

REZUMAT

Proiectul 20.80009.5007.28. Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexilor metalelor „S” și „D” cu liganzi polidentati.

Institutul de Chimie

Conducător proiect: Dr. hab. Bulhac Ion.

Ro: Au fost elaborate procedee de sinteză și obținuți agenți de coordinație noi și compuși coordinativi noi ai unor metale 3d (mangan, fier, cobalt, nichel, cupru și zinc) și 4d (molibden și cadmiu) cu liganzi polifuncționali și polidentati, cei de bază fiind de tipul bazelor Schiff și dioximelor, precum și cu liganzi ce conțin grupe funcționale carboxilice, piridinice, oximice și aminice. Agenții de coordinație și compușii coordinativi au fost cercetați cu diferite metode fizico-chimice și fizice de cercetare moderne (spectroscopia IR, UV-vis, RMN, termogravimetria, metoda difracției razelor X și a.). S-a constatat că Mn, Co, Fe formează cu bazele Schiff preponderent compușii cu poliedrul în formă de bipiramidă pentagonală, în care atomul de metal este heptacoordinat. Aceștea pot fi de tip homometalici (Cd(II)), Zn(II)), cât și heterometalici (Cd(II)/Zn(II), Mn(II)/Zn(II)), Ca, Sr, Ba/Co(II), di-, și polinucleari, dar și polimerici. Pentru ionii de Zn și Cd mai caracteristici sunt complexii polimerici, care pot fi 1D, 2D și 3D. S-a realizat de asemenea studiul detaliat al complexilor bimetalici ai Ca, Sr, Ba cu Co(II), în special structura și proprietățile utile ale acestora. Primele două metale formează cu anionul Co(NCS)₄²⁻ compuși ionici, iar Ba – compus molecular în care atomul de Ba manifestă numărul de coordinare 11.

Dintre proprietățile utile pot fi menționate activitatea biologică (biostimulatori, inhibitori) asupra plantelor de la inferioare (micromicete) până la cele superioare (plante de cultură), antibacteriene, fotoluminescente, adsorbitive. A fost realizat de asemenea studiul teoretic al mecanismului reacției de condensare a 4-piridinaldehidei cu tiocarbhidrazina în raport molar de 2:1, ca rezultat obținându-se un produs organic nou – azina 4-tiopiridinaldehida, care este un potențial agent de coordinație. Pentru toate speciile participante la reacție, cât și a stărilor intermediare de reacție a fost determinată structura geometrică cu calcularea parametrilor geometrici, comparabili cu cei cunoscuți în literatura de specialitate și a parametrilor energetici, cu studierea profilului energetic al reacțiilor prezente în întreg mecanismul de reacție. Este de subliniat faptul, că pentru tiocarbhidrazină s-au studiat două structuri cu simetriile C_{2v} și C_s, obținându-se energiile -658, 7034 și -658, 7453 unități atomice elementare (u.a.e.), respectiv, fapt pentru care s-a decis utilizarea structurii mai stabile, cu energie mai joasă.

Au fost determinați parametrii optimi pentru aplicarea compușilor coordinativi cu liganzi polidentati ai metalelor de tip „s” și „d” (Ba, Sr, Ca, Fe(III)) și ai unor nanooxizi de Ti, Fe, Zn și Cu în tehnologia cultivării tulpinilor reprezentative de fungi miceliali din genurile *Fusarium*, *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Lentinus* producătoare de principii bioactive. Adăugarea compușilor coordinativi și nanoparticulelor cu efect biostimulator în concentrații bine determinate (Sr·L3 – 5-10 mg/l, Ca·L3 – 10 mg/l, Ba·L3-1-5 mg/l și Fe·L1 – 5-15 mg/l; CuO < 50 nm, Cu 60-80 nm și ZnO < 50 nm - 10 mg/L, 20 mg/L) la mediile de cultivare a producătorilor asigură sporirea activității enzimatică (proteolitice, lipolitice, amilolitice) a micromicetelor cu 39,2-83,1% față de martor, creșterea productivității (cantitatea de biomasă) a bazidiomicetei *L. edodes* cu 14,4-35,7% și reducerea ciclului de cultivare cu 24-48 h.

