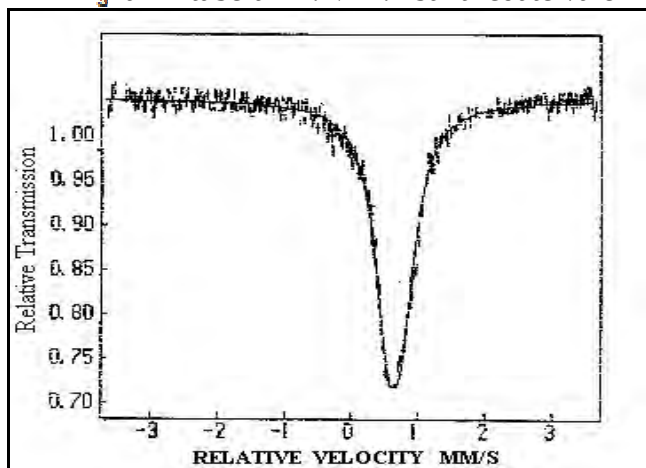


Fig.VIII.1.-Spectrograma Mössbauer a FeL_3^1 înregistrat la temperatura de 80K

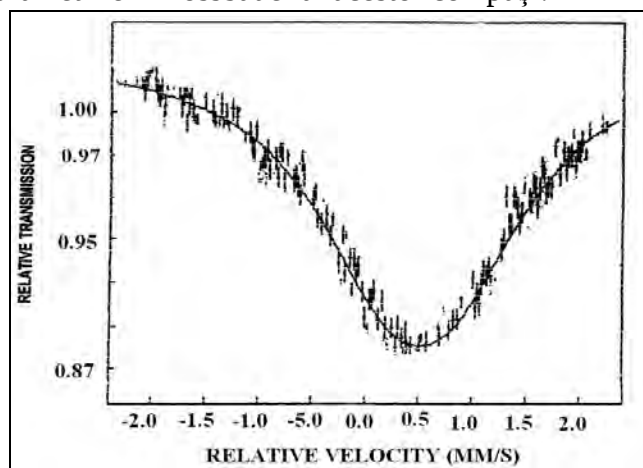


Fig.VIII.2 - Spectrul Mössbauer a FeL_3^2 înregistrată la temperatura de 300K

Tabelul.VIII.1

Valorile parametrilor spectrelor Mössbauer ale compușilor studiați

Compusul	T (K)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)
FeL_3^1	300	0.54	0.07	0.74
	80	0.64	0.24	0.54
FeL_3^2	300	0.9	0.85	0.72
FeL_3^3	80	0.4	0.64	0.72
FeL_3^4	300	0.7	0.52	0.61

Din prelucrarea spectrelor Mössbauer și din valorile parametrilor acestor spectre ale compușilor studiați rezultă următoarele concluzii:

- ✚ Toți compușii conțin atomul central fier în starea de oxidare (III);
- ✚ Toți atomii centrali Fe(III) au în sfera exterioară cinci electroni impari ($S=5/2$), din care rezultă caracterul relativ ionic al legăturii Fe-O;
- ✚ Din valorile parametrului E_Q (tabelul.VIII.1.), se deduce că atomii centrali Fe(III) au înconjurare octaedrică cu dispunerea electronilor exteriori, conform cu teoria câmpului cristalin în subnivelele t_2^3g și eg^2 ;
- ✚ La nici un compus nu se observă scindare de cvadrupol;
- ✚ La toți compușii studiați se observă o dependență de temperatură a deplasării de izomer mai mare decât în mod obișnuit fiind de aproximativ $0,05 \text{ mm/s} \cdot 100K$, în acord cu efectul Doppler de gradul al doilea; probabil că pe măsura creșterii temperaturii de la 80K la 300K, concomitent cu mărirea oscilațiilor atomilor Fe(III) în rețeaua cristalină are loc și o deplasare de densitate electronică de tip s în cadrul legăturilor ligand-atom central.

CAP.IX - ANALIZA PRIN DIFRACTIE DE RAZE X

Difractogramele de raze X au fost înregistrate pentru probe solide ale compușilor sintetizați la un difractometru SIEMENS D-500 cu achiziție automată a datelor în intervalul unghiular $2\theta = 5-60^\circ$ cu un pas de $0,1^\circ/\text{sec.}$, cu radiația $\text{Cu}(K\alpha)$ filtrată prin nichel la temperatura camerei. Tensiunea de anod a fost 40KV iar intensitatea curentului de 1000 mA.

Indexarea difractogramelor și prelucrarea datelor s-a realizat cu ajutorul programelor TEOR, DIFRAC-AT, CRYSTAL, cu care este dotat difractometrul, conform indicațiilor din literatura de specialitate [113,114].

Din prelucrarea difractogramei ligandului 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-(4-brom-fenil-sulfanil)-etanonă HL^1 , (figura nr.XI.2) rezultă că acesta are structura cristalină, ceea ce a permis stabilirea simetriei monoclinice cu parametri celulei elementare $a=14,229 \text{ \AA}$, $b=9,108 \text{ \AA}$, $c=11,486 \text{ \AA}$, $\alpha=94^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$.

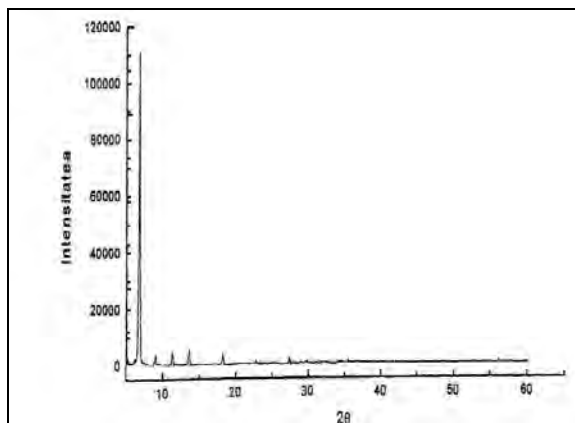


Fig.IX.1 – Difractograma ligandului 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-(4-brom-fenil-sulfanil)-etanonă (HL^1)

Pentru cel de al doilea ligand 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-naftilsulfanil-etanona (HL^2), utilizat la sinteza compușilor studiați rezultă din prelucrarea difractogramei că acesta cristalizează în sistemul monoclinic cu următoarele valori ale parametrilor celulei elementare $a=12,9834 \text{ \AA}$, $b=9,5743 \text{ \AA}$, $c=9,7798 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, volumul celulei elementare = $1216,1654(\text{Å})^3$ (Fig.XI.2).

Menționăm că dintre compușii prezentați în această lucrare, numai pentru compușii cristalini: $\text{MnL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeL_2^1 , $\text{CoL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeL_2^2 , $\text{CoL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeL_2^3 , $\text{CoL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, au fost înregistrate și prelucrate difractogramele de raze X.

Prezentăm în continuare câteva din difractogramele de raze X ale compușilor studiați :

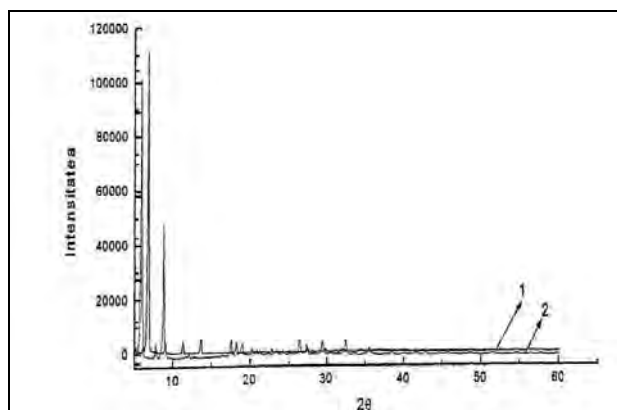


Fig.IX.2 - Difractogramele ligandului HL^1 (1) și complexului $\text{CoL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

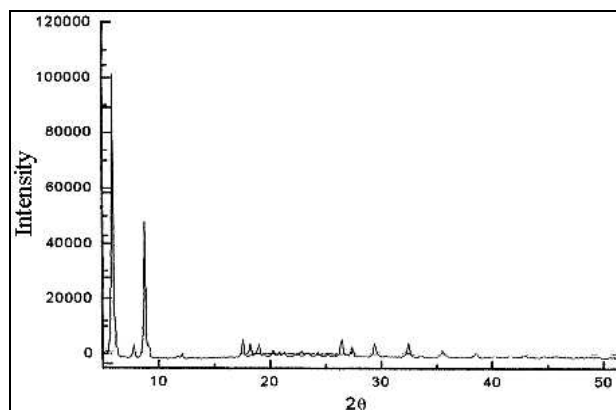


Fig.IX.3- Difractograma complexului $\text{CoL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

