

SINTEZA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI FIERULUI CU DERIVAȚII REACTIVULUI GIRARD T

Oleg PALAMARCIUC, Tatiana PALAMARCIUC, Ion CORJA

Universitatea de Stat din Moldova

La condensarea reactivului Girard T cu aldehida 5-bromsalicilică se formează o hidrazonă nouă $[H_2(5BrSalGT)]Cl$. Acest ligand tridentat este solubil în apă și reacționează cu ionii de fier cu formarea compusului coordinativ $[FeLCl_2]$, care interacționează în soluții apoase cu ionul azid N_3^- și rezultă produșii $[FeL(N_3)_2]_2$ (**1**) și $[Fe(L)_2]N_3 \cdot 6H_2O$ (**2**). Analiza cu raze X pentru **1** și **2** relatează că în procesul de coordinare ligandul se deprotonează și se coordonează la metal în formă monoanionică. Proprietățile magnetice ale compușilor **1** și **2** demonstrează un comportament paramagnetic funcție de temperatură.

Cuvinte-cheie: compus coordinativ, fier, proprietăți magnetice, reactiv Girard T.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF IRON COORDINATION COMPOUNDS WITH GIRARD T REAGENT

The condensation of 5-bromosalicylaldehyde with Girard's T reagent yields a new hydrazone $[H_2(5BrSalGT)]Cl$. This tridentate ligand is soluble in water and react with iron ions with the formation of coordination compound $[FeLCl_2]$. In water solutions $[FeLCl_2]$ interact with azide ion N_3^- allowing the formation of $[FeL(N_3)_2]_2$ (**1**) and $[Fe(L)_2]N_3 \cdot 6H_2O$ (**2**) compounds. The crystallographic studies of **1** and **2** show that in the coordination process the ligand is deprotonated and coordinate to the metal as monoanion. The cryomagnetic studies of **1** and **2** show a paramagnetic behaviour.

Keywords: coordination compound, iron, magnetic properties, Girard T reagent.

I. Introducere

Reactivul Girard este cunoscut de mult timp [2,13] doar în calitate de agent analitic de determinare și scopuri biologice [6-7,17]. Reactivul Girard se întâlnește sub două forme – T și P. Deosebirea principală este în componența fragmentului grupării terminale: în forma T – trimetilamonium, în forma P – piridinium. Mai studiat din punctul de vedere al chimiei coordinative este reactivul Girard T. În acest context pot fi menționate lucrările consacrate sintezei și studiului liganzilor și compușilor coordinativi ai metalelor tranzitive cu hidrazonăle reactivului Girard T cu diferiți derivați carbonilici: a) derivați de la aldehida salicilică și ionii metalici: V(V) [17], Mo(VI) [17], Co(III) [14], Zn(II) [3], Cu [3,4], Fe(III) [10]; b) derivați de la piridoxal și atomii de Cu(II) [15]; c) derivați de la 2-formilpiridină și atomii de Cu(II) sau Fe(III) [8]; d) derivați de la 2,6-diacetilpiridină și atomii de Mn(II) [16].

La interacțiunea liganzilor cationici, derivați de la reactivul Girard T, tri- și pentadentați cu metalele tranzitive prin metode clasice de sinteză se obțin compuși coordinativi mononucleari cu diferite proprietăți și particularități aplicative.

Compușii cuprului(II) se manifestă prin geometrie piramidală, prin solubilitate înaltă și activitate biologică de inhibiție a dezvoltării bacteriilor gram-negative *Pseudomonas aeruginosa* [3,4] (Fig.1).

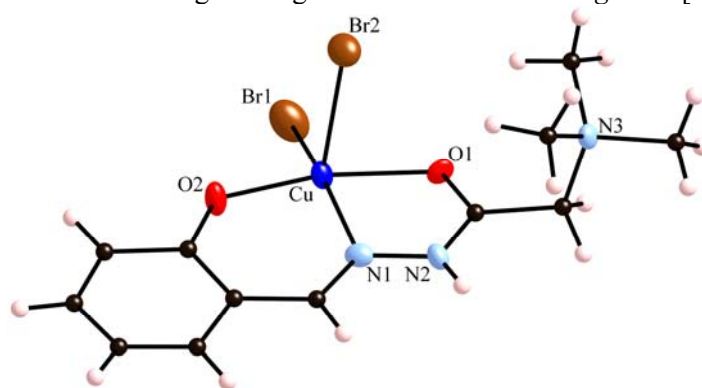


Fig.1. Structura moleculară a compusului $[Cu(HSalGT)Br_2]$.

Atomul de cupru este coordinat prin setul de atomi donori O,N,O ai ligandului și doi atomi de brom sau clor. Deși inițial cationic, ligandul se deprotonează, pierde un hidrogen și se coordinează la metal în formă moleculară. Poliedrul de coordinare al cuprului este o piramidă tetragonală puțin deformată.

