

SINTEZA DIRIJATĂ A BAZELOR SCHIFF CARE CONȚIN HIDRAZINOBENZOTIAZOL, 4-AMINOTRIAZOL, LIZINĂ ȘI COMPUȘII LOR COORDINATIVI

Anastasia PAHOLNIȚAIA

Universitatea de Stat din Moldova

Lucrarea prezintă o revistă a bazelor Schiff care conțin hidrazinobenzotiazol, 4-aminotriazol, lizină și compușii coordinați cu acești liganzi descrise în literatura de specialitate. Compușii coordinați ai elementelor 3d cu acești liganzi au diferită compoziție, structură și proprietăți. Liganzii și compușii coordinați manifestă activitate antitumorală, antibacteriană, antituberculoasă, antiinflamatoare. Compușii coordinați ai cuprului cu acești liganzi manifestă activitate antitumorală sporită în comparație cu bazele Schiff corespunzătoare.

Cuvinte-cheie: baze Schiff, complexe, cupru, cobalt, nichel, activitate biologică.

DIRECTED SYNTHESIS OF SCHIFF BASES THAT CONTAIN HYDRAZINOBENZOTHIAZOLE, 4-AMINOTRIAZOLE, LYSINE AND COORDINATION COMPOUNDS WITH THESE LIGANDS

The paper presents a review of the Schiff bases that contain hydrazinobenzothiazole, 4-aminotriazole and lysine and coordination compounds with these ligands described in the literature. 3d metal coordination compounds with these ligands have different composition, structure and properties. Both ligands and coordination compounds manifest antitumor, antibacterial, and antituberculous activities. Copper(II) coordination compounds with these ligands manifest better antitumor activity than corresponding Schiff bases.

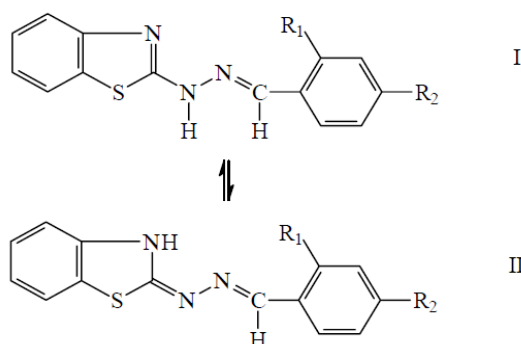
Keywords: Schiff bases, complexes, copper, cobalt, nickel, biological activity.

Introducere

În ultimii ani a crescut interesul față de hidrazone datorită capacităților lor de chelatare și proprietăților lor farmacologice [1-3]. Hidrazonele tiazolului și benzotiazolului prezintă o clasă interesantă de liganzi care conțin un set de atomi donori, precum azotul, sulfură și oxigenul, care lărgesc spectrul de proprietăți coordinațive și farmaceutice [4-7].

Rezultate și discuții

Hidrazonele obținute în baza 2-hidrazinobenzotiazolului cu aldehide aromatice manifestă activitate antituberculoasă, antimicrobiană, antitumorală [8-10] și antiinflamatoare [11]. Compușii coordinați ai elementelor 3d cu bazele Schiff obținute în baza hidrazinobenzotiazolului au compoziție, structură și proprietăți diferite. Proprietățile chimice și fizico-chimice ale produșilor de condensare a aldehydelor aromatice cu 2-hidrazinobenzotiazol pot exista în două forme tautomere cu următoarea structură:



$R_1: -NH_2, R_2: -H; R_1: -H, R_2: -OCH_3$ sau $R_1: -OH, R_2: -H$

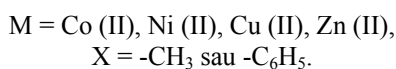
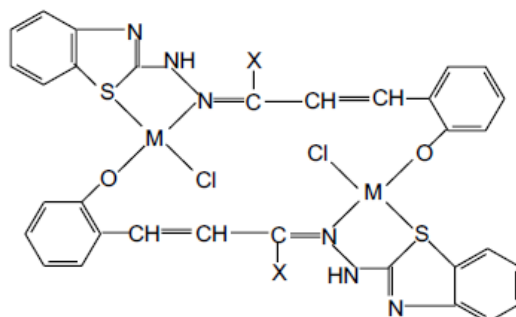
Fig.1. Tautomeria bazelor Schiff.

Acești compuși dețin atomi donori care pot forma cu ionul central legături chimice, fiind bi- sau tridentăți. Chelații liganzilor tridentăți sunt diferiți în proprietățile lor magnetice și stereochemice.

Bazele Schiff 2-benzotiazolilhidrazona-2-hidroxi-benzaldehidei (H_2L^a) și 2-benzotiazolilhidrazona-2-aminobenzaldehidei (HL^b) cu Cu(II) formează compușii coordinativi în raport 1:2 în compusul $[CuL_2^b]$ (5) și 1:1 în cazul compușilor coordinativi: $[Cu(HL^a)Cl(H_2O)] \cdot H_2O$ (1), $[Cu_2L_2^a] \cdot 2H_2O$ (2), $[Cu(HL^a)Br] \cdot 3H_2O$ (3), $[Cu(HL^b)Cl(H_2O)] \cdot Cl$ (4) și $[Cu(HL^b)Br(H_2O)] \cdot Br$ (6) [12]. Compușii 1,3-6 au structura monomerică, iar compusul 2 este dimer. Coordinarea ligandului cu ionul central are loc prin azot azometinic și benzotiazolic, oxigenul deprotonat al grupei fenolice în complexii 1-3 formând metalociclu din cinci și patru atomi. În compușii coordinativi 4,6 atomul central coordonează cu ligand prin azotul azometinic, benzotiazolic și aminic, în compusul 5 atomul central coordonează numai prin azotul azometinic și benzotiazolic, formând metalociclu din cinci și patru atomi. A fost studiată activitatea antimicrobiană și antifungică a compușilor sintetizați față de bacterii gramnegative (*E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa serotip IV*, *Proteus*), grampozitive (*Staphylococcus coagulazo*, *Streptococcus β-hemolitici pozitive de tip A și de tip B*) și fungi (*Candida albicans*, *Penicillium*). Ligandul H_2L^a are o activitate medie împotriva bacteriilor grampozitive, iar HL^b este complet inactiv. Toți compușii coordinativi ai cuprului(II) sunt biologic mai activi decât liganzii, în special contra bacteriilor grampozitive. Cea mai mare activitate antimicrobiană au manifestat compușii coordinativi (3), (4) și (6), datorită difuziei mai rapide a compușilor coordinativi prin membrana celulară.

În dependență de modul de sinteză, anionul și condițiile sterice, compușii coordinativi ai cuprului și nichelului, obținuți la interacțiunea cu 2-benzotiazolilhidrazona-4-metoxibenzaldehidei au diferită compoziție, structură și proprietăți magnetice [12].

În [4] din clorurile de Cu(II), Co(II), Ni(II) și Zn(II) au fost sintetizați compuși coordinativi cu formula generală $[M_2L_2Cl_2]$, unde HL sunt baze Schiff obținute la condensarea 2-hidrazinobenzotiazolului cu salicilidenacetona (HSAB) și cu salicilidenacetofenona (HSPB). Din datele termogravimetrice, magnetochimice ale spectroscopiei IR și ale spectrelor electronice autorii au presupus că în toți compușii coordinativi ligandul coordonează cu atom central prin azotul azometinic, sulf și oxigenul fenolic, a patra poziție fiind ocupată de ionul de clor. A fost presupusă următoarea structură:



Compușii coordinativi ai Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) în baza 2-(2'-hidroxi-3'-metoxifenil)-4-bromo-6-metilbenzotiazolului pot fi utilizați în procesul de fermentare. Experimentul a arătat că cei mai activi compuși coordinativi în fermentare sunt ai Co(II), Cu(II) și Fe(III) [14].

În urma analizei cu raze X [15] a fost stabilită structura compusului coordinativ al clorurii de nichel cu produsul de condensare a 2-hidrozobenzotiazolului și hidroxiacetonei (Fig.2). S-a demonstrat că poliedrul coordinativ prezintă un octaedru distorsionat. Atomul central coordonează cu ligandul tridentat prin azot benzotiazolic, azot azometinic și oxigenul grupei OH, formând două metalocicluri penta atomice. În sfera exterioară a compusului complex sunt doi ioni de clor și trei molecule de apă.

Tot acești autori au sintetizat și au studiat compușii complecși ai Co(II), Cu(II), Zn(II) cu produsul condensării hidrozobenzotiazolului și hidroxiacetonei. Din datele spectroscopiei IR, analizei magnetochimice și a spectrelor electronice s-a stabilit că, analog cu complexul nichelului, coordonează prin același set de atomi. A fost studiată activitatea antituberculoasă a acestor compuși complecși și a ligandului necordinat. Toți compușii coordinativi manifestă activitate antituberculoasă care este de 8 ori mai mare decât cea a Streptomicinei.