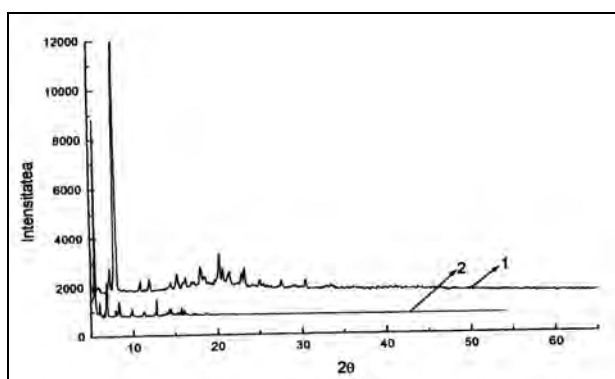


Fig.IX.4 - Difractograma ligandului HL^3 (1) și complexului $\text{CoL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

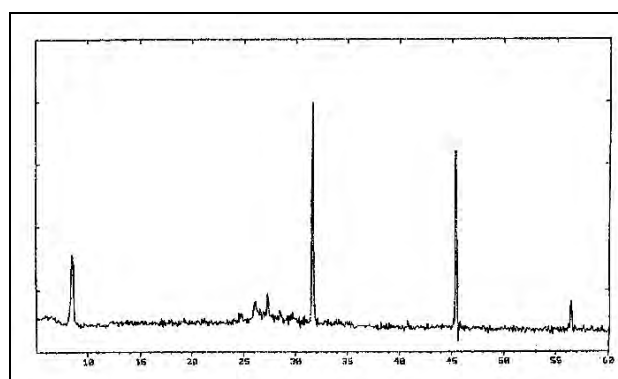


Fig.IX.5 - Difractograma de raze X a complexului $\text{MnL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Complecșii care cristalizează în sistemul monoclinic au următoarele valori ale parametrilor rețelelor cristaline:

Tabelul IX.1.

Valorile parametrilor celulei elementare ale compusilor studiați $\text{MnL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, și $\text{CoL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a ligandului HL^1

Parametrul celulei elementare	Valoarea determinată prin indexare		
	HL^1	$\text{MnL}_2^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
a (Å)	14,229	14,500	14,788
b (Å)	9,108	6,502	6,711
c (Å)	11,486	13,801	14,015
α	94°	102°	98°10'
β	90°	90°	92°
γ	90	90	90

Complecșii studiați, care conțin acest ligand în structurile moleculare respective se împart în două categorii:

- complex cu grad de amorficitate mare, care nu permite indexarea difractogramelor de raze X, acesta fiind: FeL_2^1 ;

- complecși cu grad foarte mare de cristalinitate ce a permis indexarea difractogramelor de raze X și încadrarea acestora în sistemul monoclinic.

Tabelul IX.2.

Valorile parametrilor celulelor elementare ale ligandului HL^2 și ale complecșilor $MnL_2^2 \cdot 2H_2O$ și $CoL_2^2 \cdot 2H_2O$

Parametrul celulei elementare	Valoarea determinată prin indexare		
	HL^2	$MnL_2^2 \cdot 2H_2O$	$CoL_2^2 \cdot 2H_2O$
a (Å)	12.9834	13.1947	9.1832
b (Å)	9.5743	5.8148	13.1214
c (Å)	9.7798	12.0675	8.3431
α	90°	90°	90°
β	90°	92.56°	103.40°
γ	90°	90°	90°
Volumul celulei elementare (Å) ³	1216.1654	925.8734	998.7454

Din prelucrarea difractogramelor liganzilor HL^1 - HL^4 rezultă că aceștia prezintă un grad de cristalinitate ridicat, ceea ce a permis stabilirea simetriei monoclinice și calcularea parametrilor celulei cristaline. Cu excepția $CuL_2^2 \cdot 2H_2O$ care cristalizează în sistemul triclinic și a FeL^1_3 care este amorf, toți ceilalți compuși studiați în această lucrare au grad de cristalinitate mare fiind încadrați în sistemul monoclinic. Prezintă un grad de amorficitate mare, care nu a permis prelucrarea difractogramei de raze X.

Sistematizând rezultatele obținute în cazul complecșilor studiați, putem concluziona că procesul de coordonare al cationilor metalici, din punct de vedere al formării legăturii chimice este controlat de caracteristicile cristalografice ale liganzilor, fapt concretizat în similaritatea a doi dintre parametrii cristalini ai complecșilor în raport cu cei ai ligandului.

CAP. X - STRUCTURA NOILOR COMPUȘI DE COORDINATIE STUDIAȚI

Pe baza datelor din literatura de specialitate [124,125] și a rezultatelor experimentale privind compușii obținuți din interacțiunea ionilor metalelor Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), și Cu(II) cu liganzii proveniți de la HL^1 - HL^4 , a analizei chimice a compușilor sintetizați cât și a studiilor asupra acestor compuși privind analiza termogravimetrică, absorbția în domeniul infraroșu, RES, spectre Mössbauer și difracție de raze X, propunem structura acestor complecși.

Din analiza chimică rezultă că raportul de combinare între ionii : Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) și liganzii proveniți de la 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-(4-brom-fenil-sulfanil)-etanonă HL^1 , 1-(3,5-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-naftil-sulfanil-etanonă HL^2 , morfolin-4-carboditioic acid-2-(3,5 dibrom, 4-metil-2-hidroxi-fenil)- 2-oxoetil-ester HL^3 , morfolin-4-carboditioic acid-2(3,5-diiod-4-metil-2-hidroxi-fenil)-2-oxoetil-ester HL^4 , este de 1:2, iar în cazul fierului (III) este de 1:3, folosind aceeași liganzi.

În cazul complecșilor MnL_2 și CoL_2 hexocoordinarea atomilor centrali Mn(II) și Co(II) se realizează prin atomii de oxigen de la grupările $>C=O$ și $-O-(H)$ proveniți de la două molecule ale ligandului, la care se mai adaugă două molecule de apă de coordonare.

Atomul central Fe(III) din complexul FeL_3 este hexacoordinat numai prin atomii de oxigen de la grupările $>\text{C}=\text{O}$ și $-\text{O}-\text{(H)}$ ale ligandului.

Din analiza termogravimetrică și spectrele de absorbție în domeniul infraroșu ale compușilor studiați rezultă că atomii centrali de Fe(III) nu se coordonează cu nici o moleculă de apă iar ceilalți atomi centrali Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) se coordonează cu câte două molecule de apă.

Din spectrele RES rezultă că: $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ este paramagnetic, având atomul central cu un singur electron impar exterior iar compusul $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ este diamagnetic în structuri octaedrice.

Din prelucrarea spectrelor Mössbauer rezultă că toți atomii fierului din compușii studiați sunt în stare de oxidare III și hexacoordinați în structuri octaedrice cu spin mare de înaltă simetrie.

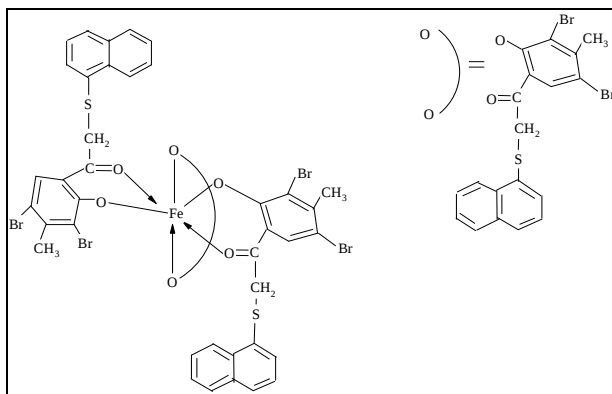


Fig.X.1. - Structura pentru complexului, FeL_3

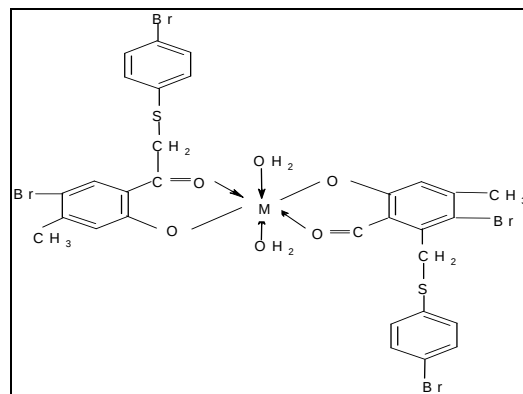


Fig.X.2 - Structura complecșilor cu ligandul 1 -(3-brom, 2-hidroxi, 4-metilfenil)-2 (4-brom-fenil-sulfanil)-etanonă (HL^1), și $\text{M}=\text{Mn(II)}$, Co(II) , Ni(II) și Cu(II)