Pentru compușii vanadiului(V) sunt cunoscuți compuși coordinativi cu hidrazonale aldehyde salicilice atât cu reactivul Girard T, cât și cu Girard P (Fig.2) [17]. Deși sunt asemănători după componență $[VO_2(HSalGT)]$ și $[VO_2(HSalGP)]$, identici prin setul de atomi donori coordinați O,N,O ai ligandului și doi atomi de oxigen, acești compuși se deosebesc prin geometria poliedrului de coordinare – bipiramidă trigonală pentru reactivul Girard T și piramidă pentru Girard P.

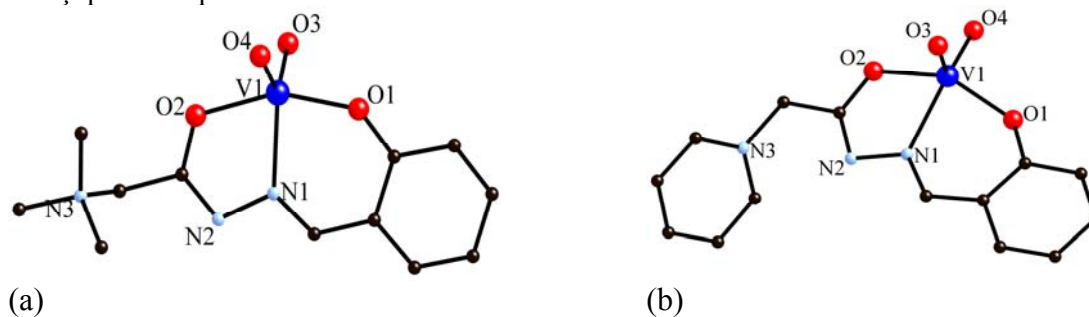


Fig.2. Structura moleculară a compușilor V(V) cu hidrazonale aldehyde salicilice ale reactivului Girard T (a) sau P (b).

Mo(VI) formează cu hidrazonale reactivului Girard T și aldehida salicilică compuși coordinativi mononucleari cu raportul de combinare metal : ligand de 1 : 1 (Fig.3).

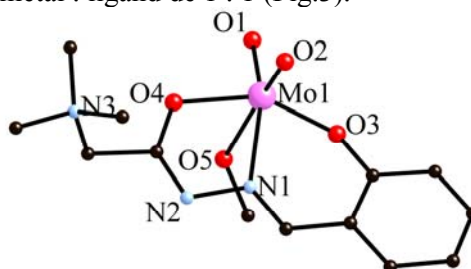


Fig.3. Structura moleculară a compusului Mo(VI) cu hidrazona reactivului Girard T și aldehida salicilică.

Atomul de molibden este hexacoordinat prin setul de atomi donori O,N,O ai ligandului, o moleculă de metanol și doi atomi de oxigen, iar poliedrul de coordinare este un octaedru puțin deformat. Ligandul ocupă o poziție ecuatorială în planul octaedrului.

Cobaltul(III) formează cu hidrazonale reactivului Girard T și piridoxalul compuși coordinativi mononucleari cu raportul de combinare metal : ligand de 1 : 1, care au geometrie clasică octaedrică unde ligandul ocupă poziție ecuatorială [14] (Fig.4.). Acest compus se obține la interacțiunea compusului complex $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ cu hidrazona reactivului Girard T și piridoxalul. Acest procedeu de sinteză demonstrează tăria ligandului organic de tip cationic care la coordinare se deprotonează și se coordinează în formă neutră la metal cu setul de atomi donori O,N,O înlocuind trei grupe NO_2^- .

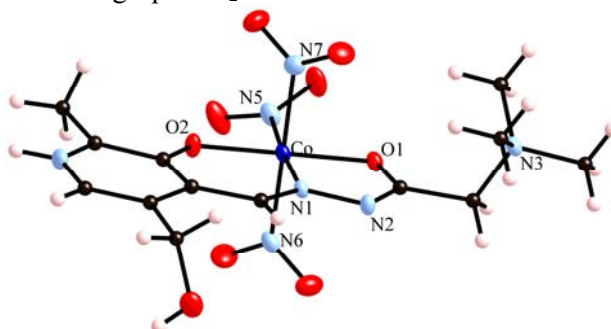


Fig.4. Structura moleculară a compusului $[Co(PyXGT)(NO_2)_3]$.

