



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMFOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



CIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI  
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie  
Chimică și Protecția Mediului



TEZĂ DE DOCTORAT  
(REZUMAT)

**Compuși noi coordinativi ai cationilor unor  
metale cu liganzi organici**

Conducător științific,  
Prof. dr.ing. IOAN ROȘCA

Doctorand,  
Ing. MIHAELA DANA TUTULEA

Iași 2011

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IASI**  
**RECTORATUL**

**Către.....**

Vă facem cunoscut că în ziua de **29 octombrie 2011**, la ora **11<sup>00</sup>** în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul D. Mangeron, nr. 71 A, Iași, va avea loc susținerea publică TEZEI DE DOCTORAT intitulată:

**"Compuși noi coordinativi ai cationilor unor metale cu liganzi organici"**

Elaborată de d-na doctorand **MIHAELA-DANA TUTULEA** în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul **CHIMIE**.

Comisia de doctorat este formată:

- |                                                     |                        |
|-----------------------------------------------------|------------------------|
| 1. Prof. dr.ing. <b>Ioan Mămăligă</b>               | președinte             |
| Universitatea „Gheorghe Asachi” din Iași            |                        |
| 2. Prof. dr. ing. <b>Ioan Roșca</b>                 | conducător de doctorat |
| Universitatea „Gheorghe Asachi” din Iași            |                        |
| 3. Prof. dr. <b>Alexandru Cecal</b>                 | referent oficial       |
| Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași            |                        |
| 4. Prof. dr. <b>Mihai Chiriță</b>                   | referent oficial       |
| Universitatea de Medicină și Farmacie "Gr. T. Popa" |                        |
| 5. Conf. dr. ing. <b>Igor Crețescu</b>              | referent oficial       |
| Universitatea „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.



**Rector**

Prof. dr. ing. **Ioan Giurina**

**Secretar universitate,**

Ing. **Cristina Nagi**



Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel  
LAZĂR

## ***Mulțumiri***

Doresc să adresez mulțumiri călduroase unor persoane care, direct sau indirect au contribuit la realizarea acestei teze de doctorat.

Primele gânduri de recunoștință se îndreaptă spre conducătorul științific, domnul profesor dr. ing. IOAN ROȘCA, căruia îi mulțumesc pentru îndrumarea, răbdarea și încurajarea sa. Mulțumiri pentru înțelegerea și sprijinul său permanent acordat în formarea mea ca cercetător și ca om.

Deosebite mulțumiri pentru prețioasele îndrumări domnului prof. dr. ing. Igor Crețescu.

Aș dori să mulțumesc întregului colectiv al catedrei de Inginerie Chimică din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, precum și tuturor colegilor și prietenilor care m-au sprijinit și încurajat pe parcursul acestor ani de căutări științifice.

Doresc să mulțumesc și domnului Prof.dr. Manel del Valle de la Universitat Autònoma de Barcelona Sensors and Biosensors Group, Department of Chemistry pentru sprijinul acordat în realizarea de senzori potențiometrici.

În mod deosebit aș dori să mulțumesc familiei mele, soțului meu Dan, pentru sprijinul moral, încurajarea și dragostea acordată.

Întregul demers științific prezentat în această lucrare nu ar fi fost posibil fără suportul financiar al proiectului POSDRU BRAIN „Burse Doctorale – O investiție în inteligență”, ID 6681.

## Cuprins

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Introducere.....                                                                                                | 4   |
| I. Stadiul actual al cercetării.....                                                                            | 6   |
| Cap. 1. Capacitatea metalelor tranziționale în diferite<br>stări de oxidare de a forma combinații complexe..... | 7   |
| Cap. 2. Combinații complexe cu liganzi ce conțin grupările<br>complexabile –O(H) și –N(H).....                  | 20  |
| Cap. 3. Ioni ai metalelor determinați cu ajutorul senzorilor electrochimici.....                                | 31  |
| II. Contribuții personale.....                                                                                  | 44  |
| Cap. 4. Caracterizarea liganzilor și a sărurilor utilizate în sinteza complexelor.....                          | 45  |
| Cap. 5. Metode de studiu în soluție.....                                                                        | 48  |
| 5.1. Determinarea raportului de combinare ligand:atom central prin conductometrie.....                          | 48  |
| 5.2. Determinarea raportului de combinare ligand:atom central prin pH-metrie.....                               | 51  |
| 5.3. Spectroscopia UV-Vis.....                                                                                  | 53  |
| 5.4. Determinarea raportului de combinare ligand:atom central<br>prin spectroscopie UV-VIS.....                 | 56  |
| 5.5. Determinarea constantelor de stabilitate a complexelor studiați.....                                       | 59  |
| Cap. 6. Studiul complexelor în stare solidă.....                                                                | 65  |
| 6.1. Sinteze complexe.....                                                                                      | 65  |
| 6.2. Spectre de absorbție în domeniul infraroșu.....                                                            | 69  |
| 6.3. Analiza termogravimetrică.....                                                                             | 79  |
| 6.4. Spectroscopia RES.....                                                                                     | 91  |
| 6.5. Spectroscopie Mössbauer.....                                                                               | 94  |
| 6.6. Difracție de raze X.....                                                                                   | 96  |
| Cap. 7. Structuri propuse pentru complexe.....                                                                  | 102 |
| Cap. 8. Imobilizarea liganzilor sub forma unor compozite polimerice.....                                        | 107 |
| 8.1. Imobilizarea liganzilor sub forma unor<br>compozite polimerice de tip membrană solidă.....                 | 107 |
| 8.1.1. Reactanți.....                                                                                           | 107 |
| 8.1.2. Prepararea electrozilor.....                                                                             | 108 |
| 8.1.3. Prepararea membranelor.....                                                                              | 108 |
| 8.1.4. Curbele de calibrare.....                                                                                | 110 |
| 8.1.5. Influența pH-ului.....                                                                                   | 112 |

|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.1.6. Selectivitatea.....                                                                       | 116 |
| 8.1.7. Timpul de răspuns.....                                                                    | 119 |
| 8.2. Imobilizarea liganzilor sub forma unor<br>compozite polimerice de tip membrană lichidă..... | 121 |
| 8.2.1. Materiale.....                                                                            | 121 |
| 8.2.2. Construcția electrodului de referință intern Ag/AgCl.....                                 | 122 |
| 8.2.3. Prepararea membranei.....                                                                 | 122 |
| 8.2.4. Construcția electrodului.....                                                             | 123 |
| 8.2.5. Curbele de calibrare.....                                                                 | 124 |
| 8.2.6. Efectul pH-ului.....                                                                      | 124 |
| 8.2.7. Selectivitatea.....                                                                       | 125 |
| 8.2.8. Timpul de răspuns.....                                                                    | 126 |
| 8.3. Imobilizarea liganzilor in pasta de grafit.....                                             | 127 |
| 8.3.1. Reactivi .....                                                                            | 127 |
| 8.3.2. Construcția electrozilor.....                                                             | 127 |
| 8.3.3. Investigatii potentiometrice.....                                                         | 128 |
| 8.3.3.1. Caracteristicile răspunsului microelectrozilor potențiometrice.....                     | 128 |
| 8.3.4. Investigatii voltametrice.....                                                            | 131 |
| 8.3.4.1. Caracteristicile răspunsului microelectrozilor voltametrici.....                        | 132 |
| Concluzii.....                                                                                   | 133 |
| Bibliografie.....                                                                                | 136 |

## Introducere

În ultimii ani s-au observat evoluții spectaculoase ale chimiei coordinative, având atât implicații practice cât și teoretice, în special privind sinteza și studiul de noi compuși cu aplicații în numeroase domenii.

Compușii coordinativi, reprezintă „coloana vertebrală” a chimiei anorganice moderne și a chimiei bio-anorganice și industrie chimice, fiind studiați intens datorită utilizării lor în domenii precum medicină, metalurgie, chimie analitică, biologie, chimie bio-anorganică.

Liganzii ce conțin grupări complexabile  $-O(H)$ ,  $>C=O$  și  $-N(H)$  ocupă un loc deosebit în chimia coordinativă datorită modalității de coordonare a acestora la ionii metalici.

Teza de doctorat „Compuși noi coordinativi ai cationilor unor metale cu liganzi organici” se încadrează într-un domeniu de mare interes al chimiei coordinative și anume, chimia combinațiilor complexe cu liganzi organici. Abordează sinteza și caracterizarea unor noi complecși cu liganzii N-hidroxi-succinimida și succinimida, dar și aplicațiile acestora în domeniul senzorilor.

Lucrarea este structurată în două părți:

- prima parte cuprinde studiul datelor din literatura de specialitate, în special din ultimii 10 ani, privind cercetările efectuate până în prezent asupra capacității ionilor metalici de a forma combinații complexe. O atenție deosebită a fost acordată asupra combinațiilor complexe cu liganzi ce conțin grupări complexabile  $-O(H)$ ,  $>C=O$  și  $-N(H)$ . Numeroase cercetări au scos în evidență posibilitatea determinării ionilor metalici din probe de apă utilizând senzori în care au fost imobilizați diferiți liganzi cu caracter ionoforic.
- a doua parte cuprinde contribuții originale privind sinteza și studiul compușilor de coordinație obținuți din interacțiunea N-hidroxi-succinimidei cu ionii metalici  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Zn^{2+}$  și respectiv a succinimidei cu ionii metalici  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Zn^{2+}$ . Este destinată studiului spectroscopic, termic, cristalografic a complecșilor noi formați. Studiul în soluție, prin metoda pH-metrică, conductometrică și spectroscopia în VIS, pune în evidență formarea complecșilor în diferite rapoarte molar metal:atom central. Constantele de stabilitate au fost determinate prin metoda Harvey-Manning. Pe baza datelor experimentale în acord cu teoriile moderne s-au propus structurile noilor complecși. Un rol aparte în cadrul

tezei îl constituie subcapitolul ce cuprinde aplicabilitatea liganzilor în domeniul senzorilor. S-au pus în evidență proprietățile de complexare a liganzilor studiați și prin imobilizarea acestora în materiale solide, în vederea transformării lor în materiale cu caracteristici senzoriale. Astfel, s-a realizat imobilizarea liganzilor sub forma unor compozite polimerice de tip membrană solidă, de tip membrană lichidă și în pastă de carbon.

Au fost sintetizați 22 de compuși coordinativi, dintre care 10 complecși au ca ligand N-hidroxi-succinimida, iar 12 au ca ligand succinimida.

Teza de doctorat este constituită din 150 pagini, datele originale cuprinzând 88 reprezentări grafice și 28 tabele, cu 200 referințe bibliografice.

Pe baza rezultatelor obținute au fost elaborate o serie de lucrări științifice (6 lucrări apărute/in curs de publicare în reviste cotate ISI, 1 lucrare publicată în revista B+) și s-au prezentat 7 lucrări la manifestări științifice naționale și internaționale:

5th International Conference on Environmental Engineering and Management, 15 – 19 septembrie 2009, Tulcea, Delta Dunării, România.

International Symposium Control and Metrology of Environmental Quality Factors (IS.CMEQF- 01), 23- 27 noiembrie 2010, Iași, România.

The 5<sup>th</sup> edition of the International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies", 26 - 29 August 2010, Constanta, Romania.

International Conference Environmental Engineering and Management, 1-4 septembrie 2011, lacul Balaton, Ungaria.

ZILELE FACULTĂȚII DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI  
Ediția a V-a, „Materiale și procese inovative”, 19-21 noiembrie 2008, Iași, România.

ZILELE FACULTĂȚII DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI  
Ediția a VI-a, „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”, 18-20 noiembrie 2009, Iași, România.

ZILELE FACULTĂȚII DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI  
Ediția a VII-a, „90 DE ANI DE LA NASTEREA ACADEMICIANULUI CRISTOFOR SIMIONESCU”, 17-19 noiembrie 2010, Iași, România.

## I. Stadiul actual al cercetării

Prima parte a *Stadiului actual al cercetării* cuprinde studiul datelor din literatura de specialitate, privind cercetările efectuate până în prezent asupra capacității ionilor metalici de a forma combinații complexe. A doua parte conține informații privind combinațiile complexe cu liganzi ce conțin grupări complexabile  $-O(H)$ ,  $>C=O$  și  $-N(H)$ . Numeroase cercetări au scos în evidență posibilitatea determinării ionilor metalici din probe de apă utilizând senzori în care au fost imobilizați diferiți liganzi cu caracter ionoforic.

## II. Contribuții personale

### Cap. 4. Caracterizarea liganzilor și a sărurilor utilizate în sinteza complexelor

N-hidroxi-succinimida (Fig. 23) face parte din categoria liganzilor bidentati, având aplicații în chimia organică și biochimie, fiind utilizat și ca agent de activare pentru acizii carboxilici.

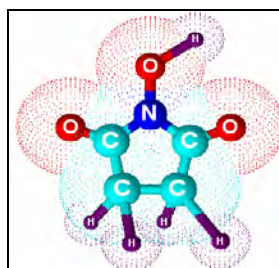


Fig. 23. N-hidroxi-succinimida

Succinimida (Fig. 24), este de asemenea un ligand organic ce conține un inel pirol cu două substituții carbonil.

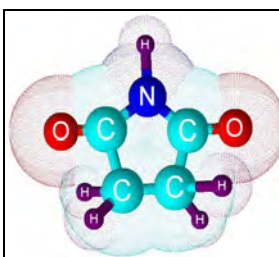


Fig. 24. Succinimida

Pentru sinteza și studiul compușilor de coordinație studiați s-au folosit sărurile de Fe(III), Mn(II), Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) și respectiv de Zn(II).

## Cap. 5. Metode de studiu în soluție

### 5.1. Determinarea raportului de combinare ligand:atom central prin conductometrie

Determinările experimentale s-au făcut cu soluții izomolare de concentrație  $10^{-2}$  mol/L de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și de ligand N-hidroxi-succinimida și respectiv succinimida, prin metoda rapoartelor molare, în care se menține constantă concentrația metalului și se variază concentrația ligandului (Bosque-Sendra și colab., 2003; Gaber și colab., 2008).

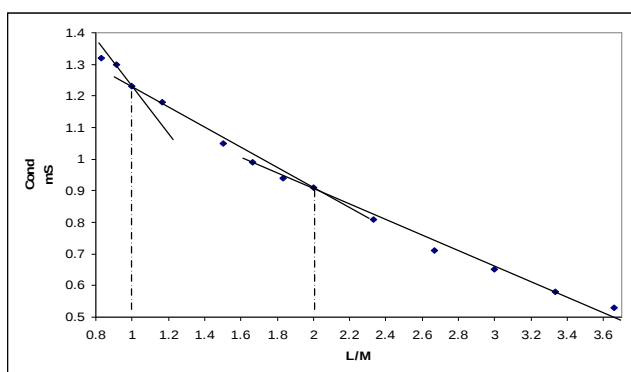


Fig. 25. Reprezentarea grafică a conductibilității seriei N-hidroxi-succinimida –  $\text{MnCl}_2$ , în funcție de raportul  $L/\text{Mn}^{2+}$

Din datele experimentale privind aplicarea metodei rapoartelor molare în variantă conductometrică se observă că se obțin curbe cu schimbarea pantei la raportul ligand: atom central de 1:1, 2:1 și respectiv 3:1.