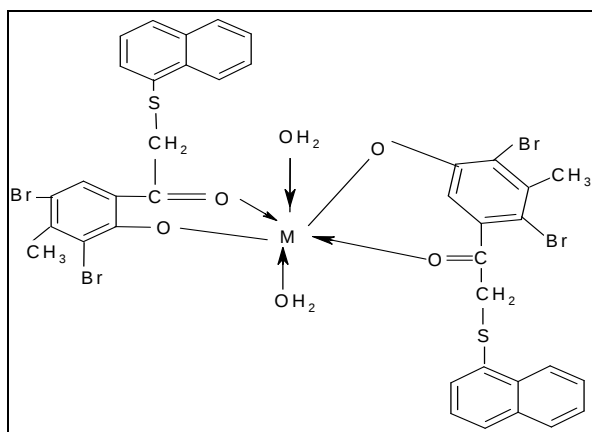


Fig. X.3 - Structura complecșilor $\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=[\text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)} \text{ și } \text{Cu(II)}]$

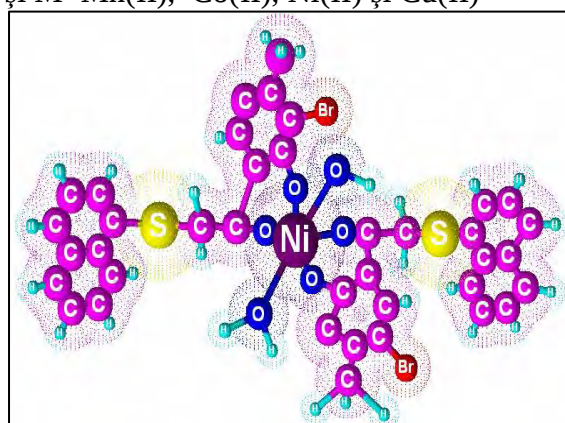


Fig. X.4. - Structura 3D a complexului, $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

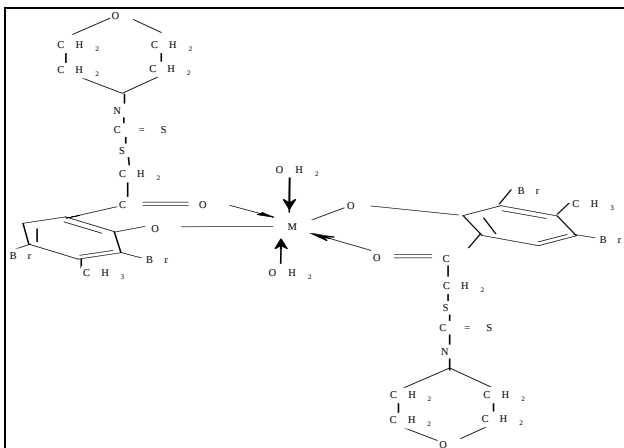


Fig.X.5 - Structura complexșilor $MnL_2^3 \cdot 2H_2O$, $CoL_2^3 \cdot 2H_2O$, $NiL_2^3 \cdot 2H_2O$, $CuL_2^3 \cdot 2H_2O$

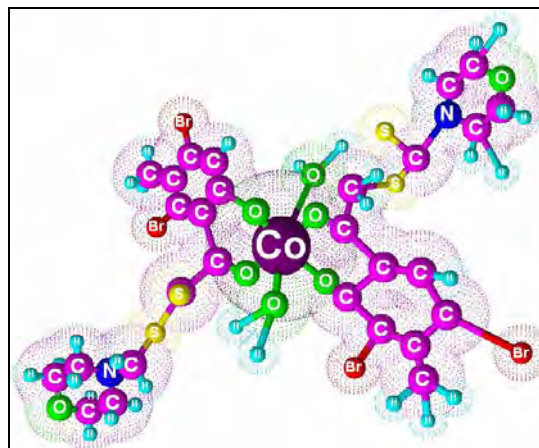


Fig. X.6. – Structura 3D a complexului $CoL_3 \cdot 2H_2O$ cu ligandul (HL^3)

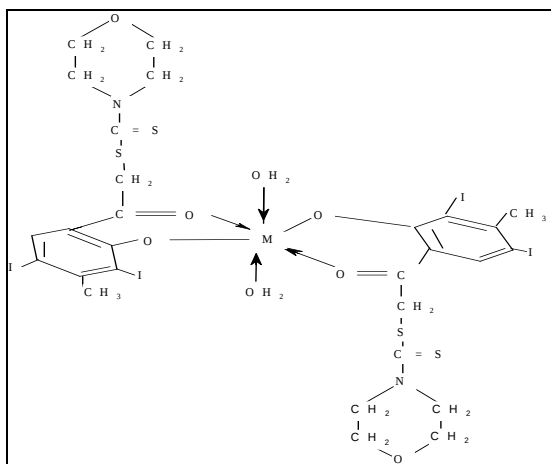


Fig. X.7 – Structura complexșilor $MnL_2^4 \cdot 2H_2O$, $CoL_2^4 \cdot 2H_2O$, $NiL_2^4 \cdot 2H_2O$, $CuL_2^4 \cdot 2H_2O$, și $M=Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ și $Cu(II)$

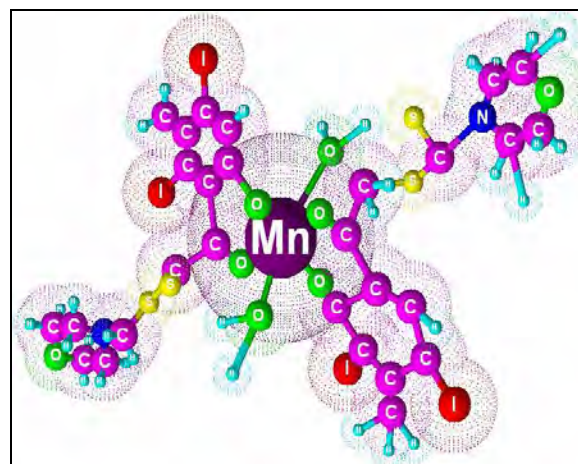


Fig.X.8 - Structura complexului $MnL_2^4 \cdot 2H_2O$, cu ligandul (HL^4)

Din prelucrarea difractogramelor de raze X ale compuşilor studiați rezultă că unii din aceștia au un aranjament al moleculelor specific stării cristaline iar alții au numai o aranjare locală specifică stării amorse.

Structură cristalină prezintă toți compușii studiați iar stare amorfă doar compusul FeL_3^1 . Asemenea structuri sunt similare cu ale altor compuși de coordinație [126-132, 138].

CAP. XI – APLICATII ALE COMPUȘILOR DE COORDINAȚIE STUDIAȚI

Datele experimentale privind condițiile și randamentele de obținere ale compuşilor de coordinație studiați ne conving că toți liganzii utilizați pentru obținerea acestor compuși se pot folosi la determinarea gravimetrică a $Mn(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ și $Cu(II)$.

În tabelul XI.1. se prezintă valorile factorilor gravimetrici pentru determinarea $Mn(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ și $Cu(II)$.