Manganul(II) formează cu dihidrazona reactivului Girard T și 2,6 - diacetilpiridina compuși mononucleari cu raportul de combinare metal : ligand de 1 : 1. Spre deosebire de cazurile precedente, unde în calitate de agenți de coordinare se foloseau hidrazone tridentate derivate de la reactivul Girard T și diferite aldehide, în acest studiu este prezentat un nou ligand – pentadentat. Pentru prima dată în chimia coordinativă este discutată coordonarea ligandului cationic la cationul de Mn^{2+} cu formarea unui cation complex $[Mn(H_2dap(GT)_2)(NCS)_2]^{2+}$. Geometria acestui compus este o bipiramidă pentagonală [16]. Atomul de mangan în plan este pentacoordinat prin setul de atomi donori O,N,N,N,O ai ligandului, iar în poziții axiale câte un ion tiocianat (Fig.5).

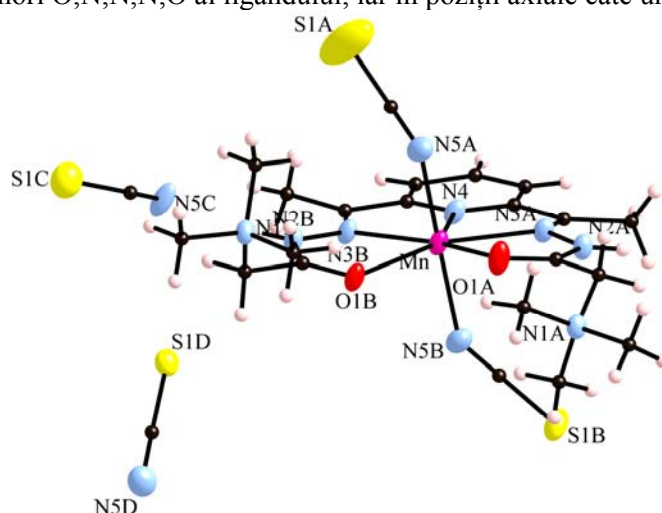


Fig.5. Structura moleculară a compusului $[Mn(H_2dap(GT)_2)(NCS)_2](NCS)_2$.

Acest compus are la bază două caracteristici importante: a) în structura moleculară se observă o orientare regulată *trans* a grupelor terminale $N^+(CH_3)_3$ și a anionilor NCS^- coordinați față de planul piramidei pentagonale; b) pentru prima dată în chimia coordinativă se observă formarea compușilor coordinativi cu liganzi cationici.

Compușii coordinativi ai fierului(III) cu hidrazonele reactivului Girard T și aldehida salicilică sunt obiect de studiu al acestei lucrări. Geometria distorsionată în forma unei bipiramide trigonale întâlnită în compusul **1** este asemănătoare compușilor fierului(III) cu derivații S-alchiltiosemicarbazonelor benzoilacetonei cu același set de atomi coordinanți [1,12,19] (Fig.6).

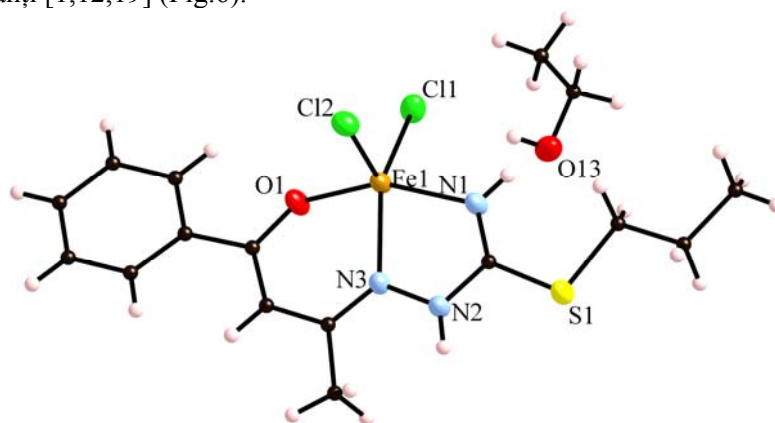


Fig.6. Structura moleculară a compusului $[Fe(S-n-PrTSCBzAc)Cl_2]$.

Acești compuși sunt asemănători nu doar ca geometrie, dar au și proprietăți magnetice asemănătoare – se comportă ca paramagneți obișnuiți până la temperatura de 2 K și sunt în stare de spin maximal - 5/2.

Determinarea posibilității de condensare a reactivului Girard T și P cu diferiți compuși carbonilici duce la formarea liganzilor organici de tip cationic, care sunt capabili să formeze compuși mononucleari cu o bună parte din metalele de tranziție. Totodată, apare încrederea că schimbarea sau utilizarea unor metode de sinteză dirijată va conduce la formarea compușilor coordinativi ai fierului cu nuclearitate diferită și proprietăți magnetice relevante.