### 5.2. Determinarea raportului de combinare ligand:atom central prin pH-metrie

Determinările experimentale s-au făcut cu soluții izomolare de concentrație  $10^{-2}$  mol/L de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și de ligand N-hidroxi-succinimida și respectiv succinimida.

Metoda de lucru utilizată pentru determinarea raportului de combinare ligand:atom central a fost aceeași ca în cazul determinării raportului de combinare prin conductometrie.

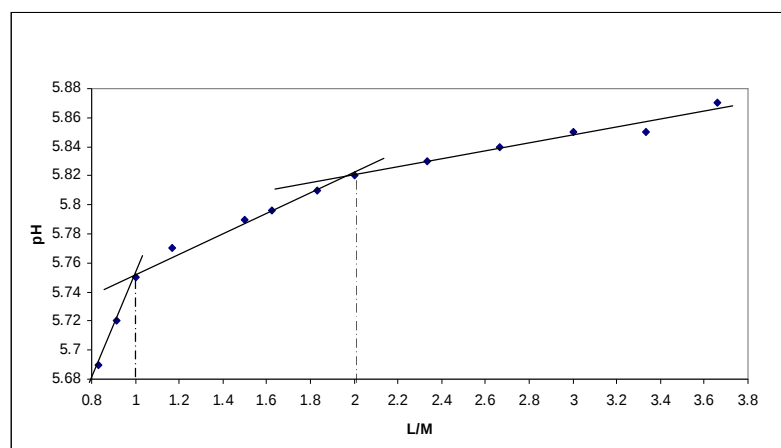


Fig. 30. Reprezentarea grafică a pH seriei N-hidroxi-succinimida –  $\text{NiCl}_2$ , în funcție de raportul  $\text{L}^-/\text{Ni}^{2+}$

Formarea celor doi complecși în raport de 1:1 și 1:2 (M: L) este pusă în evidență prin schimbarea pantei drepte în punctele corespunzătoare valorilor de pH= 5,75 și respectiv 5,83 (reprezentate în Fig. 30).

Din reprezentările grafice rezultă că atunci când se formează cantitatea maximă de complex, panta graficului se schimbă.

### 5.3. Spectroscopia UV-Vis

Identificarea tranzițiilor electronice ale compușilor studiați s-a realizat prin deconvoluția spectrelor originale ale acestora. Atribuirea tranzițiilor d-d s-a efectuat cu ajutorul diagramelor Tanabe- Sugano și diagramelor de orbitale moleculare.

Tab.5. Valorile lungimilor de undă,  $\nu$ , ale compușilor coordinativi studiați

| Compusul coordinativ                                | Raport molar M : L | $\nu_1, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_2, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_3, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_4, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_5, \text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------------------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $[\text{NiL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 1:1                | 8795                    | 13831                   | 15480                   | 25253                   | 33113                   |
| $\text{NiL}^1_2$                                    | 1:2                | 8658                    | 13850                   | 15528                   | 25253                   | 33333                   |
| $[\text{CoL}^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 1:1                | 8865                    | 19417                   | 20964                   | 21598                   | 33113                   |
| $\text{CoL}^1_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$          | 1:2                | 8969                    | 18975                   | 17699                   | 20703                   | 32573                   |

Tab.6. Valorile parametrului spectral  $Dq$  ale complexelor studiați

| Compus coordinativ                                  | $Dq (\text{cm}^{-1})$ |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| $[\text{NiL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 887                   |

|                                                     |     |
|-----------------------------------------------------|-----|
| $\text{NiL}_2^1$                                    | 860 |
| $[\text{CoL}^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 962 |
| $\text{CoL}_2^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$          | 933 |

Tranzițiile electronice înregistrare sunt datorate cationilor metalici (d-d), tranzițiilor interligand ( $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$ ; cele  $n-\sigma^*$  și  $\sigma-\sigma^*$  nu se regăsesc în domeniul  $50000-32000 \text{ cm}^{-1}$ ) și cu transfer de sarcină M-L (în general  $d-\pi^*$ ).

#### 5.4. Determinarea raportului de combinare ligand:atom central prin spectroscopie UV-VIS

Determinările experimentale s-au făcut cu soluții izomolare de concentrație  $10^{-2} \text{ mol/L}$  de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , și de ligand N-hidroxi-succinimida și respectiv succinimida.

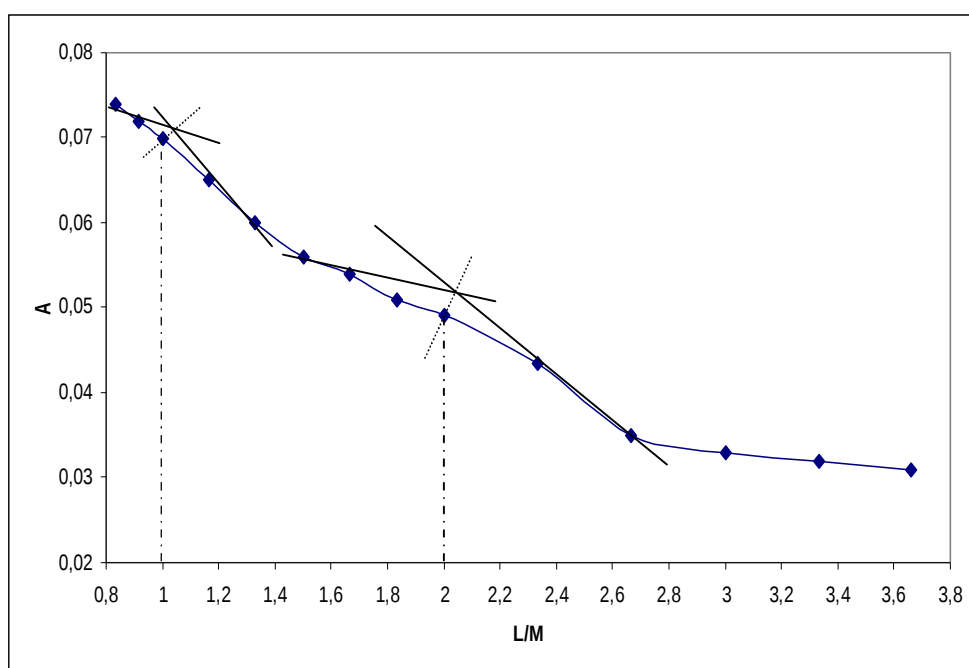


Fig. 38. Reprezentarea grafică a absorbantei seriei Succinimida –  $\text{CuCl}_2$ , în funcție de raportul  $\text{L}/\text{Cu}^{2+}$

Din reprezentările grafice în Figs. 36 – 40. se observă că atunci când se formează cei doi, respectiv trei complecși în raport ligand:atom central, panta graficului se schimbă.

## 5.5. Determinarea constantelor de stabilitate a complexilor studiați

Determinarea constantelor de stabilitate s-a realizat prin metoda Harvay-Manning, metodă ce se aplică atunci când curba  $A = f(L/M)$  este continuă și devine aproximativ paralelă cu axa raporturilor molare pentru exces al componentei variabile.

***Determinarea constantelor de stabilitate pentru complexii Co(II) cu N-hidroxi-succinimida***

**Pentru raportul 1: 1 Co<sup>2+</sup> - N-hidroxi-succinimida**

10<sup>-2</sup> moli.....1000 mL

x<sub>1</sub>.....3 mL

$$x_1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ moli}$$

3·10<sup>-5</sup> moli.....6 mL

y<sub>1</sub>.....1000 mL

$$y_1 = 0.5 \cdot 10^{-2} \text{ moli/L Co}^{2+}$$

$$\alpha = \frac{(0.034 - 0.033)}{0.034} = 0.0303$$

$$K_d = \frac{(0.5 \cdot 10^{-2}) \cdot (0.0303)^2 \cdot 1^1}{1 - 0.0303} = 0.4733 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta = \frac{1}{0.4733 \cdot 10^{-5}} = 2.11 \cdot 10^5 \text{ L/mol}$$

**Pentru raportul 1: 2 Co<sup>2+</sup> - N-hidroxi-succinimida**

$$\alpha = \frac{(0.027 - 0.026)}{0.027} = 0.0370$$

$$K_d = \frac{(0.666 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (0.0370)^3 \cdot 2^2}{1 - 0.0370} = 0.92 \cdot 10^{-8}$$

$$\beta = \frac{1}{0.92 \cdot 10^{-8}} = 1.08 \cdot 10^8 \text{ L/mol}$$

10<sup>-2</sup> moli.....1000 mL

x<sub>2</sub>.....6 mL

$$x_2 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ moli}$$

6·10<sup>-5</sup> moli.....9 mL

y<sub>2</sub>.....1000 mL

$$y_2 = 0.666 \cdot 10^{-2} \text{ moli/L Co}^{2+}$$

$$\beta = \frac{1}{0.92 \cdot 10^{-8}} = 1.08 \cdot 10^8 \text{ L/mol}$$

## Cap. 6. Studiul complexelor în stare solidă

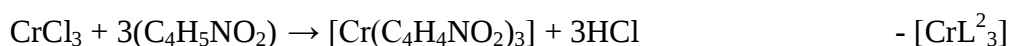
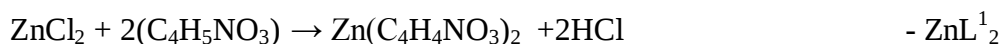
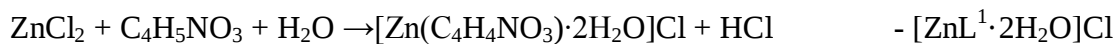
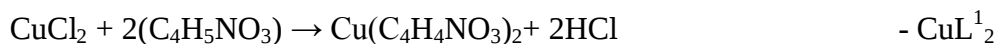
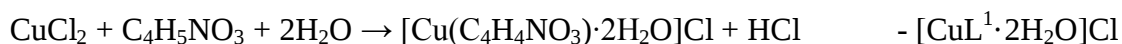
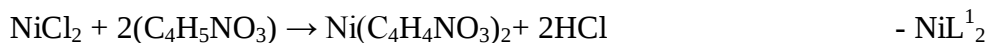
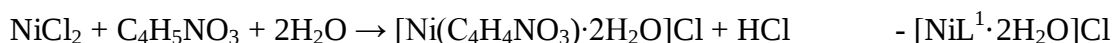
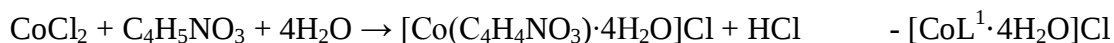
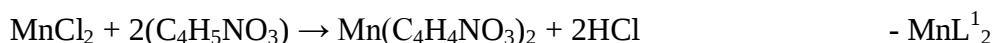
### 6.1. Sinteze complexe

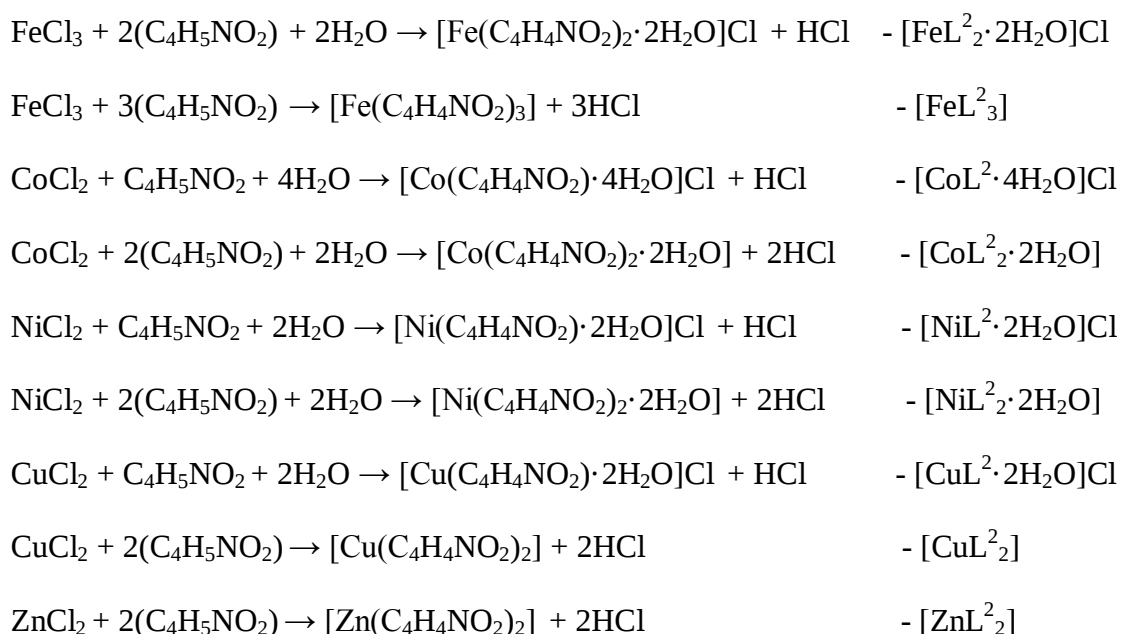
Metoda optimă pentru obținerea complexelor în stare solidă presupune: dizolvarea atât a sărurilor de metale, cât și a liganzilor în apă bidistilată, în cantități stoechiometrice. Astfel, s-au luat în calcul 4 g sare metalică, calculându-se cantitatea exactă de ligand ce corespunde raportului molar 1:1 și respectiv 1:2 M:L.

Peste soluția de ligand s-a adăugat la temperatura camerei (N-hidroxi-succinimida)/la temperatura de 80 °C (succinimida), sub agitare, soluția sării ionului metalic, în raport 1:1, 2:1 și 3:1 respectiv ligand:atom central. Separarea noilor compuși în stare solidă s-a realizat prin recristalizare.

Compușii rezultați s-au uscat în exicator în prezență de CaCl<sub>2</sub>. În urma uscării la pondere constantă compușii au fost supuși analizei chimice.

