

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare

09 decembrie 2020

AVIZAT

Secția AȘM

07 decembrie 2020

RAPORT ANUAL

privind implementarea proiectului din cadrul Programului de Stat (2020-2023)

"Materiale noi în baza combinațiilor complexe a metalelor cu liganzi polifuncționali în calitate de polimeri poroși, catalizatori, substanțe biologic active și compuși nanostructurați",
Cifrul proiectului: 20.80009.5007.04

Prioritatea Strategică: **Competitivitate economica si tehnologii inovative**

Conducătorul proiectului

Lozanu

LOZAN Vasile

Directorul institutului

Nastas

ARÎCU Aculina

Consiliul științific

Nastas

ARÎCU Aculina



Chișinău 2020

Prezentul Raport este pus la dispoziție prin Licența [Atribuire -
Necomercial – Distribuire în Condiții Identice 4.0 Internațional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)
(CC BY-NC-SA 4.0)



© 2020, Institutul de Chimie

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

Sinteza și studiul combinațiilor complexe mono- și polinucleare ale metalelor de tranziție 3d, de tip s- și f cu acizii 2',3',5',6'-tetrametil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilic, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, acidul 2-hidroxi-3-carboxinaftoic, semicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic, baze Schiff a 2,6-diformil-4-Me-fenol cu tio- și izotiosemicarbazidă, tiosemicarbazide cu 2-hidroxi-3-carboxinaftalinei, acidul sebacic și fenantrolina, acidul 5-Me-salicilic, precum și a nanoparticulelor de oxizi de fier reesind din carboxilatii trinucleari, ca materiale sorbtive, biologic active și nanostructurate.

2. Obiectivele etapei anuale

Obiectivele proiectului constau în:

1. Sinteza liganzilor noi conținând atomi donori (N,S,C,O) și a combinațiilor coordinative mono- și polinucleare ale metalelor de tip s-, f- și de tranziție cu liganzii indicați; caracterizarea și testarea substanțelor noi sintetizate.
2. Utilizarea liganzilor funcționalizați pentru stabilirea corelației între compoziție-structură-parametrii porilor și proprietățile sorbtive pentru un set larg de polimeri coordinativi.
3. Stabilirea relației compoziție-structură-ionii metalici și proprietățile biologice a compușilor coordinativi cu Baze Schiff.
4. Determinarea compoziției carboxi-clusterilor homo- și heteronucleari, conținând Fe, ca precursori ai nanooxidilor magnetici micști cu o stoichiometrie programată.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. Realizarea sintezei liganzilor: acizii 2',3', 5',6'-tetrametil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilic, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, acidul 2-hidroxi-3-carboxinaftoic, semicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic, baze Schiff cu 2,6-diformil-4Me-fenol și tio-, izo-tiosemicarbazidă, tiosemicarbazidei cu 2-hidroxi-3-carboxi naftalinei, 1,3,5-tris(4-carboxifenil)-2,4,6-trimetilbenzen.
2. Realizarea sintezei complecșilor mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție 3d, de tip s- și f cu liganzii menționați, precum și acidul sebacic, fenantrolina, acidul salicilic și derivații lui, a nanoparticulelor de oxizi de fier reesind din carboxilatii trinucleari.
3. Optimizarea condițiilor reacțiilor: solventul, concentrația sărurilor metalelor planificate și liganzilor, raportul lor, regimul de temperatură și timpul interacțiunii, valoarea pH, atmosfera reacției, componența precursorilor de obținere a nanoparticulelor oxidilor metalelor cu morfologii variate etc.
4. Purificarea produselor obținute și optimizarea condițiilor de creștere a monocristalelor complecșilor sintetizați;
5. Determinarea structurii geometrice a combinațiilor coordinative obținute sub formă de monocristale, utilizând difracția cu raze-X.
6. Caracterizarea combinațiilor complexe sintetizate cu metodele fizice și fizico-chimice de studiu: Spectroscopia în IR și UV/Vis, RMN, RES, Ciclo-Voltamperometria(CVA),

spectroscopia laser, magnetochimia, termogravimetria, spectroscopia de masă.

