

# ACTIVIZAREA REACTIVILOR ORGANICI PRIN COORDINARE\*

*Membriu corespondent al AȘM*

**Mihai REVENCO**

*Universitatea de Stat din Moldova*

## ACTIVATION OF THE ORGANIC REAGENTS BY COORDINATION

**Summary:** The paper represents a review of the publications devoted to the studies of the influence of the thiosemicarbazones and their analogues coordination on the reactivity of the ligands. There are discussed the ways of activation of every atoms from the thiosemicarbazide fragment, highlighted the types of the observed reactions where the activated atoms are involved, and the new transformations, which have not been described previously. The observed effects were putted in use for elaboration of new methods of organic fine syntheses, for obtaining substances for biological applications, new materials including molecular magnets, catalysts, analytical reagents for determination, preconcentration and separation of metal ions.

**Keywords:** coordination compounds, thiosemicarbazide, thiosemicarbazones, chemical reactivity, template reactions, assembling reactions.

**Rezumat:** Lucrarea reprezintă o trecere în revistă a cercetărilor consacrate studiului efectului de coordinare în procesul formării combinațiilor coordinative cu derivații tiosemicarbazidei asupra reactivității liganzilor. Sunt discutate căile de activizare a tuturor atomilor din acest fragment, puse în evidență tipurile de reacții și transformări noi, nedescrise anterior, la care participă atomii activați. Efectele observate au fost valorificate prin elaborarea unor metode inedite de sinteză a materialelor noi cu aplicații medico-biologice, în calitate de catalizatori pentru procese de sinteză organică fină, materiale magnetice, inclusiv magneți moleculari, reactivi analitici pentru determinarea, preconcentrarea și separarea ionilor de metale.

**Cuvinte-cheie:** compuși coordinativi, tiosemicarbazide, tiosemicarbazone, reactivitate chimică, reacții template, reacții de asamblare.

## Introducere

Formarea combinațiilor coordinative este un proces însoțit de o perturbare a structurii electronice atât a ionului generator de compus coordinativ, cât și a agentului de coordinare numit ligand. În urma contopirii acestor doi sau a mai multor protagoniști, rezultă un nou sistem electronic comun, cu proprietăți inedite.

La etapa inițială de dezvoltare a chimiei coordinative, studiul schimbărilor respective a fost axat pe ionul de metal. Acest fapt a condiționat afilierea chimiei coordinative la profilul chimia anorganică și valorificarea teoriei câmpului cristalin (1930), care explica suficient de bine formarea compușilor coordinativi, proprietățile lor spectrale, magnetice și existența stării de spin înalt și de spin cuplat.

Dezvoltarea ulterioară a teoriei coordinative a atras atenția și la impactul fenomenului de coordinare asupra proprietăților altui protagonist – ale ligandului. Pentru că în calitate de liganzi speciile de proveniență organică sunt mai numeroase și mai diverse în comparație cu cele anorganice, chimia coordinativă părăsește domeniul chimiei anorganice și se consolidează ca o ramură separată, dar nu independentă, a chimiei.

Această lucrare vine să treacă în revistă unele rezultate ale cercetărilor efectuate în cadrul Catedrei de chimie analitică și organică a Universității de Stat din Moldova care vizează studiul comportamentului speciilor organice implicate în procesul de coordinare.

## Ecourile coordinării

Formarea compușilor coordinativi are la bază apariția legăturii chimice, numită legătură coordinativă, sau de tipul *donor-acceptor*. Vorbind la figurat, dacă formarea legăturilor covalente prin comunizarea electronilor ar putea fi comparată cu nunta a două persoane din pături sociale comparabile, atunci cea coordinativă ar reprezenta căsătoria unui sărac (ionul de metal) cu un bogat (ligandul). „Bogăția” ligandului se exprimă prin cuplurile de electroni depuse în posesie comună cu ionul de metal care pune la dispoziție numai orbitalii săi liberi. Astfel, devenind partener în folosirea acestor cupluri, ionul de metal aspiră electronii deveniți deja comuni, destabilizând sistemul electronic al ligandului.

Pentru a atinge din nou o stare de echilibru, ligandul este nevoit să opereze unele optimizări în sistemul său electronic care se soldează cu schimbarea densității electronice și, prin urmare, are loc o activizare forțată a acestor centre. Gradul de implicare a atomilor din ligand în procesul de „optimizare” depinde de depărtarea lui de la centrul coordinat, de

\*Articol scris în contextul cercetărilor, pentru care autorul a fost desemnat membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei, prin decizia Adunării Generale a membrilor AȘM din 6 decembrie 2012.

tipul legăturilor în lanțul de transmisie a efectului și, nu în ultimul rând, de „agresivitatea” ionului de metal. Coordinarea unui atom sau a unui set de atomi din molecula organică are la început un efect local, care se manifestează în primul rând prin apropierea atomului donator la distanțe mai mici sau comensurabile cu suma razelor Wan der Waals. În funcție de structura electronică, acest efect se transmite pe diferite căi prin întregul sistem și poate cauza apariția altor centre vulnerabile, apte pentru a iniția transformări noi care nu erau observate pentru precursori.