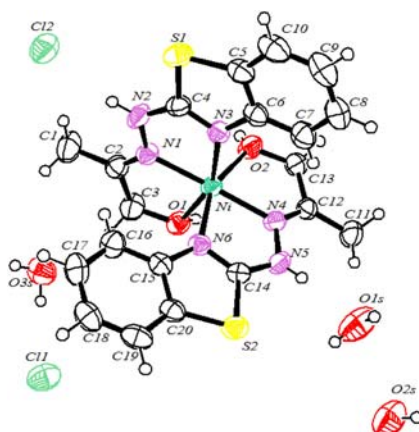
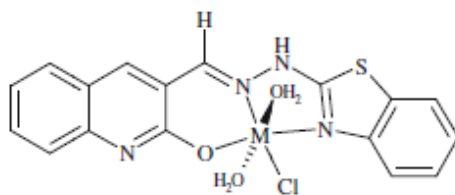


Fig.2. Structura $[\text{Ni}(\text{LH})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

O serie de compuși coordinațivi ai Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu 2 - [(4,6-dimetil-benzotiazol-2-il)-hidrazonometil] - 6-metoxi-fenol = (DBYHMP) a fost studiată în [16]. DBYHMP acționează ca ligand tridentat în toți compușii coordinațivi. Din datele analizei elementale, spectrelor IR și a datelor magnetochimice s-a constatat că compușii coordinațivi ai Fe(II), Co(II), Ni(II) stoichiometric sunt 1 : 2, au structură octaedrică, iar compușii coordinațivi ai Cu(II) și Zn(II) coordonează 1 : 1 (metal: ligand), structura lor este tetraedrică. Baza Schiff și compușii coordinațivi au fost testați la activitatea antimicrobiană împotriva *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Erwinia*, *Xanthomonas*. Compusul coordinațiv al nichelului a demonstrat o bună activitate antibacteriană împotriva *Escherichia coli* și *Salmonella typhi*, iar al cuprului a arătat o activitate maximă contra *Bacillus subtilis*. Compusul coordinațiv al Zn (II) de asemenea are o bună activitate antibacteriană împotriva *Staphylococcus aureus*, *Erwinia* și *Xanthomonas*. Compușii coordinațivi ai Zn și Ni au arătat o activitate similară împotriva *Xanthomonas*. A fost studiată și activitatea antifungică împotriva *Aspergillus niger*, *Fusarium moneliforme*, *Penicillium chrysogenum* și *Aspergillus flavus*. Grysofulvin a fost utilizat ca un medicament de referință. Compușii testați au arătat o activitate antifungică moderată.

Compușii coordinațivi ai Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn (II) cu baza Schiff obținută la interacțiunea 2-hidroxi-3-formilhinolinei cu 2-hidrazinobenzotiazol. A fost stabilit că toți compușii coordinațivi au structură octaedrică, raport stoichiometric de 1:1 și au următoarea structură [17]:



M: Co, Ni, Cu și Zn

Toți compușii coordinațivi sunt neelectroliți. Ligandul și compușii coordinațivi au fost testați la activitatea antimicrobiană împotriva *E.coli* și *Pseudomonas aeruginosa* și la activitatea antifungică împotriva *Aspergillus niger* și *Cladosporium*. Compusul coordinațiv al Cu(II) a arătat o activitate antimicrobiană și antifungică înaltă. Cu ajutorul spectroscopiei electronice de absorbție compușii coordinațivi sintetizați au fost testați la legarea lor cu ADN în sistem *E.coli*-ADN. S-a stabilit că cea mai bună legătură cu ADN au compușii coordinațivi ai Ni(II) și Cu(II).

În [18] prin metoda templată au fost obținuți compușii coordinațivi ai Cu(II) și Ni(II) în baza 2-hidrazinobenzotiazolului cu acetilcetona. Datele magnetochimice, analizei elementale, spectrelor electronice și a IR au arătat că în compușii coordinațivi în baza sărurilor de Cu(II) atomul central coordonează cu azotul azo-metinic format la condensarea 2-hidrazinobenzotiazolului cu acetilcetona. În cazul compusului coordinațiv în baza acetatului de cupru se formează un dimer, iar în cazul clorurii de cupru(II) se formează un monomer. Tipul de coordonare a acestui compus depinde numai de raportul stoichiometric Ni : (hidrH) : (alilH) în raport de 1 : 1 : 1 în complexul (a) și în raport de 1 : 2 : 1 în complexul (b) (Fig.3).

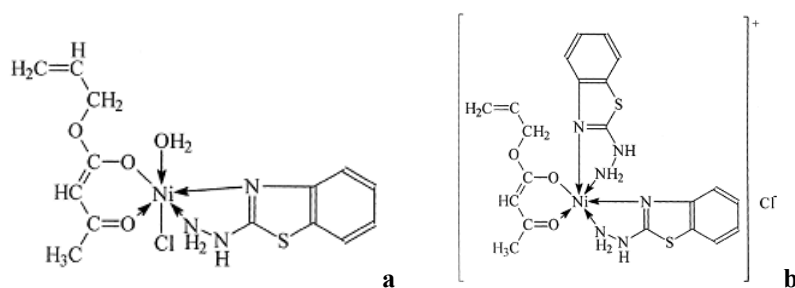


Fig.3. Structura presupusă pentru $[\text{Ni}(\text{alil})(\text{hidrH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (a) și $[\text{Ni}(\text{alil})(\text{hidrH})_2]\text{Cl}$ (b).

În [19] au fost obținuți compuși coordinațivi ai Cu(II) și Mn(II) cu 2-benzotiazol-2-il-hidrazonometil)-6-metoxifenolului. La recristalizarea compușilor sintetizați au fost obținute monocristale. Analiza cu raze X a stabilit că compusul coordinațiv al Cu(II) este binuclear, sferile de coordinare a ionilor de cupru sunt foarte diferite (Fig.4a). Primul ion de Cu(II) coordinează cu azot azometinic și benzotiazolic, în funcție de punte coordinează și ioni de clor și oxigen fenolic, formând geometrie tetragonală distorsionată. În timp ce al doilea ion de Cu(II) formează un octaedru distorsionat: CuO_4Cl_2 . Poziții ecuatoriale sunt ocupate de atomii de oxigen din grupa OH și un atom de oxigen al metoxi-grupei împreună cu un atom μ -clorură și un alt anion de clor ocupă poziția ecuatorială.

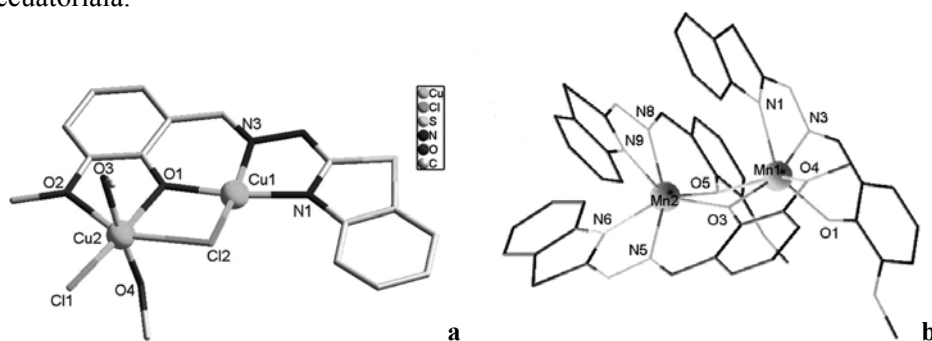


Fig.4. Structura compușilor coordinațivi $[\text{Cu}_2\text{L}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ (a) și $[\text{Mn}_2\text{L}_3]^+$ (b).

Compusul complex al Mn(II) este la fel binuclear (Fig.4b), dar diferă de compusul coordinațiv al Cu(II). Doi atomi de Mn sunt legați în funcție de punte prin oxigeni fenolici de la doi liganzi formând un patrulater distorsionat. Poliedrul coordinațiv în jurul atomilor Mn(1) și Mn(2) poate fi descris MnN_2O_4 și MnN_4O_2 cu un aranjament antiprismatic trigonal. Așa tip de coordinare se întâlnește mult mai rar.

