

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2022

AVIZAT

Secția Științe Exacte și Inginerești a AȘM

_____ 2022

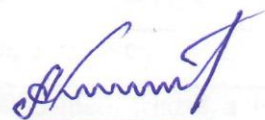
RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL 2022

privind implementarea proiectului din cadrul Programului de Stat (2020–2023)
cu titlul: ”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 V. *Competitivitate economică și tehnologii inovative*

Directorul Institutului de Chimie,

Președintele Consiliul științific, Doctor habilitat Aculina ARÎCU



Conducătorul proiectului, Doctor habilitat, Vasile LOZAN



Chișinău 2022

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

© 2022, Institutul de Chimie (absorbit de USM)



1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

Sinteza și studiul complexelor mono- și polinucleari ai metalelor 3d, de tip s- și f cu liganzii acidul 1-N-(4-carboxifenil)-4-carboxil-5-metil-triazol, acidul 4'-tetrazol-(1,1'-bifenil)-4-carboxilic, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, carboxi-bifenil-fosfonic, mesitil-1,3,5-tri-p-fenilfosfonic, acizii cloro- și sulfosalicilic, baze Schiff a 2,6-di-formil-4-t-Bu-fenol cu semicarbazidă, semicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic, acidul sebacic, precum și a nanoparticulelor de oxizi de fier micști reesind din carboxilații trinucleari micști, ca materiale sorbtive, biologice active și ca precursori pentru obținerea nanomaterialelor magnetice

2. Obiectivele etapei anuale

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.

Elementele originale constau în utilizarea liganzilor funcționalizați pentru stabilirea corelației între compoziție-structură-parametrii porilor și proprietățile sorbtive pentru un set larg de polimeri coordinativi; compoziție-structură-ionii metalici și proprietățile biologice a compușilor coordinativi cu Baze Schiff; compoziția 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: acidul 1-N-(4-carboxifenil)-4-carboxil-5-metil-triazol, acidul 4'-tetrazol-(1,1'-bifenil)-4-carboxilic, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, carboxi-bifenil-fosfonic, mesitil-1,3,5-tri-p-fenilfosfonic, baze Schiff a 2,6-di-formil-4-t-Bu-fenol cu semicarbazidă, semicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic.
2. Realizarea sintezei complexelor mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție 3d, de tip s- și f cu liganzii menționați, precum și acidul sebacic, 4,4-dipiridil, acidul salicilic și derivații lui, a nanoparticulelor de oxizi de fier reesind din carboxilații trinucleari;
3. Optimizarea condițiilor reacțiilor: solventul, concentrațiilor sărurilor metalelor planificate și liganzilor, raportul lor, regimul de temperatură și timpul interacțiunii, valoarea pH, atmosfera reacției. Purificarea produselor obținute și optimizarea condițiilor de creștere a monocristalelor a complexelor sintetizați;
4. Determinarea structurii geometrice a combinațiilor coordinative obținute sub formă de monocristale, utilizând difracția cu raze-X;
5. 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.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. S-a realizat sinteza liganzilor: acidul 1-N-(4carboxifenil)-4-carboxil-5-metil-triazol, acidul 4'-tetrazol-(1,1'-bifenil)-4-carboxilic, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, carboxi-bifenil-fosfonic, mesitol-1,3,5-tri-p-fenilfosfonic, baze Schiff a 2,6-di-formil-4-t-Bu-fenol cu semicarbazidă, semicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftic.
2. S-a realizat sinteza complexelor mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție 3d, de tip s- și f cu liganzii menționați, precum și acidul sebacic, 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridină, acidul salicilic și derivații lui, a nanoparticulelor de oxizi de fier reeșind din carboxilații trinucleari.
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;