Tabelul XI.1.
Valorile factorilor gravimetrici pentru determinarea Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+}

Ionul	Reactivul de precipitare	Forma precipitată	Forma cantărită	Forma determinată	Factorul gravimetric
Mn^{2+}	HL ¹	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	Mn^{2+}	0.0596
	HL ²	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	Mn^{2+}	0.0537
	HL ³	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	Mn^{2+}	0.0534
	HL ⁴	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	Mn^{2+}	0.0451
Fe^{3+}	HL ¹	Fe_3	Fe_3	Fe^{3+}	0.0428
	HL ²	Fe_3	Fe_3	Fe^{3+}	0.0384
	HL ³	Fe_3	Fe_3	Fe^{3+}	0.0372
	HL ⁴	Fe_3	Fe_3	Fe^{3+}	0.0313
Co^{2+}	HL ¹	$CoL_2 \cdot 2H_2O$	$CoL_2 \cdot 2H_2O$	Co^{2+}	0.0635
	HL ²	$CoL_2 \cdot 2H_2O$	$CoL_2 \cdot 2H_2O$	Co^{2+}	0.0574
	HL ³	$CoL_2 \cdot 2H_2O$	$CoL_2 \cdot 2H_2O$	Co^{2+}	0.0570
	HL ⁴	$CoL_2 \cdot 2H_2O$	$CoL_2 \cdot 2H_2O$	Co^{2+}	0.0482
Ni^{2+}	HL ¹	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	Ni^{2+}	0.0633
	HL ²	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	Ni^{2+}	0.0571
	HL ³	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	Ni^{2+}	0.0568
	HL ⁴	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	Ni^{2+}	0.0480
Cu^{2+}	HL ¹	$CuL_2 \cdot 2H_2O$	$CuL_2 \cdot 2H_2O$	Cu^{2+}	0.0682
	HL ²	$CuL_2 \cdot 2H_2O$	$CuL_2 \cdot 2H_2O$	Cu^{2+}	0.0616
	HL ³	$CuL_2 \cdot 2H_2O$	$CuL_2 \cdot 2H_2O$	Cu^{2+}	0.0612
	HL ⁴	$CuL_2 \cdot 2H_2O$	$CuL_2 \cdot 2H_2O$	Cu^{2+}	0.0518

În continuare prezentăm modul de lucru pentru determinarea gravimetrică a $Mn(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ și $Cu(II)$ prin complexarea acestora cu 1- (3 – brom – 2-hidroxi, 4-metil-fenil)-2 -4- brom-fenil-sulfanil-etanonă, 1-(3,5 dibrom) – 2-hidroxi-4-metil-fenil-2-naftil sulfanil- etanonă, morfolin-4-carbodioic acid-2- (3,5 dibrom – 4-metil-2-fenil)-2-oxoetil -ester, morfolin – 4 – carbodioic acid-2-(3,5-diiod-4-metil-2-hidroxi-fenil)-2-oxoetil- ester.

Metoda de lucru:

10 – 20 mL soluție de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ sau $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ de concentrație 10^{-2} M se diluează cu apă la 100 mL, se amestecă cu soluție de 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2(4-brom-fenil-

sulfanil)-etanonă (HL^1) 10^{-2} M în exces sub agitare. Se aduce pH-ul amestecului respectiv la valoarea de 4,7 cu o soluție de 0,1 N NaOH (controlat cu hârtie indicator universal). După o oră, precipitatul de culoare albă se filtrează și se spală cu un amestec alcool etilic-apă (1:1 în volume). Apoi, precipitatul este supus uscării în vacuum până la pondere constantă, precipitatul având formula moleculară $\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Factorul gravimetric este 0,0596 g. Eroarea medie relativă este de $\pm 0,27\%$. În mod asemănător se pot doza gravimetric Cu(II) și Fe(III), eroarea medie relativă fiind aceeași.

Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată „**COMPUȘI COORDINATIVI CU LIGANZI ORGANICI ȘI CATIONI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE DIN SERIA 3d**” se încadrează în domeniul de cercetare a compușilor de coordinație cu aplicații în chimia analitică și cuprinde două părți: prima parte este intitulată - **Studiul de literatură** - iar partea a doua este denumită – **Contribuții personale**.

În prima parte sunt prezentate capitolele: Cap.I. Atomi centrali și liganzi și Cap. II. Combinații complexe cu liganzi ce conțin grupări complexabile $> \text{C} = \text{O}$ și $-\text{O}(\text{H})$ legate de nucleele benzenice și atomi centrali Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II).

Pe baza unui material bibliografic cu referințe recente expus în *studiul de literatură*, a fost concepută partea a doua care cuprinde: sinteza, determinarea compoziției noilor compuși, analiza termogravimetrică, determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor de descompunere termică, spectre de absorbție în domeniul infraroșu, spectre de rezonanță electronică de spin, spectre Mössbauer, difracție de raze X, structura propusă pentru compușii de coordinație și utilizări ale compușilor studiați proveniți din interacțiunea clorurilor de Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II) cu liganzii:

1. 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-(4-brom-fenil-sulfanil) etanonă;
2. 1-(3,5 dibrom) – 2 hidroxi-4-metil-fenil)-2-naftil-sulfanil- etanonă,
3. Morfolin-4-carboditioic acid-2- (3,5-dibrom- 4-metil-2-fenil) – 2-oxoetil-ester;
4. Morfolin-4-carboditioic acid-2- (3,5-diiod-4-metil-2-hidroxi-fenil) – 2-oxoetil-ester.

Din interacțiunea ionilor metalelor și a liganzilor prezentați mai sus au fost obținuți douăzeci de noi compuși de coordinație care au fost studiați prin metode moderne, folosind aparate de mare performanță.

Din analiza chimică elementală rezultă că raportul de combinare atom central: ligand este de 1:2 pentru toți compușii obținuți din interacțiunile ionilor divalenți și liganzii specificați mai sus. În toți complexii fierului (III) raportul de combinare atom central: ligand este de 1:3.

Procese de descompunere termică în sistemul solid-gaz în care se încadrează și descompunerile compușilor studiați sunt caracterizate în general prin ordine cuprinse între 0 și 1.

Valorile fracționare ale ordinului de reacție se datorează faptului că reacția chimică propriu-zisă este defavorizată de fenomenele de transport ale compușilor volatili prin solid, de fenomenele de interfață sau de fenomenele de „vaporizare” ale componentelor volatile la suprafața liberă a compusului solid. Reacția chimică neinfluențată de factorii de mai sus s-ar putea desfășura numai la dispersia cea mai mare – dispersia moleculară.

În aceste condiții ordinul de reacție ar trebui să fie egal cu unitatea. Rezultă că pe măsură ce gradul de dispersie crește ordinul de reacție se mărește tinzând către valoarea unu.

În cazul descoperirii termice în etape a compușilor studiați, mărirea gradului de dispersie se realizează prin însăși reacția chimică în urma eliminării componentelor volatile, ceea ce înseamnă o micșorare a stratului prin care urmează să treacă gazele respective.

Ca o caracterizare generală a descompunerilor termice ale compușilor studiați este faptul că după eliminarea apei în funcție de tipul de apă: de cristalizare sau de rețea și de coordinație, urmează descompunerea propriu-zisă a complexilor respectivi cu formarea unor produse intermediare instabile care trec la sfârșitul procesului în produse mai stabile, în general ca oxizi.

Din datele experimentale privind spectrele de absorbție din domeniul infraroșu se confirmă existența unor frecvențe caracteristice pentru anumite grupări atomice din moleculele complexilor studiați. Numărul vibrațiilor precum și poziția benzilor sunt determinate de simetria moleculei, de masele atomilor, de constantele de forță ale legăturilor dintre atomi.

Din spectrele de absorbție în domeniul infraroșu s-au dedus frecvențele de vibrație ale unor grupări esențiale pentru deducerea structurii combinațiilor complexe studiate, ca de exemplu M-O, C = O, precum și H₂O.

Din prelucrarea spectrelor RES ale compușilor studiați rezultă că aceștia sunt paramagnetici cu excepția unor compuși ai nichelului care sunt diamagnetici. Aceasta înseamnă că liganzii prin atomii donori de oxigen în cazul compușilor studiați, nu creează un câmp puternic, care să determine cuplarea electronilor.

Factorul giromagnetic „g” sau de scindare spectroscopic al electronilor impari din structura atomilor centrali este mai mare, decât al electronului liber din cauza contribuției momentului orbital și al gradului de covalență al legăturilor respective în care sunt angajați atomi centrali.

Din prelucrarea și interpretarea spectrelor Mössbauer rezultă că în toți compușii studiați atomii centrali de fier au starea de oxidare III și cinci electroni impari ($S=5/2$).

Datorită configurației electronice 3d⁵ a atomului central Fe(III), compușii respective nu prezintă scindare de cvadripol deoarece coordinarea se face octaedric numai prin atomi de oxigen proveniți de la liganzii respectivi. Din compararea valorilor deplasărilor de izomer, se observă o asemănare la toți compușii studiați în ceea ce privește densitatea electronică de spin.

Din valorile parametrului E_Q , se deduce că atomul central Fe(III) are o înconjurare octaedrică în toți compușii studiați. Deoarece configurația electronică exterioară a atomului central Fe(III) este 3d⁵ compușii respectivi care conțin acest atom central nu prezintă scindarea de cvadripol, dacă coordinarea se face octaedric numai prin atomi de oxigen.

