

COMPUȘI COORDINATIVI AI UNOR METALE DE TIP 3D CU ACTIVITATE BIOLOGICĂ

dr. hab. conf.cerc. Ion BULHAC,
Institutul de Chimie al AȘM
dr. hab. conf.cerc. Anastasia ȘTEFÎRȚĂ,
Institutul de Genetică
și Fiziologie a Plantelor al AȘM

COORDINATION COMPOUNDS OF SOME 3D-METALS WITH BIOLOGICAL ACTIVITY

Iron, cobalt and manganese coordination compounds of three-nuclear cluster homo- and heteronuclear types with acetic acid and nicotinic and iso-nicotinic acid derivatives were described and studied. Their spectral and magnetic properties, thermal resistance and biological effect on such crops as corn, and cucumbers were studied. Their positive effect on plant growth and development, crop yield was stated.

Key words: transition metals, coordination compounds, clusters, biological activity, growth stimulators.

Introducere

Compușii coordinativi ai metalelor tranziționale, inclusiv cei de tip cluster, prezintă un interes din ce în ce mai mare atât în aspect fundamental, cât și în cel aplicativ. Aceștia se utilizează la obținerea metalelor de puritate înaltă și a semiconductoarelor [1], în calitate de catalizatori în procese industriale [2], la modelarea unor substanțe importante în sistemele biologice precum vitamina B₁₂ și hemoglobina [3], ca stimulatori eritropoetici [4], preparate cu proprietăți de antidot [5] și antihipoxice [6] etc.

În organismele vii, de la cele monocelulare și până la organismele superioare, metalproteina feritina joacă un rol important în depozitarea fierului [7,8]. Modelarea acestei metalproteine poate fi realizată prin utilizarea compușilor coordinativi de tipul clusterilor μ_3 -oxo. Mai mult decât atât, unul dintre domeniile chimiei bioanorganice are ca subiect sinteza și studiul compușilor chimici în calitate de modele ale metalproteinelor [9], de aceea sinteza și studiul clusterilor metalelor tranziționale prezintă un interes sporit.

În practica agricolă contemporană pentru opti-

mizarea creșterii plantelor se utilizează diferite produse fertilizante menite să înlesnească realizarea cu un randament mai mare a potențialului genetic, să prelungească perioada de fructificare sau să reducă pierderile în caz de agravare a condițiilor mediului extern [10]. În ultimele decenii crește interesul față de compușii coordinativi ai metalelor. În special este vorba de metalele care joacă rolul de micro și macroelemente, după cum și compușii care manifestă activitate biologică, ultimii fiind utilizați pe scară largă în agricultură, medicină și zootehnie [11,12].

Substanțele biologice active, având la baza lor compușii coordinativi ai metalelor tranziționale, au o perspectivă mare sub aspectul utilizării lor pentru majorarea productivității și rezistenței plantelor de cultură la condițiile nefavorabile ale mediului extern, boli și vătămători, precum și la îmbunătățirea calității recoltei [13].

Cercetările științifice în domeniul chimiei coordinative efectuate în Moldova poartă un caracter atât fundamental, cât și aplicativ. În plan aplicativ, acestea sunt axate în majoritatea cazurilor pe perspectiva utilizării compușilor coordinativi în agricultură în calitate de substanțe biologice active.

Rezultate și discuții

Principiile de sinteză și caracteristicile fizico-chimice ale compușilor coordinativi.

Carboxilații metalelor tranziționale în general, și cei ai fierului, în particular, sunt bine cunoscuți și detaliat studiați [14-16]. Clusterii de tip μ_3 -oxo pot fi homonucleari $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{X}$ și heteronucleari – $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$. Ultimii sunt considerați rezultatul substituției unui atom de fier în compușii homonucleari cu un atom al unui alt metal, bivalent. Spectrul compușilor homonucleari poate fi lărgit prin substituția moleculelor de apă din sfera internă de coordinare cu liganzi organici neutri, iar spectrul celor heteronucleari – și prin variația naturii metalului bivalent.