7. Caracterizarea nanoparticulelor obținute cu diferite metode ale microscopiei electronice (TEM, SEM, EDX, ESEM) Spectroscopia Raman.
8. Determinarea proprietăților sorbtive ale complexilor sintetizați de tip MOFs.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. S-a realizat sinteza liganzilor: 2',3',5',6'-tetrametil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilic, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil,1,3,5-tris(4-carboxifenil)-2,4,6-trimetilbenzen acidul 2-hidroxi-3-carboxi-naftoic, semicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic, baze Schiff cu 2,6-diformil-4-Me-fenol și tio-, izo-tiosemicarbazidă, tiosemicarbazidei cu 2-hidroxi-3-carboxi naftalinei, 1,3,5-tris(4-carboxifenil)-2,4,6-trimetilbenzen.

2. S-a realizat sinteza complexilor mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție 3d, de tip *s- f* cu liganzii menționați, precum și acidul sebacic, fenantrolina, acidul salicilic și derivații lui, a nanoparticulelor de oxizi de fier reeșind din carboxilații trinucleari.

Astfel ligandul acidul 2',3',5',6'-tetrametil-terfenil-4,4''-dicarboxilic (H_2L) a fost utilizat în sinteza polimerilor de coordonare de zinc (II) și cobalt (II) cu liganzi de legătură unică sau mixtă. Șapte compuși, care includ solvatul $H_2L \cdot 2DMSO$ (1·2DMSO), polimerul de coordonare 1D $[Zn(L)(DMF)_2]_n$ (2), doi polimeri de coordonare 2D $\{[Zn(L)(DEF)]_2 \cdot 2DEF\}_n$ (3) și $\{[Co(L)(DEF)]_2 \cdot 2DEF\}_n$ (4) și trei polimeri de coordonare 3D cu liganzi mixti $\{[Zn_2(L)_2(BIBP)] \cdot 2DEF\}_n$ (5), $\{[Co_2(L)_2(BIBP)] \cdot 2DEF\}_n$ (6) și $\{[Zn_3(L)_3(BIPY)_{1.5}] \cdot 4DMF \cdot 1.5H_2O\}_n$ (7), (unde DMSO este dimetilsulfoxid, DMF - dimetilformamidă, DEF - dietilformamidă, BIBP - 4,4'-bis(1-imidazolil) bifenil și BIPY- 4,4'-bipiridină, au fost sintetizați și caracterizați prin spectroscopia în IR, termogravimetrie și metoda difracției cu raze X pe monocristale. Studiul cristalografic al compusului $[Zn(L)(DMF)_2]_n$ a demonstrat, că compusul $[Zn(L)(DMF)_2]_n$ cristalizează în spațiul monoclinic grupa C2/c. Unitatea asimetrică cuprinde o jumătate dintr-un atom de zinc situat pe axa de rotație dublă, o jumătate din ligandul L^{2-} care se află pe un centru de inversiune și o moleculă de DMF. Atomul de zinc adoptă o înconjurare tetraedrică O4 datorată coordinării a două molecule de DMF și a doi liganzi complet deprotonați de L^{2-} monodentați. Ligandul dicarboxilat leagă prin punte atomii de zinc și ambii formează un lanț în formă de zig-zag de-a lungul direcției cristalografice (-1 0 1) cu aranjarea coplanară a atomilor de metal și părții carboxifenil.

Patru noi polimeri coordinativi de tip 3D în baza ligandului 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,10-ligand bifenil (H_4L) și anume: $[Na_2 (H_4L)(H_2L)(DMF)_2(H_2O)_2]_n$ (1), $2[Mg(H_2O)_6]_2 \cdot H_3L \cdot H_2L$ (2), $[Mg_2L(DMF)_2(H_2O)] \cdot 2,5DMF$ (3) și $2 [Ca(H_2L)(H_2O)_{4,5}(DMF)_{0,5}] [Ca(H_2L)(H_2O)_5]_n \cdot 2H_2O$ (4) au fost obținute și complet caracterizate. Ionul de sodiu din compusul 1 este coordonat de șase atomi de oxigen într-o geometrie octaedrică distorsionată, cu atomii de oxigen furnizați de patru grupuri monodentate carboxilate, o apă și o moleculă DMF. Ligandul policarboxilat acționează ca o punte între patru ioni de Na^+ pentru a forma o rețea extinsă de coordonare 3D cu topologie (4,4). În compusul 2, doi cationi complecși independenți cristalografic $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ și trei molecule necoordonate de acid tetracarboxilic mono- și dublu deprotonate formează o rețea supramoleculară 3D consolidată de un sistem multiplu de legături de hidrogen. Compusul 3 este format din doi cationi Mg^{2+} , un tetraanion L^{4-} , două molecule DMF coordonate și un ligand acva pentru a forma un polimer de coordonare 3D. Structura cristalină a compusului 4 include trei entități cristalografice independente și moleculare neechivalente chi-