5. Rezultatele obținute (descriere narativă 3-5 pagini)

În scopul obținerii complexelor bioactivi de cupru cu semicarbazone și tiosemicarbazone, solubili în apă, solventul biochimic natural, au fost realizate sinteza și testările antimicrobiene ale unor compuși coordinativi hidrosolubili sau solubili în DMSO ai cuprului(II) cu semicarbazone și tiosemicarbazone hidroxiaromate cu grupe funcționale, care ar putea conferi eventual o solubilitate în apă (hidrosolubilitate) compușilor coordinativi. Astfel au fost sintetizați la scară de câteva grame următorii precursori: 2,6-bis(S-metilizotiosemicarbazidometiliden)-4-metilfenol (H_3DF-T_1); 2,6-bis(semicarbazidometiliden)-4-metilfenol ($H_3DF=2SC$) și S-metil-izotiosemicarbazona aldehidei 4-metil-6-formilsalicilice. În baza acestor au fost sintetizați următorii compuși coordinativi dimeri la interacțiunea în metanol cu clorura sau acetatul de cupru: 2,6-bis(semicarbazidometiliden)-4-metilfenolato-tricloro-dicupru-dihidrat (**C1**); Acest compus este solubil în apă și în dimetilsulfoxid; 2,6-bis(semi-carbazidometiliden)-4-metilfenolato-acetato-dicupru-dihidrat (**C2**) și 2,6-bis(semi-carbazidometiliden)-4-metilfenolato-μ-hidroxi-dicupru-tetrahidrat (**C3**). În baza datelor de analiză și spectrelor IR sau propus formulele $[Cu_2(DF=2SC)-\mu-CH_3COO]\cdot 3H_2O$ și $[Cu_2(DF=2SC)-\mu-OH]\cdot 4H_2O$. Liganzii $H_3DF=2SC$, $H_2DF=T_1$ și complexii **C1** – **C3** au fost supuși testărilor privind activitatea antimicrobiană contra unui șir de bacterii și fungi fitopatogeni (*Erwinia carotovora*, *Xantomonas campestris*, *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*) prin metoda diluțiilor succesive duble în soluții apoase. Rezultatele testării relevă că dimerii de cupru, pe bază de

bis(semicarbazona) 2,6-diformil-4-metilfenolului, posedă o activitate antimicrobiană nepronunțată. Liganzii bis(semicarbazona)- 2,6-diformil-4-metilfenolului și S-metilizotiosemicarbazona aldehidei 6-formil-4-metilsalicilice nu posedă o activitate biologică față de microorganismele sus-menționate.

În continuarea cercetărilor de sinteză a compuşilor coordinativi a metalelor de tranziție cu acidul sebacic, s-a efectuat interacțiunea ionului de cupru cu acidul sebacic (H_2Seb) în prezența de 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridină (dimetil-dipy) în condiții solvotermale și s-a obținut compusul dinuclear cu structură polimerică cu compoziția $[Cu_2(seb)_2(dimetil-dipy)_2]_n$ unde, $Seb = OOC-C_8H_{16}-COO$. Conform datelor obținute în baza analizei cu raze X pe monocristal, compusul este un polimer coordinativ dinuclear cu compoziția $[Cu_2(seb)_2(dimetil-dipy)_2]_n$. În structura cristalină a compuşilor, cei doi atomi de metal(II), sunt uniți prin trei grupări carboxilice ale acidului sebacic (provenite de la două molecule de ligand). O grupare carboxilică joacă rolul de punte bidentată de tip $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ cu o aranjare de tip *sin-sin*, iar celelalte două grupări carboxilice joacă rolul de punți monodentate de tip $\eta^2:\eta^0$. Totodată, fiecare atom de metal terminal coordonează cu câte o moleculă de 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridină. Astfel fiecare atom de metal are o înconjurare penta-atomică sub formă de piramidă tetragonală distorsionată formată din 3 atomi de oxigen ce provin de la trei grupe carboxilice și doi atomi de azot al unei molecule de derivat dipiridinic. Structura cristalografică a compusului obținut este prezentată în Figura 1 (unitatea asimetrică) și Figura 2 (împachetarea în planul 011). Trei compuși coordinativi trinucleari cu compoziția $[M_3(seb)_3(phen)_2]_n$, unde $M = Co(II)$, $Ni(II)$ și $Mn(II)$ sunt testați în calitate de magneți moleculari (CNRS, Grenoble, Franța).