Prin substituția numărului diferit de molecule de apă în $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ cu derivați ai acizilor nicotinic și izonicotinic au fost obținuți și cercetați clusteri cu formula generală $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_{3-n}\text{L}_n]\text{NO}_3 \cdot m\text{Solv}$, în care L = N,N'-dietilnicotinamida (DENA), esterul etilic al acidului nicotinic (EEAN) sau esterul etilic al acidului izonicotinic (EEAiN); Solv = H₂O sau CH₃COOH [17,18]. În baza analizei elementelor, spectroscopiei IR și Mössbauer și datelor măsurătorilor magnetice s-a concluzionat că substituția moleculelor de apă din sfera internă de coordinare cu liganzi organici nu afectează carcasa de bază $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ a clusterului [19].

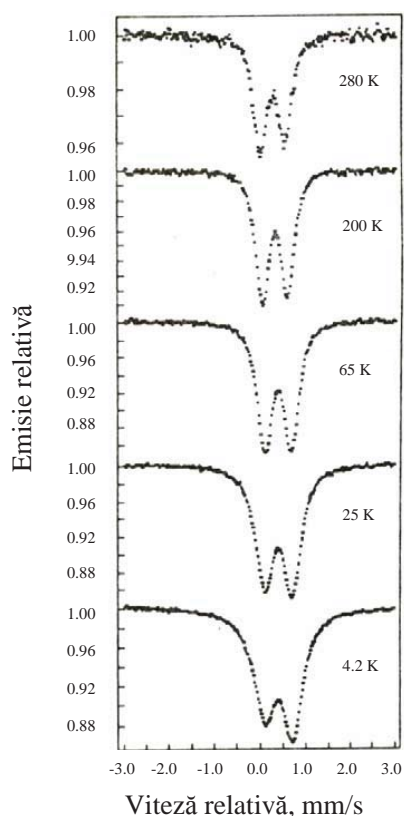


Fig. 1. Spectrele Mössbauer ale $[\text{Fe}_3\text{III}(\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{DENA})_2]\text{NO}_3$ funcție de temperatură [18]

Spectrele Mössbauer ale tuturor complexelor cercetați reprezintă un singur dublet cu o asimetrie slabă, aceasta fiind funcție de temperatură (Fig. 1).

La temperatura de 80 K valoarea deplasării de izomer (DI_{Na}) a spectrelor clusterilor este cuprinsă între 0,63-0,78 mm/s, iar cea a despiciării de cvadрупol (DQ) – între 0,52-0,66 mm/s. Aceste valori sunt în concordanță cu starea de oxidare a fierului +3 spin înalt ($S=5/2$). Valoarea momentului magnetic efectiv constituie ~ 3 M.B. (magneton Bohr) și este esențial mai mică față de valoarea respectivă pentru $S=5/2$ (5,9 M.B.). Atât datele spectrelor Mössbauer, cât și cele ale măsurătorilor magnetice conduc la concluzia că în acești complecși fierul se află în gradul de oxidare +3 spin înalt, cu manifestarea interacțiunii antiferomagnetice între ionii paramagnetici de metal.

Tratarea clusterilor heterometalici $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în care $\text{M}=\text{Co}^{\text{II}}$ și Mn^{II} [8] cu exces de ligand organic conduce la substituția totală a moleculelor de apă din sfera internă de coordonare cu formarea compușilor reprezentați prin formula generală $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în care $\text{L}=\text{DENA}$, EEAN , EEAiN . Excesul de liganzi face ca reacția să decurgă mai energic, iar

randamentul produsului final să crească. Spre deosebire de spectrele substanțelor inițiale, în spectrele IR ale compușilor finali uscați nu se observă absorbție în regiunea 3350-3200, caracteristică pentru apa coordonată, ceea ce dovedește înlocuirea completă a moleculelor de apă din sfera internă de coordonare cu ligand organic. Spectrele IR ale compușilor obținuți se caracterizează prin prezența unei benzi de absorbție de intensitate înaltă în regiunea 1625-1738 cm^{-1} atribuită $\nu(\text{C}=\text{O})$. Coincidența poziției acestei benzi cu poziția ei în spectrul ligandului necoordinat dovedește că acest grup nu participă la coordonare. Oscilațiile de valență asimetrice (ν_{as}) și simetrice (ν_{s}) ale grupei carboxilice se manifestă respectiv în intervalele 1597-1414 cm^{-1} și 1458-1400 cm^{-1} , caracteristice pentru grupele COO^- coordonate. În regiunea 430-400 cm^{-1} se manifestă benzi de intensitate medie atribuite oscilațiilor $\nu(\text{M}-\text{N})$ ce confirmă coordonarea derivaților acizilor piridincarboxilici la metal prin intermediul atomului de azot heterociclic.

