

**UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" CLUJ-NAPOCA**  
**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**

**NOI POLIOXOMETALAȚI DE TIP KEGGIN CU ATOMI  
ADENZI MICȘTI**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**Anda Ioana Grațîela PETREHELE**

**Conducător științific:**  
**Prof. dr. Mariana RUSU**

**Cluj-Napoca**  
**2014**

**Comisia:**

**PREȘEDINTE**

Prof. Univ. Dr. Anca Silvestru, Facultatea De Chimie Și Inginerie Chimică,  
Universitatea “Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

**REFERENȚI:**

Prof. Univ. Dr. Adrian Pătruț, Universitatea “Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

Conf. Univ. Dr. Andreea Ioana Stănilă, Universitatea de Științe Agricole și  
Medicină Veterinară Cluj-Napoca

Conf. Univ. Dr. Alexandrina Fodor, Universitatea din Oradea

## CUPRINS

<b>Introducere</b> .....	1
<b>I. Partea teoretică</b> .....	3
I.1. Scurt istoric .....	3
I.2. Caracterizare generală a polioxometalaților.....	3
I.3. Nomenclatura polioxometalaților.....	4
I.4. Metode de sinteză a polioxometalaților.....	5
I.4.1. Sinteza în mediu apos.....	5
I.4.2. Sinteza în mediu neapos.....	8
I.5. Proprietățile generale ale polioxometalaților.....	9
I.6. Clasificarea polioxometalaților.....	10
I.7. Polioxometalați de tip Keggin.....	13
I.7.1. Polioxometalați Keggin cu structură completă.....	13
I.7.2. Polioxometalați Keggin cu structură lacunară .....	18
I.7.3. Polioxometalați Keggin cu rol de liganzi .....	20
I.8. Polioxometalați Keggin cu atomi adenzi micști.....	26
I.9. Aplicații practice ale polioxometalaților de tip Keggin.....	28
<b>II. Partea experimentală</b> .....	31
II.1. Generalități.....	31
II.2. Aparatură și reactivi utilizați.....	32
II.3. Sinteza polioxoanionilor liganzi.....	33
II.3.1. Sinteza polioxoanionului monolacunar $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ ( <b>L</b> <sub>1</sub> ).....	33
II.3.2. Sinteza polioxoanionului monolacunar $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ ( <b>L</b> <sub>2</sub> ).....	34
II.3.3. Sinteza polioxoanionului monolacunar $K_8[AsVW_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ ( <b>L</b> <sub>3</sub> ).....	35
II.3.4. Sinteza polioxoanionului monolacunar $K_9[SiVW_{10}O_{39}] \cdot 13H_2O$ ( <b>L</b> <sub>4</sub> ).....	35
II.3.5. Sinteza polioxoanionului monolacunar $K_9[SiVMo_{10}O_{39}] \cdot 18H_2O$ ( <b>L</b> <sub>5</sub> ).....	36
II.4. Studiul de formare a polioxoanionilor complecși.....	37
II.4.1. Determinarea domeniului de stabilitate al polioxoanionilor monolacunari .....	37
II.4.2. Determinarea stoechiometriei reacțiilor de sinteză a complecșilor polioxoanionici .....	40
II.4.3. Determinarea condițiilor optime de sinteză a complecșilor polioxoanionici .....	43
II.5. Sinteza polioxometalaților complecși.....	51
II.5.1. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[MnPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 10H_2O$ ( <b>1</b> ).....	51

II.5.2. Sinteza polioxoanionului complex $K_5[FePVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 8H_2O$ (2).....	51
II.5.3. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[CoPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$ (3).....	52
II.5.4. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[NiPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 21H_2O$ (4).....	52
II.5.5. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$ (5).....	53
II.5.6. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[MnP VW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$ (6).....	54
II.5.7. Sinteza polioxoanionului complex $K_5[FePVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ (7).....	54
II.5.8. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[CoPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 21H_2O$ (8).....	55
II.5.9. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[NiPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 19H_2O$ (9).....	55
II.5.10. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[CuPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$ (10).....	56
II.5.11. Sinteza polioxoanionului complex $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$ (ZnL <sub>3</sub> ).....	56
II.5.12. Sinteza polioxoanionului complex $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$ (ZnL <sub>4</sub> ).....	57
II.5.13. Sinteza polioxoanionului complex $K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ (ZnL <sub>5</sub> ).....	57
<b>III. Rezultate și discuții</b> .....	<b>58</b>
III.1. Analiza chimică a polioxometalaților Keggin sintetizați.....	58
III.2. Analiza termogravimetrică a polioxometalaților Keggin sintetizați.....	63
III.2.1. Analiza termogravimetrică a polioxometalaților $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ).....	63
III.2.2. Analiza termogravimetrică a polioxometalaților $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVW_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ).....	67
III.2.3. Analiza termogravimetrică a polioxometalaților $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$ , $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$ și $K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ .....	70
III.3. Analiza spectrală vibrațională FT-IR a polioxometalaților Keggin sintetizați.....	71
III.3.1. Analiza spectrală vibrațională FT-IR a polioxometalaților $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ).....	71
III.3.2. Analiza spectrală vibrațională FT-IR a polioxometalaților $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVW_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ).....	74
III.3.3. Analiza spectrală vibrațională FT-IR a polioxometalaților $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$ , $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$ și $K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ .....	77
III.4. Analiza spectrală Raman a polioxometalaților Keggin sintetizați.....	78
III.4.1. Analiza spectrală Raman a polioxometalaților $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ și $K_{8n}[M^{n+}(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ).....	79
III.4.2. Analiza spectrală Raman a polioxometalaților $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVW_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ).....	80

III.5. Analiza spectrelor de absorbție în UV a polioxometalaților Keggin sintetizați.....	81
III.5.1. Analiza spectrelor de absorbție în UV a polioxometalaților $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ).....	81
III.5.2. Analiza spectrelor de absorbție în UV a polioxometalaților $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVW_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ).....	83
III.5.3. Analiza spectrelor de absorbție în UV a polioxometalaților $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$ , $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$ și $K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ .....	85
III.6. Analiza spectrelor electronice de absorbție în Vizibil a polioxometalaților Keggin sintetizați.....	86
III.7. Analiza spectrală RES a polioxometalaților Keggin $K_5[FePVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 8H_2O$ și $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$ .....	90
III.8. Analiza prin difracție de raze X a polioxometalaților Keggin sintetizați.....	93
III.8.1. Analiza prin difracție de raze X a polioxometalaților $K_6[NiPVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ și $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}] \cdot 17H_2O$ .....	93
III.8.2. Analiza prin difracție de raze X a polioxometalaților $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ , $K_6[MnPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$ , $K_6[NiPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 19H_2O$ .....	95
III.8.3. Analiza prin difracție de raze X a polioxometalaților $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$ , $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$ și $K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ .....	97
III.9. Analiza prin voltametrie ciclică a polioxometalaților Keggin $K_5[FePVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 8H_2O$ și $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$ .....	99
<b>IV. Utilizarea polioxometalaților în germinarea semințelor de <i>Triticale</i></b> .....	104
IV.1. Pregătirea probelor pentru studiul germinării semințelor de <i>Triticale</i> .....	105
IV.2. Prelucrarea statistică a rezultatelor obținute în urma studiului germinării semințelor de <i>Triticale</i> .....	107
IV.2.1. Determinarea randamentului de germinare al semințelor de <i>Triticale</i> .....	109
IV.2.2. Prelucrarea statistică a rezultatelor în urma utilizării polioxometalaților $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ) în germinarea semințelor de <i>Triticale</i> .....	110
IV.2.3. Prelucrarea statistică a rezultatelor în urma utilizării polioxometalaților $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ și $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVW_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ) ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ) în germinarea semințelor de <i>Triticale</i> .....	123
<b>Concluzii</b> .....	137
<b>Bibliografie</b> .....	143

Anexa 1.....	156
Anexa 2.....	157
Anexa 3.....	158
Anexa 4.....	159
Anexa 5.....	160
Anexa 6.....	161
Anexa 7.....	162
Anexa8.....	163
Anexa 9.....	164
Anexa 10.....	165
Anexa 11.....	166
Anexa 12.....	167

**Cuvinte cheie:** polioxometalați , adenzi micști, Keggin, metode spectrale, *Triticale*

## INTRODUCERE

Polioxometalații sunt compuși anorganici rezultați în urma unor reacții de policondensare ale oxoanionilor unor metale tranziționale (molibden, wolfram, vanadiu, niobiu și tantal) în jurul unor oxoanioni metalici sau nemetalici [1-5].

În această lucrare ne-am îndreptat atenția asupra polioxometalaților de tip Keggin, cu formula generală  $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ . Polioxometalații Keggin au o structură alcătuită dintr-o unitate tetraedrică  $XO_4$  de heteroatom primar înconjurată de doisprezece octaedre  $MO_6$  ale atomilor adenzi. Octaedrele  $MO_6$  sunt legate între ele prin muchii comune în patru unități  $M_3O_{13}$ , unite între ele prin colțuri comune. (Figura 1) [1-5].

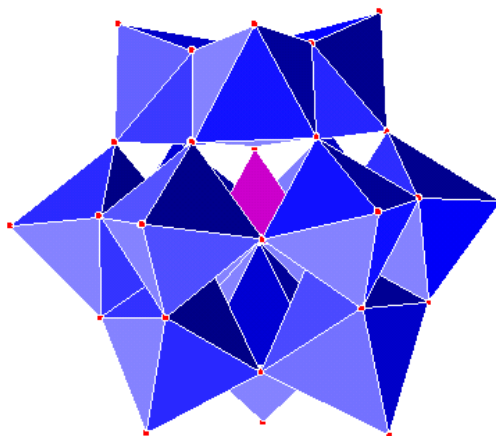


Figura 1. Polioxoanion Keggin cu structură completă

Sidgwick a propus un model planar al unității  $M_3O_{13}$  din structura  $\alpha$ -Keggin. În Figura 2 se poate vedea ca în interiorul unității  $M_3O_{13}$  se găsește heteroatomul X înconjurat de patru atomi de oxigen [1-5].

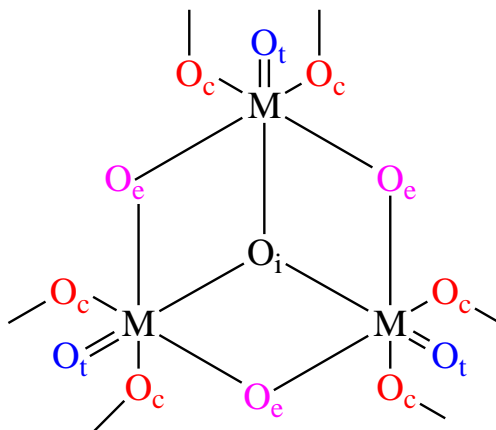


Figura 2. Imaginea planară a unității  $M_3O_{13}$  dintr-un polioxoanion de tip Keggin

Atomii de oxigen se diferențiază între ei în funcție de natura legăturii realizate cu heteroatomul primar X și cu atomii adenzi M (Figura 2) astfel:

- Oi sunt atomii de oxigen care fac legătura între heteroatomul primar și un atom adend în legături de tip X-O<sub>i</sub>-M;
- Oe sunt atomii de oxigen aflați în interiorul unei unități M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>, poziționați în muchiile comune, în legături de tip M-O<sub>e</sub>-M;
- Oc sunt atomii de oxigen care fac legătura în punte între unități M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>, aflați în colțuri comune, în legături de tip M-O<sub>c</sub>-M;
- Ot sunt atomii de oxigen terminali legați la fiecare atom adend în scopul realizării hexacoordinării, în legături de tip M=O<sub>t</sub>.

Prin îndepărtarea unui octaedru MO<sub>6</sub> se formează o structură monolacunară de tip [XM<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>n-</sup>, nesaturată, cu reactivitate sporită și cu stabilitate mai scăzută, capabilă să se lege coordinativ la cationi metalici. Polioxoanionul lacunar se leagă chelatic la un ion metalic exterior **M**, iar dacă nu se realizează geometria de coordinare a lui **M**, acesta va mai accepta perechi de electroni de la liganzi exteriori **L**, din mediul de reacție (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>). Ionul metalic **M** poate fi eliminat din structura noului complex fără distrugerea edificiului polioxoanionului lacunar cu rol de ligand (Figura 7) [115-128].