Astăzi chimia coordinativă nu reprezintă doar o ramură a științei chimice care folosește legile de bază ale științelor exacte și ale naturii, ci vine cu noi argumentări și legități proprii, explicabile numai prin prisma fenomenului de coordinare, simplificând efectul până la etapa de a putea fi înțeles pentru a putea fi dirijat. Astfel, fără a lua în considerație efectele de coordinare, nu pot fi influențate multe procese vital importante, precum transportul oxigenului, sinteza compușilor organici din fragmente anorganice, transportul substanțelor biologice active și medicamentoase prin membranele celulare, fotosinteza etc.

Formarea compușilor activi intermediari prin coordinare și reducerea energiei de activare explică unele efecte de cataliză, creează premise pentru a desfășura procese interzise din punct de vedere termodinamic și creează modalități de a controla căile și viteza de desfășurare a lor. Posibilitatea de a influența prin coordinare fenomenele de organizare a speciilor în rețele cristaline este o armă puternică folosită în vederea obținerii materialelor pentru adsorbția și stocarea gazelor, inclusiv a hidrogenului, care ulterior pot fi folosite în calitate de surse netradiționale de combustibil, pentru purificarea sistemelor gazoase.

Chimia coordinativă se implică cu succes în rezolvarea problemelor stringente lansate de progresul tehnic. Substanțe noi pentru obținerea materialelor magnetice, a senzorilor optici, magnetici și electrochimici, compuși pentru aplicații medico-biologice, reactivi analitici, catalizatori, protectori contra coroziunii, materiale nanodimensionale pentru aplicații opto-electronice reprezintă doar un număr mic de domenii moderne în care se folosesc cu succes fenomenele de coordinare.

Efectele spectaculoase, provocate de coordinarea unor agenți chimici, au trezit interes pentru studierea mai detaliată a mecanismelor de activizare, a consecințelor lor asupra proprietăților liganzilor și aplicării lor pentru elaborarea unor metode originale de sinteză a materialelor noi. Formarea unui

anumit compus este rezultatul satisfacerii echilibrate a tuturor cerințelor termodinamice și cinetice din sistem. Concomitent, în procesul de formare a combinațiilor coordinative apar specii de o reactivitate sporită, la început puțin stabile, dar pregătite pentru participare la formarea unor noi succesiuni de atomi și legături chimice. La această etapă chimistul poate redirecționa reacția de la mersul ei firesc, îndreptând-o într-un alt sens.

### **Activizarea atomilor din fragmentul tiosemicarbazidic prin coordinare**

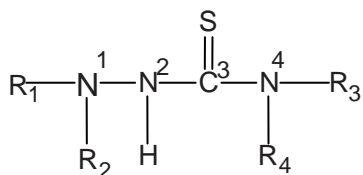
Alegerea acestui fragment nu a fost întâmplătoare. În primul rând, tiosemicarbazida și produsul condensării ei cu diferite componente carbonilice-tiosemicarbazonele au fost și continuă să fie larg studiate în plan internațional, în calitate de liganzi care posedă o gamă variată de moduri de coordinare, generează compuși cu stereochemie și structură variată, având proprietăți importante medico-biologice, catalitice, electronice și magnetice [1-8]. Activitatea biologică a acestor substanțe ține de proprietăți antineoplastice, antimicrobiene, antivirale și antimicotice. În al doilea rând, lucrările *Școlii complecșiștilor* din Chișinău, inițiată de acad. A.V. Ablov și continuată de acad. N.V. Gărbălău [9], au contribuit esențial la dezvoltarea acestui compartiment al chimiei coordinative și au produs o imagine pozitivă în lumea științei despre nivelul cercetărilor din Republica Moldova [10].