O serie de compuși coordinațivi de Cu(II), Ni(II), Co(II) și Zn(II) cu bază Schiff în baza 2-hidrazinobenzotiazolului cu acidul 2-formilfenoxiacetic a fost studiată în [20]. Potrivit datelor analizei elementale, conductibilității electrice, a spectroscopiei IR, a datelor magnetochimice și termogravimetrice, compușii coordinațivi sunt monomerici, au structura octaedrică și sunt neelectroliti. Prin metoda gel-electroforeză au fost studiate interacțiuni între ligandul liber și compușii coordinațivi cu ADN. Tehnica funcționează pe migrarea ADN-ului sub influența potențialului electric. Studiile de electroforeză în gel a ligandului liber sau a compușilor coordinațivi au arătat că nu există nici clivaj semnificativ de ADN. Prin spectroscopie UV-VIS a fost studiată legarea complexelor la ADN, păstrând concentrația constantă a complexului și variind concentrația soluției de ADN. Cea mai mare constantă de legare cu ADN are compusul coordinațiv al cuprului, care este egală cu $4,3 \cdot 10^4$.

În [21] autorii au studiat compușii coordinațivi ai Cu(II), Ni(II) cu 2-(cinamil)-4-bromo-6-metil benzotiazolilhidrazona. Conform datelor privind spectrele IR, termogravimetrice și potrivit analizei elementale, compușii coordinațivi sunt monomeri, ligandul este bidentat și coordinează cu atomul central prin azot azometinic și azot benzotiazolic.

În [22] a fost efectuată sinteza a trei liganzi: 2- (2-hidroxi-5-cloro acetofenil) - benzotiazolil hidrazonă (L_1), 2- (2-hidroxi- 3-iodo- 4-metil- 5-cloro acetofenil) benzotiazolil hidrazonă (L_2), 2- (2-hidroxi-3-iodo-5-cloro acetofenil) benzotiazolil hidrazonă (L_3) și a opt noi compuși complecși cu polipiridină și fenantrolină ai Mn(II), Fe(II), Co(II) și Zn(II) cu acești liganzi cu formula generală $[\text{M}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{Cl}_2$ (1-4) și $[\text{M}(\text{fen})_2\text{L}]\text{Cl}_2$ [5-8]. Din datele analizei termogravimetrice, spectroscopiei IR și ^1H , RMN, a spectrelor electronice de absorbție s-a stabilit că liganzii studiați sunt bidentati și coordinează cu atom central prin azot azometinic și oxigen fenolic.

Au fost studiați trei compuși complecși ai Cu(II) cu formulele generale: $[\text{Cu}(\text{HL}^a)(\text{L}^c)\text{Br}]$ (1), $[\text{CuL}^a\text{L}^c]$ (2) și $[\text{CuL}^b\text{L}^c]\text{Na}$ (3), unde $\text{HL}^a = 2\text{-benzotiazolilhidrazona } 4\text{-dimetilaminobenzaldehidei}$, $\text{H}_2\text{L}^b = \text{hidrazona } 2\text{-benzotiazolil-2-hidroxibenzaldehidei}$ și $\text{HL}^c = \text{N,N-dimetilhidrazona } 2\text{-hidroxi-1-formilnaftalenului}$ [23]. Complecșii au fost caracterizați prin analiză elementală, termogravimetrică, a spectrelor IR, electronice și RES. Ligandul HL^a bidentat și electroneutral coordinează cu atom central prin setul de atomi N,N, în formă tautomeră I în complexul (1) și monobazic bidentat coordinează prin setul de atomi N,N, în formă tautomeră II din complexul (2). Ligandul H_2L^b acționează ca tridentat, prin setul de atomi N,N,O, în formă tautomeră II în complexul (3). În toți complecșii, HL^c coordinează cu ligand bidentat monobazic prin setul de atomi donori N,O. Atomul central este pentacoordinat în complecșii (1) și (3) și tetracoordinat în complexul (2). Toți compușii coordinativi și liganzii au fost testați la activitate antifungică și antimicrobiană. Compușii coordinativi 1 și 3 au cea mai mare activitate antifungică și antimicrobiană.

Autorii [24] au studiat compusul coordinativ al Cu(II) cu 2-tiofenaldehida-2-benzotiazolilhidrazona (TBTH) în soluție. A fost propusă o metodă de extracție spectrofotometrică sensibilă și selectivă pentru determinarea unor cantități mici de cupru. Metoda se bazează pe formarea unui complex de cupru TBTH, care poate fi extras în benzen cu soluția tampon de acetat cu $\text{pH} = 5,1$. Extractul este stabil timp de cel puțin 2 ore. Coeficientul molar de absorbție a compusului complex este $4,4 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A fost stabilit că în sistemul format după legea lui Beer se extrag $12 \mu\text{g}$ de cupru în 10 ml de benzen.

În [25] au fost studiați compuși coordinativi ai Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu 5-chloro-, 5-bromo- și 5-metil-2-tiofenaldehid-2-benzotiazolilhidrazona (CTBH, BTBH și MTBH). Acești compuși complecși sunt insolubili în apă, dar sunt foarte solubili în solvenți organici benzen, chloroform și metilizobutilcetonă. Compușii coordinativi ai zincului sunt mai puțin solubili în benzen. Compușii sintetizați au fost studiați spectrofotometric în soluție de benzen și s-a stabilit că compușii coordinativi ai Co(II) au un foarte mare coeficient molar de extincție și pot fi utilizați în chimia analitică. Compușii coordinativi ai Cu(II) se formează în raport 1:2 metal ligand, maximumul de absorbție a complecșilor este la 430 nm, ei pot fi extrași cantitativ cu benzen în diapozon larg de pH (de la slab acid până la bazic), coeficientul molar de absorbție este egal cu $4\text{-}5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Prin aceeași metodă a fost studiat în soluție compusul complex al fierului cu 2-acetilpiridin-2-benzotiazolilhidrazonă (APBH) [26]. S-a stabilit că compusul complex se formează în raport metal ligand 1:3 insolubil în apă, poate fi extras în benzen la pH de la 3,5-10,8, maximumul absorbției a complexului este la 418 nm, coeficientul molar de absorbție este egal cu $4,54 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

În ultimul timp crește interesul față de compușii complecși în baza 4-amino-1,2,4-triazolului și derivații lui care manifestă proprietăți magnetice [27].

Autorii [27] au studiat 5 compuși complecși noi: $[\text{Ag}_2(\text{tmat})_2(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$ (1), $[\text{Ag}_2(\text{tmat})_4](\text{PF}_6)_2$ (2), $[\text{Ag}_2(\text{tmat})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (3), $[\text{Cu}_3(\text{tmat})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4) și $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_6(\text{tmat})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5), obținuți la interacțiunea sărurilor de argint și cuprului cu (E)-(tiofen-2-il)-N-(4H-1,2,4-triazol-4-il)metaniminei (tmat).

În compusul coordinativ 1 atomul central coordinează cu ligandul în formă Y și cu o moleculă de acetonitril. Asemănător coordinează atomul central și în compușii 2 și 3, numai că acetonitrilul este înlocuit cu tmat.

Analiza cu raze X a complexului 4 a arătat că este un compus coordinativ trinuclear liniar atomul central Cu2 în poziție ecuatorială coordinează cu 4 atomi de azot triazolic ai ligandului, iar pozițiile axiale sunt ocupate de atomii de azot triazolic din alte două molecule ale ligandului. Ambii atomi de Cu terminali coordinează cu 3 atomi de N triazolic de la 3 molecule de ligand și cu 3 atomi de oxigen din apă formând octaedru distorsionat. În sfera externă a complexului sunt 6 anioni de perchlorat și 4 molecule de apă (Fig.5).

Analiza cu raze X a compusului 5 a arătat că este un tetranuclear (Fig.6). Fiecare unitate asimetrică în compusul 5 conține câte 2 atomi de Cu care coordinează cu atomii centrali, prin azot triazolic, ai ligandului tmat, cu o moleculă de apă și monodentat coordinează cu două grupuri OAc^- , în funcție de punte joacă 2 grupuri de OAc^- . Atomul central Cu1 formează o bipiramidă trigonală distorsionată, iar Cu2 formează o piramidă pătrată alungită distorsionată.