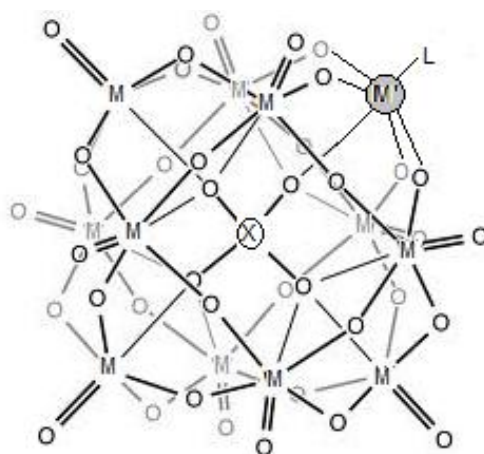
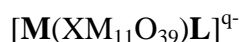


Figura 7. Structura polioxoanionului complex de tip Keggin cu formula moleculară



Până acum au fost sintetizați în general polioxometalați monolacunari Keggin și complecși ai lor cu o singură specie de atom adend (molibden sau wolfram) sau cu atomi adenzi micști de tip molibdowolfram. În cazul compușilor Keggin cu atomi adenzi de vanadiu până în prezent s-au sintetizat și studiat doar polioxometalați cu structură completă



[154-173]. Polioxometalații Keggin cu atomi adenzi de vanadiu s-au dovedit a fi niște compuși cu proprietăți remarcabile, mai ales în cataliza chimică omogenă și eterogenă din sinteza organică, dar și în alte domenii ca medicină și biologie [189-233].

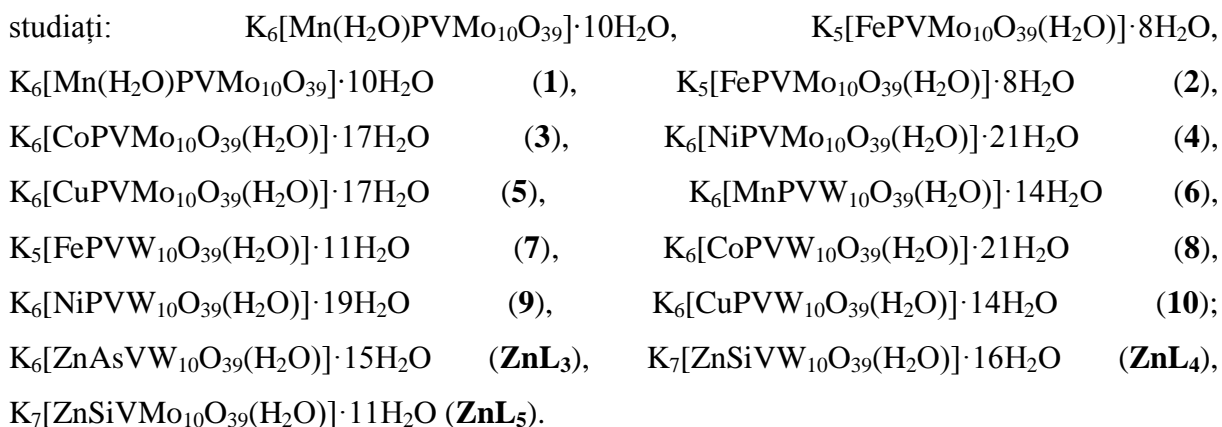
În această lucrare noi ne-am propus să sintetizăm polioxometalați Keggin cu adenzi micști, monolacunari și complecși ai lor, de tip monovanadodecamolibdat și monovanadodecawolframmat cu heteroatom primar de P(V), As(V) sau Si(IV), sub formă de săruri de potasiu. În urma unui studiu de sinteză au fost preparați complecși ai polioxoanionilor  $[\text{PVW}_{10}\text{O}_{39}]^{8-}$  și  $[\text{PVMo}_{10}\text{O}_{39}]^{8-}$  cu cationi ai metalelor tranziționale M (Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) și Cu(II)) și complecși cu cationul Zn(II) ai polioxoanionilor  $[\text{AsVW}_{10}\text{O}_{39}]^{8-}$ ,  $[\text{SiVW}_{10}\text{O}_{39}]^{9-}$  și  $[\text{SiVMo}_{10}\text{O}_{39}]^{9-}$ .

Lucrarea este structurată pe patru capitole, iar la final sunt cuprinse concluziile generale cu privire la modul de lucru și rezultatele obținute și bibliografia studiată.

## REZUMATUL CAPITOLELOR DIN TEZA DE DOCTORAT

În Capitolul I este prezentată partea teoretică a lucrării. În această parte, sunt definiți polioxometalații și este prezentat un scurt istoric al lor. În acest capitol mai sunt cuprinse caracterizarea generală, nomenclatura, proprietățile fizice și chimice ale polioxometalaților [1-5]. În continuare, sunt prezentate modurile de sinteză a polioxometalaților, atât în soluție apoasă, cât și în solvenți organici. O atenție deosebită s-a acordat condițiilor de reacție, metodelor de separare și izolare din soluție a polioxometalaților preparați [12-17]. Clasa de polioxometalați Keggin cuprinzând structurile complete și lacunare, dar și complecși ai acestora a fost prezentată mai pe larg [104-150]. În acest capitol au fost incluși și polioxometalații Keggin cu atomi adenzi micști [154-173]. La finalul capitolului au fost trecute în revistă domeniile în care s-au utilizat până la acest moment polioxometalații de tip Keggin [185-233].

În capitolul 2 este prezentată partea experimentală a lucrării. În prima parte sunt prezentate sintezele polioxometalaților monolacunari cu liganzi micști,  $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$  (**L**<sub>1</sub>),  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$  (**L**<sub>2</sub>),  $K_8[AsVW_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$  (**L**<sub>3</sub>),  $K_9[SiVW_{10}O_{39}] \cdot 13H_2O$  (**L**<sub>4</sub>) și  $K_9[SiVMo_{10}O_{39}] \cdot 18H_2O$  (**L**<sub>5</sub>). În a doua parte este redat studiul sintezei complecșilor polioxoanionilor monolacunari cu cationi metalici. După ce s-au determinat domeniile de stabilitate ale polioxoanionilor monolacunari Keggin preparați, utilizând metodele conductometrică și spectrofotometrică, s-a trecut la stabilirea condițiilor optime de sinteză pentru complecșii cu cationi metalici **M** ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Zn^{2+}$ ). În primul rând s-a determinat stoechiometria reacțiilor de formare a complecșilor polioxoanionici prin metoda conductometrică. Prin metoda spectrofotometrică, s-au determinat pe rând pH-ul, timpul de reacție și temperatura la care randamentul de sinteză este cel mai bun. În ultima parte a acestui capitol s-au prezentat metodele de sinteză a complecșilor polioxoanionici studiați:



În capitolul 3, sunt prezentate rezultatele obținute pentru toți compușii sintetizați în urma utilizării metodelor de analiză chimică, termogravimetrică, FT-IR, Raman, UV-VIS, RES, spectroscopiei de raze X și voltametrie ciclică. Rezultatele obținute sunt prezentate în grafice și tabele, iar rezultatele obținute au fost discutate pe baza informațiilor științifice însușite din studierea literaturii de specialitate. Pentru un studiu comparativ cât mai elocvent polioxometalații Keggin sintetizați au fost împărțiți în trei grupuri. Primul grup a cuprins polioxometalatul monolacunar  $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$  și complecșii săi  $K_8 \cdot n[M^{n+}(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$  ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ), al doilea grup a inclus polioxometalatul monolacunar  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$  și complecșii săi  $K_8 \cdot n[M^{n+}(H_2O)PVW_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$  ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ), iar din cel de al treilea grup fac parte complecșii zincului,  $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$ ,  $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$ ,  $K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ .

Analiza chimică a condus la stabilirea exactă a compoziției polioxometalaților sintetizați [5, 238, 239]. Analiza termică ne-a dat informații cu privire la stabilitatea termică a polioxometalaților și la numărul și natura moleculelor de apă din compușii studiați [53-55, 240].

Prin analiza FT-IR s-au pus în evidență benzile de vibrație caracteristice compușilor de tip Keggin:  $\nu_{as}(OH)$  în domeniul  $3000-3600\text{ cm}^{-1}$  și vibrația de deformare în plan  $\delta(OH)$ , din domeniul  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice moleculelor de apă; vibrația asimetrică,  $\nu_{as}(X-Oi)$  ( $X$  este P(V), Si (IV) sau As(V)) în domeniul  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ , benzile de vibrație de întindere  $\nu_{as}(M-Ot)$  ( $M$  este Mo(VI) sau W (VI)) în domeniul  $950 - 1000\text{ cm}^{-1}$  și benzile  $\nu_{as}(Mo-Oc-Mo)$  și  $\nu_{as}(Mo-Oe-Mo)$  de la  $700$  la  $950\text{ cm}^{-1}$ . Aceste benzi au suferit deplasări și modificări în urma realizării coordonării cationului metalic  $M$  de către polioxoanionii monlacunari Keggin cu rol de liganzi studiați [14, 55, 95, 96, 103, 109, 135].

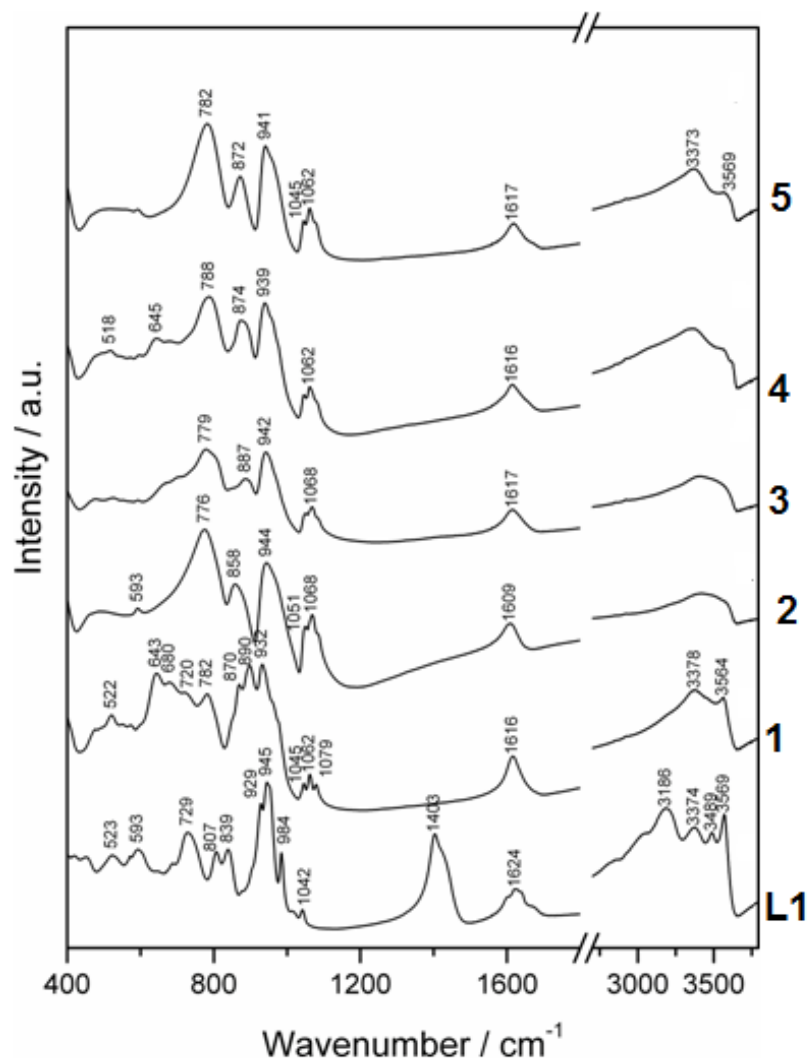


Figura 26. Spectrele benzilor de vibrație în IR ale polioxometalaților L<sub>1</sub> și 1 -5

În spectrele Raman, înregistrate în domeniul 1200-100 cm<sup>-1</sup>, s-au obținut benzi caracteristice pentru vibrația de întindere simetrică,  $\nu_s(\text{M-Ot})$  (M este Mo(VI) sau W (VI)) între 900-1000 cm<sup>-1</sup>, vibrația de întindere asimetrică,  $\nu_{as}(\text{M-Ot})$ , la 850-900 cm<sup>-1</sup>, și vibrația de întindere simetrică a legăturii M-Oi ( $\nu_s(\text{M-Oi})$ ) în jur de 250 cm<sup>-1</sup>. Aceste trei benzi sunt deplasate ușor în complexii polioxoanionici față de polioxoanionii monolacunari, datorită creșterii stabilității structurale în urma coordinării cationului metalic **M** [13, 61, 152, 159].

