

## COMPUȘI COORDINATIVI OXIMICI ÎN CALITATE DE STIMULATORI AI PROCESELOR FIZIOLOGICE LA UNII FUNGI ȘI PLANTE DE CULTURĂ

Coropceanu E.<sup>1</sup>, Ciloci A.<sup>2</sup>, Stefîrță A.<sup>3</sup>, Bulhac I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institutul de Chimie al A.Ș.M., Chișinău, Republica Moldova

<sup>2</sup>Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al A.Ș.M., Chișinău, Republica Moldova

<sup>3</sup>Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor al A.Ș.M., Chișinău, Republica Moldova

Coropceanu Eduard: [ecoropceanu@yahoo.com](mailto:ecoropceanu@yahoo.com)

**Abstract:** There have been fulfilled a series of biological studies in order to evaluate dioxime coordination compounds effect on the development and biosynthesis processes of enzymes to some fungal mycelium strains of *Penicillium*, *Fusarium*, *Rhizopus*, *Trichoderma* genera, in a biotechnological perspective. The introduction of cobalt(III) dioximates in the nutrient media for growing micromycete strains of above listed genera lead to the stimulation of biosynthetic processes (accumulation of biomass, increase of enzyme activity, reduction of cultivation period, stabilization of enzyme genesis processes under stress). The treatment of some superior plants: sugar beet, corn, beans, garlic, etc. with cobalt(III) dioximate solutions, generated productivity increase and plant resistance to drought.

**Keywords:** coordination compounds, bio stimulators, fungi, crop plants.

Sinteza compușilor coordinativi ce ar manifesta proprietăți utile: capacitatea de a adsorbi molecule cu dimensiuni mici în cavitățile intermoleculare [1-4], manifestarea proprietăților luminescente [5,6], catalitice [7-9], de sensori [10], influența proceselor fiziologice la unele organisme vii [11] etc. crează premise reale pentru intercalarea eficientă a domeniilor cercetare-producere. Obținerea materialelor cu proprietăți poroase [1,2] în baza compușilor unor metale tranziționale indică la posibilitatea asamblării rețelelor cu diferit grad de porozitate în dependență de natura liganzilor.

Din punctul de vedere al aplicabilității practice a dioximaților metalelor tranziționale, în prezent se reliefează clar mai multe direcții în care reprezentanții acestei clase pot fi utilizați cu succes: elaborarea modelelor artificiale ale unor molecule biologice cu importanță vitală; sporirea performanțelor biotehnologiilor microbiene de obținere a preparatelor enzimatiche de origine fungică, larg utilizate în diferite ramuri ale industriei alimentare și farmaceutice; obținerea unor compuși cu proprietăți utile pentru medicină; sinteza materialelor cu proprietăți fizice valoroase (semiconductori, materiale fotoluminescente); obținerea unor sisteme utilizate în producerea hidrogenului etc.

Reieșind din considerentele că dioximații cobaltului (III) reprezintă modele ale moleculelor cu funcții vitale importante, prezentă interes evaluarea efectului biologic al acestor complexe în calitate de biostimulatori ai proceselor biosintetice la fungi miceliali. În cercetări preliminare în acest aspect a fost marcată influența stimuloare a unor dioximați ai cobaltului (III) asupra biosintezei hidrolaze exocelulare la fungii producători, manifestării mai pricoce a maximei de biosinteză a enzimelor, stabilizarea procesele de enzimogeneză la nivelul original în condiții de stress. În cercetări au fost utilizați complecșii  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{BF}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2),

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]$  (3) ( $\text{DH}_2$  = dimetilgloximă, Thio = tiouree, Py = piridină) [12, 13, 14].

Pentru consolidarea rezultatelor obținute, cercetările de stabilire a efectului exercitat de compușii coordinativi ai metalelor tranzitionale cu oximele asupra proceselor fiziologice și activității enzimatică la fungii miceliali au continuat cu extinderea numărului taxonilor și diversificarea lor după specii, și profilul enzimelor sintetizate: *Aspergillus niger* (412) CNMN FD 01 și *Rhizopus arrhizus* Fișer CNMN FD 03 - producătoare de lipaze, *Aspergillus niger* CNMN FD 06 și *Aspergillus niger* (33-19) CNMN FD 02 - producătoare de amilaze, *Aspergillus niger* CNMN FD 10 - producătoare de celulaze și xilanaze, *Penicillium viride* CNMN FD 5 - producătoare de pectinaze, *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12, *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 - producătoare de proteaze.