Interesul nostru către studiul reactivității chimice a fragmentului tiosemicarbazidic a luat naștere în colectivele [11] care s-au cristalizat în Institutul de Chimie al AȘM și la Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică a Universității de Stat din Moldova și au avut scopul de a găsi explicații la multe fenomene neobișnuite ce însoțeau reacțiile de formare a combinațiilor coordinative. Ciclul pus în discuție reprezintă o selecție de lucrări dedicate formării, sintezei, studiului proprietăților, structurii și aplicării compușilor coordinativi cu reactivi organici care vizează:

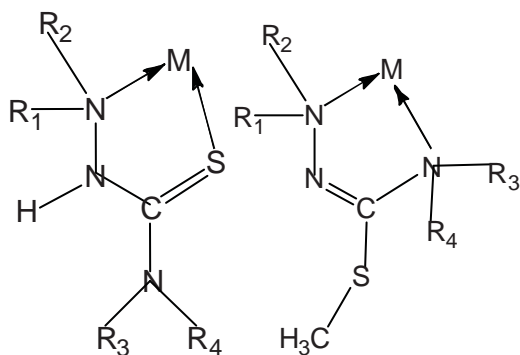
➤ Aplicarea efectului de coordinare a tiosemicarbazonelor pentru dezvoltarea unor noi căi de sinteză și stabilizare a compușilor organici.

➤ Elaborarea metodelor de sinteză a compușilor coordinativi cu tiosemicarbazone pentru obținerea materialelor noi cu aplicații medico-biologice în calitate de catalizatori pentru procese de sinteză organică fină, materiale magnetice, inclusiv magneți moleculari noi, reactivi analitici pentru determinarea, preconcentrarea și separarea ionilor de metale nocive.

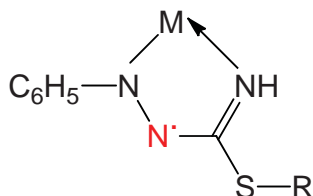
Coordinarea fragmentului tiosemicarbazidic este însoțită de o delocalizare a densității electronice și schimbă reactivitatea atomilor din perimetrul metalociclului și al celor adiacenți.



Natura metalului, mediul de reacție și substituenții din fragment joacă un rol decisiv în această activizare. Fenomenul de coordinare prin atomii de azot  $N^1$  și S activează diferite centre din fragmentul tiosemicarbazidic în funcție de nivelul de excitație prealabilă condiționată de natura substituenților  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  și  $R_4$ , care asigură noi căi de transmitere a influenței coordinării asupra structurii electronice a sistemului.



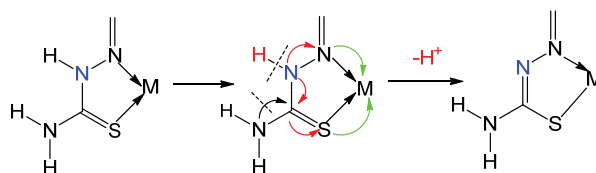
Prezența substituentului fenil (Ph) în anturajul primului atom de azot  $N^1$  din molecula tiosemicarbazidei ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = Ph$ ) stă la baza unor transformări redox în procesul de coordinare a S-alchilderivaților în sfera de coordinare a nichelului, cobaltului, fierului și a paladiului [12-15]. Aceste transformări redox dau naștere la anioni-radicali liberi, care se stabilizează în sfera de coordinare a unor compuși cu proprietăți originale.



Anioni-radicali liberi nu sunt stabili în formă necoordinată, nu pot fi separați în formă liberă, dar coordinându-se în sfera internă a metalelor de tranziție ei se stabilizează datorită unor efecte de comunizare a norului electronic rezultat. În ase-

menea condiții este dificil de determinat unde se găsește electronul necuplat care caracteriza inițial specia radical liber [12, 13]. Așa se creează situații care nu pot fi descrise în limită formalităților existente. De exemplu, afirmația clasică despre paramagnetismul compușilor tetraedrici ai nichelului a fost ușor infirmată după descrierea compușilor tetraedrici diamagnetici ai nichelului cu derivați care conțin substituentul fenil pe ambii atomi marginali de azot în tiosemicarbazidele S-alkilate [15]. Formarea anion-radicalilor liberi în procesul sintezei compușilor coordinativi, cuplarea electronilor din radical cu cei ai nichelului tetraedric după coordinare explică concludent cauza apariției produșilor tetraedrici diamagnetici. Pe de altă parte, radicalii liberi se formează în mediul ambiant în organisme vii și, fiind substanțe deosebit de agresive, provoacă un stres oxidativ din care rezultă o uzură accentuată a celulelor, fapt ce grăbește îmbătrânirea lor și instalarea unor boli degenerative, inclusiv a cancerului. Împotriva radicalilor liberi, organismul construiește compuși de apărare, numiți *antioxidanți*. Procesul de dezactivare a radicalilor liberi prin coordonarea lor în sfera metalelor biogene ar putea fi folosit pentru reducerea urmărilor degenerative. Astfel, coordonarea poate nu numai genera radicali liberi, dar în anumite condiții neutralizează efectul lor nociv.

Influența coordinării se manifestă în primul rând asupra atomului implicat în formarea legăturii chimice cu metalul. Dar nu numai. Coordinarea amplifică proprietățile protolitice prin activizarea centrului  $N^2$ .