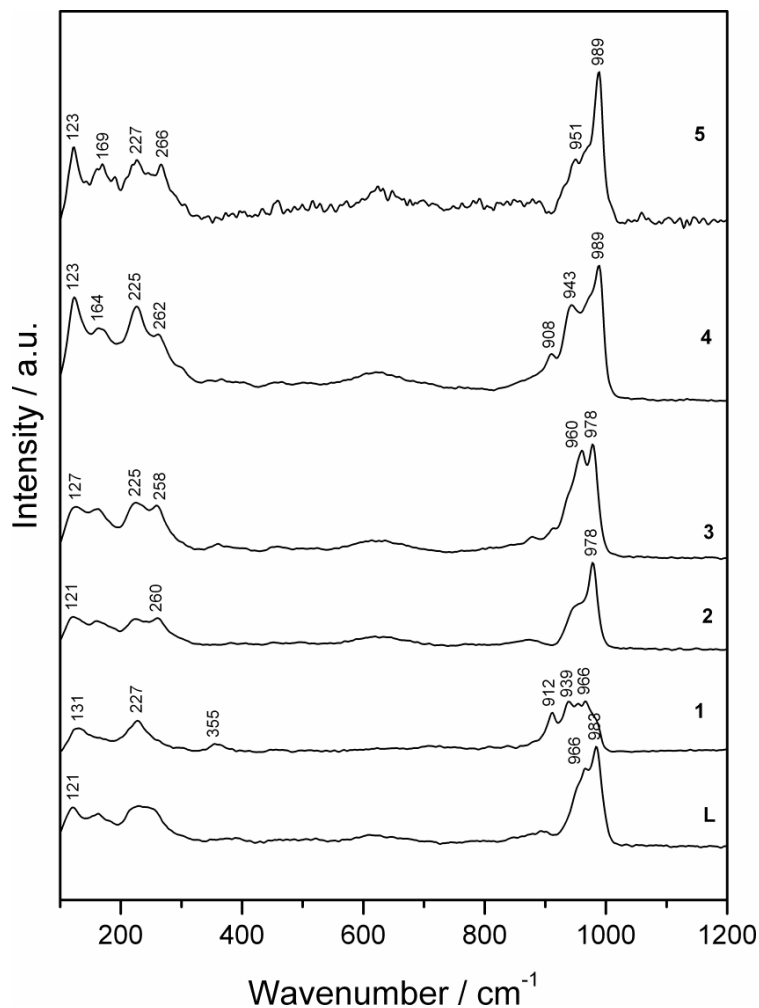


Figura 29. Spectrele Raman ale polioxometalaților  $L_1$  și 1-5

Toate spectrele de absorbție electronică în UV obținute pentru polioxometalații Keggin sintetizați conțin două benzi de transfer de sarcină caracteristice și relativ intense. Prima bandă de absorbție ( $\nu_1$ ) în jur de  $40000\text{ cm}^{-1}$  (250 nm) a fost atribuită tranzițiilor electronilor din cadrul legăturilor tricentrice W-Oc,e-W ale edificiului polioxoanionic. În cazul polioxometalaților cu atomi adenzi de molibden această bandă apare în domeniul  $3100\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ . Ea este deplasată spre energii mai mari cu cât stabilitatea complexului polioxoanionic rezultat este mai mare. A doua bandă mai intensă ( $\nu_2$ ), în jur de  $50000\text{ cm}^{-1}$  (200 nm) a fost atribuită tranziției  $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$  a electronilor din legătura  $M=O_t$ , (M este atom adend). Ea este independentă de structura polioxoanionului, iar poziția ei nu este puternic influențată de natura heteroatomului primar [14, 61, 109, 234, 235].

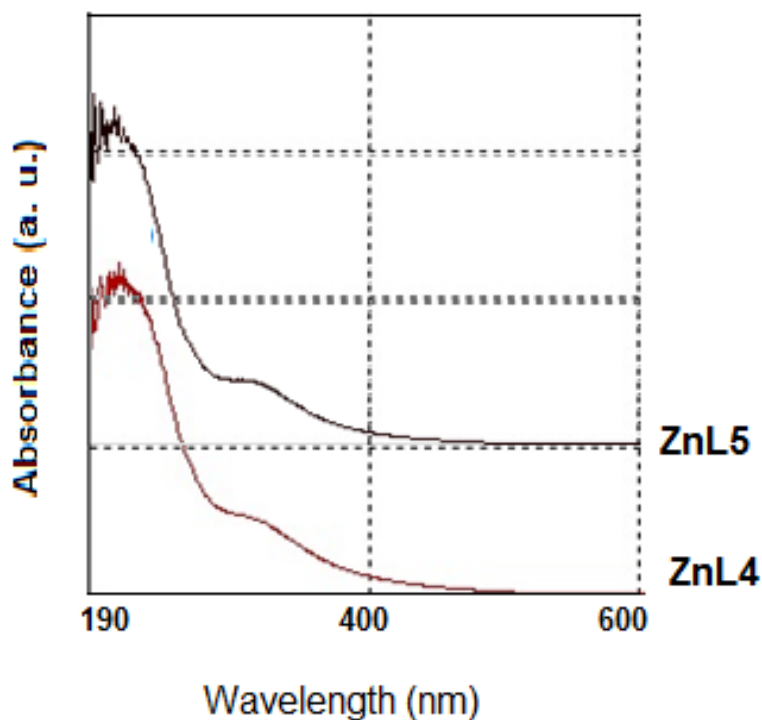


Figura 33. Spectrele electronice de absorbție în UV ale polioxometalaților **ZnL<sub>4</sub>** și **ZnL<sub>5</sub>**

Conform așteptărilor pentru cationii  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  nu s-au observat benzi de transfer electronic în domeniul VIS. Tranzițiile electronice d-d au fost mascate de banda de transfer de sarcină  $\nu_1$  a polioxoanionilor liganzi, care s-a extins din UV până în domeniul VIS.

Pentru complexii cu cation de  $Co^{2+}$ , banda atribuită tranziției electronice  $\nu_3 \ ^4T_{1g}(F) \leftarrow \ ^4T_{1g}(P)$  a fost deplasată spre energii mai mici, față de  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  [6, 184, 242]. În spectrele VIS din Figura 36 se poate vedea că pentru complexii **4** și **9** cu  $Ni^{2+}$  s-au obținut două benzi de transfer electronic d-d corespunzătoare tranzițiilor  $\ ^3A_{2g}(F) \rightarrow \ ^3T_{1g}(F)$  și  $\ ^3A_{2g}(F) \rightarrow \ ^3T_{1g}(P)$ . În complexii polioxoanionici cele două benzi sunt asimetrice și mai deplasate spre energii mai mici decât în spectrul acvaionului  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  [6, 184, 242]. În spectrul VIS al complexilor cu  $Cu^{2+}$ , banda de absorbție a cationului de  $Cu^{2+}$  apare la energii mai mici în spectrele celor doi complecși, comparativ cu acvaionul  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  (813 nm/12300  $cm^{-1}$ ). În concluzie se poate afirma că ionul de  $Cu^{2+}$  este mai slab coordonat la liganzii polioxoanionici decât în acvaionul  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  [97, 242].

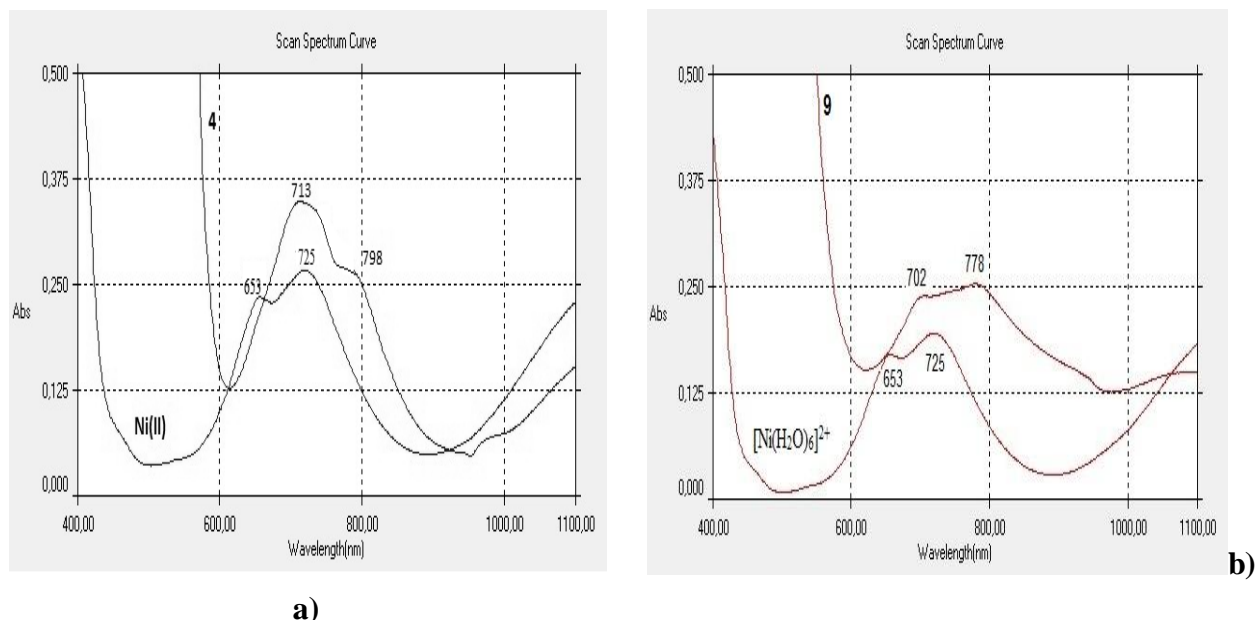


Figura 36. Spectrele de absorbție în VIS ale a)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  și **4**; b)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  și **9**;

Spectrele RES ale compușilor  $\text{K}_5[\text{FePVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**2**) și  $\text{K}_6[\text{CuPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**5**) au fost interpretate din considerentul că ionii  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  au fost coordinați octaedric de un ligand polioxoanionic monolacunar  $[\text{PVMo}_{10}\text{O}_{39}]^{8-}$  și au fost discutate ca neexistând interacțiuni între cationii de  $\text{Fe}^{3+}$  și, respectiv de  $\text{Cu}^{2+}$ . Schimbarea mai mare în cazul ionilor de cupru din complexul polioxoanionic, spre deosebire de acvacomplexul de cupru, asociat cu asimetria benzii pot fi datorate distorsiunii Jahn-Teller. Spectrele RES obținute sunt tipice pentru speciile de fier și cupru mononucleare, înconjurate octaedric [245-247].