Tulpinile prezintă obiecte biotehnologice, sunt susținute de brevet și se păstrează în Colecția Națională de Microorganisme Neapatogene din cadrul Institutului de Microbiologie și biotehnologie al AȘM.

Cercetările au inițiat cu studiul influența unui grup de compuși coordinativi ai cobaltului (III) cu fluor:  $[\text{Co}(\text{MH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{MH}_2$  = metilgloximă) (4),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4]$  ( $\text{An}$  = anilină) (5),  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4]$  ( $\text{NioxH}_2$  = nioximă) (6) asupra activității lipolitice a tulpinii *Aspergillus niger* (412) CNMN FD 01. Complexul  $[\text{Co}(\text{MH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  a manifestat efect superior asupra activității lipolitice la concentrația de 10 mg/L (sporire cu 146.15% față de control),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4]$  - la concentrația de 1 mg/L (sporire cu 88.24%),  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4]$  - la concentrația de 5 mg/L (sporire cu 111.76%). Creșterea activității lipolitice la toate concentrațiile testate este caracteristică doar pentru complexul  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{An})_2][\text{BF}_4]$  [15].

Studiul influenței unor complecși ai cobaltului(III) ce conțin în calitate de ligand sulfanilamide (Sam):  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (7),  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Sam})_2][\text{TiF}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8) și  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2][\text{ZrF}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (9) s-a efectuat asupra activității pectolitice a tulpinii *Penicillium viride* CNMN FD 04 P. S-a constatat o stimulare evidentă a activității pectinazelor sub acțiunea compusului  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Activitatea enzimatică este superioară matorului atât în ziua a 4-a, cât și în ziua a 5-a de cultivare a producătorului, constituind respectiv 450.28-498.37 u/mL și 842.31-860.71 u/mL în variantele experiment în dependență de concentrația aplicată și termenul de cultivare față de 437.39 – 611.30 u/mL în control.

În cadrul testelor biochimice asupra tulpinii *Aspergillus niger* 33-19 s-a constatat, că compusul coordinativ  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Sam})_2][\text{TiF}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  din seria testată sporește activitatea amilazelor cu 64.08% și accelerează manifestarea maximului de biosinteză a enzimelor cu 24 ore comparativ cu matorul [16].

Cu utilizarea compusului coordinativ  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{TiF}_6]$  în concentrație de 5-10 mg/L pentru *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02A a fost elaborat un nou procedeu de obținere a amilazelor prin sinteză microbiană orientată, care asigură sporirea activității amilolitice a tulpinii cu 23.7-28.9% față de mator, reducerea ciclului tehnologic cu 24-48 ore [17].

Ca rezultat al utilizării complexului  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]\text{F}[\text{PF}_6]$  (10) în calitate de adaos în mediul nutritiv pentru tulpina de funghi *Fusarium gibbosum* Oudemans CNMN

FD 12 s-a constatat reducerea duratei de cultivare a producătorului cu 24 de ore și sporirea biosintezei proteazelor neutre cu 56.36– 58.92% față de prototip, cu păstrarea nivelului de activitate a celorlalte componente enzimatică a complexului (proteaze acide, xilanaze,  $\beta$ -glucozidaze) sintetizat de tulpina-producător [18].

Influența dioximaților cobaltului(III) ce conțin fluor a fost studiată și asupra procesului de enzimogeneză la tulpina de micromicete *Rhizopus arrhizus* Fișer CNMN FD 03L - activ producător de lipaze.

În cazul compușilor  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{An})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (11),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (12),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PP})_2][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PP = 3-CONH<sub>2</sub>-Py) (13) efectul de stimulare se manifestă din prima zi de cultivare, activitatea enzimatică fiind cu 5.5-11.1% superioară controlului în variantele de medii cu concentrația de 5-10 mg/L. Maxima de biosinteză pentru toți compușii se manifestă în ziua a doua de cultivare, constituind 122.2-166.6% față de control și coincide cu vremea manifestării maximei de biosinteză în varianta control. Cea mai înaltă activitate s-a înregistrat la complexii 12 și 13 în variantele cu concentrația de 5 mg/L constituind respectiv 93750 u/ml și 87500 u/ml comparativ cu 56250 u/ml în varianta martor, ceea ce prezintă o sporire cu 66.6% și 55.5%.

În cercetările de stabilire a efectului metalocomplexilor asupra biosintezei proteazelor de către *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 au fost incluși compușii coordinativi ai cobaltului cu selenocarbamida  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{7/4}(\text{Se-Seu})_{1/4}]_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (14), cuprului cu disulfanilamidgloxima  $[\text{Cu}(\text{DSamH}_2)_3]\text{SO}_4$  (15) (DSamH<sub>2</sub> – disulfanilamidgloxima) și zincului cu 4,4-bipiridilul (bpy)  $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NioxH}_2)_2\text{bpy}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (16).