Prin intermediul unui sistem electronic delocalizat, această coordinare are repercusiuni și asupra atomilor îndepărtați. Astfel, coordonarea atomului de sulf și a celui de azot  $N^1$  deplasează o parte din densitatea electronică de pe fragmentul tiosemicarbazidic spre metal. În urma acestei sărăciri a ligandului se polarizează legătura  $N^2-H$  și sub acțiunea moleculelor de apă din sistem se poate detașa ionul  $[H_3O]^+$ , proces care subliniază o aprofundare a proprietăților acido-bazice ale moleculei coordinate. În funcție de natura substituenților  $R_3$  și  $R_4$ , metalului și a mediului reactant, pot fi create condiții în care fragmentul tiosemicarbazidic este coordonat în formă neutră sau ca monoanion [16].

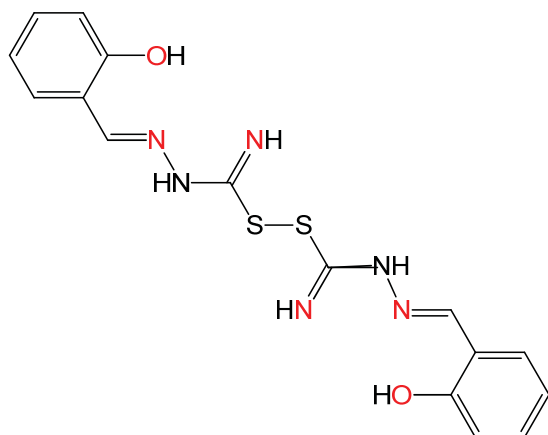
Al treilea centru din fragmentul tiosemicarbazidic, care este afectat de coordinare, este atomul

de sulf, acesta fiind unul din centrele obligatorii de coordonare a speciilor nealchilate. În compușii coordinativi tiosemicarbazidele de regulă se comportă ca și un fragment bidentat, care formează cu atomul central legături prin intermediul setului de atomi N(1),S.

Un alt mod a fost observat la coordonare în sfera ionilor mari (osmiu, ruteniu) unde este preferat setul N(2),S [17]. Sunt descrise cazuri, când fragmentul este monodentat și folosește numai atomul de sulf. Excluderea sulfurii din numărul centrelor de coordonare poate fi efectuată prin tioalchilare. S-alchil-derivații preferă să se coordoneze prin intermediul atomilor de azot marginali. Dar și pentru acest caz, coordonarea modifică proprietățile protolitice, devenind posibilă detașarea unui ion de hidrogen de la grupa amidă coordinată.

Natura metalului este un factor important care influențează comportamentul fragmentului coordinat. În prezența paladiului este preferată coordonarea prin intermediul atomului de sulf alchilat. Acest mod este preferențial, dar nu singurul. Cazul de amido-nitrozare prin intermediul atomului marginal de azot N<sub>4</sub> descris în [18], demonstrează că în sistem sunt prezente și specii în care se realizează coordonarea N,N a fragmentului. În acest sistem cu echilibre competitive este important care ar putea fi factorul de stabilizare și în ce direcție va fi favorizată deplasarea echilibrului.

Atomul de sulf din tiosemicarbazidă are un caracter reducător și ușor poate fi oxidat cu formarea disulfurilor, în care este prezentă gruparea de atomi -S-S-. Cazuri de coordonare a fragmentelor, care conțin această grupare, nu au fost descrise anterior în literatură.