Spectrele Mössbauer reprezintă dublete cu următorii parametri: la 300 K valorile DI sunt cuprinse între 0,72-0,65 mm/s și cele ale DQ – între 0,96-0,88 mm/s; la 80 K $DI=0,79-0,77$ mm/s și $DQ = 1,06-0,95$ mm/s. (tab. 1). Valorile deplasării de izomer sunt caracteristice pentru fier +3 spin înalt și comparabile cu cele ale compușilor inițiali – $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Valorile despiciării de cvadрупol în spectrele complexelor cu derivați ai piridinei sunt ceva mai mari decât cele ale compușilor inițiali. Aceasta, deoarece coordonarea liganzilor ce conțin azot la metal conduce la modificarea nodului coordinativ din $\{\text{MO}_6\}$ în $\{\text{MO}_5\text{N}\}$, micșorând totodată simetria anturajului metalului. Mai pronunțată este această diferență în spectrele clusterilor heteronucleari $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]$ față de cele ale compușilor homonucleari $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]$, care poate fi explicată prin faptul că simetria carcasi $\{\text{Fe}_2\text{MO}\}$ este mai redusă față de cea a $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$.

Valorile momentului magnetic efectiv constituie 3,96-3,80 M.B. Datele spectrelor Mössbauer și valorile momentului magnetic efectiv conduc la concluzia că acești compuși coordinativi conțin fier cu gradul de oxidare +3 în stare de spin înalt cu interacțiune antiferomagnetică între particulele paramagnetice.

Analiza termică complexă (tab. 2) stabilește că apa de cristalizare se elimină până la temperatura de 83 °C, după care începe eliminarea moleculelor solvate de EEAiN , apoi urmează descompunerea sferei interne de coordonare. De menționat că eliminarea DENA începe la o temperatură mai înaltă decât EEAN și EEAiN , fapt ce poate fi explicat prin le-

Tabelul 1. Parametrii spectrelor Mössbauer ale $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{Py-COR})_3] \cdot n\text{Solv}$ [20]

No.	Compound	T, K	mm/s		
			Deplasarea de izomer	Despicarea de cvadрупol	Γ
1.	$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	0.72	0.88	0.29
		80	0.78	0.97	0.35
2.	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	0.72	0.88	0.45
		80	0.79	0.95	0.48
3.	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{DENA})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	0.68	0.92	0.40
		80	0.78	1.06	0.40
4.	$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EEAN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	0.71	0.96	0.29
		80	0.78	1.02	0.29
5.	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EEAN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	0.66	0.95	0.35
		80	0.78	0.98	0.33
6.	$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EEAiN})_3] \cdot \text{EEAiN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	300	0.71	0.93	0.33
		80	0.77	1.00	0.31
7.	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EEAiN})_3] \cdot \text{EEAiN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	300	0.65	0.94	0.39
		80	0.77	1.02	0.38

gătura mai strânsă a DENA cu atomii metalelor. De asemenea, complexii care conțin cobalt sunt mai stabili cu 5-35 grade față de cei care conțin mangan. Descompunerea termică a clusterilor finalizează în intervalul de temperatură 300-400 °C cu formarea oxizilor Fe_2MO_4 .

Activitatea biologică a unor clusteri homo- și heterotrinerari

După cum s-a stabilit, clusterii trinerari ce conțin fier, cobalt sau mangan atât homo-, cât și heterometalici, manifestă activitate biologică selectivă care diferă atât de la cultură la cultură, cât și de la soi la soi, deosebindu-se de asemenea și după

tipul de activitate manifestat. Modul de utilizare a clusterilor constă în tratarea semințelor înainte de semănat și a aparatului foliar pe parcursul perioadei de vegetație cu soluții diluate de $10^{-1} - 10^{-4}$ % de masă. Cei mai activi compuși s-au dovedit a fi $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (L=nicotinamida (NIA), N,N'-dietilnicotinamida (DENA)) și $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M=Co, Mn; L= DENA).