Compușul cobaltului cu dimetilgloxima și selenocarbamidă în concentrații de 10-15 mg/L sporește biosinteza proteazelor acide cu 37.1-122.0% și a proteazelor neutre cu 13.8- 44.1%, activitatea enzimatică constituind 3.53-2.18 u/mL comparativ cu 1.59 u/mL în varianta martor și 3.38-4.28 u/mL comparativ cu 2.97 u/mL în varianta martor, respectiv, pentru proteazele acide și neutre. Complexul nu modifică ciclul biologic de dezvoltare a tulpinii: maxima de biosinteză enzimatică se manifestă în ziua a 9-a de cultivare și coincide cu maxima biosintezei proteazelor în varianta martor. Activitatea enzimatică sub nivelul activității martorului a variantelor experiment în ziua a 8-a de cultivare indică la necesitatea adaptării culturii la noile condiții de mediu ce conduce la extinderea în vreme a lag-fazei și reținerea multiplicării celulelor.

În continuare s-au realizat cercetări de evaluare a efectului biologic al compușilor coordinativi binucleari ai cuprului(II), cobaltului(III) și zincului(II):  $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NioxH}_2)_2\text{bpy}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (17)  $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{bpeCl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (bpe = bipiridiletan) (18),  $[\text{Cu}_2(\text{DH})_4\text{bpe}]$  (19) asupra activității enzimatică a micromicetelor din diferite genuri și cu sisteme enzimatică diferite: *Aspergillus niger* CNMN FD 10 – producătoare de celulaze și xilanaze, *Trichoderma koningii*Oudemans și *Fusarium gibbosum* – producătoare de proteaze, cât și din diferite genuri cu sisteme enzimatică similare – *Trichoderma koningii* CNMN FD 15 și *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 – producătoare de proteaze.

În calitate de control a servit activitatea enzimatică a micromicetei manifestată la cultivarea pe mediul de baza (fără compuși coordinativi). Influența compușilor coordinativi asupra producerii de celulaze și xilanaze - a fost urmărită în dinamică, pe parcursul a 4 zile de cultivare (a 6-a; 7-a, 8-a și a 9-a zi) - perioada de sinteză maximă a

componentelor complexului enzimatic -  $\beta$ -glucozidaze, endoglucanaze (a 8-a), xilanaze (a 7-a) la cultivarea producătorului în condiții clasice.

La analiza datelor obținute, privind modificarea activității hidrolazelor la micromiceta *Aspergillus niger* s-a constatat că includerea compușilor testați în mediul nutritiv al producătorului nu influențează sinteza  $\beta$ -glucozidazelor. Deși în ziua a 6-a de cultivare în variantele experimentale, cultivate în prezența compușilor coordinați nominalizați se înregistrează o sporire a activității  $\beta$ -glucozidazelor – 1.33-1.47 u/mL față de nivelul martorului zilei – 1.09 u/mL, în zilele următoare de cultivare (a 7-8-a zi) diferența se atenuează. Activitatea  $\beta$ -glucozidazică a probelor experiment practice se echivalează cu activitatea martorului, constituind 2.47-2.62 u/mL, față de 2.51-2.59 u/mL, respectiv. Similară este influența compușilor Co(III) și Zn(II) asupra endoglucanazelor: activitatea enzimelor superioară martorului în zilele a 6-7-a – 4.90-5.00 u/mL și 6.36-6.61 u/mL comparativ cu 4.24 u/mL și 6.12 u/mL în varianta martor, prezintă valori sub nivelul martorului în ziua de biosinteză maximă – 7.18-7.34 u/mL față de 8.00 u/mL.

Compușii binucleari ai cobaltului și cuprului pot fi considerați ca stimulatori veritabili ai biosintezei xilanazelor la tulpina de micromicete *Aspergillus niger* CNMN FD 10, asigurând sporirea biosintezei enzimei în toate variantele de concentrații testate și extinderea fazei staționare, cu menținerea culturii în stare activă timp de 72 ore. Metalocomplexul zincului cu 1,2-ciclohexandiondioxima și 4,4-bipiridilul nu sporește biosinteza xilanazelor, activitatea enzimei (94.0-97.48 u/ml) rămâne la nivelul martorului în ziua de biosinteză maximă pentru cultură, dar provoacă manifestarea mai precoce a maximei cu 24 ore, ce prezintă eficiențe tehnologice la obținerea preparatelor enzimatic. Compușii Co(III) și Zn(II) modifică termenul de manifestare a maximumului de biosinteză a xilanazelor din ziua a 7-a în ziua a 6-a, reducând ciclul de cultivare a micromicetei cu 24 ore. Metalocomplexul Cu(II) sporește activitatea xilanazelor față de proba de referință, asigurând un spor de 25.8%. Efectele menționate asigură posibilități de racordare a compoziției preparatelor enzimatic în raport cu exigențele sferei de aplicare și eficiențe tehnologice în producerea de enzime [19].