II. Partea experimentală

II.1. Reactivi și metode de cercetare

Sărurile utilizate în procesul de sinteză și reactivii inițiali de natură organică de calitate „puriss” (97- 99,99%): reactivul Girard T și aldehida 5-bromsalicilică au fost procurați de la companiile: „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics” și „Alfa Aesar”.

Sinteza hidrazonei reactivului Girard T cu aldehida 5-bromsalicilică a fost realizată conform [10].

Determinarea fierului

Fierul a fost determinat prin metoda titrării dicromatometrice. Proba a fost supusă dezagregării cu H_2SO_4 concentrat și cu H_2O_2 , iar produsul obținut a fost dizolvat în apă distilată și trecut cantitativ într-un balon cotat. Ionii de Fe^{3+} din părți alicote au fost supuși reducerii până la Fe^{2+} cu zinc metalic în prezența acidului sulfuric și titrați cu soluție standard de dicromat de potasiu în prezența difenilaminei [9].

Determinarea elementelor C, H, N, S

Pentru analiza elementală a substanțelor studiate a fost utilizat analizatorul de elemente automat FlashEATM 1112 de la Institutul de Chimie a Materiei Condensate (Bordeaux, Franța).

Procedeele analizei cantitative C,H,N,S este combustia probei solide. Gazele de combustie sunt purificate, separate pe componente și analizate cu un detector corespunzător. Analizorul utilizează Heliul ca gaz portant și oxigenul – ca gaz de combustie. Cu ajutorul unei balanțe analitice au fost cântărite 1-2 mg din probele supuse analizei. Probele au fost supuse combustiei (arderea probei la componentele elementare: N_2 , CO_2 , H_2O și SO_2) în reactorul de combustie la o temperatură de până la 1700-1800°C. Gazele rezultate în urma procesului de ardere au fost transportate cu ajutorul gazului portant (He) în coloana cromatografică de separare, unde au fost separate și detectate secvențial de detectorul de conductivitate termică (TCD). Detectorul TCD generează un semnal proporțional cu cantitatea elementului în proba respectivă. Software-ul dedicat (Eager 300) compară intensitățile elementare cu cele ale unui standard cunoscut (Acetanilidă etc.) cu care s-a făcut în prealabil calibrarea și generează un raport pentru fiecare element detectat, pe baza greutății sale.

Analiza cu raze X

Structurile compușilor obținuți au fost determinate prin metoda difracției de raze X pe monocristale la difractometrul: Nonius Kappa CCD al Institutului de Chimie a Materiei Condensate (Bordeaux, Franța). Probele au fost supuse iradierii cu sursă de Mo- K_α pe monocromator de grafit, iar datele au fost integrate în programul DENZO [5]. Datele experimentale au fost integrate, iar efectele de polarizare Lorentz omise cu ajutorul programului SCALEPACK [5]. Structurile au fost determinate și confirmate prin metoda directă, iar apoi rafinate prin metoda semipătratică F^2 utilizând programa SHELXTL [11]. Datele cristalografice sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Datele cristalografice și parametrii structurali pentru compușii 1 și 2

Compusul	1	2
Formula empirică	$C_{24}H_{30}Br_2Fe_2N_{18}O_4$	$C_{24}H_{30}Br_2FeN_9O_{10}$
Masa moleculară	906.18	832.34
Temperatura, K	120(2)	120(2)
Sistemul cristalin	Monoclinic	Monoclinic
Grupul de spațiu	$P2_1/n$	$P2_1/a$
Parametrii celulei elementare		
a , Å	10.464(3)	12.6818(2)
b , Å	13.421(4)	12.9545(3)
c , Å	12.433(2)	21.5146(5)
β , deg	99.786(15)	105.275(3)
V , Å ³	1720.5(8)	3428.0(3)
Z	2	4
ρ_{calc} , g/cm ³	1.749	1.622
μ_{Mo} , mm ⁻¹	3.227	2.852
$F(000)$	908	1700

dimensiunea cristalului, mm	0.20 x 0.15 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.15
θ , grade	2.25 – 27.49	3.29 - 27.47
Index de colectare a datelor	-13 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16	-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -27 \leq l \leq 27
Reflecții colectate/unice	5283 / 3662 ($R_{int} = 0.1438$)	14365 / 7781 ($R_{int} = 0.0361$)
Integralitatea $\theta = 26.00$, %	92.9	99.7
Reflecții cu $I > 2\sigma(I)$	3662	7781
Numărul de parametri fițiți	229	434
GOOF	0.920	1.034
R (pentru $I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0748$, $wR_2 = 0.1394$	$R_1 = 0.0447$, $wR_2 = 0.1149$
R (pentru toate reflecțiile)	$R_1 = 0.2244$, $wR_2 = 0.2191$	$R_1 = 0.0649$, $wR_2 = 0.1251$
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$, e.Å ⁻³	0.778 / -0.962	0.919 / -0.893

Studiul proprietăților magnetice

Proprietățile magnetice au fost măsurate la magnetometrul SQUID Quantum Design (MPMS-XL) și susceptometrul PPMS-9 în laboratorul „Centrul de Cercetări Paul Pascal”, CRPP, CNRS (Bordeaux, Franța). Probele au fost preparate în formă policristalină cu masa cuprinsă între 5 și 30 mg. Datele experimentale au fost corectate ținându-se cont de contribuțiile diamagnetice ale port probei și ale compusului.