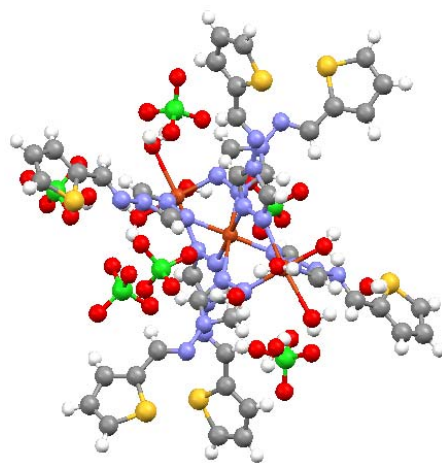


Fig.5. Structura complexului $[\text{Cu}_3(\text{tmat})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

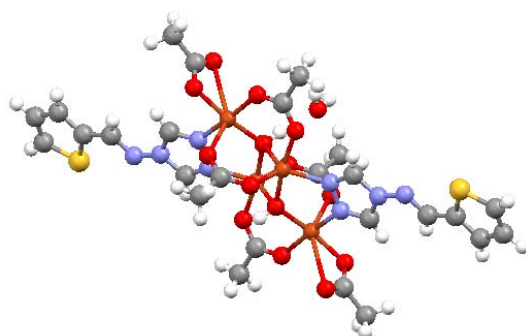


Fig.6. Structura complexului $[Cu_4(OH)_2(OAc)_6(tmat)_2] \cdot 2H_2O$.

În [28] au fost sintetizați compușii coordinativi ai Ag(I) cu baza Schiff, obținuți la interacțiunea 4-amino-1,2,4-triazolului cu aldehida salicilică. La interacțiunea sărurilor de Ag(I) cu baza Schiff în raport 1:1 în mediu $H_2O/CH_3CN(1:1)$ au fost obținuți următorii compuși complecși: $[Ag_2(\mu_2-L_1)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2$ (1a),

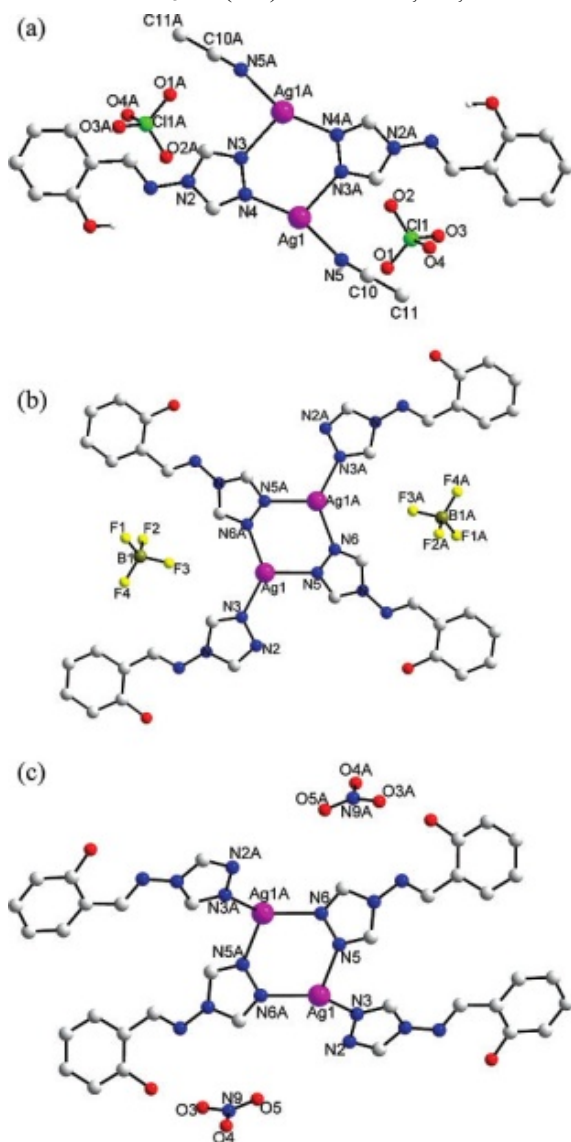


Fig.7. Structura $[Ag_2(\mu_2-L_1)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2$ (1a), $[Ag_2(\mu_1-L_1)_2(\mu_2-L_1)_2](BF_4)_2 \cdot 2H_2O$ (1b) și $[Ag_2(\mu_1-L_1)_2(\mu_2-L_1)_2](NO_3)_2$ (1c).

$[Ag_2(\mu_1-L_1)_2(\mu_2-L_1)_2](BF_4)_2 \cdot 2H_2O$ (1b) și $[Ag_2(\mu_1-L_1)_2(\mu_2-L_1)_2](NO_3)_2$ (1c). Compușii complecși obținuți, în dependență de sinteză, anion și condiții sterice, au diferită componentă, structură și proprietăți magnetice. Analiza cu raze X a arătat că toți compușii complecși sunt binucleari, grupa OH din fragmentul fenolic nu participă la coordinare (Fig.7). Compusul 1a este dimer, fiecare atom de Ag(I) coordinează cu doi atomi de azot triazolic și cu un atom de azot din acetonitril, formând un metalociclu din 6 atomi $\{Ag_2N_4\}$. Structura este practic planară. A fost comparată structura compusului coordinativ 1a cu structura compușilor coordinativi 1b și 1c în care ionii centrali în loc de acetonitril coordinează cu o moleculă de ligand; structura lor tot este practic planară (Fig.7).

Asemănător Ag(I) coordinează și cu 1-(1,2,4-triazol-4-iliminometil)-2-naftol [29].

În continuarea cercetării acestei clase de compuși coordinativi autorii [30] au sintetizat compuși coordinativi ai zincului și ai cobaltului în baza 4-amino-1,2,4-triazolului și aldehidei salicilice. Analiza spectrelor IR a arătat ca în complecșii $[Zn(L)_2(SCN)_2]$ (1) și $[Co_2(L)_5(SCN)_4] \cdot H_2O$ (2) grupele $(C=N)$ și OH nu participă în procesul de coordinare cu ion central. Aceste concluzii au fost confirmate prin analiza cu raze X. Poliedrul coordinativ al primului compus complex prezintă un tetraedru deformat. Atomul central coordinează cu 2 grupe diferite ale tiocianatului și cu 2 atomi de azot de la 2 molecule de 4-salicilidenamino-1,2,4-triazola (Fig.8a). Compusul $[Co_2(L)_5(SCN)_4] \cdot H_2O$ este un compus binuclear, poliedrul coordinativ prezintă un octaedru deformat, în care funcția de punte o îndeplinesc atomii de azot din triazol; poziții ecuatoriale sunt ocupate de atomii de azot ai triazolului monodentat și atomul de azot al tiocionatului (Fig.8b). Ambii compuși coordinativi au ligături puternice de hidrogen.

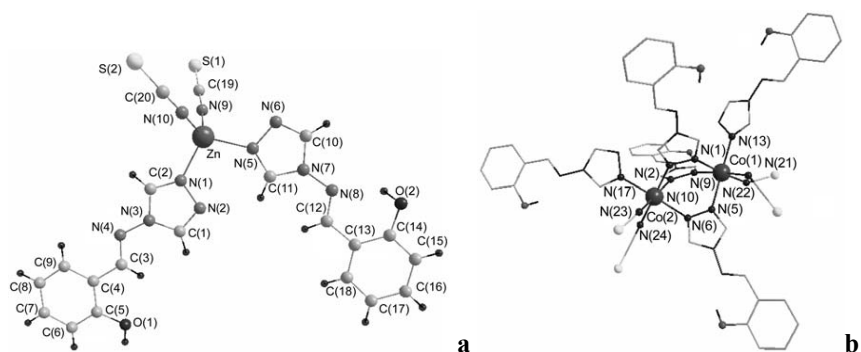


Fig.8. Structura complexelor $[Zn(L)_2(SCN)_2]$ (a) și $[Co_2(L)_5(SCN)_4] \cdot H_2O$ (b).

De asemenea, a fost studiat compusul coordinativ al Zn(II) în baza N-1-(3-piridin)etileden-4H-1,2,4-triazol-4-aminei [31]. Analiza cu raze X a aratat că ionul central coordonează cu 2 atomi de azot piridinici, în poziții apicale sunt atomii de azot triazolic și coordonează cu 2 atomi de oxigen din apă, formând un octaedru deformat. În sfera internă sunt 2 atomi de perchlorat (Fig.9).

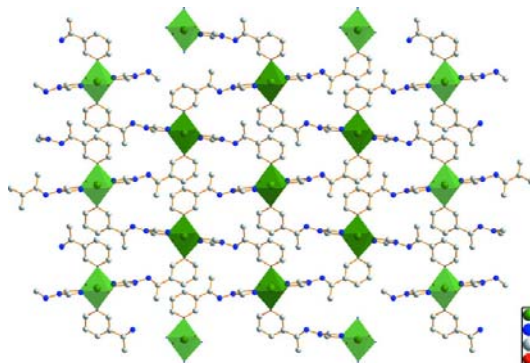


Fig.9. O parte a structurii cristaline a $\{[Zn(C_9H_9N_5)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2\}_n$.