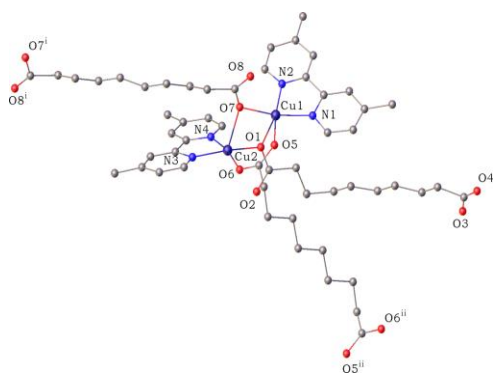


Fig. 1. Structura cristalografică al unității asimetrice al $[Cu_2(seb)_2(dimetil-dipy)_2]_n$.

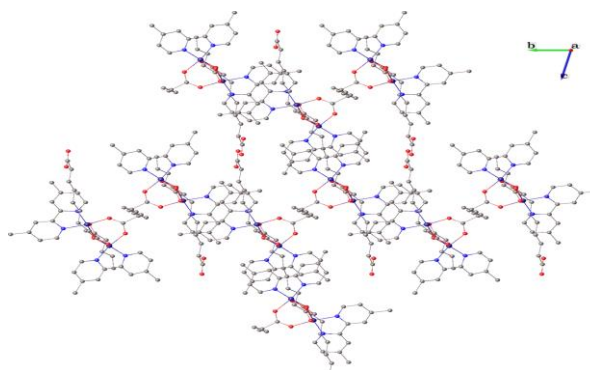


Fig. 2 Împachetarea în planul 011.

Pentru obținerea compuşilor coordinativi poroși de tipul MOFs s-a efectuat sinteza preparativă a ligandului 3,3',5,5'-tetrakis-(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,10-bifenil (H_4TCBM) și au fost selectate condițiile optime de reacție pentru obținerea lui. Astfel prin reacția Grignard din bromura de mesitilenmagneziu în atmosferă de argon a fost sintetizată bis-mesitilena, care ulterior la interacțiunea cu I_2 în cloroform în mediu acid a fost obținut produsul 3,3',5,5'-tetraiodobimesitilena, identificarea și controlul purității produsului a fost efectuată prin RMN 1H și ^{13}C .

Prin reacția Suzuki la interacțiunea 3,3',5,5'-tetraiodobimesitilului cu acidul 4-carboxifenilboronic în atmosferă inertă și în prezența catalizatorului de Pd^0 la reflux în solvent mixt bifazic etanol/dioxin s-a obținut H_4TCBM cu randamentul reacției de ~90 %.

În continuare s-a efectuat sinteza compuşilor cristalini, poroși din familia structurilor metal-

organice cu acidul H_4TCBM . Combinațiile coordinative sintetizate au fost obținute sub formă de monocristale. Compusul **TCMES-Zn₇** (**1**) cristalizează în sistemul ortorombic, în grupa spațială *Pnnm* și prezintă polimer tridimensional de tip 3D (Fig.3).

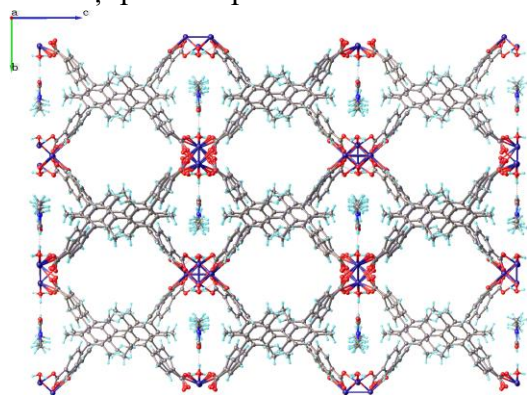


Fig. 3. Complexul TCMES-Zn₇ (**1**)