Rezultatele obținute indică la faptul, că dioximații testați manifestă proprietăți ferme de stimulatori ai biosintezei hidrolazelor extracelulare la tulpinile de funghi producătorul precum și de stabilizare a procesului în condiții nefavorabile, indici importanți pentru biotehnologiile de obținere a preparatelor enzimatic fungice în vederea depășirii barierei economice.

Una dintre căile de soluționare a problemelor agriculturii contemporane este obținerea substanțelor fiziologic active (SFA) cu scopul sporirii randamentului unor culturi din domeniul fitotehniei, în particular a tehnologiei de cultivare a sfeclei de zahăr, și anume pentru majorarea recoltei de rizocarpi și producției de zahăr la unitate de suprafață. S-a hotărât de a testa complexul  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Nia})_2][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (20) în calitate de preparat ce ar putea ameliora activitatea fiziologică a speciei *Beta vulgaris saccharifera*.

Procedul de utilizare a complexului constă în tratarea semințelor înainte de semănat și plantelor în timpul creșterii vegetative – la fazele unirii frunzelor în rânduri și între rânduri – cu soluție apoasă de substanța biologic activă  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Nia})_2][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Cobamid) în concentrație de 0.001 % masă, cu consum de 200–250 L/ha [20].

Datele demonstrează, că plantele tratate conform procedului nou se caracterizează prin aparat asimilator cu conținut mai înalt de pigmenți comparativ cu plantele tratate cu un alt preparat biologic activ - Difecoden și, în deosebi, comparativ cu plantele martor.

Tratarea plantelor cu Difecoden a asigurat un spor de producție de 5.2 la sută, iar la aplicarea Cobamid-ului conform invenției s-a înregistrat un adaos de recoltă de 11.6 % față de mărimea recoltei plantelor martor. Tratarea semințelor pentru semănat și plantelor pe parcursul vegetației conform procedului nou asigură obținerea la ha a unei producții de zahăr cu 18.4 % mai mult decât de la plantele martor și cu 6.6 % mai mult comparativ cu producția de zahăr obținută de la plantele tratate cu Difecoden.

Pentru sporirea productivității plantelor de fasole (*Phaseolus vulgaris* L.) au fost utilizați mai mulți compuși chimici. S-a studiat efectul tratării semințelor înainte de semănat și a plantelor în timpul creșterii vegetative - la fazele „butonizare-înflorire” și „creșterea păstăilor”. Rezultatele obținute au demonstrat, că preparatul  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Nia})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Conimid) (21) este fiziologic activ în diapazonul de concentrații 0.0001-0.01%. Tratarea semințelor cu astfel de soluție asigură intensificarea proceselor de creștere a plantelor cu 51.52% comparativ cu creșterea plantelor martor și cu 35.98% - comparativ cu plantele din semințele tratate cu AIA (acid indolilacetic). Plantele tratate cu 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. Tratarea plantelor cu preparatul Conimid a asigurat un spor de producție în condiții de umiditate favorabilă comparativ cu martorul cu 28.76% și cu 30.37% - în condiții de secetă. Comparativ 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.

Cu scopul prospecțiunii unor noi compuși efectivi în mai multe serii de experiențe de laborator și de câmp s-a studiat influența tratării semințelor înainte de semănat și a plantelor pe parcursul perioadei de vegetație cu soluții apoase de Coditiaz -  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (22) în concentrații nanomolare asupra conținutului de pigmenți asimilatori, creșterii, productivității, precum și a 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.

S-a verificat acțiunea  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Seu})_{1,4}(\text{Se-Seu})_{0,45}(\text{Se-Se})_{0,15}][\text{BF}_4]$  (Fludisec) (23) asupra plantelor de usturoi (*Allium sativum* L.). S-a stabilit proprietatea compusului coordinativ cu seleniu de a stimula procesele de creștere a plantulelor de usturoi. Efect major s-a înregistrat la plantulele tratate cu soluții de Fludisec de 0.00001 și 0.000001%: cu 14 – 24% comparativ cu controlul și cu 9.8 – 18.5 la sută comparativ cu varianta Giberelină.

