

## COORDINATIVE COMPOUNDS AND CHEMICAL COMPOSITIONS WITH ANTIOXIDANT PROPERTIES

### COMPUȘI COORDINATIVI ȘI COMPOZIȚII CHIMICE CU PROPRIETĂȚI ANTIOXIDANTE

<sup>1</sup>**BULHAC Ion**, <https://orcid.org/0000-0002-2437-2875>

<sup>1</sup>**ȘTEFÎRȚĂ Anastasia**, <https://orcid.org/0009-0009-7254-2806>

<sup>2</sup>**COROPCEANU Eduard**, <https://orcid.org/0000-0003-1073-828X>

<sup>1</sup>**BRÎNZĂ Lilia**, <https://orcid.org/0000-0003-1936-4376>

<sup>3</sup>**BOUROȘ Paulina**, <https://orcid.org/0000-0002-3418-531X>

<sup>1</sup>Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova,

<sup>2</sup>Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă” din Chișinău

<sup>3</sup>Institutul de Fizică aplicată, Universitatea de Stat din Moldova,

#### Introducere

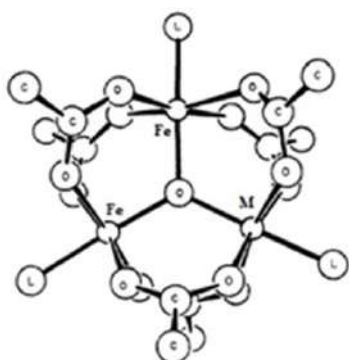
În plan mondial, creșterea rapidă a populației, extinderea dezvoltării tehnologice avansate, degradarea rapidă a mediului ambiant și ca urmare a acestei situații, majorarea cerințelor față de calitatea vieții, impun noi obiective față de știință – prospecțiunea căilor și mijloacelor ce ar asigura dezvoltarea stabilă a economiei țării sau care ar permite depășirea crizei ecologice. Totodată, accentul trebuie să fie pus pe securitatea ecologică și alimentară în toate sferile de activitate. Una din reacțiile de răspuns a plantelor la acțiunea factorilor de stres, se exprimă prin sporirea formării speciilor reactive de oxigen (SRO), care în dependență de concentrație, au rol de declanșare a mecanismelor de protecție [Bhattacharjee Soumen, 2012; Mittler R., 2002]. Mecanismele-cheie, corelate cu răspunsul adecvat la fluctuația nefavorabilă a umidității și instalarea condițiilor de secetă, sunt mecanisme cuplate cu autoreglarea formării și neutralizării speciilor reactive de oxigen (SRO) prin mobilizarea potențialului antioxidant. Utilizarea antioxidantilor exogeni poate spori rezistența plantelor la factorii de stres.

Unul dintre obiectivele investigațiilor de mai mulți ani a constat în elucidarea proprietăților compușilor coordinativi de sporire a activității enzimelor ce au

rol de protecție antioxidantă și de micșorare a concentrației speciilor reactive de oxigen în celulele plantelor expuse acțiunii condițiilor nefavorabile din mediul extern în aspectul optimizării rezistenței plantelor la stresul oxidativ, indus de condițiile nefavorabile din mediul extern.

### Obiecte de studiu, metode de cercetare

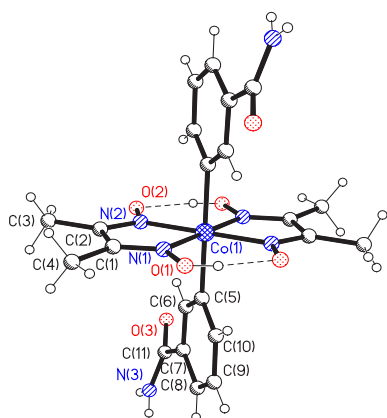
Sintezele compușilor coordinativi (CC) și a compozițiilor chimice s-au efectuat în Laboratorul de Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie. Au fost obținute și investigate două tipuri de compuși coordinativi biologic activi (CCBA): clusteri din clasa „ $\mu_3$ -oxo” (Figura 1) și complecși din clasa dioximaților metalelor (DH=monoanionul dimetilgloximei) (Figurile 2 și 3). Compoziția chimică, caracteristicile spectrale și structurale ale produselor chimice au fost stabilite utilizând metodele: analiza elementală, spectroscopia IR și difracția razelor X pe monocristal.