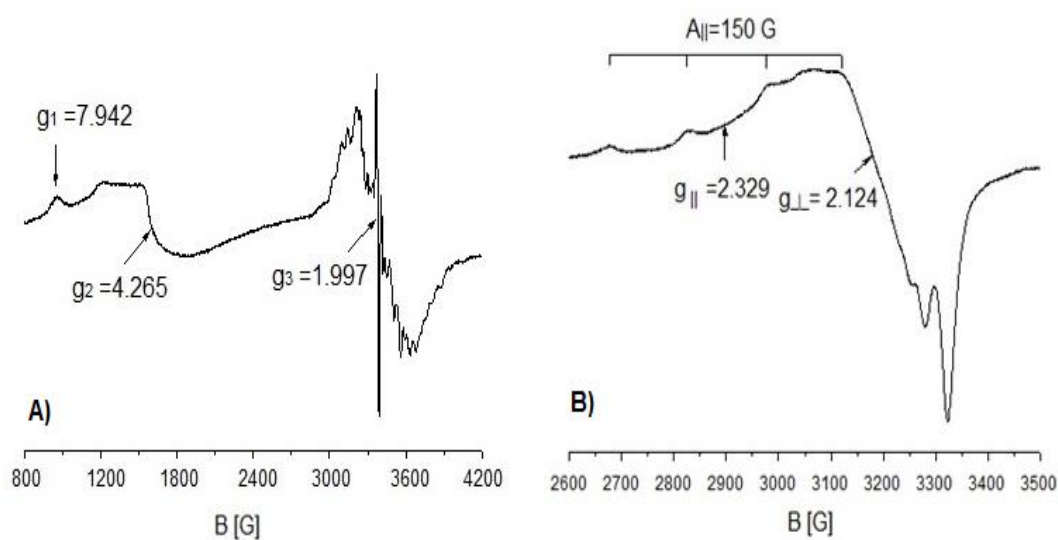


Fig. 39. Spectrele RES înregistrate la temperatura camerei, în bandă X pentru: A) complexul polioxoanionic **2**; B) complexul polioxoanionic **5**

Analiza prin difracție de raze X s-a efectuat pentru pulberi ale cristalelor de  $K_6[NiPVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$  (**4** și **4'**),  $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}] \cdot 17H_2O$  (**5**),  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$  (**L<sub>1</sub>**),  $K_6[MnP VW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$  (**6**),  $K_6[NiPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 19H_2O$  (**9**),  $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$  (**ZnL<sub>3</sub>**),  $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$  (**ZnL<sub>4</sub>**) și  $K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$  (**ZnL<sub>5</sub>**). Pentru toți acești compuși polioxoanionici s-au înregistrat spectrele de difracție de raze X pe pulbere, s-au calculat parametrii celulei elementare și s-a determinat sistemul de cristalizare. În cazul complexului cu cation de  $Ni^{2+}$  au fost investigate două probe diferite, care în urma analizei de raze X s-a observat că un număr diferit de molecule de apă de rețea:  $K_6[NiPVMo_{10}O_{39}] \cdot 21H_2O$  (**4**) și  $K_6[NiPVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$  (**4'**), o caracteristică a polioxometalaților [248-252].

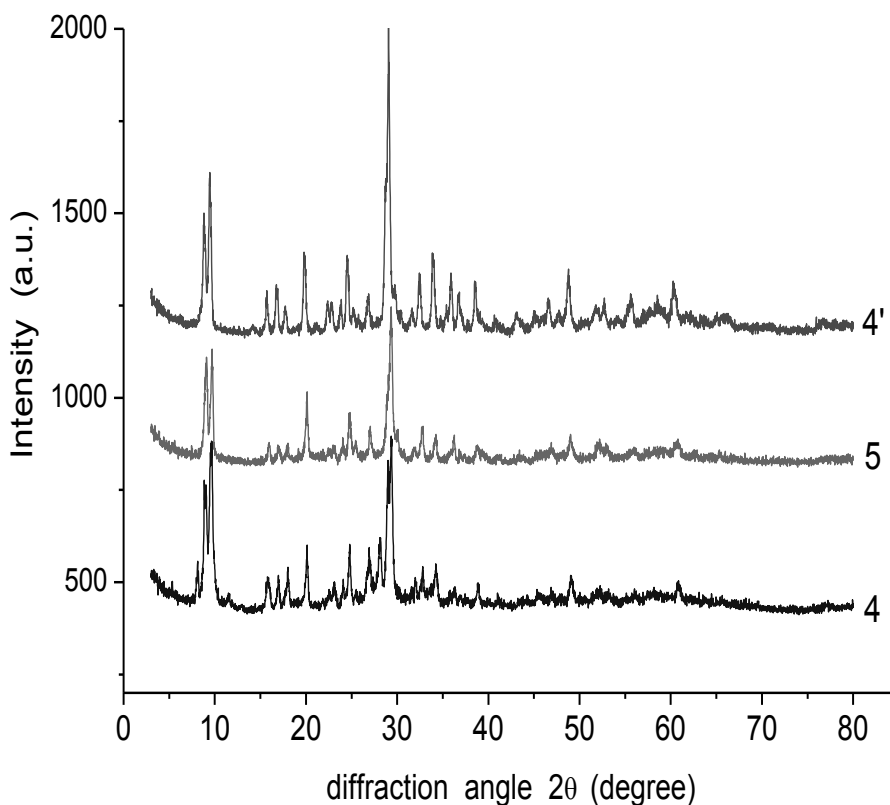


Figura 40. Spectrele de difracție de raze X ale compușilor **4**, **4'** și **5**

Comportamentul electrochimic al compușilor  $K_5[FePVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 8H_2O$  și  $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$  a fost studiat și înregistrat prin voltametrie ciclică în soluție de  $Na_2SO_4$  0,25 M la pH 2,5 și 5,1. Procesul redox cvasi-reversibil (unda I) s-a atribuit reducerii  $Cu(II) \rightarrow Cu(0)$  și procesele ireversibile (undele II și III) corespund reducerii ionilor de V sau Mo din structura fosfovanadomolibdatului [253, 254]. S-a studiat activitatea



electrocatalitică a polioxoanionului  $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$  asupra reducerii  $H_2O_2$  [256-263].

În Capitolul IV s-a urmărit determinarea influenței exercitate de polioxometalații sintetizați, asupra germinării semințelor de *Triticale*. În experimente s-au urmărit gradul de germinare, parametrii de dezvoltare a plantei în a șasea zi după germinare (lungimea rădăcinii embrionare, lungimile rădăcinilor adventive, lungimea coleoptilului, lungimea primei frunzulițe) și biomasa [267-301].

Studiul a fost unul comparativ pentru fiecare serie de polioxometalați preparați. Prima serie studiată a inclus compușii:  $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$  și complecșii săi  $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$  ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ), al doilea grup a inclus  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$  și complecșii săi  $K_{8-n}[M^{n+}(H_2O)PVW_{10}O_{39}] \cdot xH_2O$  ( $M = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ), S-au preparat soluții de concentrații 0,1  $\mu M$ , 1,0  $\mu M$ , 10  $\mu M$  și 100  $\mu M$  pentru fiecare compus utilizat. Soluția martor utilizată a fost apa distilată.

Determinările făcute pentru fiecare set de boabe de *Triticale* au fost comparate cu proba martor și s-au prelucrat statistic cu funcții ale programului EXCEL 2007. Parametrii statistici determinați au fost: valoarea medie, abaterea standard, coeficientul de variabilitate, diferențele procentuale, funcția TTEST. Concluziile cu privire la influența pe care au avut-o soluțiile de polioxometalați asupra germinării semințelor de *Triticale* s-au tras în urma analizei diferențelor procentuale dintre soluțiile de polioxometalați și martor.

## CONCLUZII

1. În lucrarea de față s-au sintetizat nouăsprezece polioxometalați Keggin, din care cincisprezece sunt noi:

- polioxoanionul monolacunar cu rol de ligand  $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$  și complexii săi cu cationi metalici:  $K_6[Mn(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot 10H_2O$ ,  $K_5[FePVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 8H_2O$ ,

$K_6[CoPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$ ,  $K_6[NiPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 21H_2O$ ,

$K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$ ;

- polioxoanionul monolacunar cu rol de ligand  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$  și complexii săi:

$K_6[MnPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$ ,  $K_5[FePVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ ,

$K_6[CoPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 21H_2O$ ,  $K_6[NiPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 19H_2O$ ,

$K_6[CuPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$ ;

- complexii cu zinc  $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$ ,  $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$ ,

$K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$  ai polioxometalaților monolacunari

$K_8[AsVW_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ ,  $K_9[SiVW_{10}O_{39}] \cdot 13H_2O$  și  $K_9[SiVMo_{10}O_{39}] \cdot 18H_2O$ .

2. Determinarea domeniului de stabilitate (pH) a polioxoanionilor monolacunari  $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ ,  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ ,  $K_8[AsVW_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ ,  $K_9[SiVW_{10}O_{39}] \cdot 13H_2O$  și  $K_9[SiVMo_{10}O_{39}] \cdot 18H_2O$  s-a realizat cu metodele conductometrică și spectrofotometrică. În domeniul de pH rezultat au fost efectuate studiile pentru stabilirea condițiilor optime de sinteză a complexilor acestor liganzi monolacunari.

3. Determinarea stoechiometriei reacțiilor chimice dintre polioxometalații monolacunari sintetizați și cationii metalici M s-a efectuat prin metoda conductometrică la diferite rapoarte molare de combinare metal/ligand și a condus la obținerea unui raport de 1:1 pentru toți complexii. Rezultatul obținut este în concordanță cu datele din literatură menționate și pentru alți polioxoanioni monolacunari de tip Keggin la realizarea de compuși coordinativi cu cationii metalici tranziționali M ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Zn^{2+}$ ), utilizați de noi în acest studiu.

4. La determinarea condițiilor optime de sinteză s-a urmărit stabilirea valorii de pH, a timpului de sinteză și a temperaturii la care reacțiile de formare a complexilor polioxometalaților monolacunari cu cationii metalici ar decurge cu un randament cât mai bun. Studiile s-au efectuat cu ajutorul metodei spectrofotometrice. Valorile de pH găsite pentru

prepararea complexilor polioxoanionici sunt în concordanță cu datele din literatură menționate și pentru alți polioxometalați monolacunari cu atomi adenzi asemănători și heteroatomi primari identici. Timpul de sinteză destul de scurt necesar obținerii complexilor poate fi datorat reactivității foarte ridicate a polioxometalaților monolacunari de la care s-a pornit. Sintezele cu monovanadodecamolibdați cu heteroatom de P (V) sau Si(IV) decurg cel mai bine la temperatura camerei și sunt defavorizate de creșterea temperaturii, deoarece polioxometalații monolacunari cu atomi adenzi de molibden sunt foarte instabili, și se descompun în soluție, la temperaturi mai ridicate.

5. Analiza chimică a compușilor sintetizați asociată cu date din analiza termogravimetrică au permis stabilirea cu exactitate a formulelor moleculare, iar rezultatele experimentale au fost în concordanță cu rezultatele teoretice obținute în urma calculelor matematice.

6. Din curbele de analiză termică TG-DTG-DTA a rezultat că toți compușii preparați prezintă trei etape importante: un proces endotermic, în mai multe trepte, în care se pierd moleculele de apă de cristalizare (hidratare) într-un interval larg de temperatură 60-180 °C, urmat de un proces exotermic în jur de 300-350 °C, datorat începerii desfacerii edificiului polioxoanionic, și un al doilea proces endotermic care decurge treptat, datorită transformărilor multiple ale oxizilor elementelor constituente rezultați în urma descompunerii polioxoanionului. Această succesiune de procese și intervalul de temperatură la care au loc, sunt caracteristice polioxometalaților de tip Keggin. În urma utilizării metodei de analiză termică s-a observat o stabilitate mai mare a complexilor polioxoanionici cu cationi metalici decât a polioxoanionilor monolacunari de la care provin, iar complexii cu atomi adenzi de molibden au fost mai puțin stabili decât omologii lor cu atomi adenzi de wolfram. În cazul complexilor cu cation de zinc stabilitatea termică a crescut în ordinea:  $K_9[SiVMo_{10}O_{39}] \cdot 18H_2O \approx K_8[AsVW_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O < K_9[SiVW_{10}O_{39}] \cdot 13H_2O$ . Din analiza termogravimetrică a rezultat prezența unei molecule de apă de natură zezeolitică, coordnată la cationul metalic tranzițional M ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Zn^{2+}$ ).

