

*Dedicat academicianului Antonie ABLOV
în legătură cu aniversarea a 110-a de la naștere*

COMPUȘI COORDINATIVI ȘI COMPOZIȚII CU PROPRIETĂȚI UTILE PENTRU BIOTEHNOLOGII AGRICOLE

Ion BULHAC, Anastasia ȘTEFÎRȚĂ, Eduard COROPCEANU*

Institutul de Chimie al AȘM

**Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al AȘM*

Au fost scoși în evidență compuși coordinativi ai fierului, cobaltului, manganului de tip μ_3 -oxo homo- și heteronucleari, dioximați și compoziții din macro-, microelemente și vitamine cu proprietăți de stimulatori de creștere și dezvoltare a plantelor de cultură, de ridicare a energiei de germinare a semințelor tratate, antioxidante, de majorare a rezistenței plantelor la secetă și temperaturi suboptimale, de mărire a productivității plantelor și de îmbunătățire a calității producției. Au fost stabilite condițiile de utilizare, inclusiv concentrația optimală a compușilor coordinativi în procedeele de cultivare a plantelor agricole: porumb, sfeclă de zahăr, sfeclă roșie de masă, castraveți, tomate, fasole, soia și a.

Cuvinte-cheie: *compuși coordinativi, microelemente, stimulatori de creștere, antioxidanți, plante agricole, productivitatea plantelor.*

COORDINATION COMPOUNDS AND COMPOSITIONS WITH USEFUL PROPERTIES FOR AGRICULTURE BIOTECHNOLOGIES

There were highlighted iron, cobalt, manganese μ_3 -oxo homo- and heteronuclear coordination compounds, dioximates and compositions consisting of macro-, microelements and vitamins with stimulation properties of crop plants growth and development, rising the germination energy of treated seeds, antioxidant properties, increasing plant resistance to drought and suboptimal temperatures, incrementing plant productivity and improvement of production quality. There were established the terms of use, including optimal concentration of coordination compounds in the cultivation processes of agricultural plants: corn, sugar beets, beetroot, cucumbers, tomatoes, beans, soy and other.

Keywords: *coordination compounds, microelements, growth stimulators, antioxidants, agricultural plants, plant productivity.*

Introducere

Compușii coordinativi reprezintă un domeniu al chimiei, a cărui importanță actuală cuprinde atât partea fundamentală, cât și cea aplicativă a acesteia. În plan teoretic, compușii coordinativi explică natura legăturii chimice [59], structura complexilor ionici, moleculari [11,51] și supramoleculari [60], polimerici [20], fac posibilă modelarea unor substanțe biologice active naturale importante, cum sunt vitamina B₁₂, hemoglobina [10], metalo-proteinele [83,56] ș.a. Caracterul aplicativ al compușilor coordinativi se manifestă prin utilizarea lor în diferite ramuri ale activității științifico-economice: în analiza chimică [27], în tehnică în calitate de catalizatori [76], în medicină în calitate de preparate antihipoxice și preparate cu proprietăți de antidot [61,71], în agricultură [40], în industria ușoară [67], alimentară [65] etc.

Unul dintre obiectivele principale ale sintezei chimice contemporane este obținerea compușilor și materialelor noi cu proprietăți utile, performante pentru diferite ramuri ale economiei. Compușii coordinativi ai metalelor tranziționale cu liganzi chelanți, din care fac parte dioximații și carboxilații de tip μ_3 -oxo, reprezintă complecși cu schelet stabil, ceea ce face posibilă testarea acestora asupra diferitelor organisme vii. Utilizarea compușilor coordinativi în calitate de stimulatori ai activității vitale a diferitelor organisme este una dintre direcțiile solicitate pentru soluționarea unor probleme stringente din agricultură, medicină, industria alimentară etc. Proprietățile compușilor coordinativi sunt determinate în mare măsură de natura atomilor de metal, dar și de cea a liganzilor. Ultimii, datorită setului larg de atomi donori de electroni, formează cu ionii metalelor tranziționale complecși stabili și variați după compoziție, structură și proprietăți [10,51].

Substanțele biologice active, incluse în componența complexilor în calitate de liganzi, de regulă, sporesc esențial eficiența compușilor coordinativi. În organismele vii, de la cele monocelulare și până la organismele superioare, metalproteina feritina joacă un rol important în depozitarea fierului [24,46], care poate fi modelată prin clusterii polinucleari ai fierului, cei mai simpli reprezentanți ai cărora pot fi considerați clusterii de tipul μ_3 -oxo-carboxilații.

Unul dintre domeniile chimiei bioanorganice are ca obiectiv sinteza și studiul compușilor chimici în calitate de modele ale metalproteinelor [22], de aceea obținerea și studiul clusterilor metalelor tranziționale prezintă un interes sporit. O astfel de situație este caracteristică și pentru dioximații metalelor de tranziție, care manifestă activitate biologică și pot fi considerați ca modele ale unor obiecte biologice naturale cu importanță vitală, cum este, de exemplu, vitamina B₁₂ [29, 30]. Acești compuși se plasează la hotarul dintre chimia coordinativă clasică, chimia compușilor organometalici și biochimie. Sinteza complexelor ce prezintă modele ale obiectelor biologice și testarea acestora asupra proceselor metabolice ale unor microorganisme prezintă o direcție de perspectivă în reproducerea și dirijarea biosintezei naturale [16]. S-a constatat că dioximații Co(III) ce conțin fluor manifestă proprietăți de stimulatori ai biosintezei vitaminei B₁₂ [62] și enzimelor hidrolitice la unii fungi [9,16,64]. Datorită efectului citotoxic asupra celulelor canceroase, unele oxime și unii compuși ai lor sunt recomandate în calitate de compuși cu proprietăți anticancerigene [30,61]. Unii dioximați ai Co(III) s-au manifestat în calitate de stimulatori ai activității proteolitice a unor micromicete [16].

În practica agricolă contemporană, pentru eficientizarea cultivării 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 [40,68].

În ultimele decenii crește interesul față de compușii coordinativi ai metalelor, în special este vorba despre cei care conțin micro- și/sau macroelemente și manifestă activitate biologică, fiind utilizați pe scară largă în agricultură, medicină și în zootehnie. Substanțele biologice active (SBA), care au la baza lor compuși coordinativi ai metalelor tranziționale, au o perspectivă mare sub aspectul utilizării acestora pentru ridicarea rezistenței plantelor de cultură la condițiile nefavorabile ale mediului, în special la secetă și condiții de temperatură suboptimale, boli și vătămători, contribuie la majorarea productivității plantelor, precum și la îmbunătățirea calității recoltei [40].

Rezultate și discuții

A fost realizat un șir de studii privind influența unor compuși chimici din diferite clase (carboxilați, dioximați, compoziții constituite din compuși ce conțin micro- și/sau macroelemente, vitamine, substanțe biologice active etc.) asupra unor parametri fiziologici ce determină calitativ și cantitativ energia de germinare a semințelor, conținutul pigmentilor asimilatori, carotinoizilor, dialdehidei malonice ș.a., precum și asupra productivității la unele plante de cultură și calității producției acestora. Compușii coordinativi au fost sintetizați și studiați în cadrul Institutului de Chimie al AȘM, iar testele privind activitatea biologică au fost realizate în cadrul Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al AȘM (sub conducerea dr.hab., prof.univ. Ștefîrță Anastasia) pe parcursul mai multor ani. Studiile au fost efectuate în baza a trei tipuri de compuși coordinativi și a unei compoziții: clusterilor μ_3 -oxo-carboxilați homonucleari ai fierului, clusterilor μ_3 -oxo-carboxilați heteronucleari ce conțin fier, cobalt și mangan, dioximaților cobaltului(III), precum și a unei compoziții ce conține fier, cobalt, zinc, magneziu, bor, nicotinamidă și anioni NO₃⁻, numită „Compozit”.

Studiul carboxilaților fierului(III) a început încă în anii 1909-1926, baza acestuia fiind pusă de R.Weinland și E.Gussman [55], însă datele fizico-chimice existente la momentul respectiv n-au fost suficiente pentru concluzii adecvate referitor la structura moleculară a acestora. Prima structură moleculară a acestui tip de complexi a fost descifrată pe exemplul [Fe₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃]ClO₄ [1], iar mai târziu și al [Fe₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃]NO₃·4H₂O [82] (Fig.1). Structura este constituită din trei atomi de fier, care formează un triunghi foarte apropiat de triunghiul isoscel, uniți de un atom de oxigen, în rol de ligand-punte în centrul triunghiului și cu câte doi anioni ai acidului carboxilic coordinați bidentat. Fiecare atom de fier formează un octaedru, în care a șasea coordonată este ocupată de o moleculă de apă [82] sau alt ligand neutru monodentat [26]. Au fost obținuți complecși cu acizi carboxilici grași [Fe₃O(C₅₋₇₋₉H₁₁₋₁₇₋₁₉COOH)₆(H₂O)₃]NO₃(Cl) [81], precum și [Fe₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃]NO₃·4H₂O [80], aceștia fiind studiați utilizând spectroscopia IR, electronică, Mössbauer, magnetochimia, analiza termică complexă și chimia cuantică. În aceștia se manifestă interacțiuni antiferomagnetice specifice pentru clusterii μ_3 -oxo-carboxilați. Valorile teoretic calculate ale deplasării de isomer (DI_{Na+}) și despăcii de cuadropol (DQ) se află în bună concordanță cu cele găsite experimental [82]. În baza calculelor teoretice autorii [82] au presupus că interacțiunea antiferomagnetică între ionii de Fe(III), caracteristică pentru cationii [Fe₃O(RCOO)₆(L)₃]⁺, în cea mai mare măsură se realizează prin intermediul punții μ_3 -oxo.

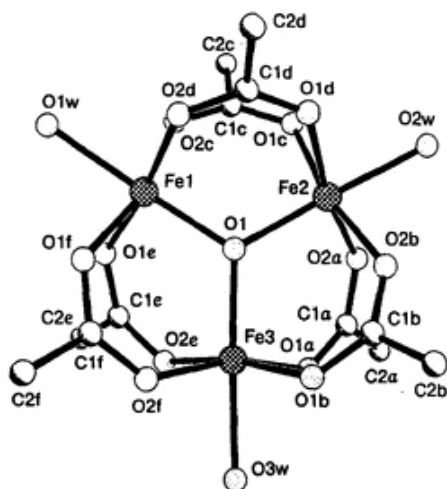


Fig.1. Structura cationului complex în $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [26].

antiferomagnetice între centrele paramagnetice de Fe, care, după cum presupun autorii [82], se realizează în principal prin oxigenul central (μ_3 -oxo). Interacțiune antiferomagnetică a fost observată și între ionii de Cr(III) în complexul $[\text{Cr}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{na})_3]\text{PF}_6 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (na = nicotinamida) [34].

Spectrele Mössbauer ale $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_{3-n}\text{L}_n]\text{X} \cdot m\text{Solv}$ prezintă un dublet cu o asimetrie neînsemnată (Fig.2), cu următorii parametri: la 80 K deplasarea de izomer (DI_{Na^+}) = 0.63-0.78 mm/s; desplicarea de cuadrupol (DQ) = 0.52-0.66 mm/s, care confirmă gradul de oxidare a metalului +3 și starea de spin înaltă ($S=5/2$).