II.2. Procedee de sinteză

[FeL(N₃)₂]₂ (1) și [Fe(L)₂]N₃·6H₂O (2)

Compușii se obțin în procesul de recristalizare a compusului [FeLCl₂] [10] din etanol apos în prezența sării NaN₃. Peste 0.2 g de compus [FeLCl₂] se toarnă 30 ml etanol apos (76 %) și 0.2 g NaN₃ și se agită cu un agitator magnetic timp de 2 ore. Amestecul obținut se filtrează și se lasă la temperatura camerei pentru cristalizare. În decurs de 5 zile se precipită o cantitate mică (randament 3-5%) de cristale mărunte, de formă cubică, de culoare *roșie intensă*, care reprezintă compusul **1**. Anal. Element. Calc. pentru C₂₄H₃₀Br₂N₁₈O₄Fe₂ (M= 906.18 g/mol): C, 31.81; H, 3.33; N, 27.82; Fe, 12.32%. Găsit: C, 31.78; H, 3.30; N, 27.87; Fe, 12.29%. Dacă precipitatul **1** nu se separă, peste 14 zile se observă dispariția cristalelor cubice *roșii* și apariția unor paralelipede de culoare *verde intensă (neagră)*, care reprezintă compusul **2**. Cristalele se filtrează și se spală cu alcool rece și eter dietilic. Randament 25 - 26%. Anal. Element. Calc. pentru C₂₄H₃₀Br₂N₉O₁₀Fe (M= 832.34 g/mol): C, 35.15; H, 3.69; N, 15.37; Fe, 6.81%. Găsit: C, 35.11; H, 3.62; N, 15.40; Fe, 6.49%.

III. Rezultate și discuții

La interacțiunea clorurii de fier(III) cu [H₂(5BrSalGT)]Cl se obține compusul [Fe(5-BrSalGT)Cl₂] [10] de culoare *verde intensă*, slab solubil în solvenți organici, apă și insolubil în eter dietilic. Cu toate că [Fe(5-BrSalGT)Cl₂] este slab solubil în apă și alcoolii, în prezența ionilor tiocianat (NCS⁻) solubilitatea lui crește rapid și din amestecul respectiv la evaporare se separă compusul [Fe(5-BrSalGT)(NCS)₂(H₂O)] [10].

La interacțiunea compusului [Fe(5-BrSalGT)Cl₂] în etanol apos (76%) cu sarea NaN₃ au fost separați doi compuși **1** și **2**. Cu toate că compusul **1** se formează cu un randament foarte mic, a fost posibilă separarea unei cantități suficiente pentru analize și a monocristalelor pentru studierea structurii lui. A fost stabilit că compusul **1** cristalizează într-un sistem cristalin monoclinic cu grupa spațială $P2_1/n$ (Tabelul 1). Formarea lui poate fi privită ca o reacție de schimb anionic între ionii de clor Cl⁻ și cei de azid N₃⁻, care produce un complex cu componența FeL(N₃)₂. Această unitate se dimerizează prin intermediul unui anion N₃⁻ și se formează compusul dinuclear [FeL(N₃)₂]₂.

Atomul de fier este hexacoordinat prin setul de coordinare al ligandului ONO, păstrat ca și în cazul predecesorului, un anion N₃⁻, monodentat și doi anioni N₃⁻ coordinați în calitate de punți.