mic: doi complecși moleculari $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{4,5}(\text{DMF})_{0,5}]$ și o catenă elicoidală de coordonare-polimerică cu unitate de formulare repetată $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$. Structura cristalină a compusului 4 este descrisă ca o arhitectură supramoleculară în care polimerii de coordonare 1D $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ și două unități moleculare $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{4,5}(\text{DMF})_{0,5}]$ sunt legate prin numeroase legături de hidrogen intermoleculare.

Șapte noi rețele metal-organice (MOF) cu Lantanide (Ln(III), Ce(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III) și Ho(III)) și ligandul 1,3,5-tris (4-carboxifenil)-2,4,6-trimetilbenzen au fost sintetizate în condiții solvotermale și pe deplin caracterizate. Analiza difracției cu raze X a confirmat formarea rețelelor tridimensionale ale $[\text{LnL} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ pentru Ln = La, Ce și Nd. Din experimentele de adsorbție s-a demonstrat că compușii posedă porozitate permanentă cu suprafețe de adsorbție (BET) de aproximativ $400 \text{ m}^2/\text{g}$ și stabilitate termică până la 500°C .

Pentru obținerea liganzilor compartimentali de tip baze Schiff pe bază de tiosemicarbazona 2,6-diformil-4-metilfenolului au fost sintetizați precursorii inițiali. În baza lor au fost sintetizați compuși coordinativi ai cuprului(II) binucleari cu liganzii sus-menționați, conținând anioni de clorură și sulfat. Au fost elaborate metodele de sinteză a cinci combinații complexe $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{LS})(\text{OC}_2\text{H}_5)] \cdot 2\text{DMF}$ (1), $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{LS})(\text{OH})] \cdot 3\text{DMF}$ (2), $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{LS})_2(\text{DMSO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4$ (3), $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{LS})_2(\text{DMF})_x(\text{H}_2\text{O})_y] \text{SO}_4$ (4), $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{LSCH}_3)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5). Combinațiile complexe sintetizate au fost investigate prin metoda spectroscopiei IR, care confirmă coordinarea metalului la ligand prin faptul dispariției sau reducerii intensității semnalelor caracteristice benzilor de absorbție a grupelor C=S și C=N în cazul ligandului H_3LS vibrațiilor de valență $\nu(\text{OH})$, ν_{as} și respectiv $\nu_s(\text{NH}_2)$ a ligandului H_3LSCH_3 . Combinațiile complexe sintetizate ale Ni(II) și Zn(II) au fost investigate prin metoda termogravimetrică. În toate trei cazuri, în afară de picurile endoterme obișnuite, s-a observat prezența a 1-2 picuri endoterme neașteptate, de intensitate slabă care nu sunt însoțite de vre-o schimbare esențială a masei. Probabil, acesta este rezultatul tranziției de fază a produsului de reacție, însă, această afirmație cere confirmare suplimentară.