Autorii [32] au sintetizat compușii coordinativi ai Cu(II) și Zn(II) cu bazele Schiff, obținute la interacțiunea derivaților N-substituit-3-formil-4-hidroxyquinolin-2-(1H)-one. La recristalizarea acestor compuși coordinativi din soluția binară DMSO/DMSO- MeOH au fost obținute monocristale, a căror structură este prezentată în Fig.10 a,b.

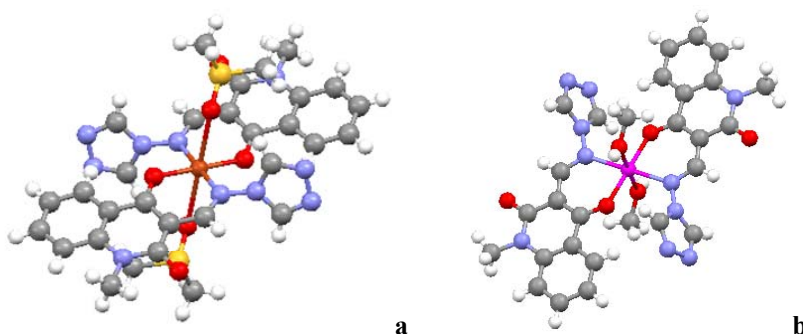


Fig.10. Structura cristalină a: Cu(II) cu 3-((E)-(4H-1,2,4-triazol-4-ylimino)methyl)-4-hidroxy-1-methylquinolin-2(1H)-one (a); Zn(II) cu 3-((E)-(4H-1,2,4-triazol-4-ylimino)methyl)-4-hidroxy-1-methylquinolin-2(1H)-one (b).

Din Figura 10 (a) se vede că ionul central se află în centrul inversiei și formează un octaedru coordinativ distorsionat. În plan ecuatorial ionul central coordonează cu 2 atomi de oxigen fenolic simetric echivalenți și cu 2 atomi de azot azometinici. Poziții axiale ocupă 2 molecule de DMSO. Datele spectroscopiei IR și analiza elementală au dovedit că compusul complex în stare solidă conține apă de cristalizare, dar a fost înlocuită cu molecule de DMSO în timpul recristalizării. Cum și se aștepta, sistemul hinolinic este planar.

În structura compusului coordinativ al zincului ionul central se află în centrul inversiei, dar octaedrul coordinativ nu este distorsionat ca în cazul compusului coordinativ al Cu. Poziții axiale ocupă 2 molecule de metanol care au înlocuit 2 molecule de apă de cristalizare în timpul recristalizării. În poziții ecuatoriale ionul central, ca și în cazul compusului coordinativ al cuprului, coordinează cu 2 atomi de oxigen fenolici simetric echivalenți și cu 2 atomi de azot azometinici.

Toți liganzii și compușii complecși au fost testați la activitatea antifungică față de *Candida albicans*, compușii complecși ai Zn(II) cu N-substituit-3-formil-4-hidroxyquinolin-2-(1H)-one au aratat o activitate mai mare decât liganzii respectivi. Compușii coordinativi ai Cu(II) cu N-substituit-3-formil-4-hidroxyquinolin-2-(1H)-one au arătat o activitate în descreștere față de ligandul respectiv. Această descreștere în activitate poate fi legată de solubilitatea mică a compușilor coordinativi în suspenzia de testare la concentrații mari. Deși niciunul din liganzii sau compușii coordinativi ai acestora nu a arătat activitate comparabilă cu Amfotericina B, ei totuși au arătat activitate antifungică la concentrații scăzute rezonabile și pot fi prezentați ca o alternativă în terapie pentru Candidoză.

Testarea acestor liganzi și compușii complecși la activitatea antimicrobiană a arătat că ei nu manifestă activitate.

În [33] au fost studiate 4 noi compuși coordinativi: $\{[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-ClPhtrz})][(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)]\}_n$ (1), $\{[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-BrPhtrz})][(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)]\}_n$ (2), $\{[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-ClPhtrz})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\}_n$ (3) și $\{[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-BrPhtrz})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\}_n$ (4), unde ClPhtrz = N-[(E)-(4-clorfenil)metiliden]-4H-1,2,4-triazol-4-amină; BrPhtrz = N-[(E)-(4-bromfenil)metiliden]-4H-1,2,4-triazol-4-amină. Cu ajutorul analizei cu raze X au fost descifrate structurile compușilor coordinativi obținuți. Structurile complecșilor izostructurali 1-4 sunt formate din cationi polimerici $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-XPhtrz})]^+$ (Fig.11 a,b). Structura polimerică este formată din 2 atomi Cu1 și Cu2-simetrice care sunt legați în funcție de punte cu azoți triazolici ai ligandului și cu atom de hidroxid. În cazul compușilor 1 și 2 în poziții axiale atomul central Cu1 coordinează cu 2 anioni BF_4^- , iar Cu2 coordinează cu 2 molecule de apă. În compușii 3 și 4 în poziții axiale ambii atomi centrali coordinează cu 2 molecule de apă. Compușii coordinativi au structura bipiramidei tetragonale distorsionate. Potrivit datelor magnetochimice, toți compușii coordinativi au proprietăți antiferomagnetice.

Autorii [34] au studiat compușii coordinativi ai Cu(II) cu baza Schiff ClPhtrz și 4,4' bipiridil. Cu ajutorul analizei cu raze X a fost stabilit că ligandul coordinează cu atomul central cu azot triazolic în cazul compușilor coordinativi $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipi})(\text{ClPhtrz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{An})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, (An = ClO_4^- (1), BF_4^- (2)). Poliedrul coordinativ prezintă un octaedru alungit.

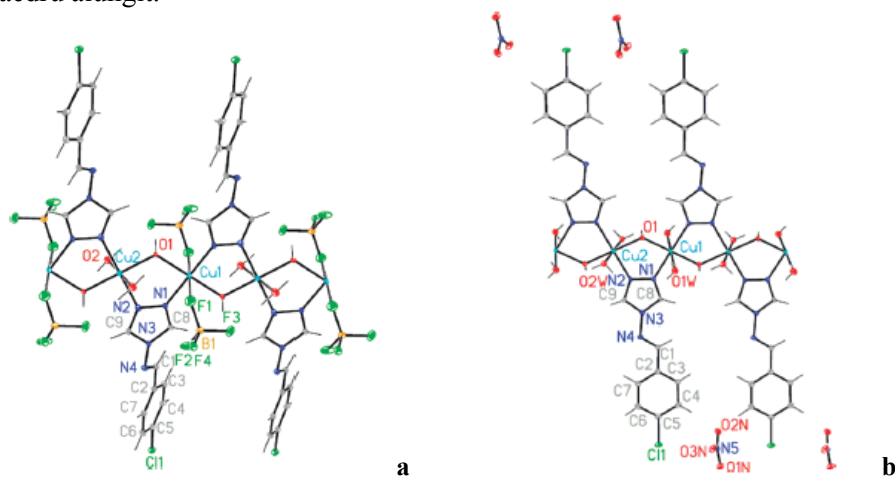
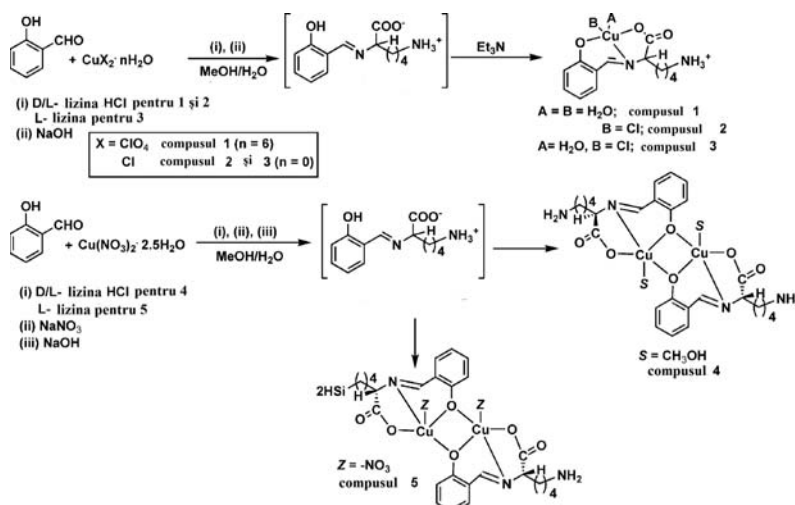


Fig.11. Structura compușilor coordinativi $\{[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-ClPhtrz})][(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)]\}_n$, $\{[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-BrPhtrz})][(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)]\}_n$ (a); $\{[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-ClPhtrz})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\}_n$, $\{[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-BrPhtrz})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\}_n$ (b).