La toți compușii fierului(III) studiați se observă o dependență de temperatură a deplasării de izomer mai mare decât cea obișnuită, fiind 0,05 mm/s, 100K însă în acord cu efectul Doppler de gradul al doilea, ceea ce indică pe măsură ce crește temperatura are loc o deplasare de densitate electronică de tip s în cadrul atom central-ligand.

Din compararea valorilor deplasărilor de izomer se observă o asemănare la toți compușii care conțin Fe(III) prezentați în această teză de doctorat, în privința densității electronice de spin.

Majoritatea compușilor prezentați în această lucrare de doctorat au structură cristalină și o foarte mică parte au numai o ordonare locală specifică stării amorfe.

Toți compușii cristalini studiați aparțin sistemului monoclinic cu excepția $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ care cristalizează în sistemul triclinic.

Din prelucrarea difractogramelor de raze X ale compușilor studiați și stabilirea sistemului cristalin, rezultă că procesul de coordinare al atomilor centrali, din punct de vedere al formării legăturilor chimice este controlat de caracteristicile cristalografice ale ligandului, fapt concretizat în similaritatea a doi dintre parametrii celulelor elementare ai complexilor în raport cu cei ai liganzilor. Din cercetările efectuate rezultă că toți compușii studiați conțin atomi centrali hexacoordinați cu înconjurarea octaedrică.

Datele experimentale privind condițiile și randamentele de obținere ale compușilor de coordinație studiați ne conving că toți liganzii utilizați pentru obținerea acestor compuși se pot folosi la determinarea gravimetrică a Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II).

BIBLIOGRAFIE

1. Stănilă A. - *Complecși metalici cu liganzi organici* Ed. Risoprint, Cluj-Napoca, 2008
2. Constantinescu Gh, Roșca I, Negoiu M, Constantinescu C. – *Chimia anorganică* – Editura Tehnică București 1986.
3. Ifrim S., Roșca I., - *Chimie generală*, Ed, Tehnică, București, 1989.
4. Spătărescu, I., Sibiescu, D., Roșca, I., Căilean, A., Crețescu, I., Secula, M.S., Rev. Synthesis and Characterisation of a new coordination compounds of Cr(III), Fe(III) and Cu(II) with ligand derivate from N'Nbis(Salicylidene)-Methinmethyldiamine, Rev. Chim. (Bucharest), **61**, nr. 3, 2010, p.306.
5. Flondor, M., Roșca, I., Sibiescu, D.,- *Compuși coordinativi ai Fe(III) cu liganzi organici* Rev. Chim. - (Bucuresti), **59**, nr. 12, 2008, p. 1330.
6. Covaliu, C.I., Jitaru, I., Diamandescu, L., Cristea, C., Rev. Chim. (Bucuresti), **60**, nr. 11, 2009, p. 1141
7. Sibiescu D., Spătărescu I., Roșca I., Crețescu I., Secula M., - Noi complecși ai Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu ligand provenit de la 1-(3,5-diiodo-2-hidroxi-4-metilfenil)-2-fenilsulfaniletanonă- Rev. Chim. (Bucuresti), **61**, nr.2, **2010**, p. 130
8. Sibiescu D.–Combinatii complexe utilizate in industria textile si influenta unor factori asupra stabilitatii lor, Teza de doctorat, Univ. Teh. “Gh. Asachi” Iasi, Facultatea de Chimie Industriala 1998
9. Shuaib N.M., Al-Awadi N.A, El-Dissouky A., Shoaib A.G, *Journal of Coordination Chemistry*, **59(7)**, 743 – 757, 2006
10. Shaha B.A., Shahb A.V. Bhandaria, B.N., Bhatta R.R, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **5(2)**, 252 – 261, 2008
11. Foca N., Lisa G., and Rusu I.,- *Synthesis and characterization of some Cr(III), Fe(III), Zr(IV) compounds with substituted o-hydroxy-benzophenone*”. J. Of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 78, p. 239-249, 2004.
12. Dumitru F., Șerb D.M., Guran C., Mânzu D., - *Chimia metalelor tranziționale*, Ed. Printech - 2008
13. Cașcaval Al., - *Brevet Romania, nr. 89358* (17.04.1984); C.A., 106, 6690 1h, 1987.
14. Oprea L -. *Compuși coordinativi ai cationilor unor metale din seria 3d*. Teză de doctorat. Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” Iași, Facultatea de Inginerie Chimică, 2005.
15. Kriza, M.L. Dianu, N. Stănică, C. Drăghici, M. Popoiu, *Revista de Chimie*, **60(6)**, 555 – 560, 2009
16. Nanjundan S., C.S.J. Selvamalar, R. Jayakumar, *European Polymer Journal*, **40**, 2313 – 2321, 2004
17. Marcu Gh.,- *Chimia compusilor coordinativi*, Ed. Academiei Romane, 1984
18. Palamaru M., R. A. Iordan, Al. Cecal. *Chimie bioanorganică generală*. Ed. Universității „Al.I.Cuza” Iași, 1998
19. Arakaki H.N., Diniz S.J., Silva P.L.A., Filha S.A, Fonseca G., Espinola P – Thermal study of chelates of Co(II), Ni(II), Cr(III), Mo(II) and Fe(III) with bis(acetylacetone) ethylenediimine on activates silica gel surface, *Journal of Thermal Calorimetry*, vol.97(2009) p.377
20. Shehab. A. Sallam. *Synthesis and characterization of 3-amino-5-methylisoxazol Schiff bases and their complexes with copper(II), nickel(II) and cobalt(II)*. *Journal of Coordination Chemistry*, p. 1-41, 2006.
21. Dyers L Jr., St. Y. Que, D. VanDerveer, Xin R. Bu. *Synthesis and structures of new Salen complexes with bulky groups*. *Inorganica Chimica Acta* 359, p. 197-203, 2006