Utilizarea acestor complecși la tratarea semințelor înainte de semănat conduce la majorarea energiei de germinare a semințelor, stimularea formării și dezvoltării sistemului radicular și a creșterii plantelor la etapele inițiale ale ontogenezei, formarea

Tabelul 2. Rezultatele analizei termice complexe a $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3] \cdot n\text{Solv}$ [20]

No.	Compound	M g/mol	Eliminarea apei			Descompunere		Reziduul	
			T, °C	Găsit, %	Calculat %	Incepțul	Sfârșitul	Găsit, %	Calculat, %
1.	$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	631.0	42-83	5.7	5.71	111	303	37.5	37.18
2.	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	627.0	41-76	5.3	5.75	103	293	37.7	36.78
3.	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{DENA})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1107.6	30-80	3.5	3.25	125	340	21.5	20.82
4.	$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EEAN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1030.4	30-80	3.5	3.25	110	380	22.5	22.77
5.	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EEAN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1026.4	40-80	4.0	3.50	105	300	24.5	22.47
6.	$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EEAiN})_3] \cdot \text{EEAiN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1163.6	30-80	1.5	1.55	110	400	22.0	20.16
7.	$[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EEAN})_3] \cdot \text{EEAiN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1159.6	40-70	1.5	1.55	105	380	22.0	19.89

Tabelul.3. Influența preparatelor Trifenamid și Trifeden asupra creșterii plantelor de castraveți *Cucumis sativus* L. la etapele inițiale ale ontogenezei (media de la 5 experiențe de laborator) [21]

Variante	Energia de germinare, %	Biomasa plantulei, mg, m.p./pl.	Numărul rădăcinilor adventive, ramificații	Lungimea, cm		Efectul, % față de martor	
				ridicicolei	hipocotilului		
Martor (H ₂ O)	71,4 ± 3,0	181,1 ± 9,1	$\frac{3,5 \pm 0,2}{13,4 \pm 0,6}$	9,8 ± 0,7	5,1 ± 0,5	100,0	
Soluțiile apoase de Trifeden	0,0001% masă	79,1 ± 5,2	215,9 ± 4,5	$\frac{3,3 \pm 0,1}{13,7 \pm 0,5}$	9,6 ± 0,7	5,9 ± 0,5	115,2
	0,001% masă	80,9 ± 2,4	222,7 ± 8,8	$\frac{3,5 \pm 0,1}{14,3 \pm 0,8}$	10,4 ± 0,4	5,7 ± 0,3	118,7
	0,01% masă	70,5 ± 5,5	190,7 ± 4,5	$\frac{3,2 \pm 0,1}{11,9 \pm 0,9}$	13,0 ± 0,7	7,4 ± 0,4	104,3
	0,1% masă	4,8 ± 4,9	181,5 ± 7,5	$\frac{3,0 \pm 1,1}{0}$	0,2	1,4 ± 0,6	67,1
Soluțiile apoase de Trifenamid	0,0001% masă	73,4 ± 2,9	221,4 ± 7,2	$\frac{3,0 \pm 0,1}{16,3 \pm 0,8}$	8,6 ± 0,9	5,8 ± 0,3	115,5
	0,001% masă	85,7 ± 5,8	233,4 ± 5,2	$\frac{3,5 \pm 0,1}{17,8 \pm 0,5}$	11,4 ± 0,4	7,3 ± 0,4	126,3
	0,01% masă	71,5 ± 5,0	227,0 ± 6,6	$\frac{3,7 \pm 0,2}{20,5 \pm 1,6}$	11,9 ± 0,5	5,4 ± 0,7	119,3
	0,1% masă	14,3 ± 5,8	188,4 ± 10,7	$\frac{2,1 \pm 0,9}{0}$	0,9 ± 0,4	3,4 ± 1,1	73,5

elementelor productivității cu repercusiune asupra recoltei plantelor.

Utilizarea compușilor Trifenamid și Trifeden, clusteri homotrinucleari ai ferului, care conțin respectiv NIA și DENA, prezintă rezultate foarte bune la cultivarea plantelor de castraveți *Cucumis sativus* L. (tab. 3 și 4) [21], rezultate care ar putea fi aplicate la completarea noilor tehnologii de cultivare a legumelor sau la îmbunătățirea celor existente.