În baza acidului salicilic (H_2Sal) a fost obținut un compus tetranuclear cu compoziția $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_{0,74}$. Studiul cu raze X indică faptul că compusul (1) are o structură tetranucleară ce conține patru atomi de fier. Schematic compusul reprezintă o entitate tetranucleară de tip “fluture” în care patru atomi de fier sunt fixați cu doi μ_3 -oxo centre și zece liganzi (4 salicilici și 6 molecule de apă). Patru resturi de acid salicilic sunt bideprotonate și în structura dată ambele grupe funcționale participă la coordonare, formând punți între doi atomi de fier de tip μ_2 - η^2 : $\eta^1(\text{Sal})_2$. Fiecare atom de fier are numărul de coordonare 6. Spectrul IR al compusului indică prezența grupelor carboxilice, a inelului fenolic, DMA și H_2O . Banda în regiunea $\sim 3098\text{-}3066 \text{ cm}^{-1}$ este condiționată de oscilațiile de valență $\nu(\text{OH})$, iar banda $\sim 2938 \text{ cm}^{-1}$ se atribuie vibrațiilor $\nu(\text{CH})$ ale inelului fenolic și DMA. Benzile 1619 cm^{-1} și 1454 cm^{-1} confirmă prezența inelului fenolic în compus. Oscilațiile de valență $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_s(\text{COO}^-)$ pot fi observate prin două benzi de absorbție intense în regiunea 1587 cm^{-1} și 1388 cm^{-1} , respectiv. Diferența $\Delta = [\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]$ constituie $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, ceea ce indică o coordonare chelată.

Modurile variate de coordonare a acizilor carboxilici au determinat alegerea acidului dicarboxilic cu compoziția $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8\text{-COOH}$, în calitate de ligand polidentat și în calitate de coligand unul care posedă atomii de azot donori axiali γ,γ -bipridil în rol de punte. Condițiile de sinteză selectate au fost utilizarea raportului de sare : ligand : coligand de 1 : 1 : 2, în DMF, 100°C , 72 ore, condiții solvotermale. Această reacție a fost realizată în cazul sărurilor metalelor

Co(II), Ni(II) și Mn(II). În cazul ionilor de Co(II) s-au obținut cristalele, care au fost supuse analizei difracției cu raze X și a fost determinată structura compusului coordinativ tridimensional [Co(bipy)(HCOO)₄]. Lipsa acidului sebacic în structura obținută sugerează că condițiile selectate pentru sinteză nu sunt optime pentru coordinarea acestui acid dicarboxilic, iar acidul formic prezent în structură vorbește despre descompunerea solventului în condițiile date până la acid formic.

Testările activității catalitice a polimerilor coordinativi poroși ai Ln-MOF sintetizați în calitate de catalizatori în cataliza eterogenă la reacția de converse a 2-naftol în acetat 2-naftil cu aldehida acetică au demonstrat o activitate sporită în acest proces sporind randamentul conversiei până la 96-98%.

Testările impactului nanoparticulelor (NP) Fe₂O₃·CuO și Fe₂O₃·ZnO asupra micromicetelor din genul Trichoderma au stabilit că NP-e influențează nesemnificativ asupra viabilității acestora după liofilizare. NP-e suplimentate în mediul de cultivare au influențat diferit asupra proceselor biosintetice ale culturilor de Trichoderma.

3. Pentru obținerea combinațiilor complexe destul de pure s-au optimizat condițiile reacțiilor: solventul, concentrațiile sărurilor metalelor planificate și liganzilor, raportul lor, regimul de temperatură și timpul interacțiunii, valoarea pH, atmosfera reacției, concentrația precursorilor de obținere a nanoparticulelor oxizilor metalelor cu morfologii variate etc;

4. Au fost găsite condițiile de purificare a produselor obținute și optimizate condițiile de creștere a monocristalelor a unor combinații complexe sintetizate;

5. Prin utilizarea metodei difracției cu raze X a fost determinată structura geometrică a 14 combinații coordinative noi obținute sub formă de monocristale.

6. Combinațiile complexe sintetizate au fost caracterizate prin utilizarea metodelor fizice și fizico-chimice de studiu precum: Spectroscopia în IR și UV/Vis, RMN, RES, Ciclo-Voltamperometria(CVA), spectroscopia laser, magnetochimia, termogravimetria, spectroscopia de masă;

7. Caracterizarea nanoparticulelor obținute cu diferite metode ale microscopiei electronice (TEM, SEM, EDX, ESEM) Spectroscopia Raman;

8. Au fost determinate proprietățile sorbtive ale polimerilor coordinativi poroși sintetizați de tip MOFs a lantanidelor.