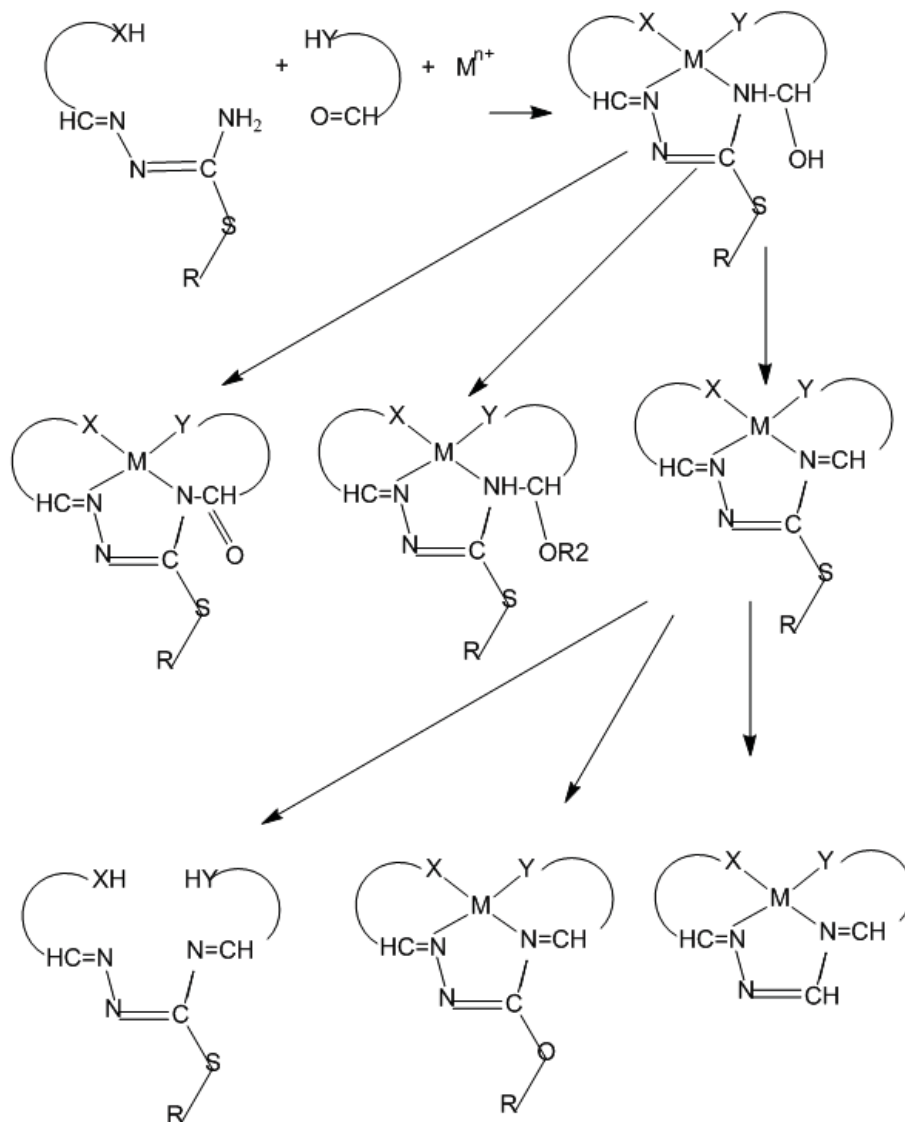
Noi am demonstrat că prin intermediul reacțiilor template pot fi realizate ansambluri polimere în care două molecule de tiosemicarbazone ale aldehydelor salicilice, dimerizate în urma unei oxidări,

se coordonează la atomi diferiți și formează lanțuri. O particularitate surprinzătoare a acestor lanțuri este faptul că ele posedă proprietăți de magneti moleculari [19].

Tioalchilarea este un instrument care schimbă nu numai modul de coordonare a fragmentului, dar creează condiții de condensare dublă cu participarea aminogrupelor marginale. Descoperită în 1971 [20] doar pentru derivații aldehidei salicilice, mai târziu a fost extinsă și pentru alți derivați. Prin aceasta a fost demonstrată aplicabilitatea efectului de coordonare în organizarea și activarea fragmentelor pentru formarea, stabilizarea și separarea în stare liberă a substanțelor organice, care nu pot fi sintetizate pe cale obișnuită și care nu au fost cunoscute până în prezent [21-24]. Efectul observat permite proiectarea unor noi aranjamente de atomi și succesiuni de legături chimice care se stabilizează în cadrul unei combinații coordinative și poate fi extrasă în stare liberă după reacția de demetalare [25-26]. După cum s-a constatat, combinarea tiosemicarbazidei cu două molecule de aldehide nu are loc numai cu un singur tip de predecesor carbonil. Când fragmentele inițiale sunt diferite, apare posibilitatea de a sintetiza derivați asimetrice. O etapă spectaculoasă a fost demonstrarea mecanismului reacțiilor de condensare care este precedat de reacția de adiție nucleofilă [27]. A fost arătat că adiția schimbă cardinal geometria moleculelor finale și, prin urmare, condiționează apariția unor noi proprietăți. Fiind primară în procesul de asamblare, etapa de adiție poate mai apoi să fie dirijată pe diferite căi. Una din ele este condensarea, care survine ca rezultat al deshidratării. Cercetările au arătat că această cale nu este unicul sens al transformărilor. În funcție de natura metalului-matrice, produsul de adiție poate fi esterificat sau oxidat și drept rezultat apare esterul sau derivatul de amidare a fragmentului tiosemicarbazidic [27].