Din tabelul 3 se vede că ambii compuși posedă însușiri de substanțe bioactive cu efect asupra performanțelor biologice ale plantelor, mai activ dove-

dindu-se a fi Trifenamid-ul. În ambele cazuri cele mai bune rezultate se observă la utilizarea soluțiilor apoase cu concentrația de 0,01-0,001% de masă, efectul maxim constituind în cazul Trifenamid-ului 126%, iar în cazul Trifeden-ului – 118,7%. Rezultatele influenței acestor compuși asupra formării elementelor productivității plantelor de castraveți sunt reflectate în tabelul 4. Efectul benefic al compusului Trifenamid rezultă din majorarea energiei de germinare a semințelor, accelerarea rizogenezei, acumularea biomasei plantei, precum și de gradul sporit de ramificare a rădăcinilor adventive. Este de remarc

Tabelul 4. Influența compușilor Trifeden și Trifenamid asupra formării elementelor productivității plantelor de castraveți *Cucumis sativus* L. [21]

Variante	Numărul fructelor la 1 plantă	Masa medie a 1 fruct, g	Productivitatea g/plantă ⁻¹	Recolta, g·m ⁻²	Efectul, %
Martor, H ₂ O	3,0 ± 0,1	73,2 ± 1,8	231,9 ± 5,6	2087,5 ± 50,8	100,0
Soluție apoasă de Trifeden, 0,001% masă	4,0 ± 0,1	78,8 ± 1,3	321,6 ± 5,5	2894,6 ± 49,2	137,7
Soluție apoasă de Trifenamid, 0,001% masă	4,7 ± 0,1	86,1 ± 2,1	407,2 ± 9,8	3664,4 ± 88,6	173,7

Tabelul 5. Conținutul pigmentilor asimilatori în frunzele plantelor de porumb [22]

Variante	Conținutul de pigmenți, mg/100 g masă verde				
	Clorof. „a”	Clorof. „b”	Cl _{„a”} + Cl _{„b”}	Carotenoizi	Carotenoizi/ (Cl _{„a”} +Cl _{„b”})
	M±m	M±m	M±m	M±m	
	M 456				
Martor	200,70±1,6	100,2±2,2	300,9±3,8	68,73±0,46	0,23
EDDS	219,43±1,8	106,1±0,9	316,53±2,7	81,64±0,6	0,26
Trifeden	222,98±1,2	111,4±0,6	334,38±1,8	89,80±0,38	0,27
	M 425				
Martor	155,37±1,1	53,4±0,7	208,77±1,8	49,93±0,23	0,24
EDDS	162,13±0,9	56,57±0,4	218,70±1,9	59,31±0,5	0,27
Trifeden	254,58±2,4	90,37±0,9	344,95±3,3	95,70±0,70	0,28

faptul că cele mai bune rezultate se înregistrează la utilizarea soluțiilor apoase de Trifenamid cu concentrația 0,0001...0,01 %. Tratarea semințelor de castraveți *Cucumis sativus* L. cu Trifeden condiționează o stimulare a creșterii plantelor la etapele inițiale cu 14,8...18,7 % față de martor, iar tratarea cu Trifenamid asigură o stimulare a creșterii lor cu 14,5...26,3 %.

Din datele experimentale rezultă că tratarea plantelor cu Trifeden conduce la stimularea fructificării cu 30...35 %, a creșterii fructelor cu 7,5...8,0 %, ceea ce asigură majorarea productivității plantelor cu 38,7 % față de plantele martor.

Fructificarea plantelor a sporit cu 50...52 %, masa medie a unui fruct, detașat în aceleași termene, prevalează față de martor cu 15...17 %, iar productivitatea plantei este de 1,7 ori mai mare.

Rezultatele determinării elementelor de formare a productivității plantelor de castraveți, prin urmare, reflectă dependența veridică a acestora de natura SBA folosită pentru tratare. Un efect major se obține la tratarea plantelor cu soluție apoasă de Trifenamid în concentrație de 0.001% masă.

Compusul Trifeden manifestă activitate biologică benefică și în cazul tratării semințelor și plantelor de porumb. Rezultatele obținute la tratarea se-

mințelor de porumb înainte de semănat (tab. 5 și 6) reflectă o interconexiune de cauză-efect la tratarea semințelor înainte de semănat și performanțele biologice ale plantelor: habitusul plantei, suprafața foliară, conținutul de pigmenți, acumularea fitomasei, recolta de boabe.