Reacțiile care au loc sunt:





Tab. 7. Analiza chimică elementală a complexelor coordinativi studiați (%)

| Complex                                               | C     |       | H     |      | N     |       | Cl    |       | M     |       |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                       | Calc. | Exp.  | Calc. | Exp. | Calc. | Exp.  | Calc. | Exp.  | Calc. | Exp.  |
| $[\text{MnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 19.96 | 20.04 | 3.32  | 3.41 | 5.82  | 5.91  | 14.74 | 17.81 | 22.85 | 22.76 |
| $\text{MnL}^1_2$                                      | 33.92 | 33.87 | 2.82  | 2.93 | 9.89  | 9.93  | -     | -     | 19.41 | 19.48 |
| $[\text{CoL}^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 15.36 | 15.46 | 3.84  | 3.78 | 4.48  | 4.54  | 11.35 | 11.38 | 18.86 | 18.74 |
| $\text{CoL}^1_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 29.72 | 29.81 | 3.71  | 3.65 | 8.67  | 8.53  | -     | -     | 18.25 | 18.21 |
| $[\text{NiL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 19.66 | 19.72 | 3.27  | 3.32 | 5.73  | 5.68  | 14.52 | 14.62 | 24.04 | 24.12 |
| $\text{NiL}^1_2$                                      | 33.48 | 33.56 | 2.79  | 2.85 | 9.76  | 9.69  | -     | -     | 20.47 | 20.36 |
| $[\text{CuL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 19.12 | 19.18 | 3.18  | 3.12 | 5.58  | 5.68  | 14.12 | 14.19 | 26.11 | 26.09 |
| $\text{CuL}^1_2$                                      | 32.70 | 32.76 | 2.72  | 2.65 | 9.54  | 9.63  | -     | -     | 22.32 | 22.28 |
| $[\text{ZnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 19.12 | 19.57 | 3.18  | 2.98 | 5.57  | 5.82  | 14.14 | 14.28 | 26.06 | 26.12 |
| $\text{ZnL}^1_2$                                      | 32.70 | 32.99 | 2.72  | 2.82 | 9.53  | 9.23  | -     | -     | 22.27 | 21.99 |
| $[\text{CrL}^2_3]$                                    | 41.58 | 41.39 | 3.46  | 3.33 | 12.12 | 12.29 | -     | -     | 15.01 | 15.26 |
| $[\text{MnL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 21.37 | 21.22 | 3.56  | 3.52 | 6.23  | 6.52  | 15.81 | 15.73 | 24.46 | 24.17 |
| $[\text{MnL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$          | 33.43 | 33.24 | 4.17  | 4.10 | 9.75  | 9.87  | -     | -     | 19.13 | 19.32 |
| $[\text{FeL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 29.67 | 29.92 | 3.70  | 3.41 | 8.56  | 8.48  | 10.97 | 10.79 | 17.26 | 17.50 |
| $[\text{FeL}^2_3]$                                    | 41.12 | 41.33 | 3.42  | 3.31 | 11.99 | 11.77 | -     | -     | 15.94 | 16.09 |
| $[\text{CoL}^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 18.14 | 18.21 | 4.53  | 4.34 | 5.29  | 5.24  | 13.42 | 13.48 | 22.27 | 22.35 |
| $[\text{CoL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$          | 32.97 | 32.88 | 4.12  | 4.23 | 9.61  | 9.57  | -     | -     | 20.24 | 20.30 |
| $[\text{NiL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 21.02 | 19.98 | 3.50  | 3.56 | 6.13  | 6.09  | 15.55 | 15.61 | 25.70 | 26.01 |

|                                                     |       |       |      |      |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[\text{NiL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$        | 33    | 33.21 | 4.12 | 3.99 | 9.62  | 9.48  | -     | -     | 20.17 | 20.29 |
| $[\text{CuL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 20.58 | 20.70 | 3.43 | 3.29 | 6.00  | 6.07  | 15.22 | 15.17 | 27.25 | 27.11 |
| $[\text{CuL}^2_2]$                                  | 36.96 | 36.79 | 3.08 | 3.16 | 10.78 | 10.85 | -     | -     | 24.46 | 24.34 |
| $[\text{ZnL}^2_2]$                                  | 36.70 | 36.55 | 3.05 | 3.17 | 10.70 | 10.56 | -     | -     | 24.99 | 24.78 |

Se observă că între compoziția calculată teoretic și cea determinată experimental cu o eroare de  $\pm 0.28\%$  există o concordanță foarte bună.

## 6.2. Spectre de absorbție în domeniul infraroșu

Spectrele în domeniul infraroșu, au fost înregistrate la FT-IR Spectrophotometer Spectrum 100, Perkin Elmer, în intervalul 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ; probele fiind preparate prin metoda pastilării cu KBr (Pardey, 2005).

Pentru a stabili modul de coordonare al ligandului la ionii metalici s-au înregistrat spectrele IR pe domeniul 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , atât pentru liganzii liberi cât și pentru complecși.

O parte dintre spectrele de absorbție IR ale complexșilor studiați sunt prezentate în figurile de mai jos:

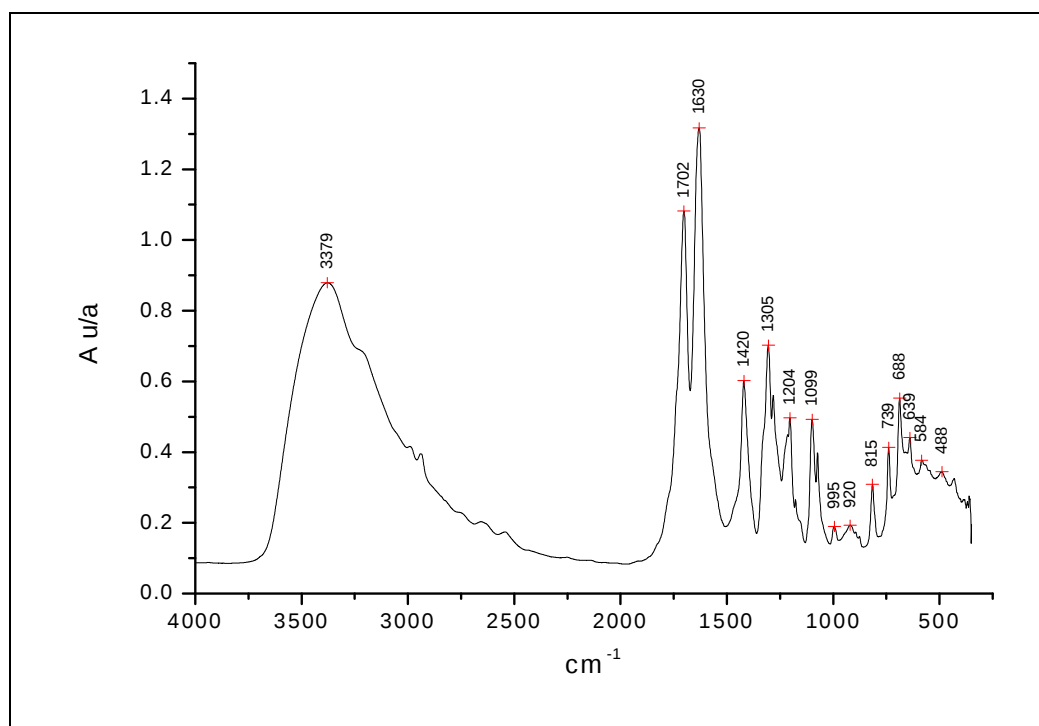


Fig.44. Spectrul IR al complexului  $[\text{MnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$

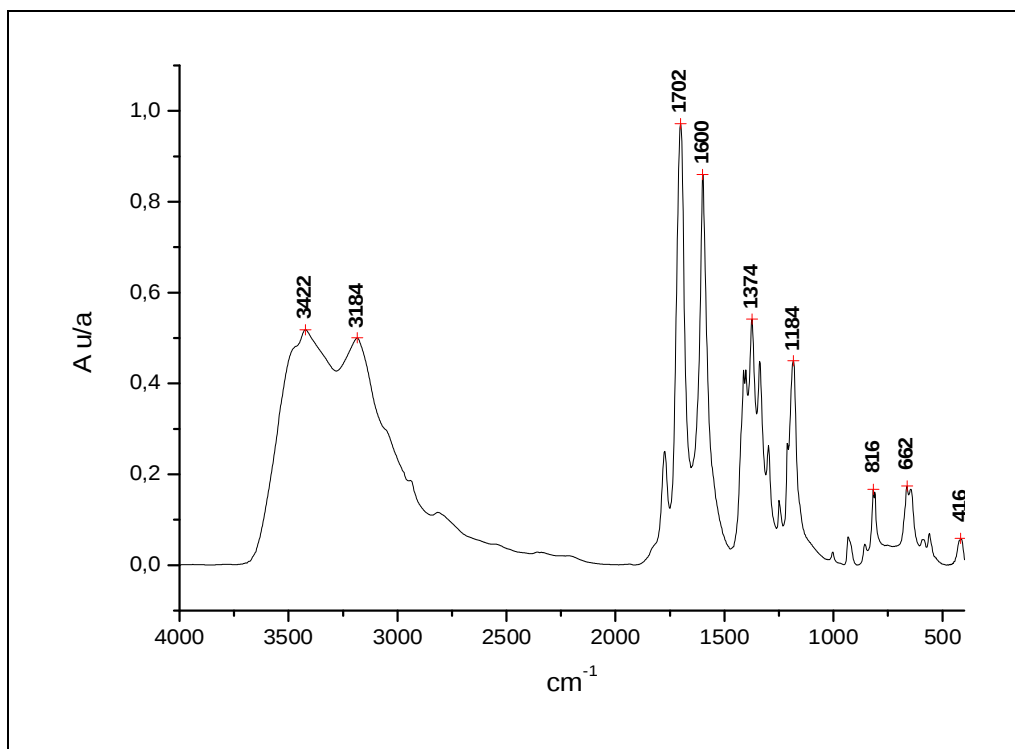


Fig. 49. Spectrul IR al complexului  $[\text{CoL}^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$

Apariția în spectrele complexelor de benzi noi, situate la frecvențe joase (aproximativ  $460 - 370 \text{ cm}^{-1}$ ), comparativ cu spectrul ligandului liber ( $\text{HL}^1$ ), subliniază ideea că între ionii centrali și ligand s-au format legături noi, M-O.

Benzile întâlnite la frecvențe de  $650\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$ , în spectrele complexelor pe bază de succinimidă, sunt caracteristice frecvențelor de alungire  $\nu_{\text{M-N}}$ .

În Tab. 8 se prezintă frecvențele vibrațiilor corespunzătoare complexelor ligandului  $\text{HL}^1$ , iar în Tab. 9 se prezintă frecvențele vibrațiilor corespunzătoare complexelor ligandului  $\text{HL}^2$ .

Tab.8. Frecvența vibrațiilor în domeniul infraroșu ( $\text{cm}^{-1}$ ) pentru complexii care provin de la ligandul  $\text{HL}^1$

| Complex                                             | $\nu_{\text{N-O}}$ | $\nu_{\text{C-N}}$ | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{O-H}}$ | $\nu_{\text{M-O}}$ |
|-----------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $\text{HL}^1$                                       | 1300               | 1100               | 1715               | -                  | -                  |
| $[\text{MnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 1305               | 1099               | 1702               | 3379               | 448                |
| $\text{MnL}^1_2$                                    | 1352               | 1016               | 1696               | -                  | 449                |
| $[\text{CoL}^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 1299               | 1092               | 1699               | 3306               | 447                |
| $\text{CoL}^1_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$          | 1303               | 1094               | 1628               | 3368               | 431                |

|                                            |      |      |      |      |     |
|--------------------------------------------|------|------|------|------|-----|
| <b>[NiL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl</b> | 1308 | 1100 | 1699 | 3307 | 436 |
| <b>NiL<sup>1</sup><sub>2</sub></b>         | 1308 | 1099 | 1699 | -    | 431 |
| <b>[CuL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl</b> | 1310 | 1095 | 1697 | 3100 | 440 |
| <b>CuL<sup>1</sup><sub>2</sub></b>         | 1311 | 1095 | 1694 | -    | 445 |
| <b>[ZnL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl</b> | 1308 | 1094 | 1730 | 3500 | 395 |
| <b>ZnL<sup>1</sup><sub>2</sub></b>         | 1310 | 1099 | 1705 | -    | 384 |

Tab.9. Frecvența vibrațiilor în domeniul infraroșu (cm<sup>-1</sup>) pentru complexii care provin de la ligandul HL<sup>2</sup>

| <b>Complex</b>                                       | <b>V<sub>C-N</sub></b> | <b>V<sub>C=O</sub></b> | <b>V<sub>O-H</sub></b> | <b>V<sub>M-N</sub></b> | <b>V<sub>M-O</sub></b> |
|------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>HL<sup>2</sup></b>                                | 1194                   | 1775                   | -                      | -                      | -                      |
| <b>[CrL<sup>2</sup><sub>3</sub>]</b>                 | 1186.5                 | 1703                   | -                      | 649                    | 427                    |
| <b>[MnL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl</b>           | 1190                   | 1701                   | 3398                   | 645.5                  | 418                    |
| <b>[MnL<sup>2</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]</b> | 1188                   | 1698                   | 3440                   | 656                    | 424                    |
| <b>[FeL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl</b>           | 1186.5                 | 1707                   | 3202                   | 641.5                  | 467                    |
| <b>[FeL<sup>2</sup><sub>3</sub>]</b>                 | 1186                   | 1704                   | -                      | 638                    | 470                    |
| <b>[CoL<sup>2</sup>·4H<sub>2</sub>O]Cl</b>           | 1184                   | 1700                   | 3424                   | 662                    | 418                    |
| <b>[CoL<sup>2</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]</b> | 1184                   | 1702                   | 3422                   | 662                    | 416                    |
| <b>[NiL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl</b>           |                        | 1629                   | 3367                   | 683.5                  |                        |
| <b>[NiL<sup>2</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]</b> |                        | 1629                   | 3298                   | 678                    |                        |
| <b>[CuL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl</b>           | 1188                   | 1702                   | 3502                   | 642                    | 450                    |
| <b>[CuL<sup>2</sup><sub>2</sub>]</b>                 | 1188                   | 1702                   | -                      | 642                    | 424                    |
| <b>[ZnL<sup>2</sup><sub>2</sub>]</b>                 | 1142                   | 1625                   | -                      | 623.5                  | 414                    |

Interpretând spectrele IR ale complexilor studiați se poate observa că o parte dintre aceștia conțin apă de coordinare și respectiv apă de rețea.

În regiunea 3300-3500 cm<sup>-1</sup> complexii [MnL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl, [CoL<sup>1</sup>·4H<sub>2</sub>O]Cl, CoL<sup>1</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, [NiL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl, [CuL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl, [ZnL<sup>1</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], [MnL<sup>2</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]Cl, [FeL<sup>2</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]Cl, [CoL<sup>2</sup>·4H<sub>2</sub>O]Cl, [CoL<sup>2</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], [NiL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl, [NiL<sup>2</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], și respectiv [CuL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl prezintă o bandă de intensitate medie care se atribuie vibrației de întindere a grupării OH ale moleculelor de apă de coordinare.

### 6.3. Analiza termogravimetrică

Analiza termică s-a realizat utilizând un derivatograf TGA-SDTA851e Mettler Toledo, proba fiind încălzită cu viteza de 10°C/min, până la temperatura de 900°C înregistrându-se curbele: termogravimetrica (TG), termogravimetrica derivata (DTG) și de variație a temperaturii (T). Analizele s-au realizat în atmosferă inertă, asigurându-se un flux continuu de azot cu 20 mL/min.

Termograma complexului  $[\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$  este prezentată în Fig. 52.