Conținutul pigmenților clorofilieni în frunzele plantulelor tratate cu giberelină depășea valoarea acestora comparativ cu plantulele din varianta martor cu 12.5 %, iar fondul pigmenților asimilatori în frunzele plantulelor tratate cu soluțiile de Fludisec 0.00001 – 0.000001% era mai mare corespunzător cu 25.0 – 54.87 la sută.

Rezultatele investigațiilor demonstrează, că tratamentul bulbilor cu Fludisec condiționează intensificarea proceselor de creștere, majorarea conținutului pigmenților asimilatori și intensificarea protecției antioxidante la plantulele de usturoi.

În conformitate cu datele obținute, suplimentarea cu Se a plantelor de usturoi (*Allium sativum* L.) sporește toleranța acestora la stresul oxidativ, cauzat de secetă. Administrarea atât a gibberelinei, cât și a compusului biologic activ Fludisec au asigurat o diminuare a impactului secetei din vara a. 2015, ceea ce s-a manifestat prin intensificarea veridică a activității enzimelor de protecție antioxidantă, în creșterea și productivitatea plantelor.

Acumularea biomasei plantelor pre-tratate cu gibberelină și mai ales cu Fludisec este veridic mai mare comparativ cu plantele din varianta control. Efectul de majorare constituie corespunzător 6.87 și respectiv 21.20%. Masa medie a bulbilor prevalează față de control cu 7.47 și respectiv 22.20 la sută. Tratarea plantelor conform noului procedeu a asigurat un spor de producție de 22.18 % comparativ cu controlul și de 13.70 % comparativ cu gibberelina. Prin urmare, plantele tratate cu Fludisec asigură comparativ cu gibberelina o creștere mai bună, productivitate și majorare veridică a efectului antioxidant în frunze și bulbi.

#### Bibliografie:

1. **Yaghi O. M., Davis C. E., Li G., Li H. J.** Am. Chem. Soc. 1997. 119. 2861-2868.
2. **Janiak Ch.** Dalton Trans. 2003. 2781- 2804.
3. **Perry J.J., Perman J.A., Zaworotko M. J.** Chem. Soc. Rev. 2009. 38, 1400-1417.
4. **Yang W., Lin X., Blake A. J. et al.** Inorg. Chem. 2009. 48. 11067- 11078.
5. **Chen D.-S., Sun L.-B., Liang Z.-Q. et al.** Cryst. Growth Des. 2013. 13. 4092-4099.
6. **Wang X., Qin C., Wang E. et al.** Inorg. Chem. 2004. 43. 1850-1856.
7. **Lee J. Y., Fahra O. K., Roberts J. et al.** Chem. Soc. Rev. 2009. 38. 1450-1459.
8. **Corma A., García H., Llabrés i Xamena F. X.** Chem. Rev. 2010. 110. 4606-4655.
9. **Shin J.W., Bae J.M., Kim C., Min K.S.** Inorg. Chem. 2013. 52. 2265-2267.
10. **Kreno L.E., Leong K., Farha O.K. et al.** Chem. Rev. 2012, 112, 1105-1125.
11. **Konidaris K., Papi R., Katsoulakou E. et al.** Bioinorg. Chem. Appl. 2010. 803424.
12. **Coropceanu E., Bologa O., Deseatnic A. et al.** Bul. Institut. Politehnic din Iași. 2003.XLIX (LIII). 5. 293-298.
13. **Deseatnic A., Tiurin J., Gărbălău N. et al.** Brevet MD 1748. 2002.
14. **Coropceanu E., Deseatnic A., Gherbeleu N. et al.** Analele științifice ale USM. Seria șt. biol. și chim. 2000.256-258.
15. **Десятник А., Сырбу Т., Корочану Э. et al.** Bul. AȘM. Seria șt. biol. și chim. 2003. 2. 112-117.
16. **Deseatnic-Ciloci A., Coropceanu E., Clapco S. et al.** Bul. AȘM. Seria șt. biol. și chim. 2013. N3. P. 132-138.
17. **Deseatnic A., Stratan M., Coropceanu E. et al.** Brevet MD 3943. 2009.
18. **Deseatnic A., Tiurin J., Bologa O. et al.** Brevet MD 4234. 2013.
19. **Deseatnic-Ciloci A., Coropceanu E., Clapco S. et al.** Studia universitatis moldaviae. 2014. 6. 76. 57-70.
20. **Bulhac I., Ștefiriță A., Coropceanu E.** Studia universitatis moldaviae. 2015. 1. 81. 193-209.