S-a constatat că utilizarea compoziției Tiogalmet pentru pre-tratarea semințelor pentru semănat și aparatului foliar este veridic mai efectivă pentru ameliorarea performanțelor biologice ale plantelor de *Z. mays* prin majorarea activității enzimelor antioxidante, fotosintezei și productivității plantelor. Efectul fiziologic benefic al Tiogalmetului este confirmat și de nivelul mai înalt al procesului de asimilație și creștere a plantelor.

En: Synthesis processes were developed and new coordinating agents and new coordinating compounds of some metals 3d (manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc) and 4d (molybdenum and cadmium) with polyfunctional and polydentate ligands were obtained, the basic ones being such as Schiff bases and dioximes, as well as ligands containing carboxylic, pyridine, oxymic and amine functional groups. Coordinating agents and coordinating compounds have been researched with various modern physico-chemical methods and physical research methods (IR spectroscopy, UV-vis, NMR, thermogravimetry, X-ray diffraction method and al.). It was found that Mn, Co, Fe form with Schiff bases mainly compounds with pentagonal bipyramid polyhedron, in which the metal atom is heptacoordinated. These can be of the type homometallic (Cd (II)), Zn (II)), as well as heterometallic (Cd (II) / Zn (II), Mn (II) / Zn (II)), Ca, Sr, Ba / Co (II), di-, and polynuclear, but also polymeric. For Zn and Cd ions more characteristic are the polymeric complexes, which can be 1D, 2D and 3D. A detailed study of the bimetallic complexes of Ca, Sr, Ba with Co(II) was also performed, especially their structure and useful properties. The first two metals form with the anion $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ ionic compounds, and Ba - molecular compound in which the Ba atom manifests coordination number 11.

Among the useful properties can be mentioned the biological activity of biostimulators, inhibitors) on plants from lower (micromycetes) to higher (culture plants), antibacterial, photoluminescent, adsorbent. The theoretical study of the mechanism of the condensation reaction of 4-pyridinaldehyde with thiocarbohydrazine in a molar ratio of 2: 1 was also performed, resulting in a new organic product – azine 4-thiopyridinaldehyde, which is a potential coordinating agent. For all species participating in the reaction, as well as the intermediate reaction states, the geometric structure was determined by calculating the geometric parameters, comparable to those known in the literature and energy parameters, by studying the energy profile of the reactions present throughout the reaction mechanism. It should be noted that for thiocarbohydrazine two structures with symmetries C_{2v} și C_s were studied, obtaining the energies -658,7034 and -658,7453 elementary atomic units (e.a.u.), respectively, fact for which it was decided to use the more stable structure, with more energy. low.

The optimal parameters for the application of the coordinating compounds with polydentate ligands of the “ș” and “d” type metals (Ba, Sr, Ca, Fe (III)) and of some Ti, Fe, Zn and Cu nanooxides in the cultivation technology representative strains of mycelial fungi from the genera *Fusarium*, *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Lentinus* producing valuable bioactive principles were established. Addition of coordinating compounds and nanoparticles with biostimulatory effect in well determined concentrations (Sr • L3 - 5-10 mg/l, Ca • L3 - 10 mg /l, Ba • L3-1-5 mg/l and Fe • L1 - 5- 15 mg/l; CuO < 50 nm, Cu 60-80 nm and ZnO < 50 nm - 10 mg/l, 20 mg/ l) to the culture media of the producers ensures the increase of the enzymatic activity (proteolytic, lipolytic, amylolytic) of micromycetes by 39.2-83.1% compared to the control and the increase of the productivity (amount of biomass) of the basidiomycete *L. edodes* by 14.4-35.7%, as well as the reduction of the cultivation cycle by 24-48 h.

It has been found that the use of Tiogalmet composition for pre-treatment of seeds for sowing and foliar apparatus is more effective in improving the biological performance of *Z. mays* plants by increasing the activity of antioxidant enzymes, photosynthesis and plant productivity. The beneficial physiological effect of Thiogalmet is also confirmed by the higher level of the process of assimilation and growth of plants