22. Pui A. and Al. Cascaval. *Rev. Chim.*, Bucharest, 56, p. 861, 2005.
23. Chandra S, U. Kumar. *Spectral and magnetic studies on manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases*. *Spectrochimica Acta Part A* 61, p. 219-224, 2005.
24. Nenişescu C.D., *Chimie generală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
25. Vlase E., N.Doca, T. Vlase – *Elemente de chimie coordinativă* – Ed. MIRTON, Timişoara - 2009
26. Kozlevcar B., B. Music, N. Lah, I. Leban, P. Segedin, *Acta Chimica Slovenica*, 52, 40 – 43, 2005
27. Kulkarni A., P.G. Avaji, G.B. Bagihalli, P.S. Badami, S.A. Patil, *Journal of Coordination Chemistry*, **62(3)**, 481, 2009
28. Chalmin Y., Osuga M., Harada, T. Hirata, K. Koga, C. Morimoto, Y. Hirota, O. Yoshino, *Applied Physics*, **A 83(12)**, 213 – 218, 2006
29. Meena J., Devi, P. Tharmaraj, S.K. Ramakrishnan, K. Ramachandran, *Materials Letters*, **62**, 852 – 856, 2008
30. Mishra A.P., R.K. Mishra, S.P. Shrivastava, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **74(5)**, 523 – 535, 2009
31. Spătărescu I., Roşca I., Căilean A., Sibiescu D., Apostolescu G., - Noul compus al Cu(II) cu ligandul 1-(3,5-dibrom-2-hidroxifenil)-2-(4-metil fenil)-sulfaniletanonă-), *Buletinul Institutului Politehnic Iaşi*, **2010**, Tomul **56 (1)**, p.41
32. Kozlevcar, P. Segedin, *Croatica Chemica Acta*, **81(2)**, 369 – 379, 2008
33. Spătărescu I., Sibiescu D., Roşca I., Creţescu I., - Compuşi coordinativi ai Cr(III) şi Fe(III) în stare solidă cu ligandul 1-(3,5-diiod-2-hidroxi-4-metilfenil)-2-fenilsulfaniletanonă , *Rev. Chim.*, Bucureşti, - 2010, (în curs de apariţie)
34. Korsak V. V., V. U. Rogojiiu, A. Volkon. *Vísokomolek. Soed.* 12, p. 1808, 1961.
35. Korsak V. V., S. E. Kro-nbayz, P. N. Tribkova. *Vísokomolek. Soed.* 6, p. 815, 1962.
36. Richardson H. W. et al. Spectral and magnetic properties of copper(II) furoate and copper(II) thiophene-2-carboxylate. În: *J. Mol. Struct.*, 1977, vol. 36, p. 83-91.
37. Moamen S.R., Gehad M., Robson F., Powell A., - Spectroscopic, thermal and kinetic studies of coordination compounds of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with norfloxacin, *J. Therm. Anal. Calorim* – accepted: 29 July 2009 Budapest, Hungary
38. Prodius D., - Sinteza şi studiul clusterilor homo- şi heteronucleari ai fierului cu acizii di- şi tricloroacetici, Teză de doctorat, - Academia De Ştiinţe A Republicii Moldova Institutul de Chimie
39. Wang, H.F., Shen, R., Tang, N., Synthesis and characterization of the Zn(II) and Cu(II) piperidinyl isouexanthone complexes: DNA-binding and cytotoxic activity, *Eur. J. Med. Chem.*; **44**, nr. 11, 2009, p.4509.
40. Malav-Kapadia, A., Mihir, P., Jayantilal, D., Coordination polymers of Ln(III): Synthesis, characterization, catalytic and antimicrobial aspects, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 2009, p. 3292
41. Terentiev P., V. V. Rade, E. P. Ruhadze. *Vísokomolek. Soed.* 11, p. 1666, 1963
42. Paluchowska B., Lis T., Leciejewicz J. A. Pentaqua(2-furancarboxylato)nickel(II) 2- furancarboxylate at 120 K. În: *Acta Cryst.*, 1994, C50, p. 683-686.
43. Lu J. et al. Synthesis, structure and third-order nonlinear optical properties of heterometal and homometal clusters containing iron. În: *Polyhedron*, 2004, vol. 23, p. 755-761.
44. Li Guan, Yan-Hong Zhou, Hong Zhang, A new 3D coordination framework with helical chains in mixed ligands system: Preparation, crystal structure and magnetic property, *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 13, Issue 8, August 2010, p. 985-987.
45. Alfonso Castiñeiras, Isabel García-Santos, José M. Varela, A manganese(II) coordination polymer with a 3D porous structure Synthesis, structure and spectroscopic and magnetic behaviour *Polyhedron*, Volume 28, Issue 4, 12 March 2009, p. 860-864
46. Li-Xia Xie, De-Gang Ding, An unprecedented 3D honeycomb-shaped cobalt phosphonate containing sixfold helical chains: Synthesis, crystal structure and thermal stability, *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 12, Issue 6, June 2009, p. 552-554.
47. Flondor, M., Compuşi coordinativi ai cationilor unor metale tranzitionale, Teză de doctorat, Facultatea de Inginerie chimică şi Protecţia mediului, Univ. „Gh. Asachi” Iaşi, 2007
48. Drăgulescu C, Petrovici E. – *Chimia structurală modernă* – Editura Academiei Române, Bucureşti 1977.
49. Haiduc I, Roşca I, Vâlcu P. – *Chimia anorganică* – Editura Didactică Pedagogică Bucureşti 1983.
50. Brezeanu M., P. Spacu - “Chimia combinaţiilor complexe”- Ed. Did. Pedag. Bucureşti, 1974
51. Constantinescu Gh, Roşca I, Jitaru I, Constantinescu C. – *Chimia anorganică analitică* – Editura Didactică Pedagogică Bucureşti 1983.
52. Calu N., “Chimie anorganică” - Ed. Univ. “Al.I.Cuza”, Iaşi, 1993

53. Vizitiu M. A., *Compuși de coordinație cu activitate biologică*. Teză de doctorat. Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” Iași, Facultatea de Chimie Industrială, 2000.
54. Fodor A. – Introducerea în chimia combinațiilor complexe – 2005
55. Vasile G. – Elemente de chimie coordinativă – 2009
56. Berdan I., - *Reactivitate și mecanism de reacție în chimia anorganică*. Ed. Universității „Al.I.Cuza” Iași, 2006.
57. Râpan R, Ceteanu I. – Chimia metalelor vol.II – Editura Didactică Pedagogică București 1969.
58. Breazeanu M. și colab., *Chimia metalelor*, Editura Academiei Române, București, 1990.
59. Dăneț A., *Metode instrumentale de analiză chimică*. Ed. Științifică, București, 1995.
60. Doniga E., *Metode optice de analiză. Aplicații în controlul sistemelor chimice*. Ed. Carson, Iași, 2000.
61. Pogany I., M. Banciu. *Metode fizice în chimia organică*. Ed. Științifică, București, 1972
62. Iordan R. A., M. Palamaru, Al. Cecal. *Introducere în chimia compușilor de coordinație*. Ed. Universității „Al.I.Cuza” Iași, 1995.
63. Popa Gr., Croitoru V.. *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie*. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
64. Foca N., Sibiescu D., Oancea S., *Metode fizico-chimice aplicate în studiul combinațiilor complexe*, Editura Tehnopress, Iași, 304 pag., 2006. cap.1
65. Ferbințeanu M., Cimpoeșu F. *Compuși coordinativi cu proprietăți speciale*. Ed. Universității din București, 2003
66. Pouralimardan O., Chamayou A.C., Janiak C., H. Hosseini-Monfared, *Inorganica Chimica Acta*, **360**, 1599 – 1608, 2007
67. Vasile C., E. M. Calugaru, A. Stoleru, M. Sobliovschi, E. Mihai. *Comportarea termică a polimerilor*. Ed. Academiei Române, București, 1980.
68. Segal E., Fătu D.. *Introducere în cinetica reacțiilor neizoterme*. Ed. Academiei Române, București, 1983.
69. Luca E., Chiriac M., Strat M., Bărboiu V.. *Analiză structurală prin metode fizice*. Ed. Academiei R.S.R., vol. II, București, 1985
70. Haines P.Y. – „Principle of Thermal Analysis and Calorimetry” – Ed. Rozal Society of Chemistry, GB 2002, p.25
71. Balaban, T. A., Banciu, M., Pogany, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. Științifică și Enciclopedică București , 1983.
72. Hurduc N., Odochian L., Vasile C., Ungureanu S., Gâlea D., - „Metode experimentale în cinetica chimică cu prelucrarea datelor pe calculator” – Ed. IPI, Iași 1979, p 129
73. Freeman, S.E., Carroll, B., J. PHY. Chem., **62**, 1958, p. 394.
74. Roșca, *Compuși termostabili ai Cr(III), Mn(II), Te(III), Co(II), Ni(II), UO_2^{2+} cu derivați ai acidului difenilfosfinic și acetolacetonă*. Teză de doctorat, Instit. Polit. Iași 1975.
75. El-Wahed M.G.A., Refat M.S., El-Megharbel S.M., *Bulletin of Material Science*, **32(2)**, 205 – 214, 2009
76. Roșca I., Sutiman D., Căilean A., Vizitiu A., *Termochimica Acta* 269-270, p. 295-299, 1995
77. Roșca I., Sutiman D., Căilean A., Rusu, I. Sârghie, E. Dumitru. *Thermochim. Acta*, 271, p. 271, 1996.
78. Roșca I., Sutiman D., Căilean A., Rusu I., Vizitiu M., Sibiescu D., *Thermochim. Acta*, 269, p. 270, 1995
79. Umar M.. *Thermal stability of bis-piperidine benzoylacetates of some transition metals*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 58, p. 61-66, 1999
80. Crudu, M., Study of the use of inorganic processing of natural leather regarding the prevention of environmental pollution (in Romanian), PhD. Thesis, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Univ. „Gh. Asachi” Iasi, România, 2008
81. Tătaru V.. *Studiu asupra unor sisteme cu cationi metalici și liganzi cu funcții carbonilice și carboxilice*. Teză de doctorat. Universitatea „Al.I.Cuza” Iași, Facultatea de Chimie, 1999
82. Peng Xu, Le Xin Song and Hai Ming Wang , Study on thermal decomposition behavior of survived β -cyclodextrin in its inclusion complex of clove oil by nonisothermal thermogravimetry and gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry analyses, *Thermochimica Acta*, Volume 469, Issues 1-2, 5 March 2008, Pages 36-42
83. Antonio Gerson Bernardo da Cruz, James L. Wardell and Ana Maria Rocco, The decomposition kinetics of $[Et_4N]_2[M(dmit)_2]$ (M = Ni, Pd) in a nitrogen atmosphere using thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, Volume 443, Issue 2, 15 April 2006, Pages 217-224.
84. Brown M.E. – *Introduction to Thermal Analysis*, Ed. Springer, 2001
85. Lorentz J., *Analiza spectrală electronică în Chimie fizică. Analize chimice și instrumentale*, p. 72 – 96, Edit. AcademicDirect, Cluj-Napoca, ISBN 973-86211-7-8, 2004