Compușii coordinativi ai bazelor Schiff obținuți în baza aminoacizilor sunt deosebit de activi în biologie. Recent, au fost raportate studii privind astfel de complecși metalici ai bazelor Schiff [35-37].

În [38] autorii au obținut 5 compuși coordinativi ai Cu (II) cu baza Schiff 6-amino-2-[(2-hidroxybenzilidene) amino]hexanoate}, 3 mononucleari $\{[\text{Cu}(\text{rslysH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ClO}_4$ (1); $[\text{Cu}(\text{rslysH})\text{Cl}]$ (2); $[\text{Cu}(\text{slysH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ (3) și 2 binucleari $\{[\text{Cu}_2(\text{rslysH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ (4); $[\text{Cu}_2(\text{slysH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (5)

rslys and *slys* = 6-amino-2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]hexanoate}. Acești compuși complecși au fost obținuți prin Schema 1. După 12 ore de reacție și prin evaporare lentă au fost obținute monocristale de culoare albastră (compusul 1), albastră-închis (compusul 2) și verde-închis (compușii 3-5). Cu ajutorul analizei cu raze X au fost depistate structurile compușilor coordinativi obținuți. În compusul 1 atomul central coordinează cu ligand tridentat prin atomi de azot azometinic, oxigen fenolic, oxigen carboxilic și cu 2 molecule de apă formând o piramidă pătrată ușor distorsionată (Fig.12 a). Grupa $-NH_2$ terminală este deprotonată; sarcina complexului este echilibrată de ion de perchlorat. Complexul 2 este electroneutral. Atomul central este legat de $[O_2N]$ atomi din baza Schiff formând structura plan pătrată (Fig.12 b). Structura complexului 3 diferă de compusul complex 2, atomul central în poziția axială coordinează cu oxigen din apă formând o piramidă pătrată distorsionată (Fig.12 c).



Schema 1. Sinteza compușilor complecși 1-5.

Compusul 4 este compus racemic. Atomul central coordinează cu ligand tridentat prin setul de atomi donori $[O_2N]$. În funcție de punte este oxigenul fenolic. În poziții axiale coordinează cu moleculele de metanol formând o piramidă pătrată distorsionată (Fig.13 a).

În compusul 5 atomii centrali de cupru coordinează cu baza Schiff tridentată formând o piramidă ușor deformată. În funcție de punte este oxigenul fenolic. Spre deosebire de compusul 4, în acest complex poziția axială este ocupată de nitrat anionul (Fig.13 b).

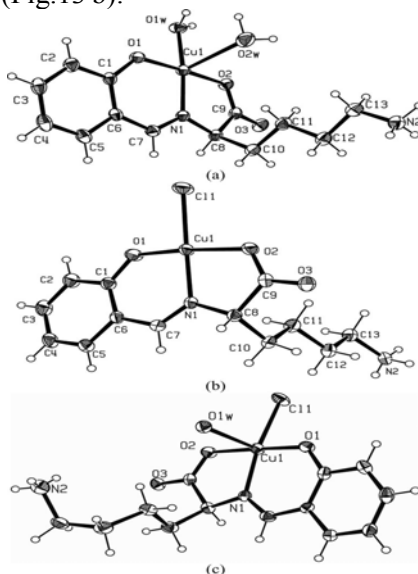


Fig.12. Structura cristalină a compușilor coordinativi $\{[Cu(rslysH)\cdot(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\cdot ClO_4$ (a), $[Cu(rslysH)Cl]$ (b) și $[Cu(slysH)(H_2O)Cl]$ (c).

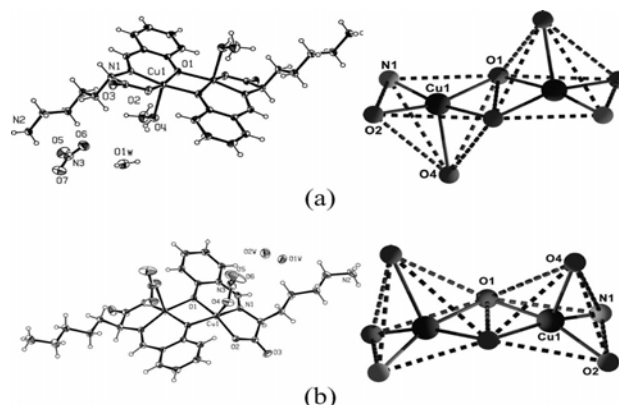


Fig.13. Structura cristalină a $\{[Cu_2(rslysH)_2(CH_3OH)_2] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2$ (a); $[Cu_2(slysH)_2(NO_3)_2] \cdot (H_2O)_3$ (b).

Autorii [39-41] au studiat 2 complecși chirali și un complex fluorescent racemic cu Zn $\{[Zn_2(slysH)_2Cl_2](CH_3OH)_2(H_2O)_3$ (1), $[Zn_2(slysH)_2(NO_3)_2](H_2O)_3$ (2), $[Zn_2(rslysH)_2(m-OAc)_2]$ (3)} unde slys = 6-amino-2- $\{(2\text{-hydroxybenzylidene)amino}\}$ hexanoate. Acești compuși au fost caracterizați prin difracție cu raze X și prin diverse analize spectroscopice. Structurile compușilor 1 și 2 au 2 atomi centrali de zinc. În funcție de punte sunt atomii de oxigen din grupa fenolică și o clorură sau nitrat ion în poziția axială, formând cu ligandul tridentat o piramidă pătrată distorsionată (Fig. 14 a,b).

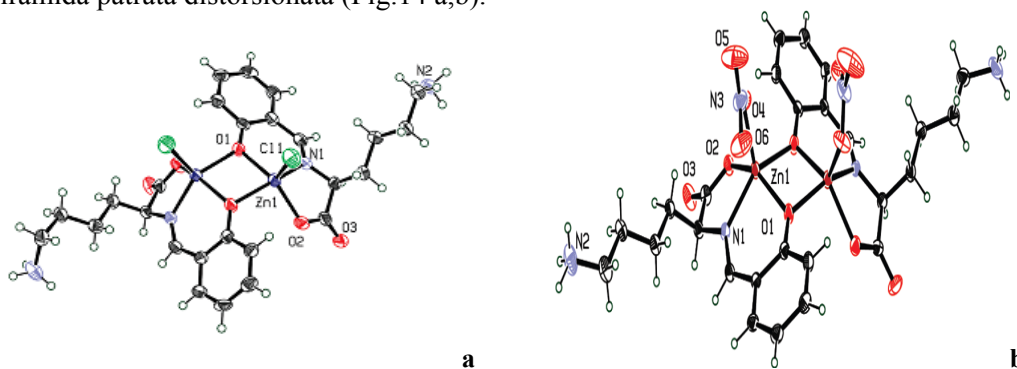


Fig.14. Structura cristalină a compușilor complecși $[Zn_2(slysH)_2Cl_2](CH_3OH)_2(H_2O)_3$ (a), $[Zn_2(slysH)_2(NO_3)_2](H_2O)_3$ (b).

Compușul 3 diferă structural în funcție de punte a grupurilor de acetat; structura cristalografică este piramidă pătrată extrem distorsionată (Fig. 15). Acești compuși (1-3) sunt fluorescenți, fie sub formă solidă sau dizolvată, în condiții neutre și apoase (pH = 7,4; 0,01 M tampon HEPES, H₂O-MeOH = 9 : 1), randamentele cuantice sunt $\Phi_F = 0,17$ (1), 0,21 (2) ($\lambda_{ex} = 352$ nm, $\lambda_{em} = 452$ nm), $\Phi_F = 0,16$ (3) ($\lambda_{ex} = 354$ nm, $\lambda_{em} = 452$ nm). Complexul 1 a fost testat ca sensor în apă la pH-ul fiziologic cu o varietate de halogenuri, carbonați, acetati și anioni de fosfat. Acest compus complex a fost găsit ca un sensor cu o fluorescență foarte selectivă pentru anorganic pirofosfat (PPi). Fluorometric și colorimetric a fost stabilit că compusul 1 este selectiv pentru ionii de fosfat în acest mod: $PPi \geq ATP > ADP$ (ATP- adenzin trifosfat, ADP- adenzin difosfat). Toate aceste specii de zinc au demonstrat că pot avea o fluorescență foarte selectivă pentru Cu^{2+} prin deplasarea directă a 2 ioni de zinc în mediu apos la pH fiziologic. Cu toate acestea, compușii 1 și 2 cu punte de fenolat au arătat o mai bună selectivitate față de Cu^{2+} peste ioni competitivi, Ni^{2+} și Co^{2+} decât compusul 3.