Tratarea semințelor cu Trifeden condiționează majorarea conținutului de clorofilă „a” cu 5-10% comparativ cu EDDS și, respectiv, 10-50% față de martor. Cantitatea de clorofilă „b” crește respectiv cu 5-6% sub influența EDDS și cu 10-60 % sub acțiunea Trifeden-ului față de martor.

td_1 – autenticitatea diferenței între EDDS și martor; td_2 – autenticitatea diferenței între Trifeden și martor; td_3 – autenticitatea diferenței între Trifeden și EDDS.

Difecoden-ul reprezintă un cluster heteronuclear al fierului(III) și cobaltului(II) în baza DENA. Cercetările au demonstrat că acest compus la fel manifestă activitate pentru reglarea creșterii, dezvoltării și productivității plantelor de porumb hibrid [23]. Tratarea semințelor s-a efectuat cu H₂O pentru varianta „martor”, cu CoEDDS (EDDS – acidul etilendianin-N,N¹-disuccinic) de 0,001% pentru varianta „analog proxim” și cu Difecoden. Din datele obținute rezultă că Difecoden-ul mani-

Tabelul 6. Influența substanțelor bioactive asupra formării elementelor productivității plantelor de porumb [22]

Variante	Înălțimea, cm		Suprafața foliară, m ² /pl.		Biomasa, g/pl.		Recolta de grăunțe, q·ha ⁻¹			
	M+m	td	M+m	td	M+m	td	În condiții satisfăcătoare		În condiții de secetă	
							M+m	td	M+m	td
Martor	163,7±3,2		0,524±0,01		283,0±8,4		79,4±1,2		55,0±1,5	
EDDS	154,7±2,4	td_1 2,2	0,629±0,03	3,3	349,4±9,8	5,1	84,2±1,3	2,7	57,4±1,1	1,3
Trifeden	189,1±1,8	td_2 6,9	0,656±0,01	12,3	421,3±6,9	12,7	99,8±1,6	10,1	80,0±1,5	11,8
		td_3 11,6		2,2		6,0		7,5		12,2

festă activitate biologică mai pronunțată comparativ cu Trifeden-ul, care se manifestă prin intensificarea proceselor de creștere, dezvoltare și formare a elementelor productivității. Tratarea seminală cu Difecoden are o influență benefică semnificativă asupra creșterii plantelor în înălțime, formării aparatului foliar, acumulării fitomasei, precum și asupra recoltei de boabe. La plantele tratate seminal cu Difecoden acumularea de fitomasă, inclusiv a știuleților, a fost semnificativ mai mare în comparație cu varianta „analog proxim”. Recolta de boabe la hectar de la plantele tratate cu Difecoden la umiditatea standard a constituit 194,45%, în varianta „analog proxim” – 108,7 față de martor. Efectul de la tratarea cu Difecoden este semnificativ după nivelul întâi de probabilitate (Brevet de invenție MD nr. 857).

Rezultatele investigațiilor conduc la concluzia că Difecoden-ul posedă proprietăți biologice active, care se manifestă prin intensificarea creșterii coleoptilului și sistemului radicular, precum și a formării aparatului foliar, acumulării masei plantelor și sporirii productivității.

Concluzii

1. Moleculele de apă din sfera internă de coordonare a $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{X}$ și $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (M=Co, Mn) pot fi substituite cu liganzi organici neutri (L), precum: nicotinamida (NIA), N,N'-di-etilnicotinamida (DENA), esterii acizilor nicotinic (EEAN) și izo-nicotinic (EEAiN), conducând la formarea $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]\text{X}$ și $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]$, unii dintre care manifestă activitate biologică.

2. Compușii obținuți se atribuie la clasterii homo- și heterotrinerari de tip μ_3 -oxo în care fierul se află în gradul de oxidare +3 și stare de spin înalt.

3. Descompunerea termică a compușilor coordinați examinați decurge pe etape. Eliminarea DENA începe la o temperatură mai înaltă decât EEAN și EEAiN, fapt ce poate fi explicat prin legătura mai strânsă a primului ligand cu atomii metalelor. Complecții ce conțin cobalt sunt mai stabili termic față de cei care conțin mangan.

4. Tratarea semințelor înainte de semănat cu soluții apoase de clasterii homo- și heterotrinerari conduce la majorarea energiei de germinare a semințelor, accelerarea formării și dezvoltării sistemelor radicular și foliar, acumularea biomasei plantelor, majorarea productivității și recoltei la castraveți (Trifeden, recolta crește cu 73%) și porumb (Trifeden, Difecoden, recolta crește cu 95%).