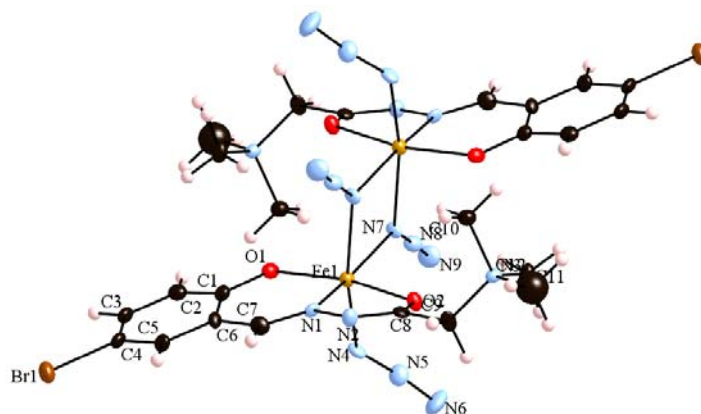


Fig.7. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a compusului 1

Așadar, spre deosebire de predecesorul său $[\text{Fe}(5\text{-BrSalGT})\text{Cl}_2]$, fierul își satisface cerințele de coordonare în **1** prin dimerizare, folosind în calitate de punte ionii N_3^- . Structura moleculară dimerică a compusului **1** este reprezentată în Figura 7. Evoluția ulterioară a sistemului atestă că schimbul de ioni nu este singura reacție care decurge. Cu timpul din soluție se cristalizează un alt compus **2**, în care raportul Fe : Lig este 1 : 2. Nu este exclus că reacția de disproportionare $2\text{FeL}^{2+} \rightarrow [\text{FeL}_2]^+ + \text{Fe}^{3+}$ are loc și în soluții de FeLCl_2 , dar numai în prezența ionului N_3^- se întrunesc toate condițiile pentru cristalizarea compusului $[\text{FeL}_2]\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Compusul **2** cristalizează într-un sistem cristalin monoclinic cu grupa spațială $P2_1/a$, în formă de hexahidrat.

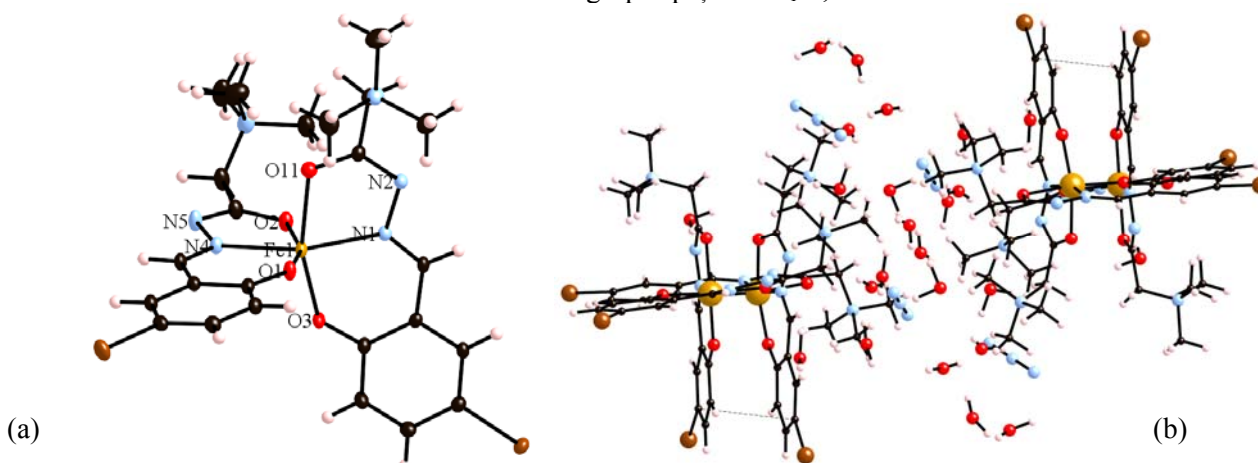


Fig.8. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a compusului **4** (a) și fragmentul structurii cristaline (b).

Structura compusului $[\text{Fe}(5\text{-BrSalGT})_2]\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ este ionică și este formată din cationul $[\text{FeL}_2]^+$, anionul N_3^- și șase molecule de apă. Poliedrul de coordonare al fierului în **2** reprezintă un octaedru deformat. Atomul de fier coordonează la doi liganzi prin intermediul setului de coordonare ONO. Liganzii organici sunt situați în două planuri perpendiculare unul față de altul (Fig.8a, Tab.4).

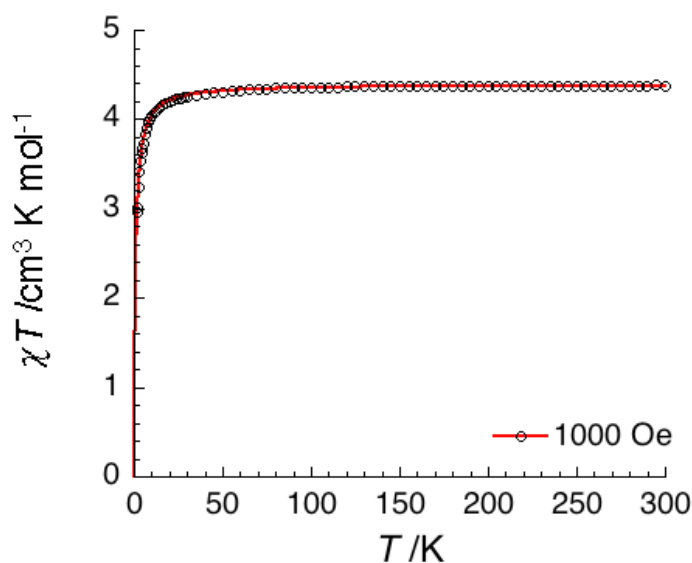
Un rol important în formarea rețelei cristaline au moleculele de apă de solvatare, care formează legături intermoleculare în centrul fiecărei unități celulare (Fig.8b). Aranjarea complexilor în cristal este favorizată și de interacțiunile intermoleculare conjugate $\pi \cdots \pi$ (3.57Å) între atomii de carbon ai inelelor aromatice.