Rezultatele măsurătorilor magnetice ale complexelor $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{DENA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ și $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ sunt expuse în Fig.3 [47], din care se observă că dependența susceptibilității magnetice de temperatură nu se supune legii Curie-Weiss. Valorile momentelor magnetice, raportate la un atom de fier la temperatura camerei, sunt egale cu aproximativ $3 \mu_B$, valori esențial mai mici față de cea pură pentru fier(III) spin înalt, $S=5/2$ ($5.9 \mu_B$). La 4.2 K valoarea momentului magnetic efectiv raportată la un atom de fier scade până la $1.5 \mu_B$. Un astfel de comportament al μ_{eff} se explică prin prezența în compușii respectivi a interacțiunii antiferomagnetice între ionii paramagnetici de fier [47].

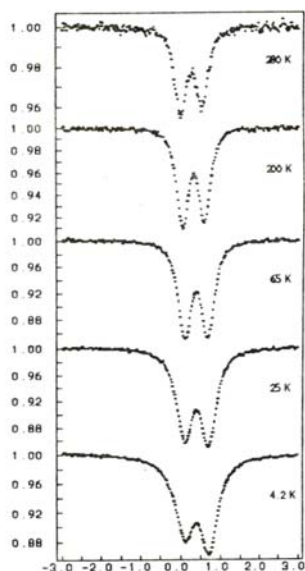


Fig.2. Spectrele Mössbauer ale $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{DENA})_2]\text{NO}_3$ funcție de temperatură [47].
DENA=Dietilnicotinamidă

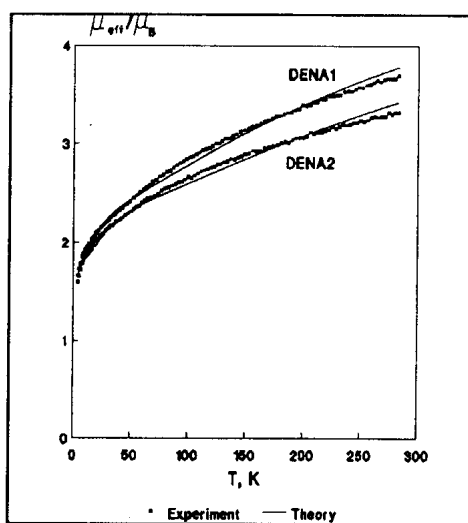


Fig.3. Dependența susceptibilității magnetice (χ_M) și a valorilor lor inverse (χ_M^{-1}) de temperatură pentru $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{DENA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ și $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ [47].

Autorii [82] au interpretat spectrul IR al $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a cărui structură se caracterizează ca fiind de tipul „carcasă”. Astfel, anionului acetat se atribuie benzile de absorbție: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1595 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1450 \text{ cm}^{-1}$ cu $\Delta\nu = 145 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{as}}(\text{OCO}) = 660 \text{ cm}^{-1}$, $\pi(\text{COO}) = 614 \text{ cm}^{-1}$ și $\rho(\text{COO}) = 530 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CH})_{(\text{CH}_3)} = 2930$ și 2860 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_3) = 1430$ și 1380 cm^{-1} . Moleculile de apă absorb în regiunea $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$, grupa NO_3^- la 972 cm^{-1} și 828 cm^{-1} . Oscilațiile $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}_3\text{O})$ se manifestă în regiunea $595\text{-}602 \text{ cm}^{-1}$, iar $\nu_{\text{d}}(\text{FeO}_4)$ – la 363 cm^{-1} .

Rezultatele studiului cineticii și mecanismelor reacțiilor cu transfer de electroni de la compuși homonucleari $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]\text{ClO}_4$ cu radicali verdazyl ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CN}$, CH_2F , CH_2Cl , CH_2Br , $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{L}=\text{Py}$, 3-, 4- $\text{CH}_3\text{-Py}$, 3,5- $(\text{CH}_3)_2\text{-Py}$, 3-CN-Py, 3-F-Py), utilizând metoda voltametriei ciclice sunt reflectate în [26].

Pe lângă complexii homonucleari, metalele formează și compuși heteronucleari, care, spre deosebire de primii, conțin în componența lor diferite metale, în cele mai multe cazuri metale de tip „d” și „s”. Formal, compușii heteronucleari pot fi considerați de proveniență homonucleară, în care un atom al metalului este

substituit printr-un atom al altui metal. Sunt bine cunoscuți compușii coordinativi ce conțin diferite nuclee: Cr_2FeO [13], Fe_2CrO [14], Fe_2CoO [8, 69], Fe_2MnO [37], Fe_2NiO [48], $\text{Fe}_2\text{M}(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{O}$ [33]. În plan structural, în complexii heteronucleari se păstrează triunghiul celor trei atomi de metal legați pe centru cu un atom de O^{2-} în rol de punte $\mu_3\text{-oxo}$.

Substituirea unui atom de fier în carcasa Fe_3O cu unul de cobalt conduce la creșterea esențială a valorii despicării de cuadrupol, iar valoarea deplasării de isomer se micșorează. Autorii [45] explică aceste schimbări în spectrele Mössbauer prin faptul că densitatea electronică sumară în jurul nucleului atomului de fier se mărește, iar simetria norului electronic în jurul nucleului de fier se micșorează. Și în compușii cu carcasa Fe_2CoO se manifestă interacțiuni antiferomagnetice între atomii de metal.

Un studiu amplu al clusterilor heteronucleari $[\text{Fe}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3] \cdot n\text{Solv}$ ($\text{M}=\text{Co}$, Mn ;

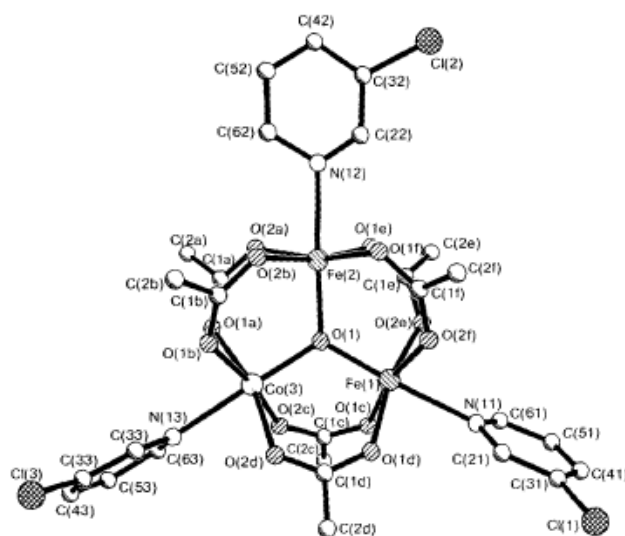


Fig.4. Structura complexului $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-Cl-Py})_3]$ [69].

$\text{L}=\text{derivați ai acizilor nicotinic și izonicotinic}$) este descris în [49], în care se aduc datele spectroscopiei în IR și Mössbauer, magnetochimiei, precum și termogravimetriei.

A fost realizat un șir de studii privind influența unor compuși chimici din diferite clase (carboxilați, dioximați, compoziții din diferiți compuși etc.) asupra unor parametri fiziologici ce determină calitativ și cantitativ productivitatea la unele plante de cultură [12,40].

Spectrul compușilor homonucleari poate fi lărgit prin substituția moleculelor de apă din sfera internă de coordinare cu liganzi organici neutri, inclusiv liganzi biologic activi, 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 $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot n\text{L}_n]\text{NO}_3 \cdot m\text{Solv}$, în care $\text{L} = \text{N},\text{N}^1\text{-dietilnicotinamida}$ (DENA), esterul etilic al acidului nicotinic (EEAN) sau al celui izonicotinic (EEAiN); $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$ sau CH_3COOH [47,49]. În baza analizei elementelor, spectroscopiei IR și Mössbauer și a datelor măsurătorilor magnetice s-a concluzionat că substituția moleculelor de apă din sfera internă de coordinare cu liganzi organici nu afectează carcasa de bază $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ sau $\{\text{Fe}_2\text{MO}\}$ ale clusterilor. S-a stabilit, de asemenea, că utilizarea în calitate de substanțe cu proprietăți de stimulatori ai proceselor fiziologice la unele culturi de plante a carboxilaților homo- și heterotrinerari de tip $\mu_3\text{-oxo}$ are rezultate benefice și poate fi recomandată pentru sporirea productivității plantelor în agricultură [40].

Compușii coordinativi în baza liganzilor dioximici prezintă un domeniu bine studiat. În combinațiile complexe α -dioximele, de regulă, joacă rolul de ligand bidentat. Coordinarea prioritară a lor prin intermediul

atomilor de azot și nu a celor de oxigen se explică prin formarea în primul caz a ciclurilor din cinci atomi, care sunt mai stabile decât cele din șapte atomi în cazul coordinării dioximelor prin intermediul atomilor de oxigen. În mediu neutru, slab acid (pH~3-5) și slab bazic dimetilgloximații Co(III) au structură *trans*-octaedrică cu două legături intramoleculare O-H...O, manifestând o stabilitate înaltă și se supun greu izomerizării sau substituției anionilor dioximelor din sfera internă de coordinare. În pofida stabilității sporite a grupării Co(DH)₂, în literatură sunt cunoscute cazuri de substituție a dimetilgloximei, de exemplu sub acțiunea tiosemicarbazidei. S-a demonstrat că pot fi create condiții, care permit a obține dioximați ai metalelor unde ligandul în cauză se poate comporta și ca punte [79].

Studiul interacțiunii cationilor unor metale de tip 3d cu α -dioximele în mediu acid a făcut posibilă elaborarea metodei generale de sinteză în mediu acid puternic (pH=-1÷+1) a unor clase noi de compuși coordinativi ai metalelor de tranziție cu α -dioxime: *tris*-dioximinelor cu formula generală $[M(\text{DioxH}_2)_3]X_2$ (M – Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺; DioxH₂ – molecule (nedeprotonate) de dimetilgloximă (DH₂) și 1,2- ciclohexandiondioximă (NioxH₂); X – Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, ½SO₄²⁻, ½S₂O₃²⁻) și analogilor structurali ai lor – *cis*-dioximinelor cu formula generală $[X_2M(\text{DioxH}_2)_2]$ (M – Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺; X – Cl⁻, Br⁻, ½SO₄²⁻, ½C₂O₄²⁻) [77, 78].

Diversitatea dioximaților metalelor tranziționale este prezentată de compuși mono- și polinucleari, heteronucleari, cu structură di- și polimerică etc. [19]. Un interes deosebit în domeniul designului molecular și al obținerii complexelor cu compoziție variată prezintă *tris*-dioximații clatratochelați ai unor metale tranziționale [50]. Au fost sintetizați compuși coordinativi cu liganzi dioximici, în care sunt îmbinați cationii și anionii complecși ai diferitelor metale [38]. Una dintre direcțiile în plină dezvoltare este sinteza complexelor în baza noilor dioxime [6], care deseori dispun, pe lângă grupele oximice, și de alte grupe funcționale, fapt ce permite asamblarea unor complecși heteronucleari. Includerea diferitelor metale în componența complexelor oferă posibilitatea de a obține unele materiale cu proprietăți magnetice [31]. A fost sintetizată o serie de compuși coordinativi heterodioximici, în care la generatorul de complex coordonează anioni ai diferitelor dioxime [21,50].

Introducerea dioximaților Co(III) ce conțin fluor în mediul nutritiv al microorganismelor a demonstrat că aceștia manifestă proprietăți de stimulatori ai biosintezei vitaminei B₁₂ de către alga *Spirulina platensis* [62]. Aceste studii au creat premise pentru inițierea sintezelor în vederea elaborării analogilor sintetici ai sistemelor naturale, modelării moleculelor biologice și analizei influenței lor asupra proceselor care decurg în celulă. S-a stabilit că biomasa de *Spirulina platensis* obținută prin cultivare în prezența compușilor coordinativi ai cobaltului se caracterizează printr-un conținut înalt de ciancobalamină, proteină, carotenoizi și este balansată după celelalte componente [36]. De asemenea, s-a constatat că compușii cobaltului cu fluorul posedă proprietăți stimulative asupra unor microorganisme. Formarea compușilor cu cobaltul diminuează acțiunea toxică a ionilor de fluor prezenți în mediul nutritiv.