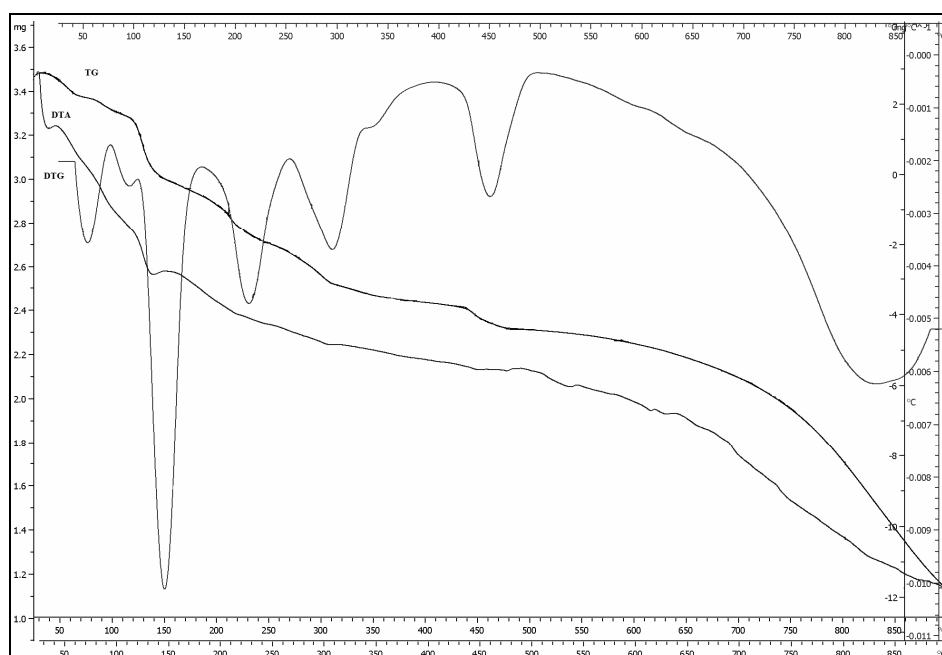


Fig.52. Termograma complexului  $[\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$

Tab. 13. Caracteristicile termice ale complexelor pe bază de Mn(II) studiați

| Complex                                             | Etapă<br>descompunerii<br>termice | Descomp. Temp. (°C) |       | T <sub>pic</sub> (°C) |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------|-----------------------|
|                                                     |                                   | Inițial             | Final |                       |
| $[\text{MnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | I                                 | 50                  | 170   |                       |
|                                                     | II                                | 180                 | 320   | 230                   |
|                                                     | III                               | 330                 | 660   | 330                   |
| $\text{MnL}_2^1$                                    | I                                 | 180                 | 270   | 220                   |
|                                                     | II                                | 280                 | 590   | 380                   |
| $[\text{MnL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | I                                 | 50                  | 95    | 66                    |
|                                                     | II                                | 125                 | 155   | 132                   |
|                                                     | III                               | 188                 | 243   | 224                   |

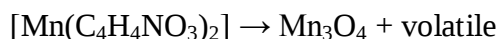
|                                          |     |     |     |     |
|------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                                          | IV  | 290 | 355 | 300 |
|                                          | V   | 425 | 478 | 450 |
|                                          | VI  | 601 | 824 | 750 |
| <b>[MnL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]</b> | I   | 46  | 120 | 55  |
|                                          | II  | 120 | 140 | 127 |
|                                          | III | 200 | 230 | 210 |
|                                          | IV  | 267 | 325 | 295 |
|                                          | V   | 433 | 475 | 445 |
|                                          | VI  | 715 | 900 | 830 |

Descompunerea complexului [MnL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl decurge în trei etape, în primul stadiu eliminându-se apa, iar în celelalte două urmând descompunerea propriu-zisă. Reziduu final este Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (exp. 35.43%; calc. 36.15%).

Descompunerea termică a complexului MnL<sup>1</sup><sub>2</sub> începe la temperatura de 180 °C și încetează la 590 °C, la această temperatură, din proba supusă analizei rămânând reziduu 28.5% (teoretic - 27.25%).

Descompunerea termică atât a complexului [MnL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl, cât și a complexului [MnL<sup>2</sup><sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] are loc în șase etape, fiind însoțită de efecte endoterme.

Reacțiile globale de descompunere termică a complecșilor de mangan studiați sunt:



Analiza curbelor TG și DTG arată că la descompunerea termică a complexului [CuL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl se înregistrează trei domenii distincte. În primul domeniu, se observă că la temperaturi sub 150 °C are loc pierderea apei, descompunerea propriu-zisă desfășurându-se în două etape cuprinse în intervalul de temperaturi 160-680°C.

În ceea ce privește complexul CuL<sup>1</sup><sub>2</sub>, acesta se descompune într-o singură etapă, produsul final fiind CuO.

Tab. 17. Caracteristicile termogravimetrice ale complexelor ionului de Cu(II)

| Complex                                 | Etapă<br>descompunerii<br>termice | Descomp. Temp. (°C) |       | T <sub>pic</sub> (°C) |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------|-----------------------|
|                                         |                                   | Inițial             | Final |                       |
| [CuL <sup>1</sup> ·2H <sub>2</sub> O]Cl | I                                 | 80                  | 150   |                       |
|                                         | II                                | 160                 | 240   | 210                   |
| CuL <sup>1</sup> <sub>2</sub>           | I                                 | 180                 | 360   | 220                   |
| [CuL <sup>2</sup> ·2H <sub>2</sub> O]Cl | I                                 | 90                  | 120   | 106                   |
|                                         | II                                | 160                 | 210   | 188                   |
|                                         | III                               | 410                 | 460   | 448                   |
|                                         | IV                                | 530                 | 590   | 547                   |
|                                         | V                                 | 590                 | 660   | 645                   |
| [CuL <sup>2</sup> <sub>2</sub> ]        | I                                 | 170                 | 230   | 220                   |
|                                         | II                                | 410                 | 640   | 495                   |

Analiza termică diferențială a complexului [CuL<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl prezintă un pic endoterm bine definit cu maximumul la 210 °C, iar CuL<sup>1</sup><sub>2</sub> prezintă un pic cu maximumul la 220 °C.

Pierderile totale de masă sunt aproape constante în ultima etapă a descompunerii, de aceea cu cât în prima etapă pierderile au fost mai mari, cu atât în etapa a doua acestea sunt mai mici.

Descompunerea complexului [CuL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl (Fig. 56) are loc în cinci etape, prezentând picuri endotermice la temperatura de 106 °C, 188 °C, 448 °C, 547 °C și 645 °C.

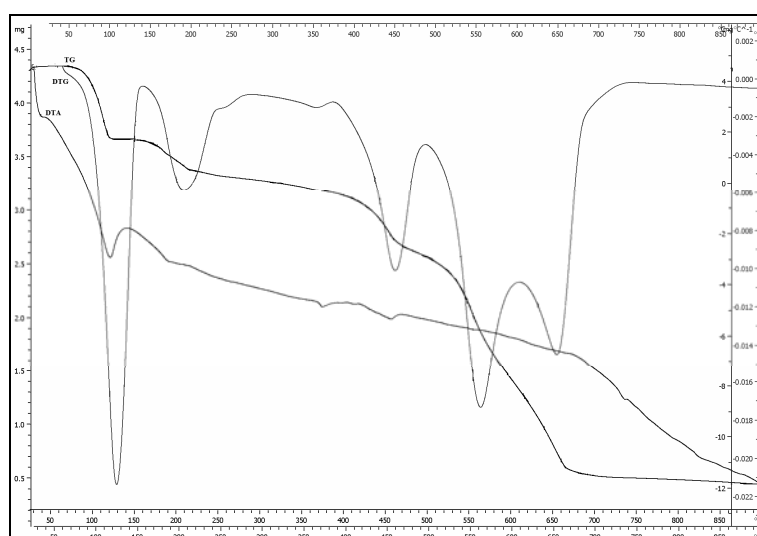
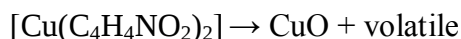
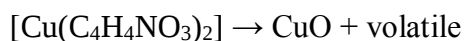


Fig. 56. Termograma complexului [CuL<sup>2</sup>·2H<sub>2</sub>O]Cl

Complexul  $[\text{CuL}^2_2]$  începe să se descompună în intervalul de temperatură de 170 – 640 °C, proces ce are loc în două etape și care decurge foarte rapid.

Reacțiile globale de descompunere termică a complecșilor de cupru studiați sunt:



## 6.4. Spectroscopia RES

Din spectrele RES ale compușilor studiați s-au calculat după indicații din literatura de specialitate (Luca și colab., 1985; Athertan, 1993; Bernes, 1993) factorul g și numărul de electroni impari ce revin unui gram din proba de analizat, respectiv pentru un atom central de metal cu care se coordonează liganzii, aplicând metoda dublei integrări grafice.

Numărul de electroni impari ce revin atomilor centrali  $\text{M}^{n+}$ , din compușii de coordinație studiați este prezentat în Tab. 19.

Tab. 19. Valorile factorului de scindare spectroscopic g, ale câmpului magnetic corespunzător centrului spectrului probei de analizat  $H_x$  (Gauss) și numărul de electroni impari ce corespund unui atom central  $\text{M}^{n+}$

| Compus                                                | g      | $H_x$  | Nr. Electroni<br>impari/atom central |
|-------------------------------------------------------|--------|--------|--------------------------------------|
| $[\text{MnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 2,0285 | 3351,2 | 4,92                                 |
| $\text{MnL}^1_2$                                      | 2,0270 | 3353,6 | 4,89                                 |
| $[\text{CoL}^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 2,0250 | 3250,4 | 2,87                                 |
| $\text{CoL}^1_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 2,0234 | 3247,1 | 2,80                                 |
| $[\text{NiL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 2,0216 | 3244,9 | 1,93                                 |
| $\text{NiL}^1_2$                                      | 2,0205 | 3243,2 | 1,91                                 |
| $[\text{CuL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 2,0127 | 3230,6 | 0,86                                 |
| $\text{CuL}^1_2$                                      | 2,0118 | 3229,2 | 0,83                                 |
| $[\text{CrL}^2_3]$                                    | 2,0188 | 3238,8 | 2,91                                 |
| $[\text{MnL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$          | 2,0208 | 3241,5 | 4,79                                 |
| $[\text{FeL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 2,0198 | 3240,0 | 4,82                                 |
| $[\text{FeL}^2_3]$                                    | 2,0220 | 3243,5 | 4,88                                 |

|                                                     |        |        |      |
|-----------------------------------------------------|--------|--------|------|
| $[\text{CoL}^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 2,0098 | 3241,5 | 2,79 |
| $[\text{CoL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$          | 2,0110 | 3226,0 | 2,84 |
| $[\text{CuL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 2,0318 | 3241,5 | 0,83 |
| $[\text{CuL}^2_2]$                                  | 2,0328 | 3260,8 | 0,88 |

Din datele experimentale din care au fost calculate valorile  $g$ ,  $H_x$  și numărul electronilor impari ai atomilor centrali  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  din compușii de coordinație studiați se deduc următoarele concluzii:

- toți compușii studiați sunt paramagnetici, având atomii centrali cu număr maxim de electroni impari, exceptând complexii  $[\text{NiL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$  și  $[\text{NiL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  care sunt diamagnetici,
- pentru toți atomii centrali ai compușilor studiați, valoarea factorului de scindare spectroscopic este mai mare ca a electronului liber, fiind corelată cu dispunerea liganzilor în jurul atomului central în acord și cu cercetările altor autori (Foca și colab., 2006; Bulhac, 2000),
- mărimea valorii  $g$  se diminuează cu creșterea stabilității complexelor studiați, cu excepția  $\text{NiL}^1_2$ .

## 6.5. 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 care funcționează în regim de mișcare a sursei uniform accelerată. Ca sursă de radiații  $\gamma$  s-a folosit izotopul  $^{57}\text{Co}$  în matrice de crom.

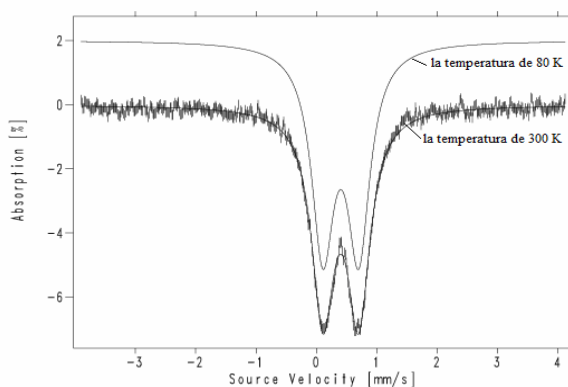


Fig. 58. Spectrul Mössbauer ale complexului  $[\text{FeL}^2_3]$

Tab. 20. Valorile parametrilor spectrului Mössbauer ale complexului  $[\text{FeL}^2_3]$

| Compusul           | T,K | No. sp-rum                           | $\delta_{\text{Fe}}$<br>mm/s | $\Delta E_Q$<br>mm/s | G1=G2<br>mm/s |
|--------------------|-----|--------------------------------------|------------------------------|----------------------|---------------|
| $[\text{FeL}^2_3]$ | 300 | 308<br>(Chi) <sup>2</sup> =<br>0.765 | 0.40                         | 0.57                 | 0.45; 0.46    |
|                    | 80  | 309<br>(Chi) <sup>2</sup> =<br>0.634 | 0.52                         | 0.55                 | 0.45; 0.45    |

Parametrii spectrului Mössbauer al complexului  $[\text{FeL}^2_3]$  (deplasarea de izomer,  $\delta$ ; despicarea cvadrupolară,  $\Delta E_Q$ ) indică prezența ionilor de fier (III) în starea de spin înalt ( $S = 5/2$ ). Complexul fiind cu spin înalt, câmpul ligandului din înconjurarea generatorului de complex este slab. Totodată și simetria norului de electroni din jurul nucleului diferă de sferă.

Având în vedere că ligandul din componența complexului este bidentat, cu diferiți atomi donori, acest fapt este de așteptat.

Valoarea mică a despicării cvadrupolare ne sugerează că proprietățile de donator ale acestor atomi diferă puțin între ele.

Odată cu micșorarea temperaturii, valoarea deplasării de izomer crește cu  $\approx 0.12$  mm/s ca rezultat efectului Doppler de gradul doi.

În același domeniu de temperatură, despicarea de cvadrupol,  $E_Q$ , rămâne neschimbată indicând păstrarea geometriei complexului.

## 6.6. Difracție de raze X

Difractogramele de raze X au fost înregistrate la un difractometru X'PERT Pro MRD Panalytical, cu anod de cupru, tensiune de 45 kV, intensitate de 40 mA, Filtru (pe razele X difractate): nichel, radiație  $K\alpha_1$ : 1,54 Å. Probele au fost mojarate în prealabil, cu scopul de a obține o pudră omogenă.