7. Spectrele IR ale tuturor polioxometalaților sintetizați au prezentat benzi de vibrație caracteristice compușilor de tip Keggin și moleculelor de apă de hidratare a acestora. În cazul complexilor, aceste benzi au fost mai bine definite și deplasate spre energii mai mari ceea ce arată că în urma coordinării cationului metalic, a avut loc o stabilizare și restaurare a structurii carcasi polioxoanionice. Spectrele IR demonstrează încă o dată simetria și stabilitatea mai

ridicată a complecșilor cu atomi adenzi de wolfram în comparație cu polioxoanionii cu atomi adenzi de molibden. Deplasarea semnificativă spre energii mai mari a benzilor de vibrație a legăturilor P-Oi și M-Oc,e-M (M sunt atomi adenzi de Mo, W sau V) ne arată că atomii de oxigen implicați în coordinarea cationilor metalici sunt atomi de oxigen interiori (Oi), din colțuri comune (Oc) și din muchii comune (Oe). Aceste rezultate sunt în conformitate cu datele din literatură, pentru complecșii polioxoanionilor monolacunari de tip Keggin, care ne arată că polioxoanionul acționează ca un ligand pentadentat. Cea de a șasea poziție a fost ocupată de o moleculă de apă, conform rezultatelor analizelor chimice, termice. Prezența moleculei de apă coordinată la cationul metalic M a condus la o modificare a aspectului benzii de vibrație caracteristică legăturii O-H din spectrele IR.

8. În spectrele Raman, benzile de vibrație simetrică și asimetrică caracteristice legăturilor din polioxometalații Keggin sunt evidente atât pentru cei doi polioxometalați monolacunari,  $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$  și  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ , cât și pentru complecșii lor cu cationi metalici. În spectrele complecșilor aceste vibrații sunt mai bine definite și deplasate spre frecvențe mai mari, ceea ce indică o creștere a stabilității și simetriei în urma coordinării cationului metalic.

9. Spectrele de absorbție electronică în UV ale liganzilor  $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$  și  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$  și complecșilor lor cu cationi metalici, dar și ale complecșilor  $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$ ,  $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$ ,  $K_7[ZnSiVMO_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$  au prezentat cele două benzi de transfer de sarcină caracteristice:  $\nu_1$  datorată tranzițiilor electronilor din cadrul legăturilor tricentrice M-Oc,e-M și  $\nu_2$  atribuită tranziției  $d_{\pi}-p_{\pi}$  a electronilor din legătura M=Ot (M este atom adend). Pentru complecși, poziția benzii de transfer de sarcină  $\nu_1$  a fost deplasată spre energii mai mari și această bandă a fost mult mai bine definită decât în spectrul liganzilor, datorită creșterii simetriei octaedrelor  $MO_6$  ale atomilor adenzi din carcasa polioxoanionică în urma coordinării cationului metalic. Cea de a doua bandă de transfer de sarcină nu s-a deplasat semnificativ, deoarece legăturile M=Ot nu este implicat în realizarea coordinării.

10. Spectre în VIS s-au putut înregistra doar pentru cationii de  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  și  $Cu^{2+}$ , deoarece benzile de transfer electronic caracteristice ionilor  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  în câmp octaedric de liganzi au fost mascate de banda de transfer de sarcină  $\nu_1$  a liganzilor care s-a extins din UV până în domeniul VIS.

Rezultatele obținute pentru complexii cu cation de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{K}_6[\text{CoPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{K}_6[\text{CoPVW}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ , ne arată că ionul de  $\text{Co}^{2+}$  a fost înconjurat octaedric în cei doi complecși, dar coordinarea din jurul ionului  $\text{Co}^{2+}$  este mai slabă și mai dezordonată, în comparație cu cea din acvaionul  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

În cazul complexilor de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{K}_6[\text{NiPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{K}_6[\text{NiPVW}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ , s-au obținut două benzi de transfer electronic d-d caracteristice cationului de  $\text{Ni}^{2+}$  coordinat octaedric. Cele două benzi sunt mai asimetrice și deplasate spre energii mai mici decât în acvaionul  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , ceea ce indică o coordinație mai slabă a cationului  $\text{Ni}^{2+}$  în complexii polioxoanionici și o distorsiune a octaedrului de coordinație, datorată neechivalenței liganzilor.

Pentru complexii  $\text{K}_6[\text{CuPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{K}_6[\text{CuPVW}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , s-a obținut o bandă asimetrică unică mai largă, caracteristică ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  înconjurați octaedric, care apare la energii mai mici în spectrele celor doi complecși, în comparație cu banda de absorbție înregistrată pentru acvaionul  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Acest lucru se întâmplă datorită câmpului mai slab de liganzi creat la coordinația liganzilor polioxoanionici, comparativ cu cel al moleculelor de apă din acvaion.

11. Spectrele RES ale compușilor  $\text{K}_5[\text{FePVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{K}_6[\text{CuPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , au fost interpretate din considerentul că ionii  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  prezintă o coordinație octaedrică de către un polioxoanion monolacunar  $[\text{PVMo}_{10}\text{O}_{39}]^{8-}$  și nu există interacții între ligand și cationii  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$ . Din rezultatele analizei efectuată prin rezonanță electronică de spin (RES) rezultă că în cazul complexilor polioxometalați  $\text{K}_5[\text{FePVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{K}_6[\text{CuPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , fiecare unitate structurală polioxoanionică conține un singur cation metalic de  $\text{Fe}^{3+}$  și respectiv de  $\text{Cu}^{2+}$ , coordinat la polioxoanionul monolacunar cu rol de ligand  $[\text{PVMo}_{10}\text{O}_{39}]^{8-}$ . Spectrele RES ale compușilor  $\text{K}_5[\text{FePVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{K}_6[\text{CuPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , obținute în bandă X, la temperatura camerei sunt caracteristice unor specii mononucleare, înconjurate octaedric.

12. Analizele de difracție de raze X s-au putut efectua doar pe pulberi și au scos în evidență că pentru același polioxometalat pot să se obțină compuși cu un număr diferit de molecule de apă de hidratare:  $\text{K}_6[\text{NiPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{K}_6[\text{NiPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Numărul diferit de molecule de apă a afectat doar dimensiunile celulei elementare, nu și sistemul de cristalizare. În urma analizei prin difracție de raze X rezultă că  $\text{K}_6[\text{NiPVMo}_{10}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

și  $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$  cristalizează în sistem monoclinic și aparțin grupului spațial  $P2_1/c$ ;  $K_6[MnPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$ ,  $K_6[NiPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 19H_2O$  cristalizează în sistem cubic primar, aparținând grupului spațial  $P_{m-3n}$ ;  $K_6[ZnAsVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 15H_2O$  cristalizează în sistem tetragonal, iar complexii  $K_7[ZnSiVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 16H_2O$  și  $K_7[ZnSiVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$  cristalizează în sistem monoclinic aparținând grupului spațial  $Cm$ . În cazul polioxoanionului monlacunar  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$  proba a prezentat o porțiune amorfă, care a făcut dificilă interpretarea spectrului de raze X, dar calculul parametrilor unității celulare a indicat totuși un sistem de cristalizare tetragonal.

13. Comportamentul electrochimic al polioxometalatului  $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$  investigat la diferite viteze de baleiaj și de pH prezintă unde succesive cvasi-reversibile (picul  $I_a/I_c$ ) atribuite reducerii ionilor de  $Cu^{2+}$  la  $Cu^0$  și ireversibile (picurile  $II_c$ ,  $III_c$ ) atribuite reducerii atomilor adenzi de molibden sau vanadiu. Electroreducerea  $H_2O_2$  cu ajutorul compusului  $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$ , evidențiază posibilitățile de utilizare a acestor compuși ca electrocatalizatori și dispozitive de transfer de electroni.

14. La utilizarea soluțiilor de polioxoanioni  $K_8[PVMo_{10}O_{39}] \cdot 16H_2O$ ,  $K_6[Mn(H_2O)PVMo_{10}O_{39}] \cdot 10H_2O$ ,  $K_5[FePVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 8H_2O$ ,  $K_6[CoPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$ ,  $K_6[NiPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 21H_2O$ ,  $K_6[CuPVMo_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 17H_2O$  de concentrații 0, 1 - 100  $\mu M$  în germinarea semințelor de *Triticale* s-au constatat următoarele:

- creșterea rădăcinilor, coleoptilului și primei frunzulițe au fost stimulate mai ales de soluțiile complexilor cu fier și nichel și inhibată de complexul cu cobalt;
- creșterea biomasei a fost stimulată în principal de soluțiile de cobalt și cupru în întreg domeniul de concentrații și inhibată de soluțiile de fier și nichel de 100  $\mu M$ .

În cazul utilizării soluțiilor polioxoanionilor  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$ ,  $K_6[MnPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$ ,  $K_5[FePVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 11H_2O$ ,  $K_6[CoPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 21H_2O$ ,  $K_6[NiPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 19H_2O$ ,  $K_6[CuPVW_{10}O_{39}(H_2O)] \cdot 14H_2O$ , de concentrații 0, 1 - 100  $\mu M$  în germinarea semințelor de *Triticale* s-au constatat următoarele:

- creșterea rădăcinilor a fost inhibată doar de soluțiile complexului de cupru;
- creșterea coleoptilului nu a fost influențată semnificativ de niciuna dintre soluțiile utilizate;

- creșterea primei frunzulițe a fost stimulată semnificativ de soluția polioxoanionului monolacunari  $K_8[PVW_{10}O_{39}] \cdot 15H_2O$  de  $100 \mu M$  și ușor inhibată de soluțiile complexului de cupru;
- creșterea biomasei a fost inhibată de aproape toate soluțiile utilizate cu excepția celor ale complexului de cupru și a ligandului monolacunar, la concentrații de  $1,0-100 \mu M$ .

În concluzie se poate spune că ambii complecși cu cation de cupru joacă un rol important în creșterea biomasei. În rest, se vede că nu se poate face o paralelă, între rezultatele obținute pentru seria de complecși cu atomi adenzi de molibden și cea cu atomi adenzi de wolfram. Complexitatea și diversitatea rezultatelor obținute este datorată pe de o parte gradului diferit de disociere a compușilor cu molibden față de cei cu wolfram în soluție apoasă, iar pe de altă parte este cauzată de sistemul de transport și de cataliză enzimatică specific boabelor de *Triticale* în perioada de germinare.