5. Rezultatele obținute (descriere narativă; științe exacte – 1 pagină)

Au fost efectuate sintezele liganzilor organici acizii 2',3',5',6'-tetrametil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilic, 3,3',5,5'-tetrakis (4-carboxifenil)-2,2',4,4' ,6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, baze Schiff a 2,6-diformil-4-Me-fenol cu tio- și izotiosemicarbazidă, precum și obținute combinațiile complexe a metalelor în baza acestor liganzi. Astfel în baza ligandului 2',3',5',6'-tetrametil terfenil-4,4''-dicarboxilic au fost sintetizați 6 polimeri coordinativi ai Zn(II) și Co(II) cu liganzi de punte simpli sau mixți de tipul 1D, 2D și 3D și caracterizați prin spectroscopia IR, termogravimetrie și difracția cu raze X pe monocristal. Ligandul dicarboxilic formează cu Zn(II) și Co (II) structuri în formă de zigzag, polimeri în formă de roată cu palete (paddle-wheel). Astfel, ligandul terfenilic leagă blocurile secundare într-o rețea (4,4) 2D, care este suplimentar conectată cu liganzi aminici pentru a oferi structuri 3D cu strat de coloane și rețele interpenetrante.

Patru noi rețele metal-organice 3D și supramoleculare bazate pe ligandul 3,3', 5,5'-tetrakis (4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil cu metalele s (Na, Mg și Ca) au fost obținute și complet caracterizate. Ligandul policarboxilat acționează ca o punte între patru ioni de Na^+ pentru a forma o rețea extinsă de coordonare 3D cu topologie (4,4). În compusii cu Mg^{2+} , doi cationi complecși $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și trei molecule de ligand formează o rețea supramoleculară 3D consolidată printr-un sistem multiplu de legături de hidrogen. Structura cristalină a compusului cu Ca^{2+} include trei entități moleculare $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_{4.5}(\text{DMF})_{0.5}]$ și o catenă elicoidală de coordonare-polimerică $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$. Structura cristalină a compusului este descrisă ca o arhitectură supramoleculară.

7 noi rețele metal-organice (MOF) cu Lantanide (Ln(III), Ce(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Dy (III) și Ho(III)) și ligandul 1,3,5-tris (4-carboxifenil)-2,4,6-trimetilbenzen au fost sintetizate în condiții solvotermale și pe deplin caracterizate. Analiza difracției cu raze X a confirmat formarea rețelelor 3D ale $[\text{LnL}(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ pentru Ln = La, Ce și Nd. Din experimentele de adsorbție s-a demonstrat că compuşii posedă porozitate permanentă cu suprafețe de adsorbție (BET) de aproximativ $400 \text{ m}^2/\text{g}$ și stabilitate termică până la 500°C . Testările activității catalitice a polimerilor coordinativi Ln-MOF sintetizați în calitate de catalizatori în cataliza eterogenă la reacția de conversie a 2-naftol în acetat 2-naftil cu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$ au demonstrat o activitate sporită în acest proces sporind randamentul conversiei până la 96-98%.

În baza liganzilor sintetizați baze Schiff a 2,6-diformil-4-Me-fenol, au fost obținuți 5 compuși coordinativi noi, care au fost investigați prin metoda spectroscopiei IR, care confirmă coordinarea metalului la ligand prin faptul dispariției sau reducerii intensității semnalelor caracteristice benzilor de absorbție a grupelor C=S și C=N în cazul ligandului H_3LS a vibrațiilor de valență $\nu(\text{OH})$, ν_{as} și respectiv $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ a ligandului H_3LSCH_3 .

În baza acidului salicilic (SalH_2) a fost obținut un compus cu compoziția $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{Sal})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{DMA} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. Studiul cu raze X indică faptul că compusul conține patru atomi de fier(III) și reprezintă o entitate tetranucleară de tip "fluture" în care patru atomi de fier sunt fixați cu două centre μ_3 -oxo și zece liganzi (4 salicilici și 6 molecule de apă). La interacțiunea NH_4Sal cu nitrat de fier, în amestec de solvenți organici a fost obținut complexul $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SalH})_7] \cdot 4\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, structura căruia a fost confirmată prin difracția cu raze-X. În structura cristalină se conține nucleul planar central $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ și liganzii salicilici, care se află deasupra și sub acest plan, iar cei trei ioni de Fe^{3+} ocupă vârfulurile triunghiului isoscel.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în formă de publicații