Studiul influenței dioximaților Co(III) asupra proceselor fiziologice ale unor tulpini de micromicete a scos în evidență proprietățile de biostimulatori ai proceselor enzimogenetice, de catalizatori ai proceselor de acumulare a biomasei, de stabilizatori ai proceselor biochimice cu importanță vitală în condiții nefavorabile, de acceleratori ai dezvoltării biologice a microorganismelor, reducând ciclul tehnologic [16,64] etc. Au fost selectați complecși ce prezintă interes pentru biotehnologie în calitate de stimulatori ai activității antioxidante a biomasei microalgei *Porphyridium cruentum* [35].

Dioximații cobaltului(III) pot fi utilizați în procesul de obținere electrocatalitică a hidrogenului. Cobaloximele prezintă una dintre cele mai reușite clase de compuși sintetici ai metalelor tranziționale cunoscute în producerea hidrogenului, care pot fi relativ ușor sintetizate, sunt stabile față de oxigen, se pot cupla în sistemele fotosintetice naturale și artificiale [50].

Necesitatea prospecțiunii unor noi substanțe fiziologic active (SFA) pentru agricultură reiese din faptul că condițiile nefavorabile ale mediului, îndeosebi fluctuațiile extreme ale umidității și temperaturii, au o influență nefastă asupra proceselor metabolice, creșterii, dezvoltării și productivității plantelor cu urmări subletale sau letale. Creșterea de mai departe a producerii agricole datorită ameliorării genetice și tehnologice, realizată în ultimii ani, în condiții nefavorabile este problematică [7,15], de aceea rolul principal în viitor revine utilizării substanțelor fiziologic active (SFA) efective noi.

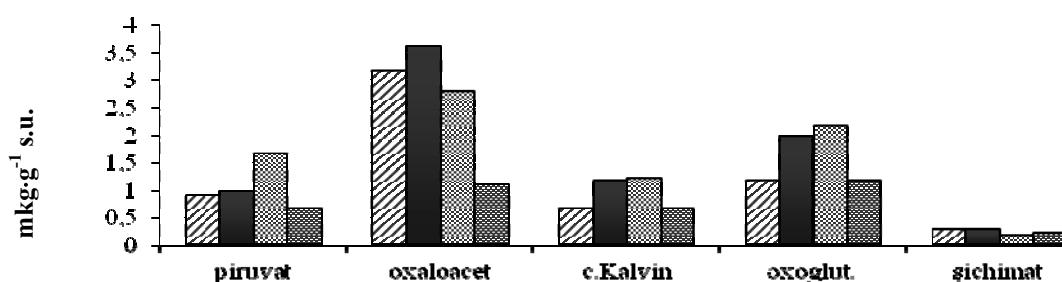
În ultimul timp un interes sporit se acordă compușilor complecși ai metalelor cu proprietăți anticlorotice, de biocatalizatori, stabilizatori ai gradului de oxidare a metalelor, transportatori de cationi fiziologic importanți prin membranele celulare [66,68,73,86]. Compușii complecși ce conțin elemente de nutriție minerală, spre deosebire de îngrășămintele minerale, sunt mai efectivi și pot fi utilizați în concentrații semnificativ mai mici [84,85]. Compușii coordinativi pătrund mai ușor în celulele vegetale, sunt mai labili, mai puțin toxici și mai efectivi comparativ cu ionii metalelor sărurilor anorganice [53,54,58,72]. De aceea, prezintă interes studiul

efectului compușilor coordinativi asupra proceselor fiziologice, creșterii, dezvoltării și productivității unor plante de cultură în condiții de umiditate și temperatură adverse. Pe parcursul a mai multor ani (1995-2015) în experiențe de laborator, în Complexul de Vegetație și pe câmpurile Institutului de GFPP au fost efectuate investigații privind efectul unui șir de compuși coordinativi asupra performanțelor biologice ale plantelor de cultură.

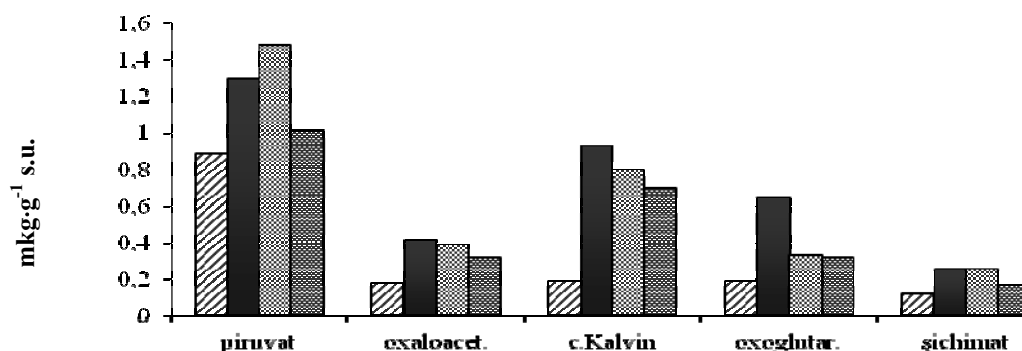
Tratarea semințelor și aparatului foliar este unul dintre cele mai tehnologice procedee de utilizare a microelementelor, deoarece consumul de microîngrășămintă este mic, exclude practic poluarea mediului ambiant și asigură acțiunea microelementului asupra formării timpurii a sistemelor metabolice. Datele proprii au demonstrat că clusterii trinucleari ce conțin Fe, Co și Mn măresc considerabil energia de germinare a semințelor, intensifică creșterea și productivitatea plantelor, eficiența și noutatea științifică fiind confirmate de brevetele de invenție nr.: MD 684, MD 857, MD 877, MD 955, MD 1015, MD 1131, MD 1386, MD 2044, MD 2361, MD 510, MD 511, MD 729, MD 4274, MD 813.

În investigațiile realizate, pe lângă efectul administrării compușilor coordinativi asupra performanțelor biologice ale plantelor în diferite condiții de mediu, au fost studiate și mecanismele induse de aceste substanțe în reacțiile de răspuns ale plantelor la acțiunea condițiilor de mediu și asigurarea performanțelor biologice. În literatura de specialitate sunt relativ puține date referitor la acțiunea SBA, în special a celor de tipul compușilor coordinativi, asupra conținutului și componenței aminoacizilor liberi în țesuturile vegetale. Rezultatele analizelor biochimice efectuate la plantele de *Zea mays L.*, tratate seminal cu clasteri trinucleari de tipul homo- $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}]$ și heteronucleari $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}]$ și supuse acțiunii stresului hidric (Sh), condiționat de secetă, nu atestă deosebiri în componența calitativă a aminoacizilor față de martor (70% CTA), fiind constatate numai diferențe cantitative [52]. În componența aminoacizilor liberi din rădăcinile atât ale plantelor tratate, cât și ale plantelor-martor contribuție majoră au aminoacizii liberi din familia piruvatului, oxaloacetatului și oxoglutaratului. Cota majoră aparține alaninei, acidului aspartic, metioninei și serinei. La plantele tratate cu $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{Dena})_3]\text{NO}_3$ (Dena – dietilnicotinamida), numit convențional „Trifeden”, se remarcă un conținut înalt al hidroxiprolinei și valinei, iar la cele tratate cu $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{Dena})_3]$ („Difecoden”) – al leucinei. Conținutul de aminoacizi din grupul piruvatului și oxoglutaratului depășește martorul I (plante netratate 70% CTA) și martorul II (plante netratate pe fond de secetă, 30% CTA). Are loc majorarea conținutului aminoacizilor liberi generați din produsele ciclului Calvin, în special al cisteinei (Fig.5).

A



B



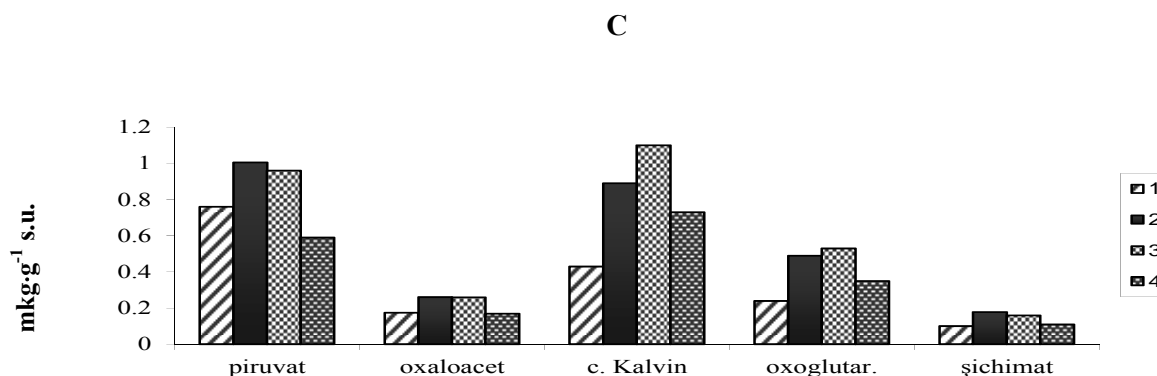


Fig.5. Acțiunea Sh, Trifeden-ului și Difecoden-ului asupra conținutului de aminoacizi liberi proteinogeni în funcție de proveniența lor în rădăcinile (A); frunzele VII-VIII (B); frunzele XI-XII (C) plantelor de *Zea mays L.*
 Legendă: 1 – martor (70% CTA); 2 – secetă (30% CTA); 3 – secetă + Trifeden; 4 – secetă + Difecoden.

Aceste modificări pot fi explicate prin faptul că la acțiunea ionilor de Co^{2+} , după cum a fost demonstrat [70], are lor activizarea enzimelor-cheie ale sintezei aminoacizilor aromatici. În conformitate cu aceasta, se poate presupune că conținutul mai mare de aminoacizi aromatici în rădăcinile plantelor tratate poate fi condiționat anume de activizarea sistemelor enzimatice, responsabile pentru sinteza acestor aminoacizi.

Redistribuirea cantitativă a aminoacizilor în cadrul familiilor de aminoacizi după proveniență la plantele tratate este aceeași ca și la martor. Atât în rădăcinile plantelor tratate, cât și în rădăcinile plantelor-martor în familia piruvatului cota majoră aparține alaninei. În rădăcini și în frunzele mature sporește contribuția metioninei comparativ cu ceilalți aminoacizi proveniți din oxaloacetat. În frunzele tinere se păstrează același raport cantitativ ca și la plantele-martor (70% CTA). În frunze, spre deosebire de rădăcini, la toate variantele studiate serina reprezintă aminoacidul cu conținut major în cadrul aminoacizilor proveniți din produsele ciclului Calvin. Însă, în rădăcinile plantelor tratate, sporește contribuția cisteinei. În familia oxoglutaratului și șichimatului se păstrează același raport cantitativ ca și la plantele-martor (70% CTA).

Rezultatele obținute conduc spre concluzia că Trifeden-ul și Difecoden-ul condiționează majorarea conținutului de aminoacizi ce provin din produsele ciclului Calvin, îndeosebi al cisteinei și serinei. Trifeden-ul, dar, în special, Difecoden-ul, contribuie la sporirea nivelului aminoacizilor ce provin din acidul piruvic – oxoglutarat și oxaloacetat, precum și al aminoacizilor aromatici – fenilalaninei și tirozinei. Absența deosebirilor semnificative în conținutul de triptofan poate fi explicată prin accelerarea de către Co^{2+} a transformării triptofanului în auxine.