Câteva dintre difractogramele complexșilor studiați sunt prezentate mai jos:

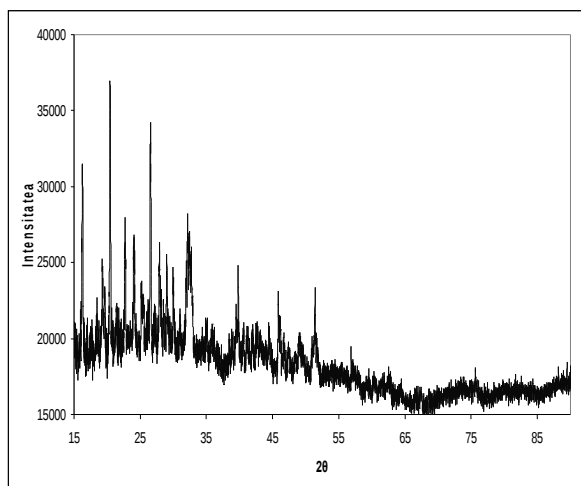


Fig. 62. Difractograma complexului  $[\text{MnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$

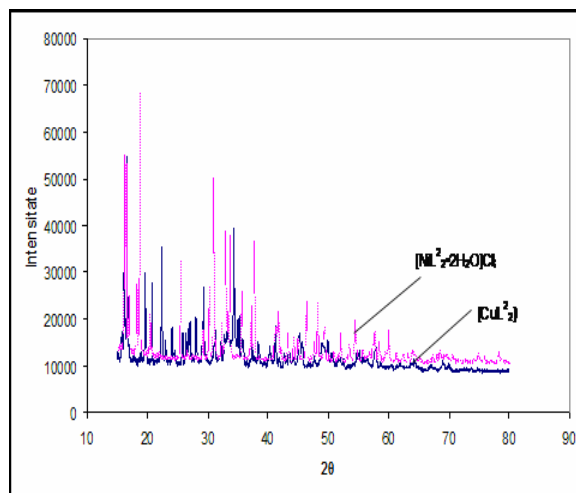


Fig. 64. Difractogramele complexelor  $[\text{NiL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$  și  $[\text{CuL}^2]$

Pentru compuşii studiați se observă că gradul de cristalinitate este mare, parametrii celulei elementare fiind prezentați în Tab. 21.

Tab. 21. Valorile parametrilor celulei elementare ale compuşilor studiați

| Compus                                                | a (Å)    | b (Å)     | c (Å)     | $\alpha$   | $\beta$    | $\gamma$   |
|-------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| $\text{HL}^1$                                         | 6.82(1)  | 8.49(1)   | 14.14(3)  | 85.1(3) °  | 107.1(2)°  | 58.29(9)°  |
| $\text{HL}^2$                                         | 10.6539  | 10.6539   | 10.5195   | 90°        | 90°        | 90°        |
| $[\text{MnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 7.53(2)  | 8.50(3)   | 10.843(9) | 79.7(2) °  | 82.0(3)°   | 140.2(1)°  |
| $\text{MnL}^1_2$                                      | 10.70(2) | 11.62(2)  | 15.08(3)  | 52.4(1)°   | 45.7(1)°   | 32.52(6)°  |
| $[\text{CoL}^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 4.861(3) | 10.29(3)  | 12.83(1)  | 64.0(1)°   | 69.70(7)°  | 84.93(5)°  |
| $\text{CoL}^1_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 5.079414 | 11.745090 | 16.577100 | 61.178690° | 58.58298°  | 91.154880° |
| $[\text{NiL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 12.13(8) | 13.6(1)   | 12.72(2)  | 76.2(5)°   | 89.2(6)°   | 156.0(2)°  |
| $\text{NiL}^1_2$                                      | 7.38(3)  | 8.87(5)   | 12.11(4)  | 75.9(2)°   | 94.2(5)°   | 59.7(3)°   |
| $[\text{CuL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 5.254(6) | 6.352(8)  | 13.75(2)  | 69.37(8)°  | 74.4(2)°   | 112.40(6)° |
| $\text{CuL}^1_2$                                      | 7.99(4)  | 9.61(7)   | 12.67(3)  | 71.4(5)°   | 91.6(9)°   | 137.4(3)°  |
| $[\text{ZnL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 5.71(1)  | 8.23(2)   | 11.34(2)  | 79.4(2)°   | 97.0(3)°   | 43.67(9)°  |
| $\text{ZnL}^1_2$                                      | 6.438920 | 13.375320 | 14.855780 | 65.993590° | 113.08910° | 76.102650° |
| $[\text{MnL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 6.11(2)  | 6.91(1)   | 15.15(6)  | 82.3(2)°   | 62.8(3)°   | 126.41(8)° |
| $[\text{CrL}^2_3]$                                    | 5.16(2)  | 9.23(7)   | 14.0(1)   | 55.6(5)°   | 71.5(6)°   | 41.6(2)°   |
| $[\text{FeL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 4.83(1)  | 8.18(1)   | 14.51(2)  | 94.4(1)°   | 61.6(1)°   | 138.09(6)° |
| $[\text{NiL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 5.75(4)  | 7.20(4)   | 14.5(1)   | 80.3(4)°   | 66.7(6)°   | 121.1(2)°  |
| $[\text{NiL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 5.907(2) | 9.050(7)  | 12.114(8) | 65.24(8)°  | 75.35(9)°  | 62.66(2)°  |
| $[\text{CuL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$   | 7.179(9) | 8.559(5)  | 12.53(1)  | 77.85(7)°  | 73.2(1)°   | 109.59(4)° |
| $[\text{CuL}^2_2]$                                    | 9.93(2)  | 9.98(1)   | 15.50(3)  | 107.2(1)°  | 54.6(1)°   | 144.83(5)° |

|                                                     |          |          |           |           |           |           |
|-----------------------------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $[\text{CoL}^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ | 4.219(1) | 7.136(2) | 10.949(3) | 76.50(2)° | 90.93(3)° | 52.92(1)° |
| $[\text{CoL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$          | 4.23(3)  | 5.02(2)  | 12.31(6)  | 72.5(3)°  | 68.7(6)°  | 88.79(7)° |
| $[\text{ZnL}^2_2]$                                  | 8.01(6)  | 10.68(9) | 11.58(3)  | 87.86(6)° | 90.02(2)° | 32.7(3)°  |

Atomii de nichel (II) se găsesc într-o înconjurare plan – pătrat în complexii în care raportul molar M:L este de 1:1. Două locuri de coordinare sunt ocupate de atomii donori ai ligandului, iar două locuri sunt ocupate de două molecule de apă.

Din prelucrarea datelor difractografice se poate observa că toți complexii studiați cristalizează în sistem triclinic.

## Cap. 7. Structuri propuse pentru complexii studiați

Pe baza datelor din literatură (Yadav, 2003; Catton și colab., 1990; Brezeanu și Spacu, 1980; Singh, 2002; Rodgers, 2011; Pahari și Chauhan, 2006 și a rezultatelor experimentale obținute din analiza chimică, spectroscopia de absorbție în domeniul infraroșu și vizibil, analiza termică, difracție de raze X, spectre RES s-a stabilit structura noilor complexi formați.

Datele analizei chimice, precum și analizele în soluție (pH-metrică, conductometrică și spectrofotometrie VIS) justifică formarea complexilor în diferite rapoarte molare de combinare. Astfel, ionii de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu liganzii studiați au format complexi în raport molar 1:1 și respectiv 1:2 (atom central:ligand), Cr(III) cu ligandul succinimidă a format un complex în raportul molar M:L 1:3, Fe(III) –cu succinimida în raportul molar M:L 1:2 și respectiv 1:3.

Ligandul HL<sup>1</sup> coordonează atomii centrali prin atomul de oxigen ce provine de la gruparea carbonilică și prin înlocuirea atomului de hidrogen de la gruparea H-O-N<, fapt ce reiese din spectroscopia în infraroșu.

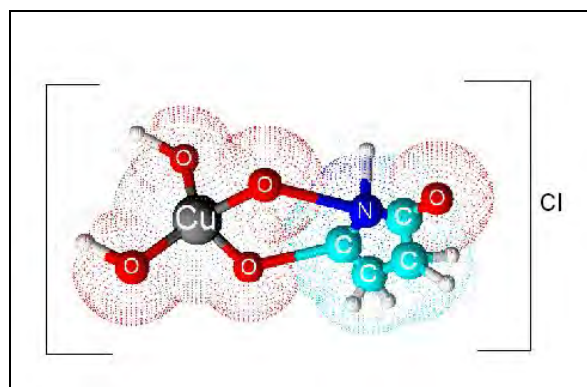
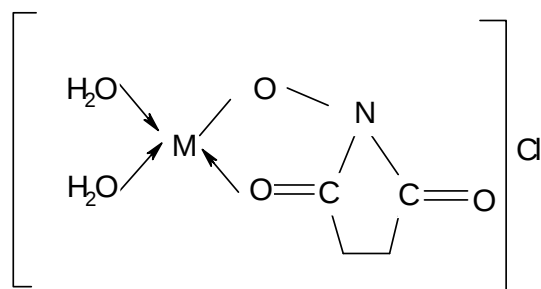


Fig. 67. Structura complexelor  $[M(C_4H_4NO_3) \cdot 2H_2O]Cl$ ,  $M = Mn(II), Ni(II), Cu(II)$

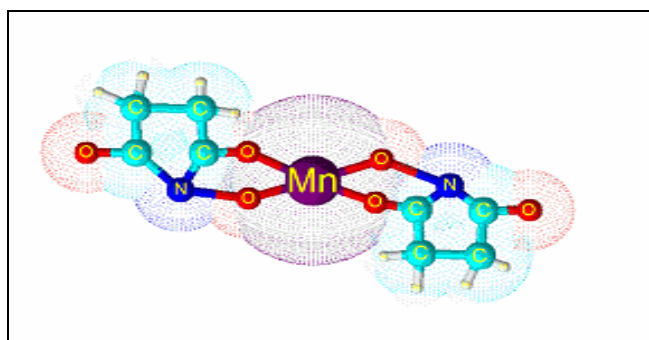
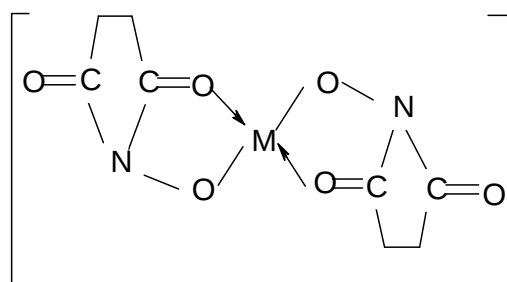


Fig. 69. Structura complexelor  $[M(C_4H_4NO_3)_2]$ ,  $M = Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$

Datele spectrale au arătat că ligandul  $HL^2$  se comportă ca bidentat și coordonează la ionul metalic prin intermediul atomului de oxigen provenit de la gruparea carbonil și atomul de azotul de la  $-N<$ .

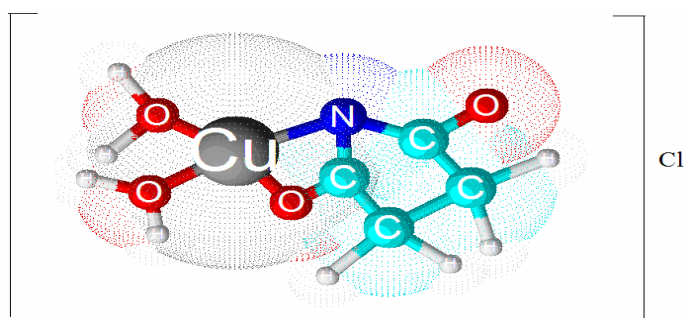
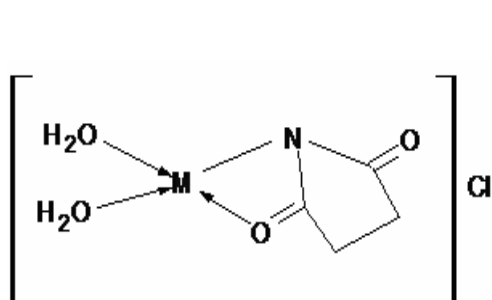


Fig. 73. Structura complexelor  $[M(C_4H_4NO_2) \cdot 2H_2O]Cl$ ,  $M = Mn(II), Ni(II), Cu(II)$

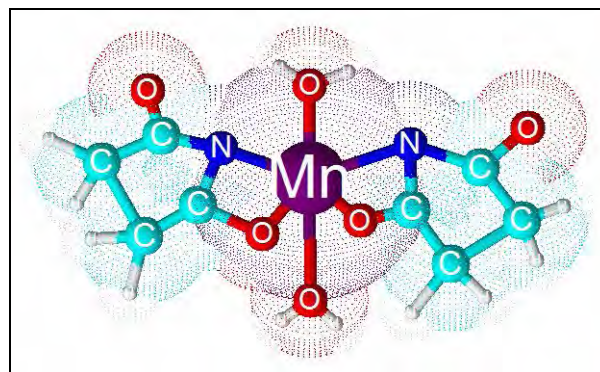
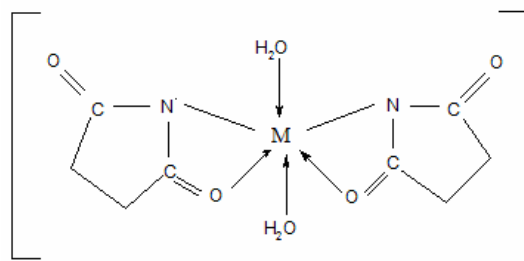


Fig. 76. Structura complexilor  $[M(C_4H_4NO_2)_2 \cdot 2H_2O]$ ,  $M = Mn(II), Co(II), Ni(II)$

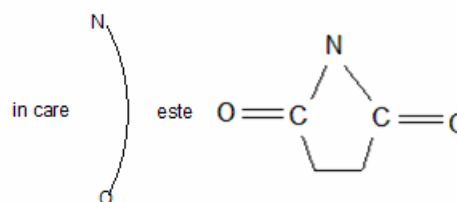
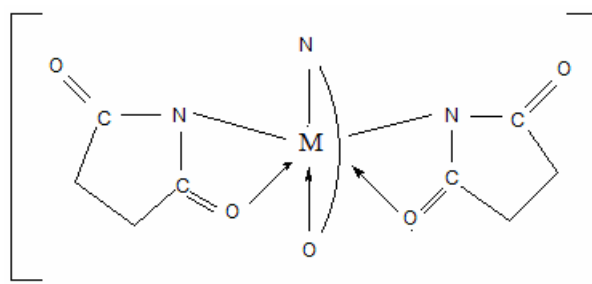


Fig. 80. Structurile complexilor  $[M(C_4H_4NO_2)_3]$ ,  $M = Cr(III), Fe(III)$

## Cap. 8. Imobilizarea liganzilor sub forma unor compozite polimerice

Studiile anterioare în soluție au demonstrat capacitatea de complexare a liganzilor N-hidroxi-succinimida și succinimida cu diferiți ioni metalici:  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  și  $Zn(II)$ .