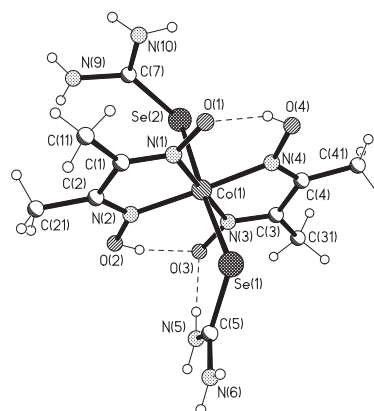
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]$  (L=H<sub>2</sub>O, 3-CONH<sub>2</sub>-Py, 3-CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Py, 3-, 4-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Py)

M=Fe<sup>III</sup>, L=nicotinamid (Trifenamid);  
M=Fe<sup>III</sup>, L=N,N-dietilnicotinamida (Trifeden);  
M=Co<sup>II</sup>, L= N,N-dietilnicotinamida (Difecoden);  
M=Mn<sup>II</sup>, L=N,N-dietilnicotinamida (Difemanden)

**Fig. 1.** Structura generală a clusterilor din clasa „ $\mu_3$ -oxo”



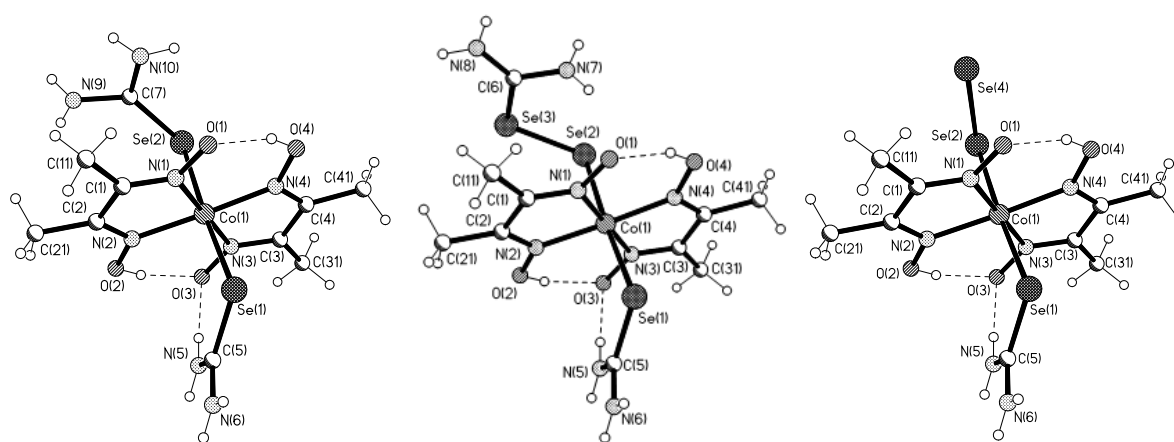
**Fig. 2.** Structura cationului complex în compusul  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Nia})_2][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  („Cobamid”)



**Fig. 3.** Structura cationului  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_2]^+$  în compusul  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{1.4}(\text{Se-Seu})_{0.5}(\text{Se}_2)_{0.1}][\text{BF}_4]$  („Fludisec”)

Trebuie de menționat faptul, că preparatul Fludisec este constituit din 3 complecși în raport molecular diferit, care se deosebesc între ei prin componenta axială a complecșilor: a) Seu-Seu, b) Seu-SeSeu și c) Seu-SeSe (Figura 4). Structura compusului coordinativ Fludisec a fost stabilită prin metoda difracției razelor X pe monocristal.

Cercetările proprietăților bioactive ale CC noi sintetizați s-au realizat în laboratoarele și Complexul de Vegetație ale Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor. În calitate de obiecte de studiu au servit plante de *Zea mays* L., hibrizii M 291, P 459 și P458; *Phaseolus vulgaris* L.; *Glycine max* Merr., (L.), soiurile Bucuria, Nadejda, Deea, Moldovița; precum și plante de usturoi *Allium sativum* L., soiul Izumrud. În experiențe de vegetație s-a studiat efectul tratării plantelor cu compușii respectivi asupra indicilor caracteristici proceselor ce oglidesc intensitatea destrucțiilor oxidative. Pentru variantele paralele efectul pre-tratării s-a studiat în baza efectelor create de reducerea umidității solului asupra proceselor de protecție antioxidantă a plantelor.



**Fig. 3.** Structura compusului  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{1.4}(\text{Se}-\text{Seu})_{0.5}(\text{Se}_2)_{0.1}][\text{BF}_4]$  (“Fludisec”):

a –  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Seu})_2]^+$ ; b –  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Seu})(\text{Se}-\text{Seu})]^+$ ; c –  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Seu})(\text{Se}_2)]^+$

Metodele de cercetare sunt detaliat descrise în lucrările [Ștefîrță A. și al., 2021; 2022].