86. Pui, N. Cornei, D.G. Cozma, *Analiză structurală anorganică*, Ed. Performantica, 2008, ISBN 978-973-730-477-3
87. Onofrei T., Fishel S., *Polimeri Chelatizanti în Chimia Analitică Anorganică*. Ed. Tehnopress, Iași, 1998
88. Ebsworth, V.A.E., Roukin, H.W., Craddock, S., *Structural methods of inorganic chemistry*, Blackwell Sci., Oxford, 1998
89. Bellami L. J., *Advances in infrared group frequencies*. Methven and Co.Ltd., 1968.
90. Leconte, J., *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Ed. Dunod, Paris, 1995
91. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Part A and B, 5th Edition, John Wiley and Sons LTD Chichester, England 2004.
92. **Turcuman (Antighin), S.**, Sibiescu, D., Roșca, I., Crețescu, I., Secula, M., Compounds of Mn(II), Co(II) and Ni(II) with ligand derived from morfolin -4 carboditioic acid-2(3,5 diiod, 4 methyl 2 hydroxyphenyl) 2-oxo-ethyl-ester, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **61**, nr. 4, 2010, p.357
93. Rocchiccioli, C., *Chimie Analitică*, **46**, nr. 9, 1964, p. 452.
94. Kozlevcar, B. Music, N. Lah, I. Leban, P. Segedin, *Acta Chimica Slovenica*, **52**, 40 – 43, 2005
95. Shuaib N.M., Al-Awadi N.A., El-Dissouky A., Shoaib A.G., *Journal of Coordination Chemistry*, **59(7)**, 743 – 757, 2006
96. Wagner B., Ando R.A., Santos S., Silva P., - Preparation, UV-vis, IR, EPR, and resonance Raman study of Fe, Ni, Co and Zn dioxolen complexes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 68, Issue 2, 2003, p.215
97. Altun A., Golcuk and Kumru M., - Vibration and thermal studies of metal (II) [Ni(II), Zn(II) and Cd(II)] iodide m-methylaniline complexes, *Vibrational Spectroscopy*, vol.31, Issue 2, 2003, p.215
98. **Turcuman (Antighin) S.**, Sibiescu D., Roșca I., Crețescu I., Secula M., - Sinteză și caracterizarea unor compuși de coordonare a Mn(II), Co(II) și Fe(III) cu 1 – (3 - brom, 2 hidroxi, 4 metil-fenil) – 2- (4 brom – fenil-sulfanil)- etononă, -*Revista de Chimie Bucuresti - în curs de apariție*
99. Ursu I., *Rezonanță electronică de spin*. Ed. Academiei Române, București, 1965.
100. Polivan, C.G., *Studii de rezonanță paramagnetică electronică a structurii unor combinații complexe de interes biologic*, Ed. Acad. Române, București, 1995 .
101. Jeschke G., "Electron Spin Echoes" – An Introduction", Summer School in Advanced Methods in Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, Caorle, Venezia, 12-19 September - 1999
102. David, L., Cozar, O., Crăciun, C., Chiș, V., *Electron Spin Resonance - Principles, Methods, Applications*. Presa Universitară Clujana , Cluj-Napoca, (2001).
103. Calu N., Al. Cecal, I. Berdan, D. Cozma. *Some metallic ions d^{3-5} complexes*. A-11-a Conferință „Metode fizice în chimia coordinativă”, Chișinău, 14-15.03.1994.
104. Bulhac I.,- *Sinteză, proprietățile fizico-chimice și structura compușilor coordinativi de fier, cobalt, nichel și cupru cu α -dioxime*. Teză de doctor habilitat. Universitatea de Stat din Chișinău, 2000.
105. Hsieh, Y.W., Zaleski, M., Pecoraro, V.L., Fanwick, E.P., Liu, S., Mn(II) complexes of monoanionic bidentate chelators: X-ray crystal structures of Mn(dha)2(CH3OH)2 (Hdha = dehydroacetic acid) and [Mn(ema)2(H2O)]2·2H2O (Hema = 2-ethyl-3-hydroxy-4-pyrone), *Inorganica Chimica Acta*, 359, 2006, p. 228.
106. Barb D.,- *Efectul Mössbauer și aplicațiile sale*. Ed. Acad. Române, București, 1972.
107. Goldonschi, I., Hreber, R., H., *Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy*, New York, London Acad. Press., 1978.
108. Dickson, D., Berry, F., *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1986.
109. Micu O. – *Chimia anorganică: Metale tranzitionale* – 2001
110. **Turcuman (Antighin) S.**, Sibiescu D., Roșca I., Crețescu I., Secula M.,- Compounds of Fe(III) and Co(II) coordinated with Oxygen atoms – *Revista de Chimie - în curs de apariție*
111. Ignazak Komornicki and Pasierb P. – Mossbauer effect study of the Fe(III) – substitute D. Nasicon, *Ceramics International*, vol.35, nr.6, **2009**, p. 2531
112. Costa B.F., J.M., Greneche, Silva Ramos M., and Pereira L., X-ray diffraction and Mössbauer spectrometry studies of molecular iron compounds, *Nuclear Instruments and methods in physics - vol.580*, Issue 1, 2007, p.408-411
113. Jenkins R, Snyder RL (1996) *Introduction to X-ray Power Diffractometry*. John Wiley & Sons, Inc., New York
114. Langford JL, Louer D (1996) *Power diffraction*. Rep Prog Phys 59,131-234.
115. Johnson G., *Advances in X-ray Analysis*, vol. II, Plenum Press, New York, 1968
116. Klug H. P., Leroy E. Al., *X-Ray Diffraction Procedures*. Wiley-Interscience, p. 621-630, 1974
117. Lipson H., Steeple H., *Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns*, London, 1970