Lista publicațiilor științifice ce țin de rezultatele obținute în cadrul proiectului

articole din reviste cu factor de impact:

- *articole din reviste cu factor de impact mai mare* 3

1. BEJAN, D.; BAHRAIN, L.-G.; SHOVA, S.; MARANGOCI, N.L.; KOKCAM-DEMIR, U.; LOZAN, V.; JANIAC, C. New microporous lanthanide organic frameworks. Synthesis, structure, luminescence, sorption, and catalytic acylation of 2-naphthol. *Molecules*. 2020, **25**, 3055; doi:10.3390/molecules25133055 (IF 3.267)

• *articole din reviste cu factor de impact* **1,0-2,9**

2. CUZAN-MUNTEANU, O.; SIRBU, D.; GIORGI, M.; SHOVA, S.; GIBSON, E.A.; RÉGLIER, M.; ORIO, M.; MARTINS, L.M.D.R.S.; BENNISTON, A.C. Neutral Lipophilic Palladium(II) Complexes and their Applications in Electrocatalytic Hydrogen Production and C-C Coupling Reactions. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2020, **10**, 813-822. ISSN 1099-0682. doi: 10.1002/ejic.201901283 (IF: 2.578).
3. LOZAN V.; MAKHLOUFI G.; DRUTA V.; BOUROSH P.; KRAVTSOV V.; MARANGOCI N.; HEERING C.; JANIAC Ch. Synthesis and structure of zinc(II) and cobalt(II) coordination polymers involving the elongated 2', 3', 5', 6' tetramethylterphenyl-4, 4''-dicarboxylate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 2020, **506**, 119500. doi.org/10.1016/j.ica.2020.119500 (IF: 2,433).
4. BRATANOVICI, B.-I.; NICOLESCU, A.; SHOVA, S.; DASCĂLU, I.-A.; ARDELEANU, R.; LOZAN, V.; ROMAN, Gh. Design and synthesis of novel ditopic ligands with a pyrazole ring in the central unit. *Research on Chemical Intermediates*. 2020, **46**, 1587–1611. (I.F. 2,064) <https://doi.org/10.1007/s11164-019-04052-3>.
5. BAHRIN, L.-G.; BEJAN, D.; SHOVA, S.; GDANIEC, M.; FRONC, M.; LOZAN, V.; JANIAC, C. Alkali- and alkaline-earth metal–organic networks based on a tetra(4-carboxyphenyl) bimesitylene-linker, *Polyhedron*, 2019, **173**, 114128, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114128> (I.F. 2.343)
6. GORINCHOY, V. Synthesis and structural characterization of the tetranuclear iron(III) cluster with salicylic acid. *Chemistry Journal of Moldova*, acceptat, <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2020.758>.

7. Diseminarea rezultatelor obținute în formă de prezentări (comunicări, postere, teze/ rezumate/abstracte) la foruri științifice

– **materiale ale conferințelor (naționale / internaționale).**

1. DZÎGOVSCHII, C.; DRUȚĂ, V. Sinteza și studiul compușilor coordinativi polimerici ai metalelor de tranziție cu ligandul acidul 4'-(2H-tetrazol-5-il) bifenil-4-carboxilic și ligandul acidul 1-(4-carboxifenil)-5-metil-1H-1,2,3-triazol-4-carboxilic. *Conferința Științifică a Studenților și Masteranzilor „Viitorul ne aparține”*, ediția a X-a. Chișinău, 20 mai 2020, p.74.
2. POPA, T. Sinteza și studiul combinațiilor complexe ale unor metale 3d cu liganzi în baza tiosemicarbazidei și 2,6-diformil-4-metilfenolului”, Conferința Științifică a studenților și masteranzilor cu participare internațională cu genericul „Viitorul ne aparține”, ediția a X-a, Chișinău, 2020, p. 80
3. SÎRBU, T.; TIMUȘ, I.; GORINCIOI, V.; MOLDOVAN, C.; ȚURCAN, O. Impactul Nanoparticulelor de Fe₂CuO₄ și Fe₂ZnO₄ asupra micetelor din genul *Trichoderma*. Simpozionul

Științific Internațional “*Protecția plantelor – realizări și perspective*” 27-28 octombrie 2020, Chișinău. p.35-39.