În cadrul aceluiași studiu s-a constatat că pretratarea semințelor cu Trifeden și Difecoden contribuie la majorarea conținutului paternului proteinelor ușor solubile (PUS) în organele plantulelor de porumb în condiții optime de umiditate și la menținerea la un nivel stabil în condiții de secetă. Modificările cantitative și calitative ale PUS, induse de clusterii respectivi la etapele inițiale de creștere, se păstrează și în organele plantelor mature, ceea ce permite a presupune formarea unui anumit fenotip de plante, rezistente la acțiunea secetei.

Datele obținute de V.Vrabie [52] au demonstrat că compușii coordinați influențează și spectrul electroforetic și activitatea relativă a unor enzime. În condiții de secetă activitatea peroxidazei (PX) în organele plantelor pretratate cu compușii studiați, comparativ cu cele netratate, este egală după valoare cu cea a martorului (70% CTA). Pe parcursul perioadei de deshidratare (1-7 zile) în rădăcinile plantelor tratate activitatea PX a sporit de 1,9 și 1,5 ori, pe când la cele netratate s-a constatat majorarea de 1,8-3,3 ori. În frunze, de asemenea, se observă aceeași acțiune stabilizatoare a Difecoden-ului asupra activității PX. După 1-3 zile de deshidratare spectrul izoenzimatic al PX din frunzele și rădăcinile plantelor pretratate seminal cu Trifeden și Difecoden se caracterizează prin aceeași componentă izoenzimatică ca și spectrul PX al martorului (70% CTA). Au fost înregistrate însă modificări ale activității relative a unor componente izoenzimatică ai PX. În spectrul izoenzimatic al PX din frunzele mature ale plantelor tratate cu Trifeden, spre deosebire de cele tratate cu Difecoden (de altfel, ca și la cele netratate), după 7 zile de secetă se constată apariția unui component nou cu R_f 0,18. La plantele din această variantă se evidențiază majorarea activității relative a izoenzimelor cu R_f 0,28; 0,29; 0,32; 0,33; 0,35. Efectul Trifeden-ului și al Difecoden-ului în frunzele tinere pe fond de Sh se caracterizează prin majorarea activității relative a izoenzimelor cu R_f 0,08; 0,125; 0,19; 0,28; 0,295 și 0,33. Atât la plantele tratate, cât și la cele netratate izoenzimele PX cu R_f 0,175 și 0,295 au activitate peroxidazică

maximă. În spectrul izoenzimatic al PX din frunzele mature ale plantelor tratate cu Trifeden, spre deosebire de cele tratate cu Difecoden și cele netratate, după 7 zile de secetă apare un component nou cu Rf 0,18 și se intensifică activitatea relativă a izoenzimelor cu Rf 0,28; 0,29; 0,32; 0,33 și 0,35. În condiții de secetă, Trifeden-ul și Difecoden-ul au cauzat intensificarea activității relative a izoenzimelor cu Rf 0,08; 0,125; 0,19; 0,28; 0,295 și 0,33 în frunzele tinere. Atât la plantele tratate, cât și la cele netratate izoenzimele PO cu Rf 0,175 și 0,295 au activitate peroxidazică maximă. La plantele tratate cu compușii coordinativi studiați pe fond de secetă se constată o activitate relativ înaltă și a componentelor izoenzimatici ai citocromoxidazei (CO) [43]. În rădăcinile plantelor tratate se depistează aceeași componentă izoenzimatică a CO ca și la plantele-martor (70% CTA); are loc intensificarea activității relative a componentelor CO cu Rf 0,16; 0,22; 0,24 și 0,3. În spectrul izoenzimatic al CO din frunzele plantelor tratate cu Difecoden, spre deosebire de cele netratate, după 3 zile de Sh se înregistrează intensificarea activității izoformelor cu Rf: 0,22; 0,1; 0,12; 0,156. Activitatea înaltă a componentelor CO din frunze și rădăcini se menține și după 7 zile de insuficiență hidrică. La rehidratare în spectrul izoenzimatic al CO din frunzele plantelor tratate se înregistrează apariția *de novo* a componentului cu Rf 0,18. Prin urmare, în organele plantelor de porumb tratate cu Trifeden și Difecoden pe fond de secetă moderată (3 zile de Sh) se constată stabilizarea spectrului izoenzimatic al PX și CO, însă această acțiune diminuează la evoluarea în timp a secetei. Apariția de noi componente enzimatici în spectrul enzimelor din organele plantelor tratate, spre deosebire de cele netratate, se înregistrează după 7 zile de deficit hidric; probabil, are loc modificarea activității relative a acelor izoforme, care îndeplinesc în condiții de Sh cea mai mare sarcină funcțională.

Deci, rolul funcțional al clusterilor trinucleari Trifeden și Difecoden la plante în condiții de secetă se realizează prin păstrarea parternului PUS identic cantitativ și calitativ cu cel al plantelor nestresate. Probabil, Trifeden-ul și Difecoden-ul contribuie la diminuarea proteolizei PUS, scindării poliribosomilor și la o afectare mai mică a reacțiilor metabolice cauzate de deshidratare. Stabilizând reacțiile biochimice și procesele fiziologice în organismul vegetal prin menținerea activității și spectrului electroforetic al unor enzime (PX, CO), a conținutului celor mai importanți aminoacizi, clusterii trinucleari în cauză favorizează creșterea potențialului de rezistență a plantelor la stresul provocat de secetă.

În condiții de producere a fost testată acțiunea compusului $[Fe_3O(CH_3COO)_6(3-CONH_2-Py)_3]NO_3 \cdot 3H_2O$ (convențional – Trifenamid) asupra plantelor de *Cucumis sativus* L. Trifenamid-ul constă din componente care sunt necesare pentru creșterea și dezvoltarea normală a plantelor sau sunt sintetizate de către acestea ca rezultat al activității lor vitale: fier (Fe^{3+}), anioni ai acizilor acetic (CH_3COO^-) și azotic (NO_3^-), vitamina PP și molecule de apă, componente care, fiind luate în parte, nu sunt toxice.

Totodată, în Secția Toxicologie a CNȘPMP au fost efectuate cercetări toxicologice ale preparatului Trifenamid în volumul necesar pentru înregistrarea în Republica Moldova și includerea în „Registru de Stat al produselor de uz fitosanitar și al fertilizanților”, permise pentru utilizare în RM. S-a stabilit că preparatul Trifenamid, după clasificarea OMS, se atribuie: la introducerea *per os* – la clasa IV (substanță slab toxică); după acțiunea dermato-rezorbivă – la clasa IV (substanță slab toxică); după acțiunea iritantă asupra mucoasei ochiului – la clasa II (substanță pronunțat toxică); nivelul inofensiv aproximativ de acțiune (NIAA) calculat în aerul zonei de muncă temporar – $1,065 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Efectul benefic al Trifenamid-ului rezultă în majorarea energiei de germinare a semințelor, accelerarea rizogenezei, acumularea biomasei plantelor, precum și a gradului de ramificare a rădăcinilor adventive, formarea aparatului asimilator, majorarea productivității și recoltei plantelor de *Cucumis sativus* L. la unitate de suprafață, cele mai bune rezultate obținându-se la utilizarea soluțiilor apoase de 0.0001...0.01%. În experiențe, efectuate în condiții de producere și realizate pe câmpurile CRÎSP, Bacioi, s-a înregistrat proprietatea preparatului Trifenamid, utilizat în combinație cu polimerul hidrosolubil coVP cu ioni de K^+ și NH_4^+ , precum și cu fungicidul Dethane M45, prevăzut de tehnologia de cultivare ca preparat de protecție chimică, de a ameliora gradul de hidratare a frunzelor plantelor ca urmare a efectului produs asupra intensității transpirației. Utilizarea Trifenamid-ului în combinație cu coVP, amoniu și potasiu amplifică efectul benefic asupra performanțelor biologice ale plantelor, în temei, prin ameliorarea statusului apei în frunze [40]. După cum urmează din datele obținute (Tab.1), Trifenamid-ul a asigurat o sporire a recoltei la unitate de suprafață cu 10% față de martor.

Fiind aplicat în combinație cu polimerul coVPNH₄K, adaosul de recoltă a constituit 19,6% față de recolta plantelor-martor și 8,5% comparativ cu plantele cărora li s-a administrat numai Trifenamid.

Tabelul 1

Influența combinației preparatului Trifenamid, polimerului hidrosolubil coVP și fungicidului Dethane M45 asupra productivității și structurii recoltei plantelor de *Cucumis sativus* L., (cv. Icar. Exp. câmp, 2007)

Variante	Numărul fructelor, un · pl. ⁻¹	Masa medie a 1 fruct, g	Productivitatea, g · pl. ⁻¹	Recolta, kg · m ²	Eficacitatea, % față de martor
Martor + Dethane M45	2,7±0,07	63,5±1,22	171,7±4,72	1,545±0,03	100,0
Trifenamid + Dethane M45	2,9±0,08	64,9±0,94	189,2±3,25	1,702±0,05	110,2
Trifenamid + Dethane M45 + coVP NH₄K	3,1±0,01	66,6±1,31	205,2±5,17	1,847±0,06	119,6

În experiențe de câmp pe parcursul a 3 ani a fost cercetată acțiunea Difecoden-ului și a [Fe^{III}₂ MnO (CH₃COO)₆(Dena)₃]·2H₂O (numit coventțional Difemanden) asupra productivității și calității recoltei arahidelor de soiul *Fazenda 2* [39]. Analiza statistică a rezultatelor obținute a demonstrat efectul benefic al Difecoden-ului și Difemanden-ului asupra formării elementelor de productivitate ale plantelor de arahide (Tab. 2), deosebirile fiind de ordin cantitativ.

Tabelul 2

Influența Difecoden-ului și Difemanden-ului supra formării elementelor productivității și recoltei plantelor de arahide

Variante	Numărul de păstăi la plantă	Productivitatea plantei, g·pl. ⁻¹	Masa a 1000 boabe, g	Recolta de boabe, q·ha	Eficiența, % față de martor*
Martor, H₂O	15,2±0,7	9,4±0,3	487,1±7,2	19,8±0,6	100,0
Difecoden	20,6±1,11	11,8±0,6	467,1±22,2	24,8±1,2	128,8
Difemanden	20,8±0,9	14,6±0,6	511,4±7,2	29,9±1,4	147,07

* - efectul asupra formării păstăilor, productivității și recoltei plantelor.

S-a constatat un efect major al Difemanden-ului asupra elementelor productivității și recoltei plantelor de arahide. Preparatul stimulează fructificarea (numărul de păstăi la plantă), condiționează majorarea recoltei la unitate de suprafață și îmbunătățește calitățile comerciale ale boabelor. Masa a 1000 de boabe depășește veridic masa aceluiași număr de boabe ale plantelor-martor și ale celor tratate cu Difecoden. Probabil, specificul efectului Difecoden-ului și al Difemanden-ului asupra performanțelor biologice ale plantelor de *Arachis hypogaeae*, L. poate fi explicat prin reacția benefică a acestora la suplimentul exogen de [Fe^{III}₂Mn^{II}O(CH₃COO)₆{3-CON (C₂H₅)₂-Py₃}₃]·2H₂O, care s-a dovedit a fi un nou regulator al creșterii arahidelor.