Pe baza acestor rezultate s-a intenționat punerea în evidență a acestei proprietăți și în cazul imobilizării liganzilor mai sus menționați în materiale solide, în vederea transformării acestora în materiale cu caracteristici senzoriale.

În vederea atingerii obiectivului propus s-au realizat următoarele studii:

### 1. Imobilizarea liganzilor sub forma unor compozite polimerice:

De tip membrană solidă;

De tip membrană lichidă.

### 2. Imobilizarea liganzilor în pastă de grafit

## 8.1. Imobilizarea liganzilor sub forma unor compozite polimerice de tip membrană solidă

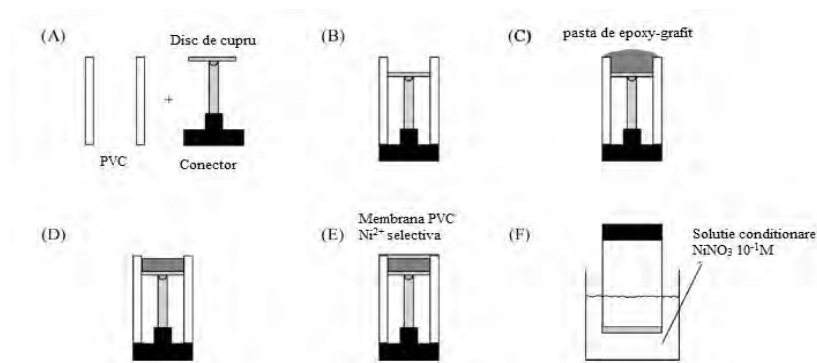


Fig. 81. Procesul de fabricare a senzorului potențimetric cu membrana de PVC solid-contact

Electrodul de referință utilizat este un electrod cu dublă joncțiune Ag/AgCl (ThermoOrion 90-02-00).

Măsurările potențialului s-au realizat cu ajutorul unui potențimetru Crison GLP22 ( $\pm 0.1$  mV). Pentru a evalua răspunsul a mai mulți ISEs deodată s-a atașat un comutator manual cu 8 canale.

Măsurătorile potențimetrice s-au realizat la temperatura camerei ( $21^\circ\text{C}$ ).

### 8.1.4. Curbele de calibrare

Curbele de calibrare necesare pentru caracterizarea electrozilor s-au realizat prin adăugarea de microvolume cunoscute peste un volum de asemenea cunoscut de apă bidistilată.

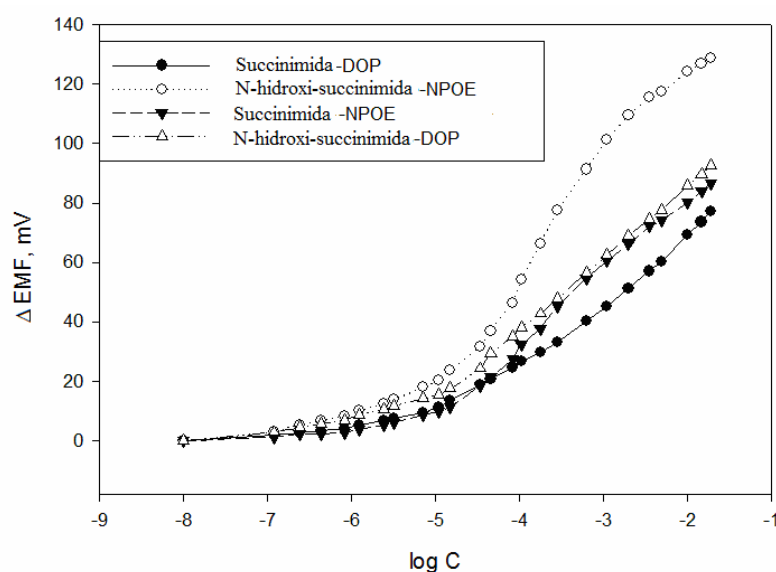


Fig. 84. Curbele de calibrare ale electrozilor pentru detectia Cu(II)

Tab. 23. Caracteristicile potențimetrice ale electrozilor

| Membrana                       |                                | Panta<br>(mV/dec) | Limita de detecție<br>(M) |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Pentru electrodul de<br>Ni(II) | N-hidroxi-<br>succinimida-DOP  | 23.15             | $4.1 \times 10^{-6}$      |
|                                | N-hidroxi-<br>succinimida-NPOE | 21.73             | $3.4 \times 10^{-6}$      |
|                                | Succinimida-DOP                | 20.57             | $3.3 \times 10^{-6}$      |
|                                | Succinimida-NPOE               | 18.99             | $3.3 \times 10^{-6}$      |
| Pentru electrodul de<br>Cu(II) | N-hidroxi-<br>succinimida-DOP  | 24.23             | $4.8 \times 10^{-6}$      |
|                                | N-hidroxi-<br>succinimida-NPOE | 37.46             | $4.4 \times 10^{-6}$      |
|                                | Succinimida-DOP                | 20.90             | $9.6 \times 10^{-6}$      |
|                                | Succinimida-NPOE               | 25.35             | $7.3 \times 10^{-6}$      |

#### 8.1.5. Influența pH-ului

Pentru a obține o primă idee asupra pH-ului care oferă cea mai bună sensibilitate s-a realizat diagrama lui Reilley (Reilley and Schmid, 1958) - reprezentarea grafică a  $E = f(\text{pH})$  pentru două concentrații a ionului primar ( $1.0 \times 10^{-3}$  M și  $1.0 \times 10^{-4}$  M).

Astfel, peste o soluție inițială de ion primar de concentrație  $1.0 \times 10^{-3}$  M, respectiv  $1.0 \times 10^{-4}$  M, s-au făcut microadiții de soluții de NaOH sau HNO<sub>3</sub> pentru a varia pH de la bazic la acid, astfel încât această modificare să se facă gradual și să se obțină puncte pe tot intervalul.

Răspunsul electrozilor în funcție de pH este prezentat în Figs. 85, 86 în care se poate observa un comportament similar al membranelor pe baza de DOP și un altul similar al membranelor pe bază de NPOE.

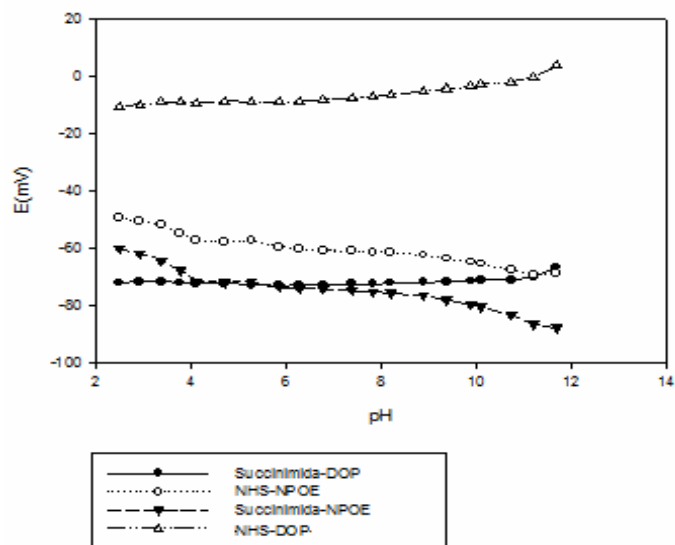


Fig. 85. Răspunsul electrozilor pentru Ni(II) în funcție de pH

pH-ul optim pentru electrozii Cu(II) este cuprins între valorile 2-6.

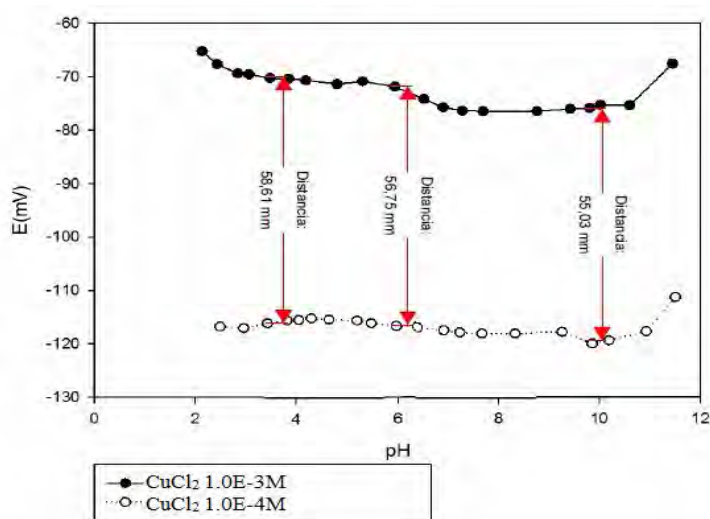


Fig. 87. Diagramele Reilley pentru ISE –succinimida – DOP – Cu(II) la două concentrații diferite ale CuCl<sub>2</sub>

### 8.1.6. Selectivitatea

Procedura experimentală a urmat principiile metodei interferențelor fixe (Fixed interference method, FIM), prin care se studiază variația concentrației ionului primar într-o soluție cu o concentrație constantă de interferent.

Tab.24. Coeficienții de selectivitate potențiometrică a electrozilor studiați

| Membrana                      | $\log K^{\text{pot}}$          |                        |                                 |                                 |                                 |                  |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|
|                               | $\text{Ca}^{2+}$ - conc<br>(M) | $\text{Co}^{2+}$<br>M  | $\text{Ni}^{2+}$<br>$10^{-4}$ M | $\text{Cu}^{2+}$<br>$10^{-4}$ M | $\text{Zn}^{2+}$<br>$10^{-4}$ M | $\text{Pb}^{2+}$ |
| Ni-N-hidroxi-succinimida-DOP  | $0.26 \cdot 10^{-3}$           | $0.15 \cdot 10^{-3}$   | -                               | 0.12                            | 0.27                            | 1.06             |
| Ni-N-hidroxi-succinimida-NPOE | $0.50 \cdot 10^{-3}$           | $-0.085 \cdot 10^{-3}$ | -                               | -1.38                           | 0.26                            | 0.58             |
| Ni-Succinimida-DOP            | $0.35 \cdot 10^{-3}$           | $0.129 \cdot 10^{-3}$  | -                               | 1.15                            | 0.33                            | 1.09             |
| Ni-Succinimida-NPOE           | $0.27 \cdot 10^{-3}$           | $0.42 \cdot 10^{-3}$   | -                               | 1.25                            | 0.91                            | 1.21             |
| Cu-N-hidroxi-succinimida-DOP  | $-1.06 \cdot 10^{-4}$          | $-1.26 \cdot 10^{-4}$  | -1.19                           | -                               | -0.73                           | -0.81            |
| Cu-N-hidroxi-succinimida-NPOE | $-2.41 \cdot 10^{-4}$          | $-3.55 \cdot 10^{-4}$  | -1.49                           | -                               | -2.06                           | -0.59            |
| Cu-Succinimida-DOP            | $-0.25 \cdot 10^{-4}$          | $-1.03 \cdot 10^{-4}$  | -1.03                           | -                               | -0.32                           | -0.07            |
| Cu-Succinimida-NPOE           | $-1.78 \cdot 10^{-4}$          | $-0.89 \cdot 10^{-4}$  | -0.91                           | -                               | -0.59                           | -0.071           |

După cum se observă, coeficienții de selectivitate potențiometrică ale membranelor propuse prezintă caracteristici mai bune pentru ionul de Cu(II).

### 8.1.7. Timpul de răspuns

Timpul de răspuns s-a studiat prin imersarea electrozilor în apă bidistilată și înregistrarea potențialului după adăugarea unor microvolume de soluție concentrată de ion primar, modificând concentrația de la  $1.00 \times 10^{-5}$  M la  $1.00 \times 10^{-2}$  M.

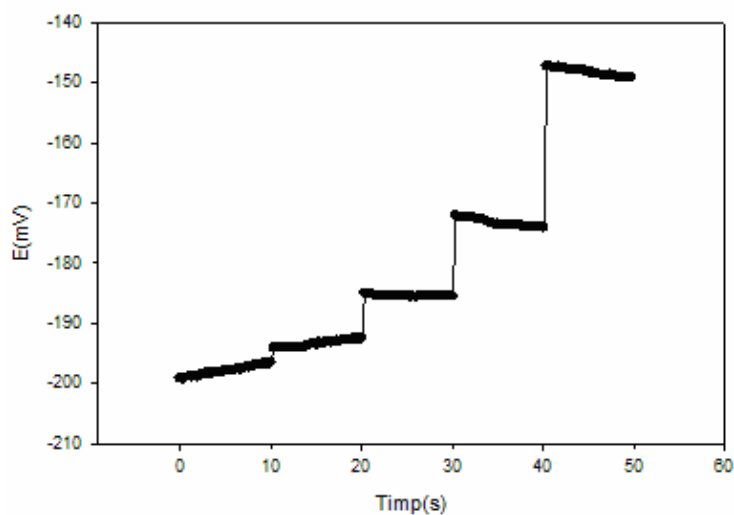


Fig.98. Răspunsul potențiometric dinamic al senzorului Ni-succinimida-DOP

Timpul de răspuns ( $t_{90\%}$ ) pentru electrozii propuși este de 10s pe un domeniu larg de concentrație ( $10^{-5}$  la  $10^{-2}$  M).

## 8.2. Imobilizarea liganzilor sub forma unor compozite polimerice de tip membrană lichidă

### 8.2.3. Prepararea membranei

- 66 mg PVC,
- 0.6 mg ligand,
- 0.0125 g potasiu tetrakis(p-clorfenil) borat (K-TCIPB) se dizolvă în 5 mL DOP. 0.14 mL din acest cocktail se adaugă la compoziția inițială,
- 3 mL THF.

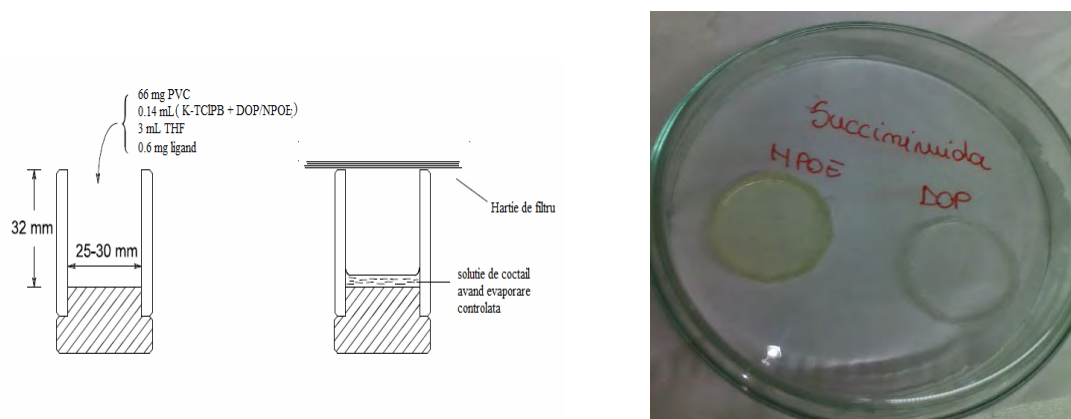


Fig. 99. Metoda de preparare a membranei

### 8.2.5. Curbele de calibrare

Pentru a realiza curbele de calibrare ale electrozilor realizați se înregistrează valorile potențialului dintre electrodul selectiv și electrodul de referință pentru diferite concentrații ale ionului de cupru (II).