Bibliografie

1. Thomas T.W., Underhill A.E. // Chem. Commun. 1969. V.13. P. 725.
2. Рогачев Б.Г., Хиндекель М.Л. // Изв. АН СССР. 1969. № 1. 141.

3. Brescian-Pahor N., Farcolin M., Marzilli L.G., Randaccio L. et al. // Coord. Chem. Rev. 1985. V.63. P. 1.
4. Матковский К.Л., Балан Н.А., Батыр Д.Г. и др. // Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук. 1969. №4. С. 3.
5. Матковский К.Л., Болога О.А. // Глобус науки. 2006. Т. 6. С. 34.
6. Матковский К.Л. // Изв. АН МССР. 1971. №5. С. 88.
7. Thell, E.C., Ann.Rev. Biochem., vol.56, p.289.
8. Harrison, P.M., Biochem. Educ., 1986, vol.14, p.154.
9. Inorganic Biochemistry, Eichhorn, G.L., Ed., Amsterdam: Elsevier, 1973, vol.1;1975, vol.2.
10. Diminuarea impactului factorilor pedoclimatici extremali asupra plantelor de cultură. Academia de Științe a Moldovei. Consiliul Suprem pentru Știință și Dezvoltării Tehnologice. Chișinău, 2008. 340 p.
11. Gârban Z. Interaction of deoxyribonucleic acid with divalent metal ions and structural peculiarities of the resulted complexes. Proc. Of the 2nd International Symposium on „Metal Elements in Environment, Medicine and Biology”, Timișoara, Romania, 1997, p.99-108.
12. Штефырцэ А.А. Физиолого-биохимические особенности адаптации яблони к неустойчивому влагообеспечиванию. Кишинев: Штиинца, 1993 6198 с.
13. Штефырцэ А.А., Чернат В.И., Горелов И.П. и др. Применение комплексонатов металлов для регуляции водообмена, роста и продуктивности яблони. Перспективы интенсификации производства и переработки плодов ССР Молдова. Кишинев: ГАК ССРМ, 1988, с. 126-129.
14. R. Weiland and E. Gussman, Ber.B.42-S. (1909)3381.
15. C. Oldham, Progress in Inorg. Chem., 10(1968)223.
16. R.C. Mehrota and R. Bohra, Metal carboxylates, Toronto Academic Press, London(1983).
17. Turta K.I., Bulgac I.I., Șofranksy V.N., Dranca I.V., Spânu V., Filoti G. Bul.A.Ș.M. Științe Biologice și Chimice, 5(1993)59 (Rom.).
18. Turta K.I., Solonenco A.O., Bulgac I.I., Jovmir F.K., Rosenberg M., Stelmaszyk P., Filoti G. The Magnetic Properties of Trinuclear Fe(III) Substituted Carboxylate Clusters. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol.190, No.2 (1995) 347-355.
19. Turta K.I., Spataru T.A., Shova S.G., Vrajmasu V., Abstracts XIth Conf. „Phycal Methods in Coord. Chemistry”, Kishinev 28-30 Sept.1993.
20. Turte K.I., Bulgac I.I., Zhovmir F.K., Spatar F.A., Dranka I.V. and Shafranskii V.N. Synthesis and Study of Heteronuclear Iron-Containing μ_3 -Oxoacetates of the Type $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3] \cdot n\text{Solv}$ with Derivatives of Nicotinic and Isonicotinic Acids.
21. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol.40, No. 7, 1995, p.p.1103-1107.
22. Ștefîrță A. et al. Procedeu de cultivare a plantelor de castraveți *Cucumis sativus* L. În: Brevet de invenție MD nr. 2044. MD BOPI nr.12, 2002.
23. Ștefîrță A. et al. Procedeu de tratare a semințelor înainte de semănat. În: Brevet de invenție MD nr. 857. MD BOPI nr.10,1997.
24. Ștefîrță A. et al. Hexa- μ -acetato(O,O')- μ_3 -oxotris(N,N'-di-etilnicotinamidă)- difier(III)cobalt(II)monohidrat, posedând activitate de reglare a creșterii, dezvoltării și productivității plantelor. În: Brevet de invenție MD nr. 955. MD BOPI nr. 4, 1998.