În condiții naturale plantațiile agricole pe parcursul perioadei de vegetație de multe ori sunt expuse influenței factorilor suboptimali/nefavorabili, care deseori acționează în complex, ceea ce condiționează oscilații, în primul rând, ale parametrilor statusului apei în țesuturi, cu repercusiune asupra tuturor proceselor fiziologice, creșterii, dezvoltării și productivității plantelor. În acest aspect s-a urmărit efectul Difecoden-ului asupra proceselor funcționale ale plantelor de porumb în condiții de insuficiență moderată de umiditate. Tratarea semințelor pentru semănat cu Difecoden a demonstrat că preparatul are o acțiune benefică semnificativă asupra menținerii la nivel înalt a proceselor de creștere și dezvoltare în condiții de umiditate redusă. Datele obținute în experiențe de vegetație cu umiditatea dirijată (optimală; insuficientă) conduc spre concluzia că tratarea semințelor pentru semănat cu Difecoden ameliorează rezistența plantelor la secetă deja la etapele inițiale ale ontogenezei. Astfel, energia de germinare a semințelor netratate cu SBA pe fond de secetă fiziologică de 5 atm. constituie 42% față de martor și 61% a semințelor tratate cu Difecoden. Creșterea în lungime a plantulelor

din semințele netratate cu SBA a fost inhibată de seceta fiziologică cu 22.3% față de martor (plantule din semințe netratate cu SBA pe fond optim), iar a celor din semințele tratate cu Difecoden – cu 4.5%. Acțiunea secetei asupra acumulării biomasei constituia 29.5 și, respectiv, 15.2% de la valoarea acumulării biomasei la plantele-martor. Prin urmare, Difecoden-ul în doză de 0.001-0.1 kg la 1 t de semințe condiționează stingerea efectului negativ al deficitului de umezeală în sol asupra proceselor vitale ale plantelor.

Proprietățile Difecoden-ului ca SFA pentru reglarea creșterii, dezvoltării și productivității plantelor au fost cercetate și în experiențe realizate în condiții de câmp. Datele obținute confirmă posibilitatea optimizării toleranței plantelor la o insuficiență relativă de apă în sol. Plantele din semințele tratate cu Difecoden se deosebesc printr-o creștere mai intensă, ceea ce asigură o mai bună formare a suprafeței foliare și acumulare a biomasei (Tab.3). La plantele netratate cu SBA seceta a condiționat o reducere a suprafeței de asimilare cu 10.7% și a biomasei cu 30.85%, pe când la plantele tratate cu Difecoden acești indici se deosebeau nesemnificativ de cei la plantele-martor. Ca urmare, plantele din semințele tratate cu Difecoden au asigurat o recoltă mai mare. Reducerea recoltei în condiții de deficit de umezeală a constituit 60.4% la plantele netratate și 41.0% – la plantele tratate cu Difecoden.

Tabelul 3

Influența tratării semințelor de *Zea mays* L. cu Difecoden asupra formării elementelor productivității plantelor în condiții de umiditate redusă a solului

Variante	Condiții de creștere	Înălțimea plantei, cm	Suprafața foliară, m ² /plantă	Biomasa plantei, g	Recolta de grăunțe, q/ha
Tratare cu apă	Optime (martor)	163,7±3,2	0,524±0,01	283,0±8,4	55,0±5,1
	de secetă	126,2±1,8	0,468±0,03	172,9±6,1	21,8±2,8
Tratare cu Difecoden	optime	192,8±2,5	0,741±0,08	578,9±11,9	106,9±4,1
	de secetă	135,3±1,3	0,502±0,09	275,4±8,6	34,3±6,7

În continuare a fost cercetată influența Difecoden-ului la acțiunea temperaturii scăzute (+4°C) la diferite etape ale ontogenezei cu scopul de a stabili eficiența preparatului pentru sporirea rezistenței plantelor la scădere de temperatură [42]. Plantele au fost cultivate în condiții termice optime (+25°C). În faza frunza a treia adevărată și în cea de anteză un set de plante din fiecare variantă a fost expus acțiunii temperaturii de +4°C pentru 48 de ore, apoi au fost lăsate pentru desăvârșirea ontogenezei în condiții optime de temperatură. S-a constatat că plantele tratate cu Difecoden se caracterizează printr-o acumulare de biomasă mai sporită și o suprafață foliară mai mare în comparație cu plantele din varianta martor. Viteza de acumulare a biomasei la plantele netratate sub influența stresului termic (acțiunea temperaturii de +4°C pe parcursul a 48 de ore) a fost inhibată cu 25% față de plantele netratate, dar care nu au fost supuse stresului termic, pe când la plantele tratate cu Difecoden viteza de acumulare a biomasei s-a mărit cu 22,4%. Același efect a fost constatat și la plantele supuse acțiunii temperaturii joase (+4°C) în faza de anteză. Temperatura joasă (+4°C) în faza frunzei a treia, dar mai cu seamă în timpul înfloririi (faza de anteză) condiționează o postacțiune prelungită și o reducere considerabilă a recoltei, precum și a masei a 1000 de semințe. Efectul tratării cu Difecoden nu doar s-a manifestat în stabilizarea productivității plantelor, dar a și condus la sporirea masei a 1000 de semințe. Plantele de soia, ale căror semințe au fost tratate cu Difecoden, manifestă o rezistență net superioară în comparație cu plantele-martor.

Cu scopul prospecțiunii unor noi compuși efectivi în mai multe serii de experiențe de laborator și de câmp, a fost studiată influența tratării semințelor înainte de semănat și a plantelor pe parcursul perioadei de vegetație cu soluții apoase de Coditiaz – [Co(DH)₂(Thio)₂]NO₃·2H₂O (DH – monoanion de dimetilglioximă; Thio – tioureea), în concentrații nanomolare, asupra conținutului de pigmenți asimilatori, creșterii, productivității, precum și asupra calității recoltei plantelor de *Zea mays* L. S-a înregistrat o intensificare maximă a proceselor de creștere și dezvoltare deja la etapele inițiale ale ontogenezei. Tratarea semințelor și plantelor asigură formarea unui aparat foliar cu un conținut sporit de pigmenți asimilatori – clorofila *a* și *b*, precum și carotenoizii, cu impact benefic asupra fotosintezei, creșterii și dezvoltării plantelor. S-a stabilit, că utilizarea soluției de 0,0005% de Coditiaz asigură majorarea conținutului clorofilei *a* cu 23,71, a clorofilei *b* – cu 40,9 și a carotenoizilor – cu 56,3%, ceea ce condiționează o creștere veridică a productivității plantelor (Tab.4).

Tabelul 4

Productivitatea și structura recoltei plantelor de porumb tratate cu soluție apoasă de Coditiaz

Variante	Masa știuleților, g / plantă		Productivitatea, g / plantă		Numărul de boabe, buc. / plantă		Masa a 1000 de boabe, g	
	M±m	Δ, %	M±m	Δ, %	M±m	Δ, %	M±m	Δ, %
Martor	98,3±0,4		70,7±0,6		265,8±1,7		266,1±1,2	
Coditiaz, 0,0005%	117,0±0,8	19,0	88,0±0,7	24,4	309,5±2,1	16,4	284,3±1,9	6,8

Tratarea semințelor înainte de semănat și a plantelor în timpul înfloririi cu soluție apoasă de Coditiaz în concentrație de 0,0005% asigură stimularea proceselor de creștere, formarea unui aparat asimilator mai eficient, acumularea masei plantei și majorarea productivității.

Pentru sporirea productivității plantelor de fasolea (*Phaseolus vulgaris* L.) a fost studiat efectul tratării semințelor înainte de semănat și a plantelor în timpul creșterii vegetative – la fazele „butonizare-înflorire” și „creșterea păstăilor” cu compusul coordinativ Conimid. Rezultatele obținute au demonstrat că preparatul [Co(DH)₂(PP)₂]NO₃·2H₂O (numit convențional Conimid), în care: DH – monoanion de dimetilgloximă; PP – vitamina PP (amida acidului nicotinic), este fiziologic activ în diapazonul de concentrații 0,0001-0,01%.

Plantele tratate cu soluție de 0,001% Conimid se caracterizează prin intensificarea proceselor de asimilare a carbonului, transpirației și eficienței utilizării apei comparativ cu plantele tratate cu AIA și, îndeosebi, comparativ cu plantele-martor. Datele sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabelul 5

Efectul SBA asupra fotosintezei, transpirației și conductibilității stomatelor frunzelor și eficienței utilizării apei (EUA) plantelor de *Phaseolus vulgaris* L. în condițiile secetei din anul 2012

Variante	Intensitatea fotosintezei, Mm/m ² /h	Intensitatea transpirației, Mm/m ² /h	EUA, MmCO ₂ /MmH ₂ O	Conductibilitatea stomatală, Mm/m ² /h
Martor	3,59 ±0,09	1,31 ± 0,009	2,74±0,08	0,015±0,0002
AIA	4,35 ±0,08	1,53 ±0,006	2,84 ±0,06	0,018±0,0004
Conimid	5,04 ±0,07	1,70 ±0,005	2,96 ±0,07	0,020±0,0008

Rezultatele obținute demonstrează că procesele de asimilare a carbonului și eficiența utilizării apei de către plantele tratate cu Conimid sunt veridic mai mari comparativ cu procesele vitale care au loc în plantele tratate cu AIA și, îndeosebi, în plantele-martor (Tab.5). Intensitatea fotosintezei față de martor crește sub influența heteroauxinei cu ≈ 21,2%, iar sub influența Conimid-ului – cu ≈ 40,4%. Tratatul cu soluția apoasă de acid indolilactic (AIA) a asigurat utilizarea mai eficientă a apei de către plante pentru crearea unei unități de producție cu 3,75% și la cele tratate cu Conimid – cu 8,03% comparativ cu martorul. Utilizarea substanțelor biologice active a avut un impact pozitiv asupra productivității plantelor [Br. MD nr.729]. Conimid-ul a asigurat comparativ cu martorul un spor de producție în condiții de umiditate favorabilă cu 28,76 la sută și cu 30,37% – în condiții de secetă. Comparativ cu plantele tratate cu AIA, sporul de producție a constituit 11,7 și 9,4%, corespunzător, în condiții de umiditate favorabilă și în condiții de secetă. Totodată, la plantele tratate cu Conimid se intensifică fotosinteza și sporește eficiența utilizării apei. Prin urmare, tratarea plantelor cu Conimid asigură o mai bună creștere și productivitate atât în condiții optime de umiditate, cât și în condiții de secetă.

Este bine cunoscut faptul că plantele din genul *Beta* sunt de o importanță economică majoră și reprezintă principala cultură, care asigură Republica Moldova cu materie primă pentru industria de zahăr. Însă, recoltele obținute în majoritatea zonelor de cultivare nu corespund posibilităților potențiale ale acestei culturi. O posibilitate importantă și încă nevalorificată de majorare a productivității acestor plante este considerată utilizarea SFA, cum ar fi compușii de tip hormonal, vitaminele, aminoacizii, antioxidanții, microelementele etc. În acest sens, a fost studiat efectul tratării semințelor și aparatului foliar cu Difecoden și Cobamid ([Co(DH)₂(PP)₂]

[BF₄] \cdot 2H₂O) – compuși ce conțin cobalt și fier și, respectiv, cobalt și bor – asupra reacțiilor de start ale ontogenezei plantelor. Testarea compușilor indicați s-a realizat în conformitate cu cerințele standard pentru screeningul SFA în experiențe de laborator, vegetație și pe parcele mici în câmp.