## BIBLIOGRAFIE

1. M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, 1983.
2. M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 34.
3. P. Souchay, *Ions Mineraux Condenses*, Masson, Paris, 1969.
4. Gh. Marcu, *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Acad. R.S.R., Bucuresti, 1984.
5. Gh. Marcu, M. Rusu, *Chimia polioxometalaților*, Ed. Tehnică, București, 1997.
6. K. P. Barteau, J. E. Lyons, I. K. Song, M. A. Barteau, *Top. Catal.*, **2006**, *41* (1-4), 55.
7. A. Rudnitskaya, D. V. Evtuguin, J. A.F. Gamelas, A. Legin, *Talanta*, **2007**, *72*, 497.
8. L. Bi, E. Wang, R. Huang, X. Liu, J. Li, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *305*(2), 163.
9. M. I. Khan, S. Cevik, R. Hayashi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1999**, *10*, 1651.
10. J. Y. Niu, J. P. Wang, B. Yan, D. B. Dong, Z. Y. Zhou, *J. Chem Crystallogr.*, **2000**, *30* (9), 43.
11. A. A. Borisov, V. Y. Borodulin, N. V. Malykh, V. M. Petrov, *S.U. Appl. 5*, *061*, 603, (*Cl. C01G39/00*), 27, 07, 1996.
12. J. Melsheimer, S. S. Mahmoudb, G. Mestl, R. Schlogl, *Catal. Lett.*, **1999**, *60*, 103.
13. G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl, *Appl. Cat. A Gen.*, **2001**, *210*, 13.
14. D. Rusu, O. Băban, I. Hauer, D. Gligor, L. David, M. Rusu, *Rev. Roum. Chim.*, **2010**, *55* (11-12), 843.
15. X. K. Li, J. Zhao, W. J. Ji, Z. B. Zhang, Y. Chen, C. T. Au, S. Han, H. Hibst, *J. Catal.*, **2006**, *237*, 58.
16. G. Hervé, A. Tézé, R. Contant, *General Principles of The Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution*, Springer Netherlands, 2003, 98, 33.
17. I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4608.
18. J. J. Cowan, C. L. Hill, R. S. Reiner, I. A. Weinstock, *Inorganic Syntheses*, 33, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, **2002**, 18.
19. A. Couto, J. Rocha, *J. Chem. Soc. Dalton Tran.*, **1994**, 2585.
20. L. H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Dalton Trans.*, **2004**, 3184.
21. C. Knapp, T. Ui, K. Nagai, N. Mizunob, *Catal. Today*, **2001**, *71*, 111.
22. N. Mizuno, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *251*, 286.
23. D. A. Judd, O. Chen, Ch. Campana, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119* (23), 5461.
24. E. Cadot, V. Berau, F. Secheresse, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *239* (1-2), 39.
25. H. Weiner, J. D. Aiken, R.G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (26), 7905.
26. J. C.P. Gabriel, S. Natarajan, A. K. Cheetham, C.N. R. Rao, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *533* (1-2), 153.
27. A. J. Gaunt, I. May, M. J. Sarsfield, D. Collison, M. Helliwell, I. S. Denniss, *Dalton Trans.*, **2003**, 2767.
28. J. J. Cowan, A. J. Bailey, R. A. Heintz, B. T. Do, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, I. A. Weinstock, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6666.



29. T. Mazari, C. R. Marchal, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Nat. Gas Chem.*, **2009**, *18*, 319.
30. M. P Atkins, B. P. Gracey, J. N. M. Heganty, M. R. Smith, *P. C. T. Int. Appl. W.O. 00373361 (Cl. C01G39/00)* 29, 06, 2000
31. Y. Kikukawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*(35), 6096.
32. T. R. Mohs., Y. Du, B. Plashko, E.A. Maatta, *Chem. Commun.*, **1997**, 1707.
33. W. H. Knoth, P. J. Domaille, E. D. Farlee, *Organometallics*, **1985**, *4*, 62.
34. G. S. Kim, K. S. Hagen, C. L. Hill, *Inorg Chem*, **1992**, *31*, 5316.
35. C. R. Mayer, R. Thouvenot, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **1998**, *1*, 7.
36. X. Wie, M. H. Dickmann, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120* (39), 10254.
37. F. Xin, M.T. Pope, G. J. Lomg, U. Russo, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (5), 1207.
38. F. Xin, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (19), 5693.
39. E. Cadot, V. Bereau, F. Secheresse, *Inorg. Chim Acta*, **1996**, *252*(1-2), 101.
40. J. Peng, W. Li, E. Wang, Q. Bai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 3668.
41. J. Peng, H. Y. Ma, Z. G. Han, B. X. Dong, W. Z. Li, J. Lu, E. B. Wang, *Dalton Trans.*, **2003**, 3850.
42. S. A. Jansen, D. J. Singh, S. H. Wang, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 146.
43. M. Sadakane, M. E. Steckhan, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 219.
44. R. S. Drago, J. A. Dias, T. O. Maier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7702.
45. S. Farhadi, M. Taherimehr, *Catal. Commun.*, **2008**, *9*, 703.
46. J. Zhang, Y. Tang, G. Li, C. Hu, *Appl. Cat. A Gen.*, **2005**, *278*, 251.
47. X. Zhang, L. Cheng, R. Wang, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **2013**, *27*(2), 281.
48. B. Jing, M. Hutin, E. Connor, L. Cronin, Y. Zhu, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 3818.
49. M. Abebessi, K. M. Allak, M. Bendjaballah, M. E. Semar, *J. Soc. Alger. Chim.*, **1994**, *4* (1), 1.
50. D. R. Park, S. H. Song, U. G. Hong, J. G. Seo, J. C. Jung, I. K. Song, *Catal. Lett.*, **2009**, *132*, 363.
51. P. Gomez-Romero, N. Casan-Pastor, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12448.
52. T. Ueda, M. Komatsu, M. Hojo, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *344*, 77.
53. A. Popa, V. Sasca, M. Stefanescu, E. E. Kis, R. Marinkovic-Neducin, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2006**, *71* (3), 235.
54. L. Marosi, E. E. Platero, J. Cifre, C. O. Arean, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1949.
55. V. Sasca, M. Stefanescu, A. Popa, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2003**, *72*, 311-322.
56. A. Tézé, M. Michelon, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36* (4), 505.
57. E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, S. Triki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120* (19), 4671.
58. A. Curticepean, E. Toma, Al. Botar, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **1996**, *47* (12), 1133.
59. G. Luan, Y. Li, S. Wang, E. Wang, Z. Han, C. Hu, N. Hu, H. Jia, *Dalton Trans.*, **2003**, 233.
60. Y. Guo, Y. Yang, C. Hu, C. Guo, E. Wang, Y. Zou, S. Feng, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 3046–3052
61. S. Himeno, M. Takamoto, M. Hoshiba, A. Higuchi, M. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 519.

62. J. Melsheimer, J. Krohnert, R. Ahmad, S. Klokishner, F. C. Jentoft, G. Mestl, R. Schlogl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4(11), 2398.
63. Y. Xu, L. Nie, G. Zhang, Q. Chen, X. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 329.
64. X. Lopez, C. Bo, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (42), 12574.
65. W. Huang, L. Todaro, G. P. A. Yap, R. Beer, L. C. Francesconi, T. Polenova, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11564.
66. G. S. Kim, H. Zeng, J. T. Rhule, I. A. Weinstock, C. L. Hill, *Chem. Commun.*, **1999**, 1651.
67. C. Marchal-Roch, N. Laronze, N. Guillou, A. Tézé, G. Hervé, *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 199, 33.
68. K. Nomiya, Y. Sakai, T. Hasegawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 252.
69. P. Villars & al., *Group III Condensed Matter*, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
70. M. Cindric, N. Strukan, Z. Veksli, B. Kamenar, *Polyhedron*, **1996**, 15 (13), 2121.
71. M.S. Kaba, M.A. Barteau, W.Y. Lee, J.K. Song, *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 194-195, 129.
72. C. Roşu T. Freñțiu, M. Rusu, S. Anghel, E. Cordoş, G. Marcu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1998**, 28 (10), 1665.
73. L. D. Kurbatova, N. A. Zhinavlev, T. A. Denisova, *Zh. Neorg.-Khim.*, **1999**, 44 (1), 13.
74. S. Golhen, L. Ouahab, D. Grandjean, Ph. Molinie, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37 (7), 1499.
75. K. Wassermann, M. H. Dikman, M. T. Pope, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36 (13/14), 1445.
76. M.T. Pope, X. Wei, K. Wassermann, M.N. Dickmann, *C.R. Acad. Sci. Ser. C Chim.*, 1 (5-6), **1998**, 1, 297.
77. A. Tézé, V. Michelon, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36 (24), 5666.
78. K. Wassermann, H-J. Lunk, R. Palm, J. Fuchs, N. Steinfeldt, R. Stoesser, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35 (11), 3273.
79. S. Lis, S. But, *Mater. Sci. Forum, Rares Earths '98*, **1999**, 315-317, 431.
80. S. Lis, S. But, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, **1999**, 35 (1-2), 225.
81. M. Bösing, I. Losse, H. Pohlmann, B. Krebs, *Chem. A - Eur. J.*, **1997**, 3 (8), 1232.
82. D. Rodwald, I. Jeannin, *C. R. Acad. Sci., Ser II C: Chim.*, **1998**, 1 (3), 175.
83. A. Müller, M. Koop, H. Bagge, M. Schmidtman, F. Peters, P. Kogerler, *Chem. Commun (Cambridge)*, **1999**, 13, 1189.
84. A. Müller, M. Koop, H. Bagge, M. Schmidtman, F. Peters, P. Kogerler, *Chem. Commun (Cambridge)*, **1999**, 18, 1885.
85. F. F. Bamoharram, *Molecules*, **2010**, 15, 2509.
86. N. Steunou, G. Kickelbick, K. Boubekour, C. Sanchez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3653.
87. A. Müller, A. M. Todea, J. van Slageren, M. Dressel, H. Bögge, M. Schmidtman, M. Luban, L. Engelhardt, M. Rusu, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 3925.
88. A. Müller, A. M. Todea, H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel, A. Stammler, M. Rusu, *Chem. Commun.*, **2006**, 3066.
89. A. Müller, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Botar, A. Pătrut, *Chem. Commun.*, **2001**, 657.
90. Y. Xu, L. Nie, G. Zhang, Q. Chen, X. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 329.

91. Y.-K. Lu, X.-B. Cui, Y. Chen, J.-N. Xu, Q.-B. Zhang, Y.-B. Liu, J.-Q. Xu, T.-G. Wang, *J. Solid State Chem.*, **2009**, *182*, 2111.
92. Y. Xu, H. G. Zhu, H. Cai, X. Z. You, *Chem. Commun.*, **1999**, 787.
93. C. N. Kato, Y. Makino, M. Yamasaki, Y. Kataoka, Y. Kitagawa, M. Okumura, *Synthesis and X-Ray Crystal Structure of  $\alpha$ -Keggin-Type Aluminum-Substituted Polyoxotungstate*, *Advances in Crystallization Processes*, Edited by Dr. Yitzhak Mastai, 2012, 593.
94. V. M. Ugalde, J. M. Gutierrez-Zorrilla, P. Roman, A. Luque, L. San Felices, J. G. Tojalb, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 399.
95. V. Shivaiah, S. K. Das, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **2002**, *114* (2), 107–114
96. J. A. F. Gamelas, M.R. Soares, A. Ferreira, A.M.V. Cavaleiro, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *342*, 16.
97. J. M. Maestre., X. Lopez, C. Bo, J.-M. Poblet, N. Casan-Pastor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3749.
98. C. Rocchiccioli-Deltchev, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 207.
99. D. Endo, T. Akutagawa, K. Kubo, S. Noro, L. Cronin, T. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85* (3), 305.
100. G.S Kim, H. Zeng, J.T. Rhule, I.A. Weinstock, C.L. Hill, *Chem. Commun.*, **1999**, 1651.
101. M. Cindric, N. Strukan, Z. Veksli, B. Kamenar, *Polyhedron*, **1996**, *15* (13), 2121.
102. J.-C.P. Gabriel, S. Nagarajan, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **1997**, *129* (2), 257.
103. Q. Wu, X. Sang, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 405.
104. C. Paze, S. Bordiga, B. Civalleri, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 1345.
105. T. Ressler, O. Timpe, F. Girgsdies, J. Wienold, T. Neisius, *J. Catal.*, **2005**, *231*, 279.
106. L.-M. Dai, W.-S. You, Y.-G. Li, E.-B. Wang, L.-J. Qi, J. Tang, X.-L. Bai, *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, *13*, 421.
107. J. M. Poblet, X. López, C. Bo, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 297.
108. P. J. Domaille, G. Hervé, A. Tézé, *Vanadium(V) Substituted Dodecatungstophosphates in Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2007.
109. A. M. V. Cavaleiro, J. D. Pedrosa de Jesus, H. I. S. Nogueira, *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, VCH, **1999**, 444.
110. C. Brevard, R. Schimpf, G. Tourné, C. M. Tourné, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7059.
111. S.K. Roy, P.K. Sinha, R. Jaiswal, *J. Indian Chem. Soc.*, **1997**, *74* (4), 326.
112. F. Xin, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (19), 5693.
113. A. Tézé, V. Michelon, G. Hervé, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *36* (24), 5666.
114. G. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, P. Gomez-Romero, N. Casan-Pastor, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 89.
115. X. Y. Zhang, J. C. O'Connodo, G. B. Jameson, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (1), 30.
116. G. Tourné, M. Tourné, C. M. Schouten, *Acta Crystallogr.*, **1982**, *3813*, 1418.
117. C. Rong, F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 1064.
118. L. H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Dalton Trans.*, **2004**, 3184.