118. **Turcuman (Antighin) S.**, Sibiescu D., Rosca I., Vizitiu M., - Sinteza și caracterizarea unui nou compus coordinativ a Cu (II) cu 1-(3 brom, 2 hidroxi, 4 metil-fenil)-2-(4 brom-fenil-sulfanil)-etanonă – Buletinul Institutului Politehnic Timisoara – în curs de aparitie
119. Deschamps R., - X-ray crystallography of chemical compounds, - Life Sciences, vol.86, Issues 15-16, **2010**, pag.585-589
120. Voloshin Z., Varzatskii, Belov S., Starikova A. – New antimony-capped iron(II) and cobalt(III) clathrochelatate precursors of the polytopic hybrid cage complexes: Synthesis X-ray structures and electrochemistry, Polyhedron, vol.27, **2008**, pg. 325-334
121. Anife A, Rusanov V., Hazell A., Wolny J., - X-ray and ^{57}Fe Moosbauer, study on a Fe(III) complex of 2-acetyl-1,3-indandione, Inorganica Chimica Acta, vol.359, issue 10, 2006, p.3123
122. Preda A.Maria, Silvestru A., Farcas S., Bienko A., Jerzy Mrozinski, Andruh M., - New manganese (II) complexes with tetraorganodichalcogenoimidodiphosphinato ligands. Crystal and molecular structure of monomeric $\text{Mn}[(\text{SPMe}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}]_2$ and dimeric $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)\{\text{OP}(\text{OEt})_2\}(\text{H}_2\text{O})\}]_2$ – Polyhedron, 27, **2008**, p. 2905-2910
123. L. Drakopoulou, C. Papatriantafyllopoulou, A. Terzis, S.P. Perlepes, E. Manessi-Zoupa, G.S. Papaefstathiou, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **51**, 567 – 574, **2007**
124. Sibiescu D., - *Chimia compuşilor coordinativi*, Ed. Tennopress, Iasi, 2005.
125. Constantinescu Gh, Roşca I, Negoiu M, Constantinescu C. – *Chimia anorganică* – Editura Tehnică Bucureşti 1986
126. Sibiescu, D., **Turcuman(Antighin), S.**, Tutulea, D., Rosca, I., Cretescu, I., Secula, M.S., New Complexes Of Mn(II), Fe(III) and Co(II), Rev. Chim. (Bucharest), **61**, nr. 3, 2010, p.311
127. Zhao-Yang Li, Jing-Wei Dai, Hui-Hua Qiu, Shan-Tang Yue, Ying-Liang Liu, A novel three-dimensional 3d–4f heterometallic coordination polymer with unique (3,4)-connected topology and helical units: Synthesis, crystal structure and photoluminescence property, *Inorganic Chemistry Communications, Volume 13, Issue 3, March 2010*, p. 452-455
128. Sixto Domínguez, Julia Torres, Florencia Peluffo, Alfredo Mederos, Javier González-Platas, Jorge Castiglioni, Carlos Kremer, Mixed 3d4f polynuclear complexes with 2,2'-oxydiacetate as bridging ligand: Synthesis, structure and chemical speciation of La–M compounds (M = bivalent cation), *Journal of Molecular Structure, Volume 829, Issues 1-3, 17 March 2007*, p. 57-64.
129. Li-Juan Chen, Can-Zhong Lu, Xiang He, Quan-Zheng Zhang, Wen-Bin Yang, Xin-hua Lin, Hydrothermal synthesis and structure of a novel 3D framework based on ζ -octamolybdate chains: $[\text{Cu}_2(\text{quinoxaline})_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}]_n$, *Journal of Solid State Chemistry, Volume 179, Issue 8, August 2006*, p. 2541-2546.
130. Kjell Ove Kongshaug, Helmer, Syntheses, structures and magnetic properties of Mn(II) containing 3D polymeric networks, Polyhedron, Volume 26, Issue 17, 30 October 2007, p. 5113-511
131. Yu-Ling Wang, Qing-Yan Liu, Li Xu, Syntheses structures and photoluminescence of two 3D pillared metal-organic frameworks with unique $(4^{11.6^4})(4^{10.6^5})$ topology based on two kinds of topologically nonequivalent nodes, *Inorganic Chemistry Communications, Volume 11, Issue 8, August 2008*, p. 851-854.
132. R. C. Maurya and S. Rajpu, Oxovanadium(IV) complexes of bioinorganic and medicinal relevance: synthesis, characterization, and 3D molecular modeling and analysis of some oxovanadium(IV) complexes involving O,O-donor environment, *Journal of Molecular Structure, Volume 687, Issues 1-3, 7 January 2004*, p. 35-44.
133. Bălbă D., Tofan L., *Chimie analitică și analiză instrumentală*. Lucrări practice. Ed. Performantica, Iași, 2004
134. Cotton F. A., Wilkinson G., Gauss P. L., Basic Inorganic Chemistry 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 1995
135. Zăgan S., *Studiul reacțiilor de substituție în ioni complecși*. - Teză de doctorat. Universitatea „Al.I.Cuza” Iași, Facultatea de Chimie, 2006.
136. Huhey J. E.. Inorganic Chemistry. *Principles of structure and reactivity*. Harper and Row Publishers, New York, 1990.
137. Roşca I., M. Flondor. *Sinteză și studiul unor noi combinații complexe ale Mn(II) cu liganzi organici*. A XXIX Conferința Națională de Chimie, Călimănești-Căciulata, 4-6 oct. 2006.
138. Junwei Zhao, Jili Li, Pengtao Ma, Jingping Wang, Jingyang Niu – Synthesis, structure and magnetic property of the first 2-D organic-inorganic hybrid sandwich-type polyoxotungstate containing O-donor organic ligands – *Inorganic Chemistry Communications* – 12, 2009, p. 450-453
139. Specu P, Gheorghiu C, Stan M, Brezeanu M – *Tratat de chimie anorganică vol.III* – Editura Tehnică Bucureşti - 1978

140. Pauling L., Chimie generală, Ed. Științifică, București, 1972
141. Roulet P., Chimie generală, Course de L'Université de Lousanne, 1991
142. **Turcuman (Antighin) S.**, Sibiescu D., Roșca I., Vizitiu M., - Sinteza și studiul în faza solidă a unui nou compus de coordinație al Ni(II) cu ligand organic –Buletinul Institutului Politehnic Iași - Fasc. 1, 2010, Tomul 56(1) p.109-116
143. **Turcuman (Antighin) S.**, Sibiescu D., Roșca I., Vizitiu M., - Synthesis and Characterization of a New Coordination Compound of Mn(II), Buletinul Institutului Politehnic Iași, **2010**, Tomul **56 (1)**, p.109 – 116
144. Sibiescu D., Rosca I., **Turcuman (Antighin) S.**, - un nou compus de coordinație al Ni(II) cu ligand provenit de la 1-(3,5-dibrom-2-hidroxi-4 metil fenil)-2 naftil sulfanil)-etanonă,), Buletinul Institutului Politehnic Iași **2008**, Tomul **54 (4)**, pg.97 – 104
145. Sutiman D., - Bazele chimiei anorganice, Ed. ECOZONE, Iași, 2008

VALORIFICAREA REZULTATELOR CERCETĂRII

 **Conferință Internațională de Chimie și Inginerie Chimică Timișoara -27-29 mai 2010**
[TURCUMAN (ANTIGHIN) S., SIBIESCU D., ROSCA I., VIZITIU M., - Sinteza și caracterizarea unui nou compus coordinativ a Cu (II) cu 1-(3-brom-2-hidroxi-4-metil-fenil)-2-(4-brom-fenil-sulfanil)-etanonă

 **Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului – ediția a VI-a „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică” Iași 18-20 noiembrie 2009- **TURCUMAN (ANTIGHIN) S., SIBIESCU D., ROSCA I., VIZITIU M., - Sinteza și caracterizarea unui nou compus de coordinație al Mn(II).****

Revista de Chimie București

1. SIBIESCU D., **TURCUMAN (ANTIGHIN) S.**, TUTULEA D., ROȘCA I., CREȚESCU I., SECULA M., - Noi compuși ai Mn(II), Fe(III) și Co(II); REV. CHIM. (București - **61**, Nr. 3, 2010
2. **TURCUMAN(ANTIGHIN) S.**, SIBIESCU D., ROȘCA I., CREȚESCU I., ROȘCA C.Y., SECULA M., - Complecși ai Mn(II), Co(II) și Ni(II) cu ligand provenit de la morfolin-4-carbodiimid acid- 2(3,5-diiod-4-metil 2 hidroxi-fenil)-2-oxo-etil-ester, REV. CHIM. (Bucharest), **61**, Nr. 4, 2010
3. **TURCUMAN (ANTIGHIN) S.**, SIBIESCU D., ROȘCA I., CREȚESCU I., SECULA M., - Sinteza și caracterizarea unor compuși de coordonare a Mn(II), Co(II) și Fe(III) cu 1 – (3 - brom, 2 hidroxi, 4 metil-fenil) – 2- (4 brom – fenil- sulfanil)- etanonă, - REV. CHIM. (Bucharest), în curs de apariție
4. **TURCUMAN (ANTIGHIN) S.**, SIBIESCU D., ROȘCA I., CREȚESCU I., SECULA M., - Compounds of Fe(III) and Co(II) coordinated with Oxygen atoms – REV. CHIM. (Bucharest), în curs de apariție.

Buletinul Institutul Politehnic Iași

1. SIBIESCU D., ROSCA I., **TURCUMAN (ANTIGHIN) S.**, - New complex compound of Cu(II) with ligand derived from 1-(5-brom-2-hidroxi-4 metil fenil-2-naftil-sulfanil)-etanonă, Buletinul Institutului Politehnic Iași - **2008**, Fasc. 4, Tomul **54 (4)**, pg.97 - 104
2. **TURCUMAN (ANTIGHIN) S.**, SIBIESCU D., ROȘCA I., VIZITIU M., - Synthesis and Characterization of a New Coordination Compound of Mn(II), Buletinul Institutului Politehnic Iași, **2010**, Fasc.1, Tomul **56 (1)**, p.109 – 116
3. **TURCUMAN (ANTIGHIN) S.**, SIBIESCU D., ROȘCA I., VIZITIU M., - Sinteza și studiul în faza solidă a unui nou compus de coordinație al Ni(II) cu ligand organic – Buletinul Institutului Politehnic Iași -**2010**, Fasc 2, Tomul **LVI (LX)**, p.157-167

4. **TURCUMAN (ANTIGHIN) S.**, SIBIESCU D., ROȘCA I.,- UN NOU COMPUS DE COORDINATIE AL Ni(II) CU LIGAND PROVENIT DE LA 1-(3,5-brom-2-hidroxi-4 metil-fenil)-2 naftilsulfanil –etanonă – Buletinul Institutului Politehnic Iași- Fasc 2, Tomul **LVI (LX)**, p.167-174