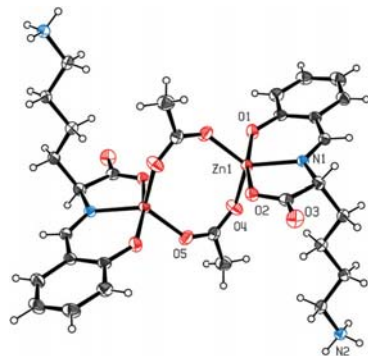


Fig.15. Structura cristalină a compusului complex $[Zn_2(rslysH)_2(m-OAc)_2]$.

În [42] a fost studiat compusul coordinativ al Mn(III) cu [N-(2-hidroxi-1-naftiliden)lisin]. Din datele magnetochimice, privind spectrele IR, spectrele RMN și din analiza termogravimetrică a fost stabilit că compusul coordinativ este paramagnetic, are structura octaedrică, conține în structura sa apă de cristalizare. Compusul coordinativ a fost testat la activitatea antimicrobiană

împotriva *Staphylococcus aureus* (RSKK-07035), *Shigella dysenteria type 7* (NCTC 9363), *Listeia monocytogenes 4b* (ATCC 19115), *Escherichia coli* (ATCC 1230), *Salmonella typhi H* (NCTC901.8394), *Staphylococcus epidermis* sp., *Brucella abortus* (RSKK-03026), *Micrococcus luteus*., *Bacillus cereus*., *Pseudomonas putida* și la activitatea antifungică împotriva *Candida albicans* (Y-1200-NIH). El a arătat o activitate antimicrobiană și antifungică foarte bună, care poate fi comparată cu preparatele utilizate în medicină.

Autorii [43] au descris structura cristalină a compusului coordinativ al Fe(III) cu N-saliciliden-lisina. Atomul central coordinează cu 2 molecule de ligand prin azot iminic, oxigen carboxilic și oxigen fenolic (Fig.16). A fost calculată constanta de legare a compusului coordinativ cu AND, care este egală cu $3,0(\pm 0,8) \cdot 10^4 \text{ g/M}^{-1}$, și determinate maximurile de absorbție a compusului coordinativ ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 483(2200), 412(2100)).

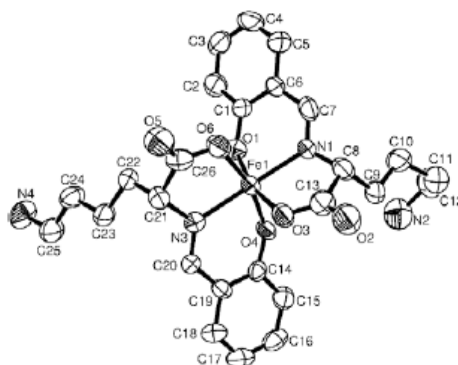


Fig.16. Structura cristalină $[\text{Fe}(\text{sal-lysH})_2](\text{PF}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

În [44] a fost obținut compusul complex al Cu(II) cu baza Schiff în baza aldehidei salicilice și ϵ -acetyl-L-lisinei. Compusul coordinativ este bine solubil în apă, metanol și etanol. Din datele spectrelor de absorbție, analizei elementale și a spectrelor REP autorii au presupus că atomul central coordinează cu baza Schiff prin oxigen fenolic, azot iminic și oxigen carboxilic, al patrulea loc ocupă o moleculă de apă și în poziție axială – 2 molecule de apă.

Concluzii

Bazele Schiff care conțin hidrazinobenzotiazol, 4-aminotriazol și lizină, descrise în literatura de specialitate, pot forma compuși coordinativi cu diferite structuri. Liganzii și compușii coordinativi studiați în acest articol manifestă activitate antitumorală, antibacteriană, antituberculoasă, antiinflamatoare. Compușii coordinativi ai cuprului cu acești liganzi manifestă activitate antitumorală și antimicrobiană sporită, în comparație cu bazele Schiff corespunzătoare.

Referințe:

- DUTTA, R.L. Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhydrazones and related ligands. In: *J. of Scientific and Ind. Research*, 1985, vol.44, p.635-674.
- GURSOY, A., TERZIOGLU, N., ÖTUK, G. Synthesis of some new hydrazide hydrazones, thiosemicarbazides and thiazolidinones as possible antimicrobials. In: *J. Med. Chem.*, 32, 1997, p.753.
- CHOLHAN, Z.H. Synthesis, characterization, and biological properties of bivalent transition metal complexes of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) with some acylhydrazine derived furanyl and thienyl ONO and SNO donor schiff base ligands. In: *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2001, 31, no.1, p.1.
- MOHAPATRA, R.K., DASH, M., PARJOSHI, S.B. and DASH, D.C. Synthesis and spectral characterization of transition metal complexes with benzothiazolyl-2-hydrazones of salicylidene acetone and salicylidene acetophenone. In: *Acta Chim. Pharm. Indica*, 2012, 2(4), p.156-162.
- LAKSHMI, N.S., YOUNG, K.S., SUNG, O.B., VARADA RAMMI. Review on Analytical and Biological applications of Hydrazones and their Metal Complexes. In: *J. Chem.*, 2012, 9(3), p.1288-1304.
- ANITHA, C., SUMATHI, S., THARMARAJ, P., SHEELA, C.D. Synthesis, Characterization, and Biological Activity of Some TransitionMetal Complexes Derived from Novel Hydrazone Azo Schiff Base Ligand. In: *Int. J. Inorg. Chem.*, 2011, 1155, p.493-942.
- CĂLINESCU, M., ION, E. and STADNER, A.-M. Studies on nickel (II) complex compounds with 2-benzothiazolyl hydrazones. In: *Revue Roumaine de Chimie*, 2008, 53(10), p.903-909.