Diferența dintre ligandul coordonat în formă bideprotonată în compușii $[\text{Fe}(5\text{-BrSalGT})\text{Cl}_2]$, **1** și **2** și forma necoordinată $[\text{H}_2(5\text{BrSalGT})\text{Cl}]$ se manifestă prin schimbarea lungimilor legăturilor C-O, N-C, N-N. Acest fenomen se explică prin faptul că în procesul de coordonare la metal, ligandul este supus deprotonării, fenomen care conduce la redistribuirea legăturilor în interiorul ligandului. În procesul de complexare cea mai mare schimbare stereochemică o are grupa terminală $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, care trece din poziția planară în forma necoordinată în poziție aproape perpendiculară față de restul ligandului în complexii respectivi. Fenomenul *îndoirii* ligandului se explică prin prezența unor interacțiuni intermoleculare asigurate de legăturile de hidrogen ale grupelor metil, precum și prin respectarea principiului de împachetare maximală.

Tabelul 2

Valorile lungimilor legăturilor (Å) și unghiurilor în compusul 2

Legături	Valoarea (Å)	Unghiuri	Valoarea (°)
Fe(1)-O(11)	2.063(2)	O(1)-Fe(1)-O(3)	97.09(11)
Fe(1)-O(1)	1.916(2)	O(1)-Fe(1)-O(2)	160.02(10)
Fe(1)-O(3)	1.923(2)	O(3)-Fe(1)-O(2)	91.53(11)
Fe(1)-O(2)	2.033(3)	O(1)-Fe(1)-O(11)	90.35(11)
Fe(1)-N(4)	2.105(3)	O(3)-Fe(1)-O(11)	160.95(10)
Fe(1)-N(1)	2.108(3)	O(2)-Fe(1)-O(11)	87.19(10)
		O(1)-Fe(1)-N(4)	85.57(10)
		O(3)-Fe(1)-N(4)	104.30(11)
		O(2)-Fe(1)-N(4)	74.82(10)
		O(11)-Fe(1)-N(4)	93.72(11)
		O(1)-Fe(1)-N(1)	104.82(10)
		O(3)-Fe(1)-N(1)	86.03(10)
		O(2)-Fe(1)-N(1)	93.70(10)
		O(11)-Fe(1)-N(1)	75.10(10)
		N(4)-Fe(1)-N(1)	164.54(11)

Fig.9. Dependența de temperatura a produsului χT pentru 2.

Proprietățile magnetice ale compușilor $[\text{Fe}(5\text{-BrSalGT})\text{Cl}_2]$, **1** și **2** au fost studiate în intervalul de temperaturi 1.8 - 300 K. Cu micșorarea temperaturii produsul χT rămâne constant și aproape de valoarea $4.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ceea ce confirmă starea de spin înalt a fierului cu cinci electroni necuplați și spinul total 5/2. Pentru exemplificare, în Figura 9 este prezentată variația experimentală a produsului χT cu temperatura pentru compusul **2**, fitată pentru $g = 2$ și constanta Weiss $\theta = 1.1$.

Concluzii

În urma condensării reactivului Girard T cu aldehida 5-bromsalicilică se obține un reactiv organic de tip cationic, care după coordonare la atomul de fier se supune unei deprotonări duble și se stabilizează în forma unui ligand monoanionic. Prin sinteză directă este posibilă separarea complexului $[\text{Fe}(5\text{-BrSalGT})\text{Cl}_2]$, iar prin recristalizare din soluții alcoolice-apoase în prezența ionilor azid pot fi obținuți compușii **1** și **2**. Studiul proprietăților magnetice demonstrează că compușii sunt paramagnetici, ionul de fier(III) se află în stare de spin înalt, iar între centrele paramagnetice nu se observă interacțiuni de schimb magnetic.