Astfel, din studiul impactului coordonării asupra tuturor atomilor din fragmentul tiosemicarbazidic, pentru prima dată au fost descrise:

- Pentru atomul de azot N(1):
  - Reacții redox monoelectronice cu formarea anion radicalilor și stabilizarea lor ca liganzi în compuși coordinativi;
  - Oxidarea selectivă a radicalilor și formarea produselor de oxidare bielectronică.
- Pentru atomul de azot N(2):
  - Deprotonarea grupei N(2)H favorizată de coordonarea prin intermediul atomului de sulf.
- Pentru atomul de sulf:
  - Schimbarea modului de coordonare după tioalchilare;



- Tautomeria amin-iminică a grupării marginale  $\text{NH}_2$  din derivații alchilați;
- Dimerizarea oxidativă cu formarea legăturilor disulfurice.

➤ Pentru atomul de carbon [28]:

- Desulfurizarea totală;
- Reacția de reetirificare.

➤ Pentru atomul de azot N(4):

- Amido-nitrozarea [18];
- Adiția nucleofilă și formarea aminalilor [27];
- Reacția de esterificare;
- Reacția de amidare oxidativă;
- Condensarea dublă a fragmentului tiosemi-carbazidic cu implicarea ambilor atomi marginali de azot.

Pentru că aceste fenomene au fost observate pentru prima dată, a fost necesară o stabilire a condițiilor în care reacțiile sunt reproductibile și se desfășoară cu un randament maximal, o argumentare aprofundată, bazată pe metode exacte de cercetare,

care nu lasă dubii sau interpretări polisemantice. Folosirea pe scară largă a metodelor fizice și fizico-chimice de studiere a compușilor coordinativi (metode spectrale în diferite domenii, analize de structură cu raze X, magnetochimia, electrochimia etc.) stau la baza argumentărilor emise.

Folosind procedeele de activizare, au fost elaborate noi căi de sinteză a compușilor, obținerea cărora prin metode obișnuite nu-i posibilă sau este nerentabilă. Printre compușii obținuți, care manifestă proprietăți utile, vom menționa transportorii de cationi și materiale electroactive pentru elaborarea senzorilor potențiometrici pentru determinarea ionilor de potasiu și amoniu [29], substanțelor medicamentoase de origine anionică [30], agenților antibacterieni și antineoplastici [16, 31, 32], reactivilor pentru analize spectrofotometrice (determinarea spectrofotometrică a paladiului, cuprului, bismutului, cobaltului) și pentru fabricarea senzorilor optici cu agent imobilizat în vederea detectării protonilor,

bismutului și a cuprului, produselor pentru preconcentrarea selectivă a cationilor pe suprafața electrodului de mercur și analiza cu stripping cationic a cadmiului și cuprului în ape de suprafață [33].

### Concluzii

După cum a fost demonstrat, coordonarea fragmentului tiosemicarbazidic provoacă o perturbare electronică pe toată lungimea fragmentului și predispune atomii să participe la transformări care nu se produc în lipsa ionului de metal. Cunoașterea modului și gradului de activizare permite să fie elaborate noi metode de sinteză a speciilor cu aranjamente inedite de legături chimice și atomi, care nu pot fi efectuate pe alte căi. Materialele obținute prin metoda activizării prin coordonare posedă proprietăți utile pentru a fi folosite în diferite domenii. Bazele teoretice elaborate în procesul studiului acestui fragment pot fi folosite ca și model pentru cercetarea impactului coordonării și în alte sisteme organice polifuncționale.