Analiza cu raze X a demonstrat că în Cobamid se realizează o structură de tip ionic, constituită din cationii [Co(DH)₂(PP)₂]⁺, anionii [BF₄]⁻ și molecule de apă de cristalizare. Cationii complecși octaedrici în planul ecuatorial sunt stabiliți de legături de hidrogen intramoleculare O–H \cdots O, care unesc doi monoanioni ai dimetilglioximei într-un sistem pseudomacrociclic stabil. Liganzii apicali – nicotinamida – coordonează la generatorul de complex prin atomul de azot al heterocicului aromatic (Fig.6) [60].

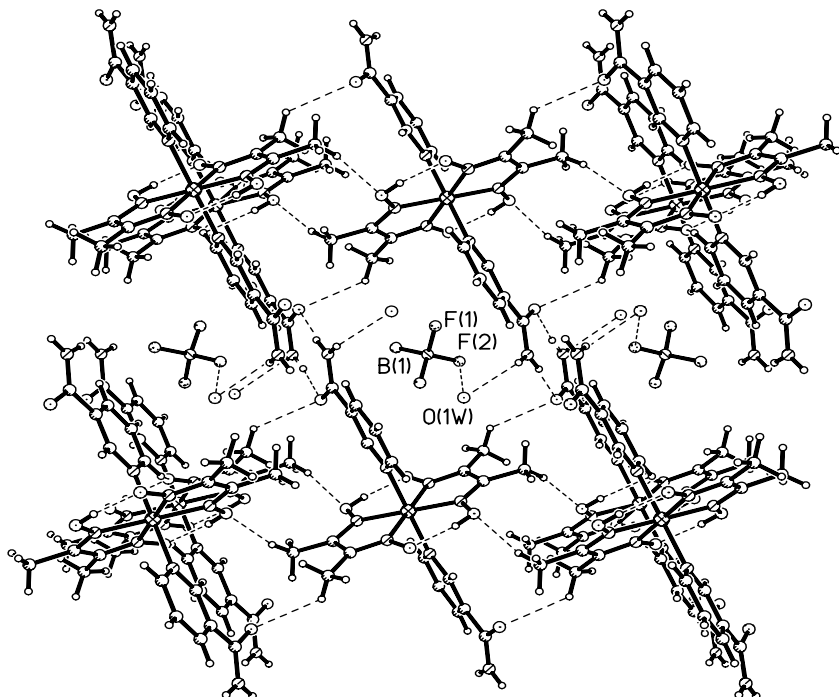


Fig.6. Fragment al structurii cristaline în [Co(DH)₂(PP)₂][BF₄] \cdot 2H₂O.

Cationii [Co(DH)₂(PP)₂]⁺ vecini sunt uniți prin intermediul legăturilor de hidrogen N–H \cdots O, formând lanțuri unidimensionale. În canalele formate sunt amplasați anionii [BF₄]⁻ și moleculele de apă, care sunt uniți între ei prin legături de hidrogen (Fig.7).

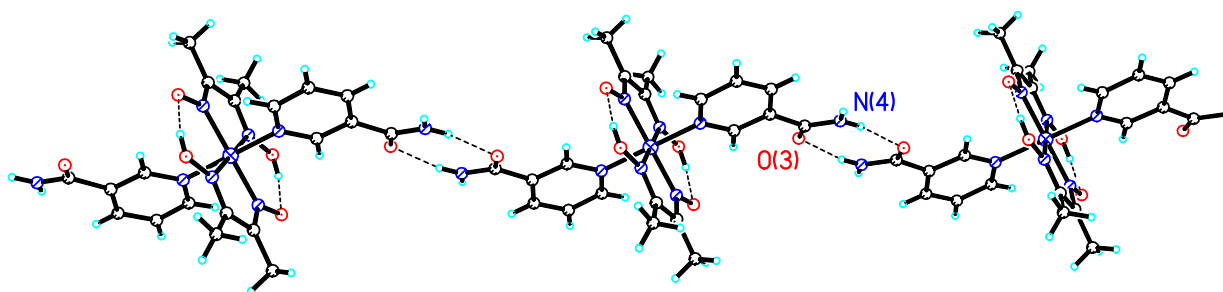


Fig.7. Formarea legăturilor de hidrogen și a pseudolanțului unidimensional în [Co(DH)₂(PP)₂][BF₄] \cdot 2H₂O.

Rezultatele investigațiilor au demonstrat o influență benefică a Difecoden-ului și, în special, a Cobamid-ului asupra creșterii și dezvoltării plantelor de *Betta vulgaris* L. [41].

Administrarea Difecoden-ului și Cobamid-ului prin tratarea semințelor și suprafeței foliare a condiționat formarea unui aparat asimilator cu conținut sporit de pigmenți. Difecoden-ul a asigurat o majorare a conținutului de clorofilă și carotinoizi cu, respectiv, 10,10 și 5,51% comparativ cu martorul, iar plantele tratate cu Cobamid se caracterizau prin aparat asimilator cu conținut veridic mai înalt de pigmenți comparativ cu plantele tratate cu soluție de Difecoden și, îndeosebi, comparativ cu plantele-martor. Datele obținute au demonstrat eficacitatea mai înaltă a Cobamid-ului comparativ cu Difecoden-ul. Totodată, ultimul a condiționat un spor de producție cu 5,1 la sută, iar la aplicarea Cobamid-ului s-a înregistrat un adaos de recoltă de 11,5% față de martor.

Se știe că sfecla, îndeosebi sfecla pentru bucătărie, reprezintă un acumulator real de microelemente și vitamine – B₁, B₂, B₆, B₉, C, P, PP etc. Pentru creșterea și dezvoltarea normală a plantelor de sfeclă roșie de masă este strict necesar un șir de microelemente, în primul rând borul, manganul, cuprul, fierul și al. Pentru suplینirea necesarului de microelemente au fost efectuate investigații vizând efectul unui preparat, numit Compozit, asupra creșterii și dezvoltării plantelor de sfeclă roșie de soiurile *Egipteană plată* și *Cilindrica*. Compozit-ul reprezintă un amestec de substanțe, care au la bază unele dintre cele mai importante microelemente și vitamine: fier (4%), cobalt (4%), zinc (4%), magneziu (4%), bor (0,72%), nicotinamidă (vitamina PP, 16%), precum și anionul nitrat (19,6%). Fierul și cobaltul au fost incluse în formă de compuși coordinațivi ai acestor metale, $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și, respectiv, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PP})_2][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, iar zincul și magneziul – sub formă de azotați. Rezultatele obținute au demonstrat că Compozit-ul este fiziologic activ în diapazonul de concentrații 0,00005 - 0,01%, efectul major obținându-se la concentrația de 0,0001%. Tratarea semințelor cu astfel de soluție asigură intensificarea proceselor de creștere a plantelor cu 74,03% față de plantele martor și cu 13,89% - comparativ cu plantele din semințele tratate cu amestec de microelemente sub formă de săruri minerale. În experiențele din câmp s-a stabilit că plantele tratate cu Compozit se caracterizează prin conținut mai înalt de pigmenți asimilatori. De asemenea, are loc intensificarea proceselor de asimilare a carbonului, transpirației și eficienței utilizării apei, îndeosebi comparativ cu plantele-martor (Tab.6).

Valorile intensității fotosintezei și eficienței utilizării apei de către plantele tratate cu Compozit sunt veridic mai mari comparativ cu procesele vitale, care au loc în plantele tratate cu amestecul de aceleași microelemente sub formă de săruri minerale și, îndeosebi, față de plantele-martor [Br. MD nr.813].

Tabelul 6

Influența Compozit-ului asupra intensității fotosintezei, transpirației și conductibilității stomatelor. cv. *Egipteană plată*

Variante	Intensitatea fotosintezei, Mm/m ² /h	Intensitatea transpirației, Mm/m ² /h	Eficiența utilizării apei	Conductibilitatea stomatelor, Mm/m ² /h
Martor	10,95±0,28	3,55±0,12	3,08±0,09	0,39±0,009
Microelemente, săruri minerale	11,38±0,31	3,75±0,09	3,03±0,07	0,64±0,007
Compozit	14,14±0,49	4,02±0,10	3,52±0,08	0,85±0,008

Fertilizarea extraradiculară a plantelor cu Compozit a avut un impact pozitiv asupra productivității plantelor. Datele obținute demonstrează efectul preparatului și asupra calității producției: la plantele tratate, în totalitatea producției predomină fracția „mare” și „medie” de rizocarp. Compozit-ul a asigurat comparativ cu martorul un spor de producție de 44,6 și 46,3 la sută la soiurile *Egipteană plată* și, respectiv, *Cilindrica*.

Concluzii

Rezultatele investigațiilor de mai mulți ani conduc spre concluzia că printre complecșii de tipul clusterilor μ_3 -oxo homo- și heteronucleari, precum și în șirul dioximațiilor metalelor de tranziție sunt compuși care posedă proprietăți de substanțe biologic active bine pronunțate, care, fiind administrați plantelor, condiționează intensificarea energiei de germinare, vitezei de creștere, majorează conținutul de aminoacizi, proteine ușor solubile, pigmenți asimilatori, asigură intensificarea fotosintezei, acumulării biomasei plantelor cu repercusiune pozitivă asupra recoltei și calității producției. Se cere de menționat că unii compuși coordinațivi posedă proprietăți antioxidante.

Bibliografie:

1. ANZENHOFER, K., DE BOER, J.J. The crystal structure of the basic iron acetate $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$. (Short communication). In: *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1969, vol.88, Issue 3, p.286-288. ISSN 0165-0513
2. ARMSTRONG, W.H., ROTH, M.E., LIPPARD, S.J. Tetranuclear Iron-Oxo Complexes. Synthesis, Structure, and Properties of Species Containing the Nonplanar $\{\text{Fe}_4\text{O}_2\}^{8+}$ Core and Seven Bridging Carboxylate Ligands. In: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, vol.109, no 21, p.6318-6326. ISSN 0002-7863
3. BACA, S.G., FILIPPOVA, I.G., KEENE, T.D. et al. Iron(III)-Pivalate-Based Complexes with Tetranuclear $\{\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2\}^{8+}$ Cores and *N*-Donor Ligands: Formation of Cluster and Polymeric Architectures. In: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, p.356-367. ISSN 1434-1948
4. BACA, S.G., SPELDRICH, M., ELLERN, A. et al. $\{\text{Fe}_6\text{O}_2\}$ -Based Assembly of a Tetradecanuclear Iron Nanocluster. In: *Materials.*, 2011, 4, p.300-310. ISSN 1996-1944
5. BACA, S., STOECKLI-EVANS, H., AMBRUS, C. et al. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of trinuclear oxo-centered manganese pivalate complexes with imidazole (Im) and 1-methylimidazole (1-MeIm): $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{Im})_3](\text{Me}_3\text{CCO}_2)\cdot 0.5\text{Me}_3\text{CCO}_2\text{H}$ and $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(1\text{-MeIm})_3]$. In: *Polyhedron*, 2006, vol.25, 18, p.3617-3627. ISSN 0277-5387
6. BILGIN, A., ERTEM, B., GOK, Y. Synthesis and characterization of a novel quinoxaline-substituted vic-dioxime and its complexes containing bis(12-diazacrown-4) derivatives. In: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2007, 80(8), p.1549-1555. ISSN 0009-2673
7. BOIAN, I., CAZAC, V., MANGUL, I. și al. *Raportul III Național privind implementarea Convenției Națiunilor Unite pentru Combaterea deșertificării în Republica Moldova*. Chișinău: Mediul Ambient, 2006. 80 p.
8. BOTEZAT, O. LEUSEN, JAN van, KRAVTSOV, V.Ch. et al. Interpenetrated (8,3)-c and (10,3)-b Metal–Organic Frameworks Based on $\{\text{Fe}^{\text{III}}_3\}$ and $\{\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\}$ Pivalate Spin Clusters. In: *Cryst. Growth Des.*, 2014. vol.14, 9, p.4721-4728. ISSN 1528-7483
9. BOUROSH, P., COROPCEANU, E., CILOCI A. et al. Nove dioximaty Co(III) s gexaftorfosfat-ionom – stimuleatory proteoliticheskoi aktivnosti micromitseta Fusarium gibbosum CNMN FD 12. In: *Koord. Khim.*, 2013, t.39, no11, p.669-678. ISSN 0132-344X
10. BRESCIAN-PAHOR, N., FARCOLIN, M., MARZILLI, L.G. et al. Organocobalt B₁₂ models: axial ligand effects on the structural and coordination chemistry of cobaloximes. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1985, vol.63, p.1-125. ISSN: 0010-8545
11. BULHAC, I. *Sinteza, proprietățile fizico-chimice și structura compușilor coordinativi de fier, cobalt, nichel și cupru cu α-dioxime* / Autoreferat al tezei de doctor habilitat în chimie. Chișinău, 2000.
12. BULHAC, I., ȘTEFĂRȚĂ A. Compuși coordinativi ai unor metale de tip 3d cu activitate biologică. În: *Academos*, 2011, nr.1, p.19-24. ISSN 1857-0461
13. CLEGG, W., LAM, O.M., STAUGHAN, B.P. Crystal structure of $[\text{FeCr}_2(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \text{FeCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. In: *Inorg. Chim. Acta*, 1984, 90, p.L75-L76. ISSN 0020-1693
14. CLEGG, W., LAM, O.M., STAUGHAN, B.P. Struktur eines neuen μ-Oxo-Fe₂^{III}Cr^{III}-Glycin-Komplexes. In: *Angew. Chem.*, 1984, 96, p.424-425. ISSN 1433-7851
15. COROBOV, R. T., LEAH, T., BUDEȘTEANU, S. *Schimbările climatice și provocările asociate pentru Republica Moldova*. Raportul Național de Dezvoltare Umană în Moldova. Schimbările climatice în Republica Moldova. *Impactul socioeconomic și opțiunile de politici pentru adaptare*. Chișinău: Nova Imprim, 2010, p.40-46.
16. COROPCEANU, E., DESEATNIC, A., RIJA, A., et al. The synthesis and the study of the biological activity of some cobalt(III) dioximates with fluorine. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2008, vol.3, no.2, p.70-80. ISSN 1857-1727
17. COTTON, F.A., GREGG, E.L., GRAHAM, N.M. New Trinuclear, Oxo-Centered, Basic Carboxylate Compounds of Transition Metals. 2.¹ Synthesis and X-ray Structure of V₃(O)₃(THF)(C₆H₅CO₂)₆, a Compound with a Deviant Structure. In: *Inorg. Chem.*, 1982, vol.21, no.8, p.3127-3130. ISSN 0020-1669
18. COTTON, F.A., NORMAN, J.G. Jr. Structural Characterization of a Basic Trinuclear Ruthenium Acetate. In: *Inorg. Chim. Acta*, 1972, 6, p.411-419. ISSN 0020-1693
19. CROITOR, L., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, A.V. et al. 1,2-Cyclohexanedionedioxime as a useful co-ligand for fabrication of one-dimensional Zn(II) and Cd(II) coordination polymers with wheel-and-axle topology and luminescent properties. In: *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, 14, p.3750-3758. ISSN 1499-8033
20. CROITOR, L., COROPCEANU, E., SIMINEL, A. et al. Synthesis, structures, and luminescence properties of mixed ligand Cd(II) and Zn(II) coordination compounds mediated by 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2011, 370, p.411-419. ISSN: 0020-1693
21. DUTTA, G., LASKAR, M., GUPTA, B. Molecular Oxygen Insertion in Benzylcobaloximes with Mixed Dioximes. In: *Organometallics*, 2008, 27 (14), p.3338-3345. ISSN 0276-7333
22. EICHHORN, G.L. *Inorganic Biochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1973, vol.1, 2, 1975.

23. GORUN, S.M., PARAEFTHYMIU, F.G.C., LIPPARD, S.J. Synthesis, Structure, and Properties of an Undecairon(III) Oxo-Hydroxo Aggregate: An Approach to the Polyiron Core in Ferritin. In: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, vol.109, no.11, p.3337-3348. ISSN 0002-7863
24. HARRISON, P.M. The structure and function of ferritin. In: *Biochem. Educ.*, 1986, 14, p.154-162.
25. KINGSLEY, L.T., LIPPARD, S.J. Synthesis and Structure of $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CL})]_{10}$, a Molecular Ferric Wheel. In: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1990, 112, no.26, p.9629-9630. ISSN 0002-7863
26. LYNETTE, HYNES, M.J. Kinetics and mechanism of the electron transfer reactions of oxo-centred carboxylate bridged complexes, $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]\text{ClO}_4$, with verdazyl radicals in acetonitrile solution. In: *Dalton Trans.*, 2005, p.1524-1531. ISSN 1477-9226
27. MACAROVICI, C. Gh. *Chimie analitică (gravimetrică)*. București: Editura Tehnică, 1959. 312 p.
28. MICKLITZ, W., LIPPARD, S.J. Heptadecanuclear Mixed Metal Iron Oxo-Hydroxo Complexes, $[\text{Fe}_{16}\text{Mo}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{O}_2\text{CPh})_{20}]$, M=Mn or Co, Structurally Comprised of Two Fragments Derived from $[\text{Fe}_{11}\text{O}_6(\text{OH})_6(\text{O}_2\text{Ph})_{15}]$. In: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1989, vol.111, no.17, p.6856-6858. ISSN 0002-7863
29. MOKHIR, A., KRÄMER, R., VOLOSHIN, Y.Z et al. Synthesis and DNA binding properties of dioxime-peptide nucleic acids. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2004, vol.14, no.11, p.2927-2930. ISSN 0960-894X
30. NAUR, P., PETERSEN, B.L., MIKKELSEN, M.D. et al. CYP83A1 and CYP83B1, two nonredundant cytochrome P450 enzymes metabolizing oximes in the biosynthesis of glucosinolates in Arabidopsis. In: *Plant Physiology*, 2003, vol.133, p.63-72. ISSN 0032-0889
31. OKAZAWA, A., WATANABE, R., NOJIRI H., et al. Magnetic properties and exchange couplings of one-dimensionally arrayed 4f-3d heterometallic $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2]_n$ compounds. In: *Polyhedron*, 2009, vol.28, p.1808-1813. ISSN 0277-5387
32. PALII, S.P., EYLER, J.R., RICHARDSON, D.E. et al. Mixed-Terminal-Ligand. Oxo-centered Carboxylate-Bridged Trinuclear Complexes: Gas Phase Generation by Means of Electrospray Ionization FT-ICR MS, Condensed Phase Synthesis and X-ray Structure of $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6\text{F}_2\text{H}_2\text{O}]\text{K}\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. In: *Inorg. Chim. Acta.*, 2001, vol.319, no.1-2, p.23-42. ISSN 0020-1693
33. PRODIUS, D., MEREACRE, V.M., SHOVA, S.G. et al. Synthesis, structure and properties of heterotrinnuclear carboxylate complexes $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{Ca,Sr,Ba})\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_n]$. In: *Polyhedron*, 2006, 25, p.2175-2182. ISSN 0277-5387
34. RAQUEL, L. LIEBERMAN, RAQUEL, L. AVI BINO, NITYA, MIRSKY. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of a chromium(III)-nicotinamide complex $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{na})_3]^+$ (na=nicotinamide). In: *Inorg. Chimica Acta*, 2000, 297, p.1-5. ISSN 0020-1693
35. RUDIC, V., CEPOI, L., RUDI, L. ș.a. Acțiunea compușilor coordinativi ai cobaltului cu dioximele asupra unor procese biosintetice la alga roșie. În: *Buletinul AȘM. Porphyridium cruentum*. Seria „Științele vieții”, 2012, nr.1, p.144-151. ISSN 1857-064X
36. RUDIC, V., CODREANU, S., GULEA, A. ș. a. Influența compușilor coordinativi ai metalelor asupra biosintezei ciancobalaminei și porfirinelor de către propionibacterii. În: *Buletinul AȘM*. Seria „Științele vieții”, 1995, 4, p.23-26. ISSN 0568-5192
37. SHOVA, S., PRODIUS, D., MEREACRE, V. et al. Discernible apical coordination in μ_3 -oxo-bridged mixed metal trinuclear carboxylate $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CHCl}_2\text{COO})_6(\text{THF})_2\text{H}_2\text{O}]$. In: *Inorg. Chem. Comm.*, 2004, 7, p.292-295. ISSN 1387-7003
38. STAVILA, V., GULEA, A., SHOVA, S. et al. An unexpected influence of the nature of the amine on the crystal structure of some Co(III)-Bi(III) heterobimetallic complexes. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2004, vol.357, 7, p.2060-2068. ISSN 0020-1693
39. ȘTEFÎRȚĂ, A., ALUCHI, N., BUCEACEIA, S., ș. a. Hexa- μ -acetato(O,O) - μ_3 -oxo-tris (N,N-dietilnicotinami-dă)-difer(II)mangan(II) dihidrat - regulator al creșterii arahidelor și procedeu de tratare a acestora. În: Межгосударственная специализированная выставка-форум „CHG: Наукоемкая продукция и высокие технологии”. Chișinău, 11 noiembrie, 2005, p.70.
40. ȘTEFÎRȚĂ, A., BRÎNZĂ, L., TOMA, S. ș.a. Opțiuni fiziologice de fortificare a performanțelor biologice a plantelor în condiții de umiditate insuficientă. În: *Diminuarea impactului factorilor pedoclimatici extremali asupra plantelor de cultură*. Monografie. Chișinău: Știința, 2008, p.166-203. ISBN 978-9975-62-231-8
41. ȘTEFÎRȚĂ, A., LISNIC, S., BUCEACEIA, S. ș. a. Efectul compușilor coordinativi cu Co și B asupra productivității sfeclei de zahăr (*BETTA VULGARIS*, L.). În: *Materialele Simpozionului internațional din 10-11 octombrie 2013 Folosirea rațională a resurselor naturale - baza dezvoltării durabile*. Bălți: Presa universitară bălțeană, 2013, p.302-307.
42. ȘTEFÎRȚĂ, A., TURTĂ, C., PISCORSCAIA, V., et al. CO_2 -assimilation and productivity of soybean plants under low temperature stress and Fe^{3+} - Co^{2+} trinuclear cluster treatment. In: *Metal elements in environment, medicine and biology: The mater. of 3th International Simp. on Timișoara*, Romania: Academy of Romania Branch Timisoara, 1999, p.367-372.
43. ȘTEFÎRȚĂ, A., VRABIE, V., TOMA, S. Heterogenitatea izoenzimelor peroxidazei și citocromoxidazei în organelle plantelor de *Zea mays* L. în dependență de gradul de hidratare. În: *Lucrările științifice ale Simpozionului III „Fiziologia și biochimia plantelor de cultură (Aspecte ecologice)”*, 28 mai 2004. Chișinău: AȘM. Secția „Științe Biologice, Chimice și Agricole”, Institutul de Fiziologie a Plantelor, Societatea de Fiziologie și Biochimie Vegetală, 2004, p.245-251.