4. SÎRBU, T.; GORINCIOI, V.; MOLDOVAN, C.; ȚURCAN, O.; TIMUȘ, I. Studiul viabilității tulpinilor de micromicete cultivate pe medii cu nanoparticule, Conferința științifică națională cu participare internațională. *Integrare prin cercetare și inovare*. Universitatea de Stat. 11-12 noiembrie 2020, Chișinău., p.138-140.

8. Protecția rezultatelor obținute în formă de obiecte de proprietate intelectuală

– Brevete de invenții publicate:

1. LUPAȘCU, L.; JOVMIR, T.; POPA, T.; LOZAN, V. *Aplicare a 2,6-bis(S-metilzotiosemicarbazidometiliden)-4-metilfenolato- tricloro- dicupru hidrat în calitate de remediu contra bacteriilor fitopatogene*. Brevet de invenție MD 4663. 2019-12-31.
2. JOVMIR, T.; BURDUNIUC, O.; POPA, T.; DRUȚĂ, V.; GULEA, A.; LOZAN, V. *Compus hidrosolubil 2,6- bis (S-metilzotiosemicarbazidometiliden)-4-metilfenolato-tricloro- dicupru - hidrat pentru utilizare în calitate de remediu antimicotic*. Brevet de invenție MD 4696, B1. 2019.04.04, BOPI 5/2020, p. 67.
3. JOVMIR, T.; BĂLAN, G.; POPA, T.; DRUȚĂ, V.; GULEA, A.; LOZAN, V. *Compus hidrosolubil 2,6- bis(S-metilzotiosemicarbazidometiliden)-4-metilfenolato-tricloro- dicupru - hidrat pentru utilizare în calitate de remediu farmaceutic selectiv contra bacteriilor Gram-pozitive*. Brevet de invenție MD 4687 B1, 2019.04.04, BOPI nr. 04/2020, p. 41.
4. GORINCHOY, V.; LOZAN, V.; BURDUNIUC, O.; BALAN, G.; TSAPCOV, V.; GULEA A. *Utilizarea tetrasalicilatului de bariu-cupru în calitate de inhibitor al proliferării fungilor din specia *Cryptococcus Neoformans**. BOPI nr.9/2020, 4712 B1 (2020.09.30).

9. Materializarea rezultatelor obținute

Au fost pregătite și susținute 3 teze de masterat:

1. DZÎGOVSCHII Cristina. Sinteza și studiul compușilor coordinativi polimerici ai metalelor de tranziție cu liganzi policarboxilici. Chisinau, USDC, 2020, 54 p.
2. POPA TATIANA, Sinteza și studiul combinațiilor complexe ale unor metale 3d cu liganzi în baza tiosemicarbazidei și 2,6-diformil-4-metilfenolului Chisinau, USDC, 2020, 65 p.
3. CEBAN ANA „Compuși coordinativi ai Dy(III), Er(III) și Eu(III) cu liganzi în baza semicarbazidei”, Universitatea de Stat ”Dimitrie Cantemir”, Chișinău, 2020, 62 p.

Postere la Saloanele de invenție:

1. Medalie de aur în cadrul Expoziției internaționale EUROINVENT-2020, ediția a 12 (21-23 mai, Iași, România) pentru posterul JOVMIR T.; POPA T.; LUPAȘCU L.; BĂLAN G.; BURDUNIUC O.; GULEA A.; LOZAN V. Water-soluble dicopper complex having selective antimicrobial activity against medical and agricultural pathogens.

2. Două medalii de argint în cadrul Expoziției internaționale EUROINVENT-2020, ediția a 12 (21-23 mai, Iași, România) pentru:

Poster 1. GORINCHOY, V.; LOZAN, V.; BURDUNIUC, O.; BALAN, G.; TSAPCOV, V.; GULEA, A. Iron polynuclear salicylate complex as inhibitor of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*.