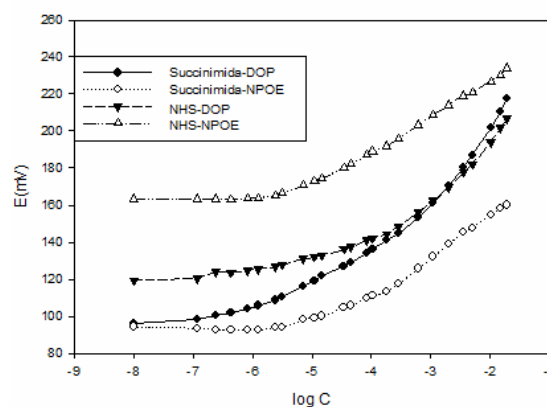


Fig.102. Curbele de calibrare ale ISE propuși

Tab. 25 . Caracteristicile potențimetrice ale electrozilor studiați

| Membrana                   | Panta<br>(mV/dec) | Limita de detecție<br>(M) |
|----------------------------|-------------------|---------------------------|
| N-hidroxi-succinimida-DOP  | 39.94             | $5.01 \times 10^{-5}$     |
| N-hidroxi-succinimida-NPOE | 26.30             | $5.36 \times 10^{-6}$     |
| Succinimida-DOP            | 19.30             | $2.28 \times 10^{-4}$     |
| Succinimida-NPOE           | 24.32             | $2.06 \times 10^{-5}$     |

### 8.2.6. Efectul pH-ului

A fost studiată dependența potențialului electrodului pe bază de NHS și NPOE de pH în soluții de Ni (II) de concentrație de  $1.0 \times 10^{-3}$  și  $1.0 \times 10^{-4}$  M, variind valorile pH-ului de la 2 la 11. pH-ul a fost ajustat cu soluții de  $\text{HNO}_3$  și  $\text{NaOH}$ .

S-a observat că potențialul rămâne constant în intervalul de pH 2-6.

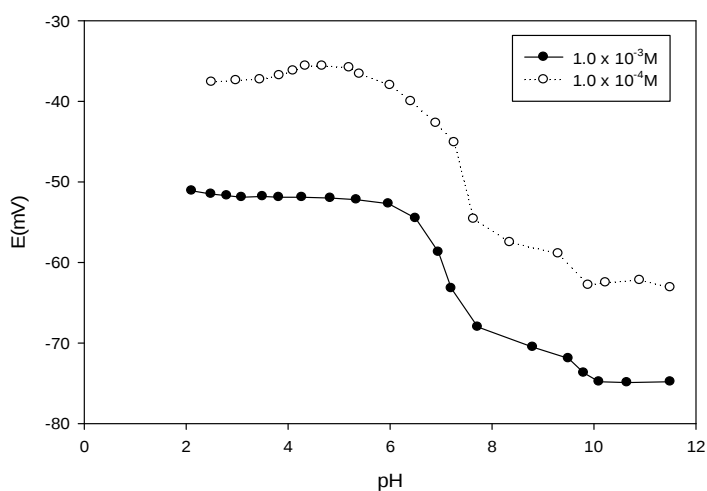


Fig. 103. Efectul pH-ului asupra potențialului electrodului ce conține NHS și NPOE

Scăderea valorilor pH-ului sub 6 poate fi explicată prin formarea hidroxizilor de cupru(II).

### 8.2.7. Selectivitatea

Tab.26. Coeficienții de selectivitate potențimetrică a electrozilor studiați

| Membrana                   | logK <sup>pot</sup> |                  |                  |
|----------------------------|---------------------|------------------|------------------|
|                            | Ni <sup>2+</sup>    | Co <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
| N-hidroxi-succinimida-DOP  | 0.17                | -0.19            | -0.53            |
| N-hidroxi-succinimida-NPOE | -0.37               | -1.69            | -1.33            |
| Succinimida-NPOE           | -0.21               | -0.82            | -0.87            |

Astfel, senzorii propuși sunt selectivi pentru ionul de cupru (II).

### 8.2.8. Timpul de răspuns

Timpul de răspuns a fost înregistrat pornind de la o concentrație joasă ( $1.0 \times 10^{-6}$  M) până la o concentrație mai ridicată ( $1.0 \times 10^{-2}$  M).

Fig. 106 prezintă potențialul măsurat al electrodului pe bază de N-hidroxi-succinimida-DOP corespunzător adărilor a patru decade de concentrație de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Se observă că schimbările apărute pentru fiecare decadă de concentrație nu prezintă profilul tipic exponențial.

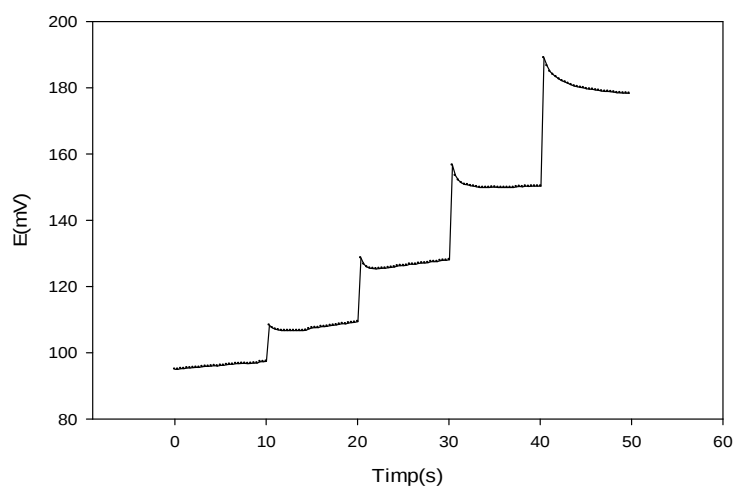


Fig.106. Răspunsul potențimetric dinamic al electrodului pe bază de N-hidroxi-succinimida-DOP

Electrozii ajung la echilibru foarte rapid, și anume după 10 s, ceea ce indică faptul că complexul se formează foarte rapid.

### 8.3. Imobilizarea liganzilor în pastă de grafit

#### 8.3.2. Construcția electrozilor

Imobilizarea liganzilor organici (N-hidroxi-succinimida și respectiv succinimida) în pastă de grafit în vederea preparării unui electrod s-a realizat prin amestecarea pulberii de grafit (100 mg) cu ulei de parafină (20  $\mu\text{L}$ ) și 100  $\mu\text{g}$  ligand, astfel încât concentrația ligandului a fost de  $10^{-3}$  M.

#### 8.3.3. Investigatii potentiometrice

##### 8.3.3.1. Caracteristicile răspunsului microelectrozilor potențiometrici

Tab. 27. Caracteristicile potențiometrice pentru ligandul N-hidroxi-succinimida imobilizată în electrodul pastă de carbon

| Ionul metalic | Ecuția de calibrare                            | Domeniul liniar de concentrație ( $\text{mol L}^{-1}$ ) | Limita de detecție (M) | Sensibilitatea ( $\text{mV/dec}$ ) |
|---------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Co(II)        | $H = 223.8 - 28.17 \times C$<br>$R^2 = 0.988$  | $10^{-2}$ to $10^{-8}$                                  | $4.5 \times 10^{-8}$   | 28.17                              |
| Cu(II)        | $H = -26.03 + 15.42 \times C$<br>$R^2 = 0.996$ | $10^{-3}$ to $10^{-12}$                                 | $7.1 \times 10^{-12}$  | 15.42                              |
| Zn(II)        | $H = 285.6 - 46.38 \times C$<br>$R^2 = 0.95$   | $10^{-4}$ to $10^{-8}$                                  | $6.3 \times 10^{-8}$   | 46.38                              |

Limita de detecție pentru senzorul de Co(II), definită ca și concentrația cobalt(II) obținută la extrapolarea regiunii liniare a curbei de calibrare la potențialul liniei de bază, a fost de  $4.5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .

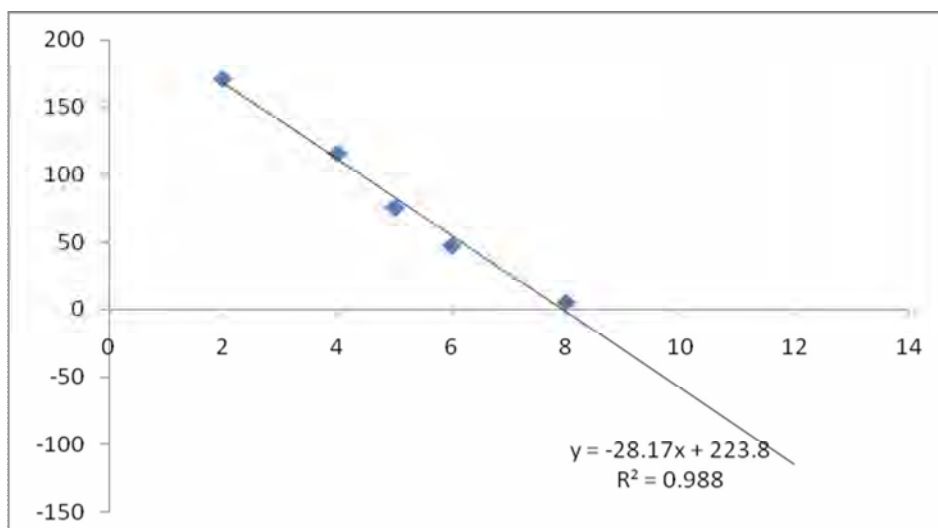


Fig.108. Variația potențialului data de electrodul propus pe baza de N-hidroxi-succinimida pentru monitorizarea  $\text{Co}^{2+}$

### 8.3.4. Investigatii voltametrice

Voltamogramele cu puls diferențial au fost înregistrate la PGSTAT 302N. Ca și electrod de referință s-a utilizat un Ag/AgCl (0.1 mol/L KCl), iar ca și contraelectrod – electrod de platină.

#### 8.3.4.1. Caracteristicile răspunsului microelectrozilor voltametrici

Caracteristicile răspunsului microelectrozilor sunt prezentate în Tab. 28.

Tab.28. Caracteristicile răspunsului microelectrozilor pe bază de NHS

| Senzorul | Ecuția de calibrare                                                    | Domeniul liniar de concentrație (mol/L) | Limita de detecție (M) | Panta                        |
|----------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| Mn(II)   | $H = 4 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-8} \times c$<br>$R^2 = 0.9999$   | $10^{-2} - 10^{-4}$                     | $2.13 \times 10^{-7}$  | $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ |
| Co(II)   | $H = 28.79 + 3 \times 10^{-7} \times c$<br>$R^2 = 0.983$               | $10^{-9} - 10^{-11}$                    | $1.22 \times 10^{-11}$ | 28                           |
| Ni(II)   | $H = 3.06 \times 10^{-2} + 3 \times 10^{-7} \times c$<br>$R^2 = 0.995$ | $10^{-10} - 10^{-12}$                   | $1.63 \times 10^{-13}$ | $3.06 \times 10^{-2}$        |
| Cu(II)   | $H = 0.118 + 3 \times 10^{-7} \times c$<br>$R^2 = 0.9974$              | $10^{-6} - 10^{-9}$                     | $7.11 \times 10^{-10}$ | 0.118                        |
| Zn(II)   | $H = 4 \times 10^{-7} + 6 \times 10^{-9} \times c$<br>$R^2 = 0.9986$   | $10^{-2} - 10^{-5}$                     | $3.95 \times 10^{-6}$  | $4 \times 10^{-7}$           |

Utilizând microelectrodul propus putem detecta Co(II) într-un interval larg de concentrație de la  $10^{-9} - 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ .

## Concluzii

Teza de doctorat „Compuși noi coordinativi ai cationilor unor metale cu liganzi organici” se înscrie în domeniul preocupărilor actuale de obținere a compuşilor coordinativi, fiind structurată în două părți: *Stadiul actual al cercetării* și *Contribuții personale*.

Prima parte se referă la datele din literatura de specialitate privind capacitatea metalelor tranziționale de a forma combinații complexe, în special cu liganzi ce posedă grupări complexabile  $-O(H)$ ,  $>C=O$  și  $-N(H)$ , dar și posibilitatea utilizării diferiților liganzi în construcția de senzori destinați detecție ionilor metalici.

A doua parte s-a concretizat în sinteza și caracterizarea a 22 combinații complexe a unor metale tranziționale cu liganzi organici ce conțin atomi donori de oxigen și azot, dar și aplicațiile acestora în domeniul detecției ionilor metalici respectivi prin intermediul senzorilor.

Metodele de studiu în soluție, pH-metrică, conductometrică și spectroscopia UV-VIS au demonstrat formarea compuşilor coordinativi în rapoartele molare M:L 1:1, 1:2 și respectiv 1:3. Constantele de stabilitate au fost determinate prin metoda Harvay-Manning.

Din interacțiunea sărurilor metalelor Fe(III), Mn(II), Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) și a liganzilor N-hidroxi-succinimidă și respectiv succinimidă au fost obținuți 22 de complecși. Noii compuși sintetizați au fost caracterizați din punct de vedere fizico-chimic prin: analiza chimică, spectre de vibrație IR, rezonanță electronică de spin, analiza termică și respectiv difracție de raze X.

Analiza spectrelor de vibrație IR ale liganzilor a demonstrat faptul că N-hidroxi-succinimida și respectiv succinimida se comportă ca liganzi bidentați. Coordinarea ionilor metalici de către ligandul  $HL^1$  are loc prin intermediul atomilor de oxigen de la gruparea carbonilică și prin înlocuirea atomului de hidrogen de la gruparea  $H-O-N<$ . În ceea ce privește  $HL^2$ , acesta coordonează la ionul metalic prin intermediul atomului de oxigen provenit de la gruparea carbonil și atomul de azot de la  $H-N<$ .

De asemenea s-a evidențiat absența apei de coordinare în structura complecșilor  $MnL^1_2$ ,  $NiL^1_2$ ,  $CuL^1_2$ ,  $ZnL^1_2$ ,  $[CrL^2_3]Cl_3$ ,  $[FeL^2_3]Cl_3$ ,  $[CuL^2_2]Cl_2$ ,  $[ZnL^2_2]SO_4$ , fapt confirmat și de analizele chimică și termică.

Stabilitatea termică a noilor complecși a fost studiată prin intermediul analizei termogravimetrice. De asemenea structura și compoziția acestora a fost stabilită prin intermediul acestei tehnici. S-a observat că descompunerile termice ale complecșilor au loc în intervalul de temperatură 50-900 °C.

Interpretând rezultatele spectrelor RES s-a ajuns la concluzia că toți compușii studiați sunt paramagnetici, având atomii centrali cu număr maxim de electroni impari, cu excepția complexiilor  $[\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$  și  $[\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$  care sunt diamagnetici, dar faptul că mărimea valorii  $g$  se diminuează cu creșterea stabilității complexilor studiați, cu excepția  $\text{NiL}_2$ .