8. KATZ, L. Antituberculous Compounds. 2-Benzalhydrazinobenzothiazoles. In *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, p.4007-4010.
9. SHAIKH KABEER, A., BASEER, M.A., MOTE, N.A. Synthesis and antimicrobial activity of some Schiff bases from benzothiazoles. In: *Asian Journal of Chemistry*, 2001, 2(13), p.496-500.
10. EASMON, J., PUERSTINGER, G., ROTH, T., FIEBIG, H.-H., JENNY, M., JAEGER, W., HEINISCH, G., HOFMANN, J. 2-Benzoxazolyl and 2-benzimidazolyl hydrazones derived from 2-acetylpyridine: a novel class of antitumor agents. In: *Int. J. Cancer*, 2001, 94, p.89-96.
11. CARDILE, V., PANICO, A.M., GERONIKAKI, A., GENTILE, B., RONSISVALLE, G. *In vitro* evaluation of thiazolyl and benzothiazolyl Schiff bases on pig cartilage. In: *Il Farmaco*, 2002, 57, p.1009-1013.
12. CĂLINESCU, M., ION, E., EMANDI, A., GEORGESCU, R., NEGREANU-PIRJOL, T. Synthesis, spectroscopic, antibacterial and antifungal studies on copper (II) complexes with 2-benzothiazolyl. In: *Revue Roumaine de Chimie*, 2008, 53(10), p.911-919.
13. CĂLINESCU, M., ION, E., EMANDI, A., GEORGESCU, R., NEGREANU-PIRJOL, T. Magnetic, optical and biological studies on copper(II) complexes with 2-benzothiazolyl hydrazones. În: *Revistă de Chimie*, 2008, 59(12), p.1322-1326.
14. BHAGAT, S.M., KOLHATKAR, D.G., DESHPANDE, M.N. Effect of 2-(2'-hydroxy-3'-methoxy phenyl)-4-Bromo-6-Methyl Benzothiazolyl Hydrazones Metal Complexes on Fermentation Reaction. In: *Oriental Journal of Chemistry*, 2011, vol.27, no.(2), p.757-759.
15. PRIYA P. NETALKAR, SANDEEP P. NETALKAR, SRINIVASA BUDAGUMPI, VIDYANAND K. REVANKAR. Synthesis, crystal structures and characterization of late first row transition metal complexes derived from benzothiazole core: Anti-tuberculosis activity and special emphasis on DNA binding and cleavage property. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, 79, p.47-56.
16. SWAMY, D.K., PACHLING, S.P., BHAGAT, T.M. Synthesis, characterization, antibacterial and antifungal studies on metal complexes with benzothiazolyl hydrazone. In: *Rasayan J. Chem.*, 2012, 2(5), p.208-213.
17. GURUNATH S. KURDEKAR, SATHISHA MUDIGOUDAR PUTTANAGOUDA, NAVEEN V. KULKARNI, SRINIVASA BUDAGUMPI, VIDYANAND K. REVANKAR. Synthesis, characterization, antibiogram and DNA binding studies of novel Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of Schiff base ligands with quinoline core. In: *Med. Chem. Res.*, 2011, 20, p.421-429.
18. CALINESCU, M., and EMANDI, A. Metal complex monomers of Cu(II) and Ni(II) with allylacetoacetate and 2-hydrazinobenzothiazole. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, vol.415, p.247-255.
19. YAJIE GAO, YUFEI JI, SHUAI DING, ZHILIANG LIU, JINKUI TANG. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of μ -O/ μ -Cl Bridged Dinuclear Manganese(II) and Copper(II) Complexes with Schiff base Ligand HL [HL = 2-(benzothiazol-2-ylhydrazonomethyl)-6-methoxypheno] In: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, 637 (14-15), p.2300-2305.
20. PRIYA P. NETALKAR, ANUPAMA KAMATH, SANDEEP P. NETALKAR, VIDYANAND K. REVANKAR. Design, synthesis and DNA binding activities of late first row transition metal(II) complexes of bi-functional tri- and tetratopic imines. In: *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97, p.762-770.
21. SHYAM M. BHAGAT, DESHPANDE, M.N. Studies on Ni(II) and Cu(II) Metal ion Chelates with 2-(Cinnamyl)-4-Brom-6-Methyl Benzothiazolyl Hydrazone. In: *International Journal of Chem. Tech. Research*, 2012, vol.4, no.3, p.925-927.
22. SHAIKH KHALED, SHAIKH KABEER AHMED, MOHAMMED ZAMIR AHMED. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Some Novel Polypyridine and Phenanthroline Complexes of Mn(II), Fe(II), Co(II) and Zn(II) Incorporating a Bidentate Benzothiazolyl Hydrazone Ligand. In: *Chem. Sci. Trans.*, 2013, 2(4), p.1222-1231.
23. ION, E., CĂLINESCU, M., EMANDI, A., BADEA, V., NEGOIU, D. Copper(II) Complex Compounds with Mixed Hydrazone Ligands. In: *Rev. Chim. (București)*, 2008, 59, no.1, p.12-16.
24. ODASHIMA, T., ISHII, H. Extraction-spectrophotometric determination of copper with 2-thiophenealdehyde-2-benzothiazolylhydrazone. In: *Analytica Chimica Acta*, 1975, 74, p.61-65.
25. ODASHIMA, T., ANZAI, F., ISHII, H. Substituted 2-thiophenealdehyde-2-benzothiazolylhydrazones as analytical reagents for copper. In: *Analytica Chimica Acta*, 1976, 86, p.231-236.
26. ODASHIMA, T., SINGH, R.B., ISHII, H. Determination of Iron by Extraction-Spectrophotometry with 2-Acetylpyridine-2-benzothiazolylhydrazone and Its Sensitization by Employing an Analog Derivative. In: *Technique Microchemical Journal*, 1986, 33, p.138-146.
27. AI-JU ZHOU, MIN LI, JING-JING LIANG, JING-CAI CHEN, JIAN-HUA ZHANG, SHU DING, MING-LIANG TONG. Effect of the Schiff-base-containing triazole ligand and counter anion on the construction of dimeric silver and polynuclear copper complexes. In: *Polyhedron.*, 2012, 48, p.117-124.

28. YING WANG, BIN DING, PENG CHENG, DAI-ZHENG LIAO and SHI-PING YAN TUNED. Triazolatesilver(I) Luminescent Complexes from Zero- to Three-Dimensionality Based on Bi- to Tetratopic Bridged Ligands. In: *Inorg. Chem.*, 2007, 46, p.2002-2010.
29. QIAOZHEN SUN, FENG ZHENG, XIAODAN SUN, WEI WANG. Construction of a dinuclear silver(I) coordination complex with a Schiff base containing 4-amino-1,2,4-triazole ligands. In: *Acta Cryst.*, 2009, E65, p. m283–m284.
30. ZHANG YINLI, CHEN SANPING, FAN GUANG, ZHAO ZHIJIE, GAO SHENGLI. Syntheses, Structure Analyses and Thermal Stabilities of Two Schiff Base Metal Complexes. In: *Chinese Journal of Chemistry*, 2009, 27, p.1697-1702.
31. XIAODAN SUN, XIANHUA HE, WEIWANG, DONGHUA MIAO and QIAOZHEN SUN. Poly[[diaqua{N-[1-(3-pyridyl)ethylidene]-4H-1,2,4-triazol-4-amine}zinc(II)] bis(-perchlorate)]. In: *Acta Cryst.*, 2009, E65, p. m518-m519.
32. CREAVEN, B.S., DEVEREUX, M., FOLTYN, A., CLEAN, S.Mc., ROSAIR, G., VENKAT REDDY THANGELLA, WALSH, M. Quinolin-2(1H)-one-triazole derived Schiff bases and their Cu(II) and Zn(II) complexes: possible new therapeutic agents. In: *Polyhedron*, 2010, 29, p.813-822.
33. DRABENT, K., CIUNIK, Z., OZAROWSKI, A. X-ray Crystal Structures, Electron Paramagnetic Resonance, and Magnetic Studies on Strongly Antiferromagnetically Coupled Mixed μ -Hydroxide- μ -N1,N2-Triazole-Bridged One Dimensional Linear Chain Copper(II) Complexes. In: *Inorganic Chemistry*, 2008, vol.47, no.8, p.3358-3365.
34. BIAŁONSKA, A., CIUNIK, Z., DRABENT, K. 1-D linear coordination polymers of Cu(II) with N4-substituted 1,2,4-triazoles and 4,40-bipyridine In: *Journal of Molecular Structure*, 2010, 970, p.111-116.
35. FAN, Y.H., BI, C.F., LI, J.Y. Thermodecomposition Kinetics of Dy(III) Complex with Schiff Base Derived from Furfural and DL- α -Alanine. In: *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 2003, 33(1), p.137-145.
36. SINGH, N.K., MISSEEMA AGRAWAL, R.C. Synthetic, Structural and Antifungal Studies of Some 3d-Metal Complexes of Salicylaldehyde-2-furanthiocarboxyhydrazone. In: *Synth. React. Inorg Met. Org. Chem.*, 1985, 15(1), p.75-92.
37. FAN, Y.H., BI, C.F., LI, J.Y. Synthesis and the mode composition kinetics of furfurylidene L-tyrosine complexes with Ln(III). In: *Chin. J. Appl. Chem.*, 2003, no.3, p.262.
38. KHATUA, S., KANG, J., KIM, K., HUH, J.OH, LEE, J., HONG, C.S., CHURCHILL, D.G. Crystal Structures and Magnetic Properties of Newly Synthesized Monoand Dinuclear Cu II Schiff-Base Complexes. In: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, p.5018-5026.
39. KHATUA, S., CHOI, S.H., LEE, J., KIM, K., DO, Y., CHURCHILL, D.G. Aqueous Fluorometric and Colorimetric Sensing of Phosphate Ions by a Fluorescent Dinuclear Zinc Complex. In: *Inorganic Chemistry*, 2009, vol.48, no.7, p.2993-2999.
40. KHATUA, S., CHOI, S.H., LEE, J., HUH, J.OH, DO, Y., CHURCHILL, D.G. Highly Selective Fluorescence Detection of Cu²⁺ in Water by Chiral Dimeric Zn²⁺ Complexes through Direct Displacement. In: *Inorganic Chemistry*, 2009, vol.48, no.5, p.1799-1801.
41. KHATUA, S., KANG, J., CHURCHILL, D.G. Direct dizinc displacement approach for efficient detection of Cu²⁺ in aqueous media: acetate versus phenolate bridging platforms. In: *New J. Chem.*, 2010, 34, p.1163-1169.
42. İFFET ŞAKIYAN, RESÜL ÖZDEMİR, HATICE ÖĞÜTCÜ. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activities of New N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-amino Acid (L-Tyrosine, L-Arginine, and L-Lysine) Schiff Bases and Their Manganese(III) Complexes Synthesis and Reactivity in Inorganic. In: *Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2014, 44, p.417-423.
43. MOHAMMED, S., AMEERUNISHA BEGUM, SOUNIK SAHA, MUNIRATHINAM NETHAJI, AKHIL, R., CHAKRAVARTY. Iron(III) Schiff base complexes of arginine and lysine as netropsin mimics showing AT-selective DNA binding and photonuclease activity. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2010, 104, p.477-484.
44. MICHAEL, R., WAGNER, F., ANN WALKER. Spectroscopic Study of 1: 1 Copper(II) Complexes with Schiff Base Ligands Derived from Salicylaldehyde and L-Histidine and Its Analogues. In: *Inorg. Chem.*, 1983, 22, p.3021-3028.

Prezentat la 25.01.2016