## Rezultate și discuții

Se știe, că rezistența plantelor la condițiile nefavorabile constă dintr-un complex de mecanisme de protecție – fiziologice, biochimice, anatomo-morfologice, orientate spre menținerea mediului intern al organismului la nivel relativ constant, condiție necesară pentru realizarea normală a programului creșterii și dezvoltării fiecărei specii și soi de plante codificat în aparatul genetic, este logic de așteptat, că acele SFA care au impact pozitiv asupra acestor mecanisme, pot fi considerate inductori ai toleranței. Mare parte din prejudiciul cauzat de secetă este asociat cu destrucțiunile oxidative la nivel celular ca urmare a formării excesive a SRO cauzată de deshidratarea celulelor. În mod logic este corect de presupus, că proprietatea plantelor de a controla și menține la un anumit nivel conținutul SRO este în mod direct corelată cu rezistența lor la acțiunea factorilor nefavorabili. Pornind de la acest postulat s-a formulat ipoteza precum că acei CCBA cu efect de optimizare a mecanismelor corelate cu rezistența vor avea impact pozitiv asupra creșterii, dezvoltării și productivității plantelor în condiții suboptimale, inclusiv, condiții care provoacă apariția stresului oxidativ.

A fost demonstrat, că unii compuși coordinativi și compoziții chimice posedă proprietate de protecție a celulelor plantelor de la destrucția structurilor celulare de către speciile reactive de oxigen. Compușii coordinativi biologic activi  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{PP})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Conimid) și hexa- $\mu$ -acetato(O,O')- $\mu_3$ -oxo-tris(N,N'-dietilnicotinamidă)-difier(III)cobalt(II) monohidrat] (Difecoden) manifestă o capacitate sporită de protecție antioxidantă. Pentru compușii nominalizați a fost descifrată structura moleculară prin metoda difracției razelor X pe monocristal. Tratarea semințelor și aparatului foliar cu Conimid și Difecoden reduce formarea dialdehidei malonice – produsul final al destrucției oxidative a fosfolipidelor, comparativ cu plantele martor. Potențarea capacității de protecție antioxidantă a plantelor asigură stabilizarea complexului de pigmenți asimilatori și reduce destrucția oxidativă a clorofilei [Brevete de invenție MD nr. 4274, MD nr. 955].

În prezent, unul dintre obiectivele importante ale agriculturii moderne este obținerea producției cu conținut sporit de microelemente și vitamine cu funcție de protecție de la speciile reactive de oxigen, care provoacă stresul oxidativ atât în organismul plantelor, cât și al animalelor, inclusiv al omului. O atenție

deosebită se acordă produselor cu conținut bogat în seleniu datorită importanței sale în lanțul trofic. Seleniul a fost identificat ca nutrient mineral esențial pentru organismul uman, cu rol fiziologic important în prevenirea și chiar vindecarea unor afecțiuni. Eficacitatea anticancerogenică a compușilor seleniului a fost recent pe larg investigată. Mai activă și utilă se consideră forma organică a seleniului, obținută de organismul uman din produsele vegetale. Totodată se cere de menționat, că îngrășămintele ce conțin seleniu nu au efect vizibil din cauza nitraților, clorurilor și fosfaților, care leagă seleniul în compuși insolubili. În ciornoziomuri seleniul se află în cea mai mare parte în forme inaccesibile pentru plante. S-a demonstrat, că seleniul în concentrații mici condiționează amplificarea potențialului adaptiv al plantelor, diminuează acțiunea negativă a secetei, stabilizează suprafața aparatului de asimilare, reduce căderea butonilor floralii și contribuie la activizarea proceselor de creștere în perioada de reparație după ameliorarea condițiilor de umiditate. Compusul coordinativ de tip ionic,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{1.4}(\text{Se-Seu})_{0.5}(\text{Se}_2)_{0.1}][\text{BF}_4]$ , numit Fludisec, care conține seleniu, are capacitatea de a stimula procesele de creștere a plantulelor de *Allium sativum* L. deja la etapele inițiale ale ontogenezei. Compusul posedă proprietăți de antioxidant, sporește semnificativ cantitatea de pigmenți fotosintetici, influențează pozitiv productivitatea. Complexul influențează benefic și asupra activității enzimelor de protecție antioxidantă. Dinamica conținutului dialdehidei malonice și sporirea activității enzimelor de protecție antioxidantă la plantele tratate confirmă efectul de diminuare a stresului oxidativ indus de seleniu. Acțiunea antioxidantă a seleniului se manifestă prin tendința de normalizare a acestor parametri; valorile DAM au scăzut semnificativ nu numai față de cele ale plantelor netratate. Conform datelor obținute de noi suplینirea plantelor de usturoi cu Se, prin tratarea aparatului foliar cu Fludisec, a condiționat o majorare a conținutului de pigmenți asimilatori, intensității fotosintezei și productivității plantelor. Conținutul seleniului în frunzele și bulbii plantelor pre-tratate cu Fludisec depășește martorul, respective, cu circa 19 și 49% [Brevet de invenție MD nr. 1087].