Spectrul Mössbauer al complexului  $[\text{FeL}_3]$  sugerează prezența ionilor de fier (III) în starea de spin înalt.

Din analiza cristalografică s-a dedus tipul rețelei cristaline și parametrii celulei elementare, arătând modul în care liganzii coordonează ionii metalici.

Toți complexii studiați cristalizează în sistem triclinic.

Structura și compoziția complexilor sintetizați a fost dedusă din rezultatele obținute din analiza elementară, datele spectrale IR, spectrele RES, analiza termogravimetrică și difracție de raze X.

S-au obținut combinații complexe ale ionul de  $\text{Cu(II)}$  în care acesta este tetracoordinat. În cazul complexiilor de  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  și respectiv  $\text{Cr(III)}$ , ionul metalic este hexacoordinat, având structuri octaedrice.

Ionul de  $\text{Mn(II)}$  este tetracoordinat în toți complexii studiați, excepție făcând complexul  $[\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$  care prezintă o geometrie octaedrică.

Deoarece tot mai mulți liganzi și-au găsit aplicabilitatea în domeniul senzorilor, a fost testat și caracterul ionoforic ai liganzilor studiați.

A fost demonstrată abilitatea de complexare a liganzilor și în formă imobilizată, aceștia fiind înglobați în diferite materiale solide, în vederea transformării acestora în materiale cu caracteristici senzoriale.

În acest scop s-a realizat:

1. Imobilizarea celor doi liganzi sub forma unor compozite polimerice:

- De tip membrană solidă;
- De tip membrană lichidă.

2. Imobilizarea liganzilor în pastă de grafit

Astfel, membranele realizate pe baza liganzilor N-hidroxi-succinimida și succinimida au prezentat limite de detecție scăzute, un domeniu larg de concentrație și selectivitate, ceea ce demonstrează caracteristicile senzoriale ale materialelor compozite în care au fost imobilizați liganzii mai sus menționați.

În urma investigațiilor realizate prin potențimetrie s-a ajuns la concluzia că cei doi liganzi prezintă capacitate de complexare chiar sub formă imobilizată.

### Bibliografie selectivă

- Abbaspour A., Moosavi S.M.M., (2002), Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method, *Talanta*, **56**(1), 91-96.
- Abu-Shawisha H.M., Saadehb S.M., Hussien A.R., (2008), Enhanced sensitivity for Cu(II) by a salicylidine-functionalized polysiloxane carbon paste electrode, *Talanta*, **76**(4), 941-948
- Adhikari B., Majumdar S., (2004), Polymers in sensor applications, *Progress in Polymer Science*, **29**, 699-766.
- Ahmadi F., Bakhshandeh-Saraskanrood F., (2010), Simultaneous Determination of Ultra Trace of Uranium and Cadmium by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry Using H-Point Standard Addition Method, *Electroanalysis*, **22**, 11, 1207–1216.
- Akitsu T., Einaga Y., (2005), trans-Bis(2,2-diphenylethylamine-N)bis(5,5-diphenylhydantoinato-N3)copper(II) and its chloroform disolvate, *Acta Crystallographica Section C, Crystal Structure Communications*, **61** (4), 183-186.
- Aksamentova T.N., Voronkov M.G., Trofimova O.M., Chipanina N.N., Bolgova Yu. I., Chernov N.F., Zelbst É.A., Turchaninov V.K., (2005), Unusual lability of intramolecular coordination bond O→Si N-(Trifluorosilylmethyl) Succinimide, *Journal of Structural Chemistry*, **46** (2), 248-252.
- Alam M.M., Inamuddin, (2008), Studies on the preparation and analytical applications of various metal ion-selective membrane electrodes based on polymeric, inorganic and composite materials - a review, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **45**(12), 1086-1103.
- Albayrak C., Gülten G., Dag O., (2007), Phase Separation in Liquid Crystalline Mesophases of [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]X<sub>2</sub>:P65 Systems (X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, or ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), *Langmuir*, **23** (2), 855–860.
- Alcock S., (2001), Senspol: European Network on Sensors for Monitoring Water pollution, European Union Thematic Network, 2-11.
- Bulhac I., Sinteza, proprietățile fizico-chimice și structura compușilor coordinativi de fier, cobalt, nichel și cupru cu α-dioxine, teză de doctorat habilitat în științe chimice. Institutul de Chimie al Academiei Republicii Moldova, Chișinău, 2000.
- Buzuk M., Brinić S., Generalić E., Bralić M., (2009), Copper (II) ion selective PVC membrane electrode based on S,S'-bis(2-aminophenyl)ethanebis(thioate), *Croatica Chemica Acta*, **82** (4), 801–806.
- Cabrita J.F., Abrantes L.M., Viana A.S., (2005), *Electrochimica Acta*, **50**, p. 2117.

- Cai S.L., Zheng S.R., Fan J., Xiao T.T., Tan J.B., Zhang W.G., (2011), A new sensor based on luminescent terbium–organic framework for detection of  $\text{Fe}^{3+}$  in water, *Inorganic Chemistry Communications*, **14** (6), 937-939
- Calu N., Berdan I., Sandu I., (1987), *Chimia anorganică-metale*, Institutul Politehnic Iasi.
- Crust E.J., Munslow I.J., Morton C., Scott P., (2004), Arylaminopyridinato complexes of zirconium, *Dalton Transactions*, **15**, 2257-2266.
- Csok B., Mekhalif Z., (2009), Carbon paste-based ion-selective dual function microelectrodes for SECM measurements, *Electrochimica Acta*, **54**(11), 3225-3232.
- Dakhel A.A., Ahmed Y.A.-M., Henari F.Z., (2006), Structural and optical studies of evaporated bis-(dimethylglyoximate)nickel(II) thin films, *Optical Materials*, **28** (8-9), 925-929
- De Waele P., Jazdzewski B.A., Klosin J., Murray R.E., Theriault C.N., Vosejka P.C., Petersen J.L., (2007), Synthesis of Hafnium and Zirconium Imino–Amido Complexes from Bis-imine Ligands. A New Family of Olefin Polymerization Catalysts, *Organometallics*, **26** (16), 3896-3899.
- Ebsworth E.A.V., Rankin H.W.D., Cradock S., (1992), Structural methods of inorganic chemistry, Ed. Blackwell Scientific, Oxford.
- Economou A., Voulgaropoulos A., (2010), Stripping Voltammetry of Trace Metals at Bismuth-Film Electrodes by Batch-Injection Analysis, *Electroanalysis*, **22**, 13, 1468–1475.
- Ellern J. B., Ragsdale R. O., (1978), *Inorg. Synth.*, **11**, 82.
- Enchev V., Stoyanov N., Mateva V., Popova J., Kashchieva M., Aleksiev B., Mitewa M., (1999), Copper(II) Complexes of Spirohydantoins. Synthesis, Quantum-Chemical, and Spectroscopic Study, *Structural Chemistry*, **10**(5), 381-385.
- Firooz A.R., Mazloum M., Safari J., Amini M.K., (2002), Coated-wire copper(II)-selective electrode based on phenylglyoxal-alpha-monoxime ionophores, *Anal Bioanal Chem.*, **372**(5-6), 718-22.
- Flondor M., (2007), Compuși coordinativi ai cationilor unor metale tranziționale, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași.
- Foca N., Sibiescu D., (2006), Oancea S., Metode fizico-chimice aplicate în studiul combinațiilor complexe, Ed. Tehnopress, Iași.

- Gaber M., Hassanein A.M., Lotfalla A.A., (2008), Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes involving hydroxy antipyrine azodyes, *Journal of Molecular Structure*, **875**(1-3), 322-328.
- Gao Z., Wang G., Li P., Zhao Z., (1991), Differential pulse voltammetric determination of cobalt with a perfluorinated sulfonated polymer-2,2-bipyridyl modified carbon paste electrode, *Anal. Chem.*, **63**(10), 953–957.
- Ganjali M.R., Hosseini M., Salavati-Niasari M., Poursaberi T., Shamsipur M., Javanbakht M., Hashemi O.R., (2002), Nickel Ion-Selective Coated Graphite PVC-Membrane Electrode Based on Benzylbis(thiosemicarbazone), *Electroanalysis*, **14**(7-8), 526-531.
- Ganjali M.R., Khoshshafar H., Shirzadmehr A., Javanbakht M., Faridbod F., (2009), Improvement of Carbon Paste Ion Selective Electrode Response by Using Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) and Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs), *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4**, 435 – 443.
- Ijeri V.S., Srivastava A.K., (2000), Voltammetric determination of copper at chemically modified electrodes based on crown ethers, *Fresenius J Anal Chem*, **367**, 373–377.
- Inczedy J., Lengyel T., Ure A.M., (1998), Compendium of analytical nomenclature IUPAC, Blackwell Science, Oxford, **8**.
- Islamnezhad A., Mahmoodi N., (2011), Potentiometric  $\text{Cu}^{2+}$ -selective electrode with subnanomolar detection limit, *Desalination*, **271** (1-3), 157-162.
- Jain A.K., Gupta V.K., Raisonni J.R., (2004), Strontium (II)-Selective Potentiometric Sensor Based on Ester Derivative of 4-tert-butylcalix(8)arene in PVC Matrix, *Sensors*, **4**, 115-124.
- Jain A.K., Singh R.K., Jain S., Raisonni J., (2008), Copper(II) ion selective electrode based on a newly synthesized Schiff-base chelate, *Trans. Met. Chem.*, **33**, 243–249.
- Kumar P., Shim Y.B., (2009), A novel cobalt(II)-selective potentiometric sensor based on p-(4-n-butylphenylazo)calix[4]arene, *Talanta*, **77**, 1057–1062.
- Leconte J., (1995), Spectroscopie dans l'infraorange, Ed.Dumond Paris.
- Li J.H., Xu Z.F., Zeng R-Y., Qu J.N., Chen X.-D., (2008), Voltammetric determination of trace zinc by carboxylated carbon nanotubes modified carbon paste electrode, *Metallurgical Analysis*, **11**.
- Ma Y.H., Yuan R., Chai Y.Q., Wu X., Zhou W., Liu X.L., (2009), Deng F., New Ni(II) Ion-Selective Electrode Based on the N-S Schiff Base Ligand as Neutral Carrier in PVC Matrix, *Analytical Letters*, **42**, 2411–2429.

- Machura B., Wolff M., Kruszynski R., Mrozinski J., Kusz J., (2009), Novel rhenium(III) complexes with the picolinate ligand: Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray structures and DFT calculations for  $[\text{ReX}_2(\text{pic})(\text{PPh}_3)_2]$  complexes, *Polyhedron*, **28**, 2377–2384.
- Malik W.U., Sharma C. L., (1968), Physico-chemical studies of the Co(II)-succinimide Complex in Aqueous Medium, *Journal für Praktische Chemie*, **38**(3-4), 137–141.
- Niu Y.L., Li R.F., (2009),  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$  catalyst for liquid phase oxidation of glyoxal to glyoxylic acid, *Science in China Series B: Chemistry*, **52**(7), 1057-1062
- Oncescu T., Ionescu S.G., (1980), Photolysis of  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$  in dimethylformamide , *Journal of Photochemistry*, **13**(3), 181-187.
- Ong S.A., Seng C.-E, Lim P.-E., (2007), Kinetics of adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution on rice husk and modified rice husk, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, **6**(2), 1764-1774.
- Otto, (1999), Chemometrics, Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, 291 Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Pahari A.K., Chauhan B.S., (2006), Engineering Chemistry, Laxmi Publications.
- Pandey P.C., (1999), Copper (II) ion sensor based on electropolymerized undoped-polyindole modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **54**(3), 210-214.
- Pui A., Cozma D.G., (2001), Bazele chimiei compușilor coordinative, Ed. Matrix Rom, București.
- Pui A., Cornei N., Cozma D., (2008), Analiză structurală anorganică, Ed. Performantica Iași.
- Pungor E., Toth K., Havas J., (1966), *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **48**, 17.
- Puszynska-Tuszkhanow M., Daszkiewicz M., Maciejewska G., Adach A., Cieslak-Golonka M., (2010), Interaction of hydantoins with transition metal ions: synthesis, structural, spectroscopic, thermal and magnetic properties of  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phenytoinate})_2]$  M5 Ni(II), Co(II), *Journal of Structural Chemistry*, **21**, 315–321.
- Tutulea M.D.**, Roșca I., Crețescu I., Căilean A., Bistricianu I.L., (2011), New Coordinative Compounds of Mn(II) and Cu(II) Using as Ligand N-hydroxy-succinimide, *Revista de. Chimie (Bucuresti)*, **62**, 3, 293-298.
- Tutulea M. D.**, Sibiescu D., Roșca I., Crețescu I., (2010), Behavior in aqueous solution of the complex Cu(II) and N-Hydroxy-Succinimide, *Buletinul Institutului Politehinc Iasi, TomLVI(LX)*, fasc. 1, 49-54.

### Articole publicate

Mihaela Dana Tutulea, Doina Sibiescu, Ioan Roșca, Igor Crețescu, „Behavior in aqueous solution of the complex Cu(II) and N-Hydroxy-Succinimide, B.I.P. Iasi, TomLVI(LX), fasc. 1, 49-54, 2010.

Sibiescu Doina, Tutulea Mihaela-Dana, Mîță Carmen, Stan Corneliu, Roșca Ioan, Vizitiu Mihaela, The study of New Complex Compounds of Ni (II) and Co (II) with N- hydroxy-succinimide and their potential applications as sensors, The International Society for Optical Engineering (SPIE), Vol. 7821, 78210M.

Mihaela Dana Tutulea, Ioan Roșca, Igor Crețescu, Adrian Căilean, Ionuț Lucian Bistricianu, New Coordinative Compounds of Mn(II) and Cu(II) Using as Ligand N-hydroxy-succinimide, Revista de Chimie (București), 62, No. 3, 2011.

Mihaela Dana Tutulea, Igor Crețescu, Ioan Roșca, Gabriela Apostolescu, New coordination compounds of Ni(II) and Cu(II) with succinimide derivatives, acceptat spre publicare în Revista de Chimie.

Mihaela-Dana Tutulea, Igor Cretescu, Ioan Roșca, Manel del Valle, Solid-contact ion selective membranes used for determination of copper (II) ions from aqueous solution, acceptat spre publicare în Environmental Engineering and Management Journal.

Mihaela Dana Tutulea, Igor Crețescu, Doina Sibiescu, Igor Roșca, Corneliu Stan, Electrochemical sensors used for heavy metal ions detection, trimis spre publicare în Balkan Environmental Association (B.E.N.A.).

Mihaela Dana Tutulea, Igor Cretescu, Doina Sibiescu, Ioan Rosca, Corneliu Sergiu Stan, NEW IONOPHORES APPLIED FOR Cu (II) SELECTIVE SENSORS, trimis spre publicare în Talanta.