119. B. Yan, Y. Xu, X. Bu, N.K. Goh, L.S. Chia, G.D. Stucky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 2009.
120. L. D. Souza, A. Suchopar, K. Zhu, D. Balyozova, M. Devadas, R. M. Richards, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2006**, 88, 22.
121. L. C. W. Baker, V. E. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 88, 2329.
122. G. Hou, *Hebei Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **1996**, 16 (1), 42.
123. L. Meng, J. F. Liu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 15, 2619
124. F. Zonnevijlle, C. M. Tourné, G. F. Tourné, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2751.
125. H. I. S. Nogueira, F. A. A. Paz, P. A. F. Teixeira, J. Klinowski, *Chem. Commun.*, **2006**, 2953.
126. M. Sadakane, M. Higashijima, *Dalton Trans*, **2003**, 659.
127. L. Cheng, H. Sun, B. Liu, J. Liu, S. Dong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2619.
128. D. R. Park, S. H. Song, U. G. Hong, J. G. Seo, J. C. Jung, I. K. Song, *Catal. Lett.*, **2009** 132, 363.
129. F. Robert, A. Tézé, *Acta Cryst*, **1981**, B 37, 318.
130. J. Liu, Y. Chen, H. So, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1998**, 28 (6), 863.
131. K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. pope, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36 (13/14), 1445.
132. U. Kortz, Y.P. Jeannin, A. Tézé, G. Hervé, S. Isber, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38 (16), 3670.
133. M. X. Li & al., *Polyhedron*, **1998**, 17 (21), 3721.
134. J. C. Wu, M. Q. Chen, M. X. Li, G. Y. Xie, S. L. Jin, *Chinese J. Chem.*, **1999**, 17 (4), 350.
135. K. Nomiya, M. Takahashi, J. A. Widegren, T. Aizawa, Y. Sakai, N. C. Kasuga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3679.
136. K. Nomiya & al., *J. Inorg. Bio*, **2001**, 86 (4), 657.
137. L. David, C. Crăciun, M. Rusu, D. Rusu, O. Cozar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4374.
138. W. Huang, L. Todaro, L. C. Francesconi, G. P. A. Yap, T. Polenova, R. Beer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11564.
139. L. Meng, J. F. Liu, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **1995**, 11 (1), 64.
140. Al. Botar, P. Gili, A. Müller, J. Meter, H. Bögge, M. Schmidtman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622 (9), 1435.
141. L. Meng, J. F. Liu, *Huaxue Xuebao*, **1997**, 55 (11), 1077.
142. A. R. Tomşa, L. Mureşan, A. Koutsodimou, P. Falaras, M. Rusu, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2901.
143. X. Y. Zhang, G. B. Jameson, C. J. O'Connor, M. T. Pope, *Polyhedron*, **1996**, 15 (5/6), 917.
144. W. Randall, J. William, M.W. Droege, N. Mizumo, K. Nomiya, T. J. R. Weakley, R.G. Finke, *Inorg. Synth.*, **1997**, 31, 167.
145. X. Yu & al., *Dongbei Shida Xuebao, Ziran Kexueban*, **1998**, 4, 119.
146. L. Wang & al., *Dongbei Shida Xuebao, Ziran Kexueban*, **1998**, 4, 105.
147. K. Nomiya, M. Takahashi, K. Ohsawa, J. A. Widegren, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2872–2878.

148. X. Zhang, Q. Chen, D.C. Duncan, C.F. Campana, C.L. Hill, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36 (19), 4208-4215.
149. D. Rusu, C. Crăciun, M. Rusu, A. Pătruț, L. David, *Rev. Roum. Chim.*, **2007**, 52(8-9), 817.
150. R. Neuman, A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34 (23), 5753.
151. K. Wassrwmann & al., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34 (20), 5029.
152. T. Ueda, J. Nambu, H. Yokota, M. Hojo, *Polyhedron*, **2009**, 28, 43.
153. R. Neumann, A.M. Khenkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114 (1-3), 169.
154. A. Ishii, T. Ozeki, *Polyhedron*, **2005**, 24, 1949.
155. G.-S. Kim, H. Zeng, J. T. Rhule, I. A. Weinstock, C. L. Hill, *Chem. Commun.*, **1999**, 1651.
156. Z. Zhiping, C. Yanguang, Z. Defeng, L. Jingfu, L. Zhihong, X. Haoxue, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 598, 103.
157. F. L. Sousa, F. A. A. Paz, A. M. V. Cavaleiro, J. K., H. I. S. Nogueira, *Chem. Commun.*, **2004**, 2656.
158. M. N. Sokolov, E. V. Chubarova, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull.*, **2007**, 56 (2), 220.
159. R. Murugesan, P. Sami, T. Jeyabalan, A. Shunmugasundaram, *Transition Met. Chem.*, **1998**, 23, 583.
160. S. Klokishner, J. Melsheimer, R. Ahmad, F.C. Jentoft, G. Mestl, R. Schlogl, *Spectrochim. Acta A*, **2002**, 58, 1.
161. Q. H. Luo & al., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1894.
162. N. Lingaiah, K. M. Reddy, N. S.Babu, K. N. Rao, I. Suryanarayana, P.S. S. Prasad, *Catal. Commun.*, **2006**, 7, 245.
163. J. Arichi, M. Eternot, B. Louis, *Catal. Today*, **2008**, 138, 117.
164. K. Nomiya, Y. Sakai, Y. Yamada, T. Hasegawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 52.
165. E. Cadot, M. Fournier, A. Teze, G. Herve, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 282.
166. J. N. Barrows, M.T Pope, *Adv. Chem. Ser.*, **1990**, 226, 403.
167. T. Okuhara, M. Misono, *Adv. Catal.*, **1999**, 41, 113.
168. C. L. Hill, C. M. Prosser Mc Cartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407.
169. R. Neumann, A. M. Khenkin, *Chem. Commun.*, **2006**, 2529.
170. K. Inumaru, A. Ono, H. Kubo, M. Misono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, 94, 1765.
171. L. Lisnard, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Riviere, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 5141.
172. F. Ortega, M. T. Pope, H. T. Evans, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36 (10), 2166.
173. E. Cadot, M. Fournier, A. Tézé, G. Hervé, G., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 282.
174. G. H. Morait, A. Nedelcu, *Farmacia (Bucuresti)*, **1998**, 46 (5), 37.
175. E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, S. Triki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120 (19), 4671.
176. P. Zavalij & al., *J. Solid State Chem.*, **1998**, 123 (1), 83.
177. A. R. Mark, W. W. Clayton, L. Soderholm, *J. Alloys. Compd.*, **1998**, 271, 846.

178. V. Svec, V. Mikulaj, V. Mikulay, R. Hamzel, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1996**, 208 (2), 487.
179. A. Iousssov, J. Krupa, *J. C. Radiochim. Acta*, **1997**, 78, 97.
180. S. Lis, S. X. But, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 303-304, 132.
181. A. A. Fedorov, *J. Anal. Chem.*, **1999**, 54 (3), 214.
182. V. S. Najak, *J. Chromatogr. Sci.*, **1995**, 33 (10), 578.
183. D. R. Philips, V. T. Hamilton, D. J. Jamriska, M. A. Brezezinski, M. A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1995**, 195 (2), 251.
184. M. Nakayama, H. Komatsu, S. Ozuka, K. Ogura, *Electrochim. Acta*, **2005**, 51, 274.
185. I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
186. C. Marchal-Roch, N. Lerronze, N. Guillon, N., A. Tézé, G. Hervé, G., *Appl. Catal. A*, **2000**, 199 (1), 33.
187. J. Hu, R. C. Burns, J. P. Gurbois, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 152 (1-2), 141.
188. B. Keita, R. Contant, E. Abdeljalil, F. Girard, L. Nadjjo, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2 (5), 295.
189. S. Zhao, X. Wang, M. Huo, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, 97, 127.
190. S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams, H. Salavati, *Ultrason. Sonochem.*, **2008**, 15, 438.
191. A. Brückner, G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrupa, M. Kant, *J. Catal.*, **2007**, 245, 369.
192. S. Shinachi, M. Matsushita, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.*, **2005**, 233, 81.
193. K.T. Venkateswara Rao, P.S.N. Rao, P. Nagaraju, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, 303, 84.
194. B. D. Bhosale, G. S. Gokavi, *Inorganic Reaction Mechanisms*, **2004**, 5, 79.
195. J. M. Bregeault, M. Vennat, L. Salles, J. Y. Piquemal, Y. Mahhaa, E. Briot, P. C. Bakala, A. Atlamsani, R. Thouvenot, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 250, 177.
196. B. Yadollahi, *Chem. Lett.*, **2003**, 32 (11), 1066.
197. E. Cadot, C. Marchal, M. Fournier, A. Tézé, G. Hervé, *Top. Mol. Organ. Eng.*, **1994**, 10, 315.
198. K. Inumaru, A. Ono, H. Kubo, M. Misono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94 (12), 1765.
199. J. K. Lee, V. Russo, J. Melsheimer, K. Kohler, R. Schlogl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 2977.
200. M. Nakayama, T. Ii, H. Komatsu, K. Ogura, *Chem. Commun.*, **2004**, 1098.
201. A. Bielanski, J. Datka, B. Gil, A. Malecka-Lubanska, A. Micek-Ilnicka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 2355.
202. Y. Yang, Y. Guo, C. Hu, C. Jianga, E. Wang, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1686.
203. A. Brückner, G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrupa, M. Kant, *J. Catal.*, **2007**, 245, 369.
204. I. K. Song, M. S. Kaba, G. Coulston, K. Kourtakis, M. A. Barteau, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2352.
205. N.K. Kala Raj, A.V. Ramaswamy, P. Manikandan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 227, 37.

206. A. Brückner, G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrupa, M. Kant, *J. Catal.*, **2007**, *245*, 369.
207. S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, M. Koutyrev, *Cat. Lett.*, **1994**, *30* (1-4), 253.
208. Y. D Xu, X. Zhang, H. L. Li, Y. X. Qi, G. X. Lu, S. B. Li, *Catal. Lett.*, **2009**, *129*, 215.
209. V. I. Bogdan, T. A. Klimenko, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, *267*, 175.
210. Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44* (24), 9068.
211. U. Kortz, I. M. Mbomekalle, B. Keita, L. Nadjo, P. Berthet, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6412.
212. B. Keita & al., *J. Electroanal. Commun.*, **2000**, *2* (5), 295.
213. M. J. Borzenko, G. A. Tsirlina, O. A. Petri, *Russ. J. Electrochem.*, **2000**, *36* (4), 452.
214. A. Papadakis, A. Souliotis, E. Papaconstantinou, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *435*, 17.
215. L. M. R. Hill, G. N. George, A. K. Duhm-Klair, C. G. Young, *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, *88*, 274.
216. I. A. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, M.A. Moen, K. E. Hammel, C. J. Houtman, C. L. Hill, *New J. Chem.*, **1996**, *20*, 269.
217. P. Sami, K. Rajasekaran, *J. Chem. Sci.*, **2009**, *121* (2), 155.
218. K. Ruuttunen, T. Vuorinen, *Carbohydrate Polymers*, **2004**, *58*, 443.
219. B. Hasenknopf, *Frontiers in Bioscience*, **2005**, *10*, 275.
220. R. D. Gall, C. L. Hill, J. E. Walker, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2523..
221. J. Sha & al., *J. Coord. Chem.*, 2013, *66* (6), 977.
222. K. Ruttunen, T. Vuorinen, *Carbohydrate Polymers*, **2004**, *58*, 443.
223. E. Coronado, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1776.
224. R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.*, **1998**, *47*, 317.
225. J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327.
226. J. Bartis, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 1937.
227. D. L. Barnard, *Antiviral Res.*, **1997**, *34* (1), 27.
228. X. H. Wang, *Polyhedron*, **1999**, *18* (17), 2293.
229. C. Schoebere, R. Boehner, B. Krebs, C. Müller, A. Barnekow, *Int. J. Oncol.*, **1998**, *12* (1), 153.
230. E. Ishikawa, T. Yamase, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 344.
231. G. S. Kim, H. Zeng, C. L. Hill, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, *24*(7), 1005.
232. M. N. Libenson, G. D. Shadybina, *Pisma Zh. Tekh. Fiz.*, **1995**, *21* (5), 9.
233. Ch. Simpson, *Chemtech.*, **1997**, *27* (4), 40.
234. A. I. G. Petrehele, A. Fodor, S. Bungau, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **2010**, *61* (6), 565.
235. A. Fodor, A. I. G. Petrehele, S. R. Bota, S. Bungau, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **2011**, *62* (1), 13.
236. M. Lira-Cantu, P. Gomez-Garcia, *Chem. Mater.*, **1998**, *10* (3), 698.
237. A. R. Tomşa, C. Raţiu, T. Budiu, V. Grăban, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **2002**, *53* (6), 486.
238. S. Manescu, M.L. Diaconescu, *Chimia sanitara a mediului*, Ed. Medicală, Bucureşti, 1994.
239. G. H. Jeffery J. Bassett J. Mendham R C. Denney, *Voge's Textbook Of Quantitative Chemical Analysis*, Longman Scientific & Technical, England, 1989.