### Bibliografie

- Campbell M. J. Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1975, Vol. 15, Nr. 2/3, p. 279 - 319.
- Padhye S., Kauffman G.B. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1985, v. 63(4), p. 127-160.
- Casas J.S., Garcia-Tasende M.S, Sordo J. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review In: *Coord. Chem.Rev.*, 2000, v. 209, p.197-261.
- West D.X., Padhye S.B., Sonawan P.B. . Structural and physical correlations in the biological properties of transition metal heterocyclic thiosemicarbazone and S-alkyldithiocarbamate complexes. In: *Structure&Bonding* , 1991, vol. 76. p. 1-50.
- Liberta A.E., West D.X.. Antifungal and antitumor activity of heterocyclic thiosemicarbazones and their metal complexes: current status. In: *BioMetals.*, 1992, vol. 5, p. 121-126.
- West D.X., Chikate R.C., Sonawane P. Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies In: *Coord.Chem.Rev.*, 1993, vol. 123 (1,2), p. 49-71.
- Garg B.S., Jain V.K. Analytical Application of Thiosemicarbazones and Semicarbazones. In: *Microchem. J.*, 1988, vol. 38, p. 144-169.
- Singh R.B, Ishii H. Analytical Potentialities of Thiosemicarbazones and Semicarbazones. In: *Critical-Rev.Analyt.Chem.*, 1991, vol. 22(5), p. 381-409.
- Гэрбэлэу Н. В. Координационные соединения переходных элементов с полидентатными лигандами на основе тио- и селеносемикарбазида. Дис. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1972, 313 с.
- Gerbeleu N. V., Arion V.B., Burgess J. Template synthesis of macrocyclic compound. In: *Wiley-VCH: Weinheim*, 1999, 565 p.
- Ревенко М. Д. Превращения изохалькоген-семикарбазидного фрагмента на матрицах ионов переходных металлов. Дис. докт. хим. наук. Одесса, 1991.
- Симонов Ю.А., Ревенко М.Д., Боурош П.Н. и др. Синтез и строение координационного соединения никеля с дегидрированным анионом S-метилфенилизотиосемикарбазида. In: *Доклады АН СССР*, 1988, т.298, № 2, с. 378-382.
- Гэрбэлэу Н.В., Ревенко М.Д., Симонов Ю.А., и др. Синтез и строение пятикоординационного соединения кобальта(III) на основе S-метилфенилизотиосемикарбазида. In: *Доклады АН СССР*, 1988, т. 300, № 1, с. 127-131.
- Ревенко М.Д.,Симонов Ю.А., Выртосу Н.И. и др. Синтез и строение координационных соединений никеля с замещенными 1-фенилтиокарбоксимидами. In: *Ж. неорг. химии*, 1988, т.33, № 8, с. 2049-2055.
- Simonov Yu. A., Bataglia L.P., Bonamartini Corradi A. et al. Structure of nickel complex with p-nitrophenylazothiomethyl-N-phenylcarboximide anion radical. In: *Acta Crystollographica*, 1991, V. C47, No. 9, p. 1826-1829.
- М. Д. Ревенко, П. Н. Боурош, Е. Ф. Стратулат и др. Синтез и строение координационных соединений меди(II) с тио- и 4-фенилтиосемикарбазоном 8-хинолинальдегида. *Ж.неорг. химии*, 2010, т. 55, №9, с. 1470-1481.
- Basuli F., Peng S.M., Bhattacharya S. Unusual Coordination Mode of . Thiosemicarbazone Ligands. A search for the origin. In: *Inorg. Chem.*, 2000, v. 39(6), p. 1120-1127.
- Revenco M. D., Simonov Yu.A., Duca G.G. et al. Versatility and reactivity of salicylaldehyde S-methylthiosemicarbazone in palladium(II) complexes. În: *Russ. J. of Inorg. Chem.*, Vol. 54, Nr. 5, 2009, p. 698 - 707.
- Palamarciuc O., Revenco M., Ababei R., et al. Polynuclear complexes based on manganese metal ions and thiosemicarbazone ligands. In: *FirstEuCheMS Inorganic Chemistry Conference, Manchester, 2011*, p. SP\_P70.
- Гэрбэлэу Н. В., Ревенко М. Д. Продукты взаимодействия солей оксованадия (IV) с тиосемикарбазоном салицилового альдегида. In: *Ж. неорг. химии*, 1971, Vol. 16, Nr. 4, p.1046 - 1051.
- Гэрбэлэу Н. В., Ревенко М. Д., Аблов А. В. Продукты взаимодействия солей оксованадия(IV) с селеносемикарбазонами салицилового альдегида и пировиноградной кислоты. In: *Ж. неорг. химии*, 1972, Vol. 17, Nr. 8, p. 2176 - 2180.
- Гэрбэлэу Н. В., Ревенко М. Д. Продукты взаимодействия солей оксованадия(IV), никеля и меди(II) с тиосемикарбазоном салицилового альдегида и салициловым альдегидом в щелочной среде. Реакции лиганда. In: *Ж. неорг. химии*, 1973, т.18, № 9, с. 2397 - 2401.

23. Гэрбэлэу Н. В., Ревенко М. Д. и др. О механизме реакции конденсации тиосемикарбазонов о-оксибензальдегидов с замещенными салицилового альдегида на матрицах некоторых 3d-элементов. In: Коорд. Химия, 1976, т. 2, № 3, с. 386 - 390.

24. Герасимов В. И., Биюшкин В.Н., Гэрбэлэу Н.В.,и др. Рентгеноструктурное исследование координационного соединения меди(II) с продуктом конденсации салицилового альдегида с S-пропилтиосемикарбазоном салицилового альдегида. In: Кристаллография, 1978, т. 23, № 1, с. 195 - 197.

25. Симонов Ю.А., Гэрбэлэу Н.В., Ревенко М.Д. и др. Кристаллические структуры S-метил-N1,N4-ди(салицилиден)изотиосемикарбазида и пиридинового аддукта его комплекса с цинком. In: Кристаллография, 1985, т. 30, № 6, с. 1090 - 1095.

26. Ревенко М. Д., Симонов Ю.А., Боурош П.Н. и др. Молекулярная и кристаллическая структура калиевой соли {[N1, N4- ди(салицилиден)изотиосемикарбазидато] никеля}. In: Ж. неорг. химии., 1993, № 38, с. 130 - 134.