De menționat că o serie de noi compoziții chimice la fel posedă proprietăți antioxidante semnificative. S-a stabilit, că tratarea semințelor înainte de semănat și a aparatului foliar al plantelor de porumb și soia pe parcursul

creșterii vegetative cu preparatul complex Polyel asigură majorarea rezistenței plantelor la secetă, frig și temperatură ridicată și stabilizează la un nivel cu 24,1% față de plantele martor și cu 13,8% față de plantele tratate cu tiouree mai înalt productivitatea în condiții fluctuante de mediu [Brevet de invenție MD nr. 1348 Z].

Deoarece posibilitatea utilizării SFA în agricultură depinde de impactul economic, de efectele secundare, nocivitatea ecologică, cât și de proprietatea de a stimula procesele fiziologice, productivitatea și calitatea roadei atât în condiții favorabile, cât și de stres, prospecțiunea unor SFA mai efective permanent continuă. Aplicarea exogenă a regulatorilor de creștere are efect de majorare a toleranței plantelor, inclusiv în condițiile secetei de lungă durată. Compoziția Tiogalmet posedă proprietăți antioxidante, fiind înregistrate efecte benefice și la determinarea proprietăților antioxidante a plantelor în condiții de stres oxidativ cauzat de insuficiența moderată de umiditate [Brevet de invenție MD nr. 1071].

Efectul fiziologic benefic al Tiogalmetului este confirmat și de nivelul mai înalt al procesului de asimilație și creștere a plantelor de soia și porumb. Se observă intensificarea procesului de fotosinteză (de 2 ori mai mare comparativ cu plantele martor) pentru plantele cultivate în condiții de secetă. Administrarea compoziției Tiogalmet asigură majorarea valorii asimilării dioxidului de carbon (54,5 și 62,0% față de martor) [Brevet de invenție MD nr. 1596].

## **Concluzii**

Compușii coordinativi cu activitate biologică și compozițiile chimice cu proprietăți antioxidante sporesc rezistența plantelor la condițiile cu insuficiență de apă prin activarea sistemului de protecție antioxidantă în baza proceselor enzimatice.

Plantele pre-tratate cu CCBA și compozițiile chimice cu proprietăți antioxidante manifestă capacitate de protecție antioxidantă asigurată atât prin intensificarea majorată a activității enzimelor antioxidante, cât și prin majorarea în condiții de insuficiență moderată de umiditate a conținutului de antioxidanți non-enzimatici cu masa moleculară mică.

După restabilirea fondului optimal de umiditate, plantele pre-tratate cu preparatele noi deplin își restabilesc procesele funcționale.

Studiul a fost realizat în cadrul proiectului de cercetări științifice „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”, inclus în „Program de stat” (2020-2023), Prioritatea V: Competitivitate economică și tehnologii inovative, cifrul 20.80009.5007.28, cu suportul financiar oferit de ANCD.

### **Bibliografie:**

1. BHATTACHARJEE, S. The language of reactive oxygen species signaling in plants. *Journal of Botany*. 2012. 22 p. Article ID 985298, 10.1155/2012/985298
2. MITTLER, R. Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends in Plant Science*. 2002, vol. 7, no. 9, pp. 405-410.
3. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I.; COROPCEANU, E.; BRÎNZĂ, L. Polyel – compound with antioxidant properties. In: *Journal of Applied Life Sciences and Environment (ALSE)*. 2021, vol. LIV, Issue 2 (186), pp. 146-155. <https://doi.org/10.46909/journalalse-2021-014>
4. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I.; COCU, M.; BRÎNZĂ, L.; ZUBAREV, V. Exogenous optimization of the antioxidant protection capacity of plants in moderate drought conditions. In: *International Journal of Advanced Research*. 2022, vol. 10, Issue 04, pp. 1109-1119. Article 10.21474/IJAR01/14654; doi URL: <http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/14654>. ISSN: 2320-5407.