Bibliografie:

1. ARGAY, G., KALMAN, A. and LEOVAC, V. $[\text{Fe}(\text{HL})\text{Cl}_2]\text{EtOH}$, where HL is the monoanion of benzoylacetone S-n-propylisothiosemicarbazone. In: *Acta Cryst. C*, 1999, vol. 55, p.1440-1443.
2. GIRARD, A., SANDULESCO, G. Sur une nouvelle série de réactifs du groupe carbonyle, leur utilisation à l'extraction des substances cétoniques et à la caractérisation microchimique des aldéhydes et cétones. En: *Helv. Chim. Acta*, 1936, vol.19, no1, p.1095-1107.
3. LEOVAC, V.M. et al. Transition metal complexes with Girard reagent-based ligands, Part II: Copper(II) and zinc(II) complexes with pyridoxilidene and salicylidene Girard T hydrazone. In: *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, vol.86, p.379-384.
4. LEOVAC, V.M. et al. Transition metal complexes with Girard reagent-based ligands, Part III: Synthesis and characterization of salicylaldehyde Girard T hydrazone complexes. Crystal structure of ligand and two isostructural copper(II) complexes. In: *Struct. Chem.*, 2007, vol.18, p.113-119.
5. OTWINOWSKI, Z., MINOR, W. Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode. In: *Methods in Enzymology*, vol.276. *Macromolecular Crystallography*. Part A / Edited by Carter C.W. & Sweet R.M. New York: Academic Press, 1997. 307 p.
6. OWEN H. WHEELER. The Girard reagents, In: *J. Chem. Educ.*, 1968, vol.45, no6, p.435- 437.
7. OWEN H. WHEELER. The Girard reagents. In: *Chem. Rev.*, 1962, vol.62, no3, p.205-221.
8. PALAMARCIUC, O.V. et al. Synthesis, crystal structure and characterizations of iron(III) and copper(II) complexes with the hydrazone ligand obtained from 2-formylpyridine and Girard's T reagent. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2010, vol.363, no11, p.2561-2566.
9. REVENCO, M., SÎRGHIE, I., CHETRUȘ, P. *Titrimetrie*. Chișinău: USM, 1998. 275 p.
10. REVENCO, M.D. et al. Synthesis and Structure of a New Ligand Derived from Girard T Reagent and its Iron(III) Complexes. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol.54, issue 10, p.1581-1589.
11. SHELDRICK, G.M. *SHELX97, Program for Crystal Structure Refinement*. Germany: University of Gottingen, 1997.
12. TOMIC, Z.D. et al. Multi - π , π stacked interaction between planar chelate rings in the crystal structure of dichloro (2-hydroxy-1-naphthaldehyde-3-methyliso-thiosemicarbazonato)iron(III) hemiethanol solvate. In: *Inorg. Chem. Commun.*, vol.9, no8, 2006, p.833-837.
13. VISCONTINI, M., MEIER, J. N-Dimethylglycin-hydrazid-hydrochlorid, Reagenz zur Isolierung und Charakterisierung von Carbonyl-Derivaten. In: *Helv. Chim. Acta*, 1950, vol 33, no6, p.1773-1775.
14. VOJINOVIĆ, L.S. et al. Transition metal complexes with Girard reagent-based ligands, Part I: Synthesis and crystal structure of the first cobalt (III) complexes with Schiff base derivative of Girard reagent. In: *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, vol.7, p.1264-1268.
15. VOJINOVIĆ, L.S. et al. Transition metal complexes with Girard reagent-based ligands, Part IV: Synthesis and characterization of pyridoxilidene Girard T hydrazone complexes. Crystal structure of the copper(II) complex. In: *Struct. Chem.*, 2008, vol.19, p.807-815.
16. VOJINOVIĆ, L.S. et al. Transition metal complexes with Girard reagent-based ligands, Part V: Synthesis, characterization and crystal structure of pentagonal - bipyramidal manganese(II) complex with 2,6-diacetylpyridine bis(Girard-T hydrazone). In: *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, vol.13, p.1085-1088.
17. WANG XIN, MIN ZHANG XIAO, XIN LIU HAI, Synthesis, characterization and crystal structures of two *cis*-dioxo vanadium(V) complexes of monoanionic tridentate schiff base ligands. In: *Inorg. Chim. Acta*, 1994, vol.223, no1-2, p.193-197.
18. WANG XIN, MIN ZHANG XIAO, XIN LIU HAI, Synthesis, characterization and crystal structure of a *cis*-dioxo molybdenum (VI) complex of the schiff base Girard reagent T (salt), In: *J. Coord. Chem.*, 1994, vol.33, no3, p.223- 228.
19. ЯМПОЛЬСКАЯ, М.А. и др. Строение и свойства {S-метил-N1[1-(2'-оксифенил)-этилиден]изотиоисемикарбазидато-O,N1,N4} дихлорожелеза(III). В: *Ж. Неорг. Химии*. Т.30, 1985, №5, p.1221-1226.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului pentru Tineri Cercetători 14.819.02.15F.

Prezentat la 28.05.2015