44. TAFT, K.L., PARAEFTHYMIU, G.C., LIPPARD, S.J. A mixed-valent polyiron oxo complex that models the 0, biomineralization of the ferritin core. In: *Sciences*, 1993, 259, p.1302-1305. ISSN 0036-8075
45. TAKUMA, S., FUMITOSHI, A. An Oxo-Centered Trinuclear Cobalt(II)-Diiron(III) Acetate-Aqua Complex. In: *Acta Crystallogr.*, 1996, C52, p.3005-3007. ISSN 0108-7673
46. THEIL, E.C. Ferritin: Structure, Gene Regulation, and Cellular Function in Animals, Plants, and Microorganisms. In: *Ann. Rev. Biochem.*, 1987, vol.56, p.289-315. ISSN 0066-4154
47. TURTA, K.I., SOLONENCO, A.O., BULGAK, et al. The Magnetic Properties of Trinuclear Fe(III) Substituted Carboxylate Clusters. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, vol.190, no.2, p.347-355. ISSN 0236-5731
48. TURTA, C.I., SHOVA, S.G., ZHOVMIR, T.K. et al. Synthesis and structure of trinuclear carboxylates: $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_3](\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N})_3$ and $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\beta\text{-Pic})_3](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2$. In: *Russ. Journ. Inorg. Chem.*, 2003, vol.48, no.1, p.72-78. ISSN 0044-457X
49. TURTE, K.I., BULGAK, I.I., ZHOVMIR, F.K. et al. 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. In: *Russ. Journ. Inorg. Chem.*, 1995, vol.40, no.7, p.1103-1107. ISSN 0044-457X
50. VOLOSHIN, Y.Z., BELOV, A.S., VOLOGZHANINA, A.V. et al. Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H^+ ions. In: *Dalton Trans.*, 2012, 41(20), p.6078-6093. ISSN 1477-9226
51. VOLOSHIN, Y.Z. et al. *Clathrochelates: synthesis, structure and properties*. Amsterdam: Elsevier, 2002. 419 p. ISBN 0-444-51223-3
52. VRABIE, V. *Modificări cantitative și calitative ale proteinelor ușor solubile la Zea mays L. sub acțiunea deficitului hidric și a unor clasteri trinucleari ai fierului și cobaltului / Teză de doctor în biologie*. Chișinău, 2001. 148 p.
53. WALLACE, A. Definition of stresses in crop production – iron plant nutrient and nonnutrient stress interactions. In: *J. Plant. Nutrition*, 1986, vol.9, no.3/7, p.187-192. ISSN 0190-4167
54. WALLACE, A., SECOR, I., SHRADER, L.E. Rapid accumulation of γ -aminobutyric acid and alanine in soybean leaves in response to an abrupt transfer to lower temperatures. In: *Plant Physiol.*, 1984, vol.75, p.170-175. ISSN 0032-0889
55. WEINLAND, R., GUSSMAN, E. Salts of an Acetatoferri-base and of Two Acetatochromiferri-Bases. 111. In: *Ber.*, 1909, 42, p.3881-3894. ISSN1099-0682
56. WILLIAMS, R.J.P. Bio-inorganic chemistry. Its conceptual evolution. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1990, vol.100, p.573-610. ISSN 0010-8545
57. WTIGHARD, K., POHL, K., JIBRIL, J. et. al. Hydrolysis Products of the Monomeric Amine Complex $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{FeCl}_3$: The Structure of the Octameric Iron(III) Cation of $\{[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_6\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_{12}]\text{Br}_7(\text{H}_2\text{O})\}\text{Br}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, vol.23, Issue 1, p.77-78. ISSN 1521-3773
58. ZAFIROV, I., SALCEVA, G., KUȘNIRENCO, M., STEFIRTSIA, A. *Mineral nutrition of plants*. Vol.6. Sofia, 1988, p.93-100.
59. БЕРСУКЕР, И.Б. *Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию*. Ленинград: Химия, 1971. 312 с.
60. БОУРОШ, П.Н., КОРОПЧАНУ, Э.Б., ДЕСЯТНИК, А.А. и др. Супрамолекулярная организация структуры кристаллов соединения $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PP})_2][\text{BF}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его биологические свойства. В: *Координационная химия*, 2009, т.35, №10, с.761-767. ISSN 0132-344X
61. ВОЛОШИН, Я.З., ВАРЗАТСКИЙ, О.А., БУБНОВ, Ю.Н. Клеточные комплексы переходных металлов в биохимии и медицине. В: *Известия АН. Серия „Химия”*, 2007, №4, с.555-582. ISSN 0002-3353
62. Государственный Университет Молдовы. μ -пероксо-бис[бис(диметил-глиоксимато) аквакобальта(III)] гидротригидрат, проявляющий свойства стимулятора биосинтеза витамина B_{12} сине-зеленой микродорослю *Spirulina platensis*. А.С. №1616111 (СССР). Изобретатели: Гуля А.П., Рудик В.Ф., Гэрбэлэу Н.В. и др., 1990.
63. ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., БАЦАНОВ, А.С., ТИМКО, Г.А. и др. Синтез и строение три- и гексаядерных μ_3 -оксопивалатов железа(III). В: *Доклады АН СССР*, 1987, т.293, №2, с.364-366. ISSN 0869-5652
64. ДЕСЯТНИК, А.А., ГЭРБЭЛЭУ Н.В., КОРОПЧАНУ Э.Б. и др. Использование диметилглиоксиматов Со(III) при биосинтезе пектиназ *Rhizopus arrhizus*. В: *Координационная химия*, 2002, т.28, №2, с.144-145. ISSN 0132-344X
65. ДЕСЯТНИК, А.А., ТЮРИНА, Ж.П., КЛАПКО, С.Ф. и др. Некоторые аспекты биосинтеза внеклеточных гидролаз микромицетов из родов *Rhizopus* и *Aspergillus* в присутствии комплексных соединений кобальта(III) с фторсодержащими анионами. В: *Buletinul AȘM. Seria „Științele vieții”*, 2010, nr.1, p.121-128. ISSN 1857-064X
66. ДЯТЛОВА, Н.М. Теоретические основы действия комплексонов и их применение в народном хозяйстве и медицине. В: *Журнал ВХОИМ Д.И. Менделеева*, 1984, XXX, №3, с.247-260. ISSN 0373-0247
67. ЕГОРОВА, З.Н., ПРОСКИНА, Н.Н., ХОРОШУН, И.В., БУЛУШЕВА, И.Е. Исследование взаимодействия диоксиминов кобальта(III) с восстановителями кубовых красителей. В: *Известие ВУЗов. Химия и химическая технология*, 1984, т.27, №4, с.393-396. ISSN 0579-2991

68. ЖАВОРОНКОВ, Н.М. Комплексоны в решении задач продовольственной программы СССР. В: *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*, 1984, т.29, №3, с.261-265. ISSN 0373-0247
69. ЖОВМИР, Т.К., ТУРТЭ, К.И., ШОВА, С.Г. и др. Структура, ИК, ГР спектры и магнитные свойства комплекса $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})(3\text{-Cl-Py})_3] \cdot 1/4 \text{ 3-Cl-Py} \cdot 1/4(\text{CH}_3\text{CO}) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. В: *Журнал структурной химии*, 1999, т.40, №6, с.1116-1127. ISSN 0136-7463
70. ЛОВКОВА, М.Я., ИБРАЕВА, Б.Ш., КЛИМЕНТЬЕВА, Н.И. и др. Пути метаболизма никотина в *Anobasis aphylin*. В: *Прикладная биохимия и микробиология*, 1997, т.33, №1, с.88-93. ISSN 0555-1099
71. МАТКОВСКИЙ, К.Л., БОЛОГА, О.А. Об антидотных свойствах диоксиматов трехвалентного кобальта. В: *Глобус науки*, 2006, т.6, с.34-36. ISSN 1561-4190
72. ОСТРОВСКАЯ, Л.К. Комплексоны и их значения для питания растений металлами-микроэлементами. В: *Физиология и биохимия культурных растений*, 1986, т.186, №6, с.591-603. ISSN 0522-9310
73. ОВЧИННИКОВ, Ю.А. *Биоорганическая химия*. Москва: Просвещение, 1987. 816 с.
74. ПОНОМАРЕВ, В.И., АТОВМЯН, Л.О., БОБКОВА, С.А. и др. Новый четырехъядерный комплекс Fe(III). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{CF}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 300 К. В: *Доклады АН СССР*, 1984, т.247, с.368-372. ISSN 0869-5652
75. ПОНОМАРЕВ, В.И., ШИЛОВ, Г.В., АТОВМЯН, Л.О. и др. Кристаллическая и молекулярная структура трехъядерного кластера железа смешанной валентности $[\text{Fe}_3\text{-}\mu_3\text{-O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{CH}_2\text{OH})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Быстрый перескок электрона. В: *Координационная химия*, 1987, т.13, вып. 8, с.1097-1100. ISSN 0132-344X
76. РОГАЧЕВ, Б.Г., ХИНДЕКЕЛЬ, М.Л. Селективное восстановление бутадиена в присутствии бисдиметилглиоксиматного комплекса родия. В: *Известия АН СССР*, 1969, №1, с.141-142. ISSN 1066-5285
77. СИМОНОВ, Ю.А., БОТОШАНСКИЙ, М.М., МАЛИНОВСКИЙ, Т.И. и др. Структура цис-дихлоро-бис-(1,2-циклогександиондиоксим)никеля(II). В: *Доклады АН СССР*, 1979, т.246, №3, с.609-613. ISSN 0869-5652
78. СИМОНОВ, Ю.А., БОТОШАНСКИЙ, М.М., ОЗОЛ, Л.Д. и др. Кристаллическая структура дигидрата сульфата трис-(1,2-циклогександиондиоксим) никеля(II). В: *Координационная химия*, 1981, т.7, вып.4, с.612-618. ISSN 0132-344X
79. СИМОНОВ, Ю.А., ТУРТЭ, К.И., БУЛГАК, И.И. и др. Кристаллическая структура катена- μ -диметилглиоксим-бис-(диметил-глиоксимато)-бис-(диэтилфенилфосфин)железо(II). В: *Координационная химия*, 1987, т.13, №3, с.418-423. ISSN 0132-344X
80. СПАТАРЬ, Ф.А., МЕРЕАКРЕ, В.М., ЗУБАРЕВА, В.Е. и др. Электронное строение и спектральные характеристики трехъядерных карбоксилатов железа(III). В: *Координационная химия*, 1996, т.22, №3, с.188-193. ISSN 0132-344X
81. ТУРТЭ, К.И., МЕРЕАКРЕ, В.М., ЗУБАРЕВА, В.Е. и др. Синтез и исследование трехъядерных карбоксилатов железа(III) с насыщенными жирными кислотами ряда $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ - $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$. В: *Координационная химия*, 1996, т.22, №2, с.134-137. ISSN 0132-344X
82. ТУРТЭ, К.И., ШОВА, С.Г., СПАТАРЬ, Ф.А. и др. Кристаллическая и молекулярная структура, электронное строение карбоксилата $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В: *Журнал структурной химии*, 1994, т.35, №2, с.112-119. ISSN 0136-7463
83. ХЬЮЗ, М. *Неорганическая химия биологических процессов*. Москва: Мир, 1983. 416 с.
84. ШТЕФЫРЦЭ, А.А. *Физиолого-биохимические особенности адаптации яблони к неустойчивому влагообеспечиванию*. Кишинев: Штиинца, 1993. 198 с.
85. ЯГОДИН, Б., ДЕРЖАВИН, Л., ЛИТВАК, Ш. и др. Применение комплексонатов в земледелии. В: *Химия в сельском хозяйстве*, 1987, №7, с.42-46.
86. ЯЦИМИРСКИЙ, К.Б. *Введение в бионеорганическую химию*. Киев: Наукова думка, 1976. 144 с.

Prezentat la 26.05.2015