240. A. Fodor, A. Suteu, *Acta Chimica Slovenica*, **2003**, *50*, 573.
241. A. Fodor, L. Ghizdavu A. Şuteu A. Cărăban., *J. Therm. Anal. Cal.*, **2004**, *74*, 256.
242. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* Elsevier, New York, 1984.
243. M. Skunik, B. Baranowska, D. Fattakhova, K. Miecznikowski, M. Chojak, A. Kuhn, P. J., Kulesza, *J. Solid State Electrochem.*, **2006**, *10*, 168.
244. I. B. Cozar, L. Szabo, N. Leopold, V. Chiş, O. Cozar, L. David, *J. Molec. Struct.*, **2011**, 993.
245. C.R. Staples, I. K. Dhawan, M. G. Finnegan, D. A. Dwinell, Z. H. Zhou, H. Huang, M. F. J. M. Verhagen, M. W. W. Adams, M. K. Johnson, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5740.
246. A. Bencini, D. Gateeschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, 1990.
247. A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 239.
248. E. F. C. Chimamkpam, F. Hussain, A. Engel, A. Schilling, G. R. Patzke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, *635*, 624.
249. M. H. Rosnes, C. Yvon, L. De-Liang, L. Cronin, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2012**, *41* (33), 10071.
250. T. Rajkumar, G. Ranga Rao, *J. Chem. Sci.*, **2008**, *120* (6), 587.
251. J.G.M. Van Bercum, A.C. Vermeulen, R. Delhez, T.H. De Keijser, E.M. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.* **1994**, *27*, 345.
252. W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.*, **1996**, *2*, 301.
253. S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams, H. Salavati, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, *15*, 438.
254. S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams, H. Salavati, *Catalysis Communications*, **2008**, *9*, 1001.
255. D. M. Han, Z. P. Guo, R. Zeng, C. J. Kim, Y. Z. Meng, H. K. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 2426.
256. G. G. Papagianni, D. V. Stergiou, G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, M. I. Prodromidis, *Sensors Actuators B*, **2012**, *173*, 346.
257. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley-Vch, New York, 1980, 522.
258. G. Scandurra, A. Arena, C. Ciofi, G. Saitta, *Sensors*, **2013**, *13*, 3878.
259. M. J. Song, S. W. Hwang, D. Whang, *Talanta*, **2010**, *80*, 1648.
260. L. Luo, F. Li, L. Zhu, Z. Zhang, Y. Ding, D. Deng, *Electrochim. Acta.*, **2012**, *77*, 179.
261. J. Zhang, L. Gao, *Mater. Lett.*, **2007**, *17*, 3571.
262. Z. Wen, S. Ci, J. Li, *J. Phys. Chem.*, **2009**, *113*, 13482.
263. Y. Li, Y. Chang, M. Jin, Y. Liu, G. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *126*, 1316.
264. W. L. Brown & al., *Triticale: Promising Addition to the World's Cereal Grains*, National Academy Press, Washington D.C., 1989.
265. G. V. Roman & al., *Fitotehnie*, Vol. I - Cereale si leguminoase pentru boabe, Ed. Universitară, 2011.
266. C. Kate Castleden & al., *Plant Physiology*, **2004**, *135*, 1753.
267. Xiaopeng Gao & al., *Plant Soil*, **2011**, *338*, 423.
268. Massimo Pigna & al., *Water Air Soil Pollut*, 2009, **197**, 371.
269. J. S. Moroni, K. G. Briggs, G.J. Taylor, *Plant Soil*, **1991**, *136*, 1.



270. G. A. Roshani, G. Narayanasamy, *Int. J. Plant Prod.*, **2010**, 4 (1), 23.
271. M. Yagmur, D. Kaydan, *African J. Biotech.*, **2008**, 7 (13), 2156.
272. A. T. Modi, *J. Plant Nutr.*, **2002**, 25, 2002, 2409
273. P. Babula & al., *Environ Chem Lett.*, 2008, 6, 189.
274. N. Panichev and al., *J. Hazardous Mat.*, **2006**, A137, 649.
275. P. Liu, X. Tang, C. Gong, G. Xu, *Plant Soil*, **2010**, 335, 385.
276. M. Mora, A. Rosas, A. Ribera, Z. Rengel, *Plant Soil*, **2009**, 320, 79.
277. V. Römheld, G. Schaaf, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **2004**, 50, 1003.
278. S. Borg. H. Brinch-Pedersen, B. Tauris, P. B. Holm, *Plant Soil*, **2009**, 325, 15.
279. P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth, *Environ. Chem. Lett.*, **2010**, 8, 199.
280. M. Kasai, J. Yamazaki, M. Kikuchi, M. Iwaya, S. Sawada, *Commun. Soil Sci. Plant Analys.*, **1999**, 30 (7-8), 971.
281. N. C. Aery, B. L. Jagetiya, *Commun. Soil Sci. Plant Analys.*, 2000, 31 (9-10), 1275.
282. D.R. Johnson & al., *Land Contam. & Reclam.*, **2009**, 17 (1), 141.
283. J. Pratas, M.N.V. Prasad, H. Freitas, L. Conde, *J. Geochem. Exploration*, **2005**, 85 (3), 99.
284. I.-D. S. Adamakis, E. Panteris, E. P. Eleftheriou, *J. Biol. Res.-Thessaloniki*, **2010**, 13, 59
285. R. A. Street, M. G. Kulkarni, W. A. Stirk, C. Southway, J. Van Staden, *Bull Environ Contam Toxicol.*, **2007**, 79, 371.
286. L. Maderova, J. J. C. Dawson, G. I. Paton, *Water Air Soil Pollut*, **2010**, 210, 63.
287. R. Maheshwari, R. S. Dubey, *Acta Phys. Plant*, **2008**, 30, 863
288. E. Gajewska, M. Wielanek, K. Bergier, M. Skłodowska, *Acta Phys. Plant*, **2009**, 31, 1291.
289. A. Rehman, H. Nawaz Bhatti, H. Athar, *Water Air Soil Pollut.*, **2009**, 198, 155.
290. E. Gajewska, M. Wielanek, K. Bergier, M. Skłodowska, *Acta Phys. Plant*, **2009**, 31, 1291.
291. A. Rehman, H. Nawaz Bhatti, H. Athar, *Water Air Soil Pollut.*, **2009**, 198, 155.
292. G. C. Kisku, S. C. Barman, S. K. Bhargava, *Water, Air, Soil Pollut.*, **2000**, 120, 121.
293. P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth, *Environ Chem Lett*, **2010**, 8, 199.
294. Ș. M. Mărușteri, *Noțiuni fundamentale de biostatistică*, Ed. University Press, Târgu Mureș, 2006, 39.
295. Z. Nan, C. Zhao, J. Li, F. Chen, W. Sun, *Water Air Soil Poll.*, **2002**, 133, 205.
296. J. S. Moroni, K.G. Briggs, G. J. Taylor, *Euphytica*, **1991**, 56, 107.
297. R. B. Clark, *Plant Soil*, **1983**, 72, 175.
298. A. I. G Petrehele, D. Rusu, M. A. Sipos, A. Fodor, M. Rusu, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **2012**, 63, 1223.
299. W. A. Patterson, J. J. Olson, *Can. J. Forest Res.*, **1983**, 13 (2), 233.
300. R. Athar, M. Ahmad, *Water Air Soil Poll.*, **2002**, 138, 165.
301. O. Riesen, U. Feller, *J. Plant Nutr.*, **2005**, 28, 421.
302. D.M. Wheeler, I.L. Power, *Plant Soil*, **1995**, 172, 167.

### Publicații rezultate din teza de doctorat

1. *Rational Synthesis, Characterization and Crystal Structure Study of Keggin Monolacunar Arsenato(V)-Vanadium(V)-Tungsteno(VI)Zn(II) Complex*, **A. I. G. Petrehele**, A. Fodor, S. Bungău, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 61 (6), 2010, 565-568.
2. *Hydrothermal Synthesis and Comparative Study of Two Silicium Monolacunar Polyoxometalates Zn Complexes  $K_7[Zn(SiM_{10}VO_{39})(H_2O)] \cdot nH_2O$ ; ( $M=Mo,W$ )*, A. Fodor, **A. I. G. Petrehele**, S. R. Bota, S. Bungău, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 62 (1), 2011, 13-16.
3. *Polyoxometalates of Keggin Type with Mixed Addenda Used as Fertilizers for Triticale Seeds*, **A. I. G. Petrehele**, D. Rusu, M. A. Șipoș, A. Fodor, M. Rusu, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 63 (12), 2012, 1223-1227.
4. *Structural and Physical-Chemical Study of New Keggin Polyoxometalates with Mixed Addenda*, **A. I. G. Petrehele**, D. Rusu, A. Ungurean, G. L. Turdean, E. Indrea, L. David, M. Rusu, (acceptat pentru a fi publicată în *Rev. Chim. (Bucharest)*, 65 (3), 2014)
5. *New Keggin polyoxometalates with mixed addenda as stimulators of Triticale seedlings growth and biomass production*, **A. I. G. Petrehele**, D. Rusu, M. A. Monica Șipoș, A. Fodor, M. Rusu (acceptat pentru a fi publicată în *Rev. Chim. (Bucharest)*, 65 (4), 2014)
6. *Synthesis and characterisation of monolacunary Keggin monovanado-decatungstophosphate and its complexes with transition metal cations*, **A. I. G. Petrehele**, D. Rusu, G. Borodi, M. Rusu (trimisă spre publicare la *Turkish Journal of Chemistry*)

### Lucrări publicate în rezumat în volumele unor manifestări științifice

1. *Structural and Physical - Chemical Study of the New Keggin Polyoxometalates with Mixed Addenda*, D. Rusu, **A.I.G. Petrehele**, A. Ungurean, M. Hubner, G. Borodi, M. Rusu, L. David, 31<sup>st</sup> European Congress On Molecular Spectroscopy, Book of Abstracts, Cluj-Napoca, Romania, August 26-31, 2012, 331.

### Prezentări susținute în cadrul unor manifestări științifice

1. **A. I. G. Petrehele**, *A new field in using of polyoxometalates by Keggin type*, International Conference on Sciences, University of Oradea, Faculty of Sciences, 8-9 November 2013.
2. **A. I. G. Petrehele**, *Synthesis and structural analysis of new Keggin polyoxometalates*, International Conference on Sciences, University of Oradea, Faculty of Sciences, 8-9 November 2013.