Poster 2. GORINCHOY, V.; LOZAN, V.; BURDUNIUC, O.; BALAN, G.; TSAPCOV, V.; GULEA, A. Inhibitor of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*.
3. Medalie de aur și Diplomă de performanță la Expoziția Internațională INVENTICA de la Iași 29-31 iulie, 2020, pentru posterul: JOVMIR T.; POPA T.; BĂLAN G.; BURDUNIUC O.; LUPAȘCU, L.; DRUȚĂ, V.; GULEA A.; LOZAN V. Complex binuclear de cupru hidrosolubil în calitate de remediu antimicrobian pentru domeniul medicinei și agriculturii.
4. Medalie de aur la Expoziția Internațională INVENTICA de la Iași 29-31 iulie, 2020, pentru GULEA, A.; GORINCIOY, V.; BURDUNIUC, O.; TSAPCOV, V.; BALAN, G.; LOZAN, V. Inhibitors of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*.
5. Medalie de aur la Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian Vuia„ Timișoara, 13-15 octombrie 2020, România, pentru posterul JOVMIR T.; POPA T.; BĂLAN G.; BURDUNIUC O.; LUPAȘCU, L.; DRUȚĂ, V.; GULEA A.; LOZAN V. Complex binuclear de cupru hidrosolubil în calitate de remediu antimicrobian pentru domeniul medicinei și agriculturii.
6. Medalie de aur la Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian Vuia„ Timișoara, 13-15 octombrie 2020, România, pentru posterul GORINCHOY, V.; LOZAN, V.; BURDUNIUC, O.; BALAN, G.; TSAPCOV, V.; GULEA, A. Inhibitor of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*.

10. Dificultățile în realizarea proiectului

- O dificultate importantă este atragerea tineretului în activități de cercetare și inovare, cauza majoră fiind salariile mici și condiții de trai dificile.
- Tergiversarea deschiderii finanțării instituționale și în consecință lipsa reagenților pentru realizarea obiectivelor conform planului de activitate 2020.
- Lipsa atelierului de sticlărie atât pentru reparații a sticlăriei chimice deteriorate, cât și pentru a face veselă chimică specială pentru microtehnici de laborator (sinteză, separare).

11. Concluzii

- Polimerii coordinativi poroși noi ai unor elemente *s*, *3d* și lantanide în baza liganzilor ce conțin grupe carboxilice și/sau atomi de azot donori, cu porozitate permanentă, hidrolitic și termic stabili, pot fi utilizați ca potențiali sorbenți pentru realizarea procesului de stocare a gazelor și în calitate de catalizatori în procesele eterogene de acilare.
- Combinațiile complexe polinucleare a unor metale *3d* în baza liganzilor ce conțin atomii donori S, C, O, N și de tip Baze Schiff, sintetizate și investigate multilateral, posedă proprietăți sporite antibacteriene față de bacterii și fungi, proprietăți inhibitoare al proliferării fungilor în procese biologice și pot servi ca potențiali catalizatori ai proceselor redox sau în calitate de magneți moleculari.
- Nanoparticulele în bază de oxizi micști sintetizate din carboxilații trinucleari micști caracterizate prin microscopia electronică, posedă proprietăți antimicrobiene și au o influență sporită biosintetică asupra culturilor de *Trichoderma*.
- New porous coordinating polymers of *s*, *3d* and lanthanide elements based on ligands containing carboxylic groups and/or nitrogen donor atoms, with permanent porosity, hydrolytically and thermally stable, can be used as potential sorbents for the gas storage process and as catalysts in heterogeneous acylation processes.
- Polynuclear coordination complexes of *3d* metals based on ligands containing donor atoms S, C, O, N and Schiff Base type, synthesized and investigated multilaterally, have enhanced antibacterial properties against bacteria and fungi, inhibitory properties of fungal proliferation in biological processes and can serve as potential catalysts for redox processes or as molecular magnets.
- Nanoparticles based on mixed oxides synthesized from mixed trinuclear carboxylates characterized by electron microscopy, possess antimicrobial properties and have an increased biosynthetic influence on *Trichoderma* cultures.

Conducătorul proiectului

Lozanu

LOZAN Vasile

Data: 23.XI.2020



Anexa 1A

Executarea devizului de cheltuieli, conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.04

Executarea devizului de cheltuieli se va raporta după data de 31.12.2020.