27. Revenco M. D. Palamarciuc O.V Bourosh P.N. et al. New template reactions of salicylaldehyde S-methylthiosemicarbazone with 2-formylpyridine promoted by Ni(II) or Cu(II) metal ions. În: Inorg. Chim. Acta,

2011, Vol 368, issue 1, p. 157 - 164.

28. Ревенко М.Д., Пахопол В.С., Индричан К.М. О-Алкил- N1, N4-ди(салицилиден) изосемикарбазидаты никеля. In: Журнал общей химии, 1989, V. 59, No.8, p. 1713 -1717.

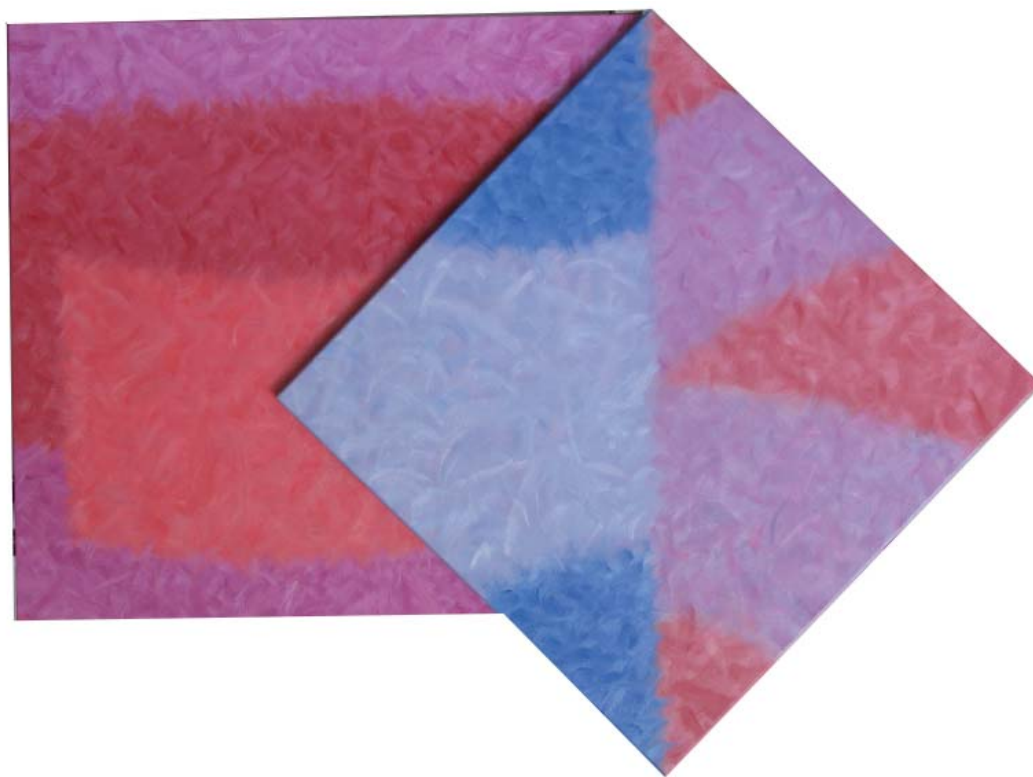
29. M. Revenco, A.Ursu, E. Saint-Aman, M. Kurkin. Potassium Ion-Sensitive Electrode. In: Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”, Kishinev, 1999. p. 121.

30. Revenco M., Wael Abu Dayyih, Ursu A. Senzori potențiometrici pentru substanțe medicamentoase. In: Rezumate a XX-a Conferința Națională de Chimie, Călimănești-Căciulata, 23-25 octombrie, 2002, p.273.

31. E.Stratulat, D.Dragancea, M.Revenco, et al. Synthesis and Biological Activity of 8-Quinolinaldehyde Thiosemicarbazone Copper(II) Complexes. In: J. Bioinorgan. Chem., 2007, V.12, supl 1, (P020), s.28.

32.Ревенко М. Д., Присакаръ В.И., Диздаръ А.В. и др. Синтез, антибактериальная и противогрибковая активность халькогенсемикарбазонов 8 -хинолинальдегида и их комплексов с медью(II). In: Хим.-фармацевт. журнал., 2011, т. 45, № 6, с. 33 - 37.

33. T. A. Kazak, M. D. Revenko. Determination of Cadmium by Cathodic Stripping Voltammetry in the Presence of 4-Phenylthiosemicarbazide. In: J. Analyt. Chem. 2009, Vol. 64, No. 2, pp. 174-177



Mihai Țăruș, *Țimp comprimat-2*, asamblaj, u/p, 1060×1440×40 mm, 2008