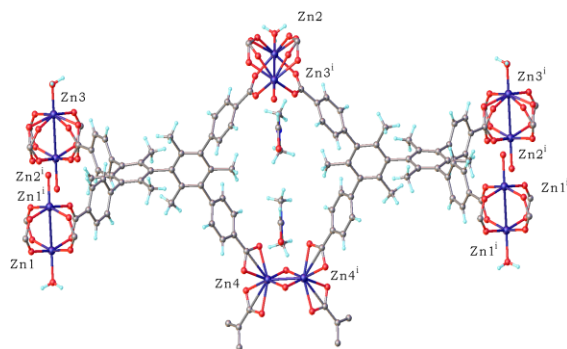


Fig.4 Compusul TCMES-Zn₇ (**1**)

Unitatea asimetrică a complexului cuprinde șapte cationi de zinc, patru tetraanioni de ligand TCMES, șase molecule de apă, trei molecule de DMF necoordonate și două grupe OH (sau O nu este clar) (Fig.4). Organizarea atomilor de oxigen în jurul ionilor Zn1, Zn1', Zn2, Zn2', Zn3, Zn3' se deosebește de înconjurarea ionilor Zn4 și Zn4'. Ionii Zn1 și Zn1', Zn2' și Zn3, Zn3' și Zn2 formează dimeri de tip "felinar". Poliedrele de coordinare ale celor șase ioni de Zn sunt formate din cinci atomi de oxigen, care provin de la atomii de oxigen a patru liganzi TCMES coordinați bidentat punte și atomii de O ai moleculelor de apă. În coordonarea ionului Zn4 participă doi liganzi TCMES de tip chelat și doi atomi de oxigen O de la grupele hidroxil.

Structura compusului **TCMES-Co₇** (**2**) este foarte asemănătoare cu structura compusului (**1**), singură diferență constă în lipsa moleculelor de solvent necoordonate în compusul (**2**). Complexul $[Co_7(OH)_2(L)_4(H_2O)_6]n$ a fost transmis la Saragoza (Spania) pentru studiul magnechimic în calitate de magneți moleculari.

Combinațiile complexe **TCMES-Zn₂** (**3**) și **TCMES-Cd₂** (**4**) sunt izostructurale, prezintă polimeri tridimensionali de tip 3D (Fig.5) și cristalizează în sistemul triclinic, în grupa spațială *P1*. Unitatea asimetrică a complexului cuprinde doi cationi de metal, doi tetraanioni de ligand TCMES și trei molecule de apă. Poliedrele de coordinare ale ionilor de metal în dimeri sunt diferite: primul ion de metal este înconjurat de șase atomi de oxigen care provin de la patru grupe carboxilice coordonate în moduri diferite: bidentat punte, bidentat chelat și tridentat; al doilea ion de metal la fel are numărul de coordinare șase, însă atomii de oxigen în acest caz provin de la trei molecule de apă, două grupe carboxilice coordonate în mod bidentat punte și o grupă carboxilică coordonată în mod tridentat (Fig.6).

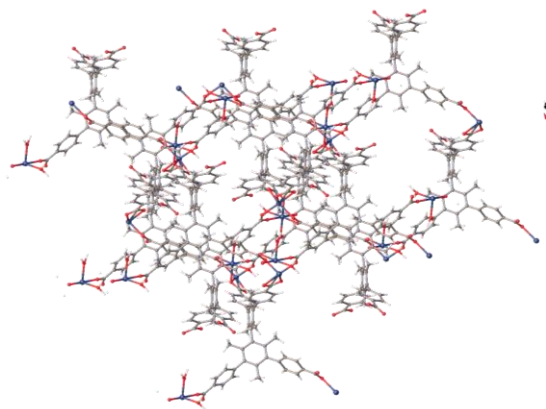


Fig.5 Compusul TCMES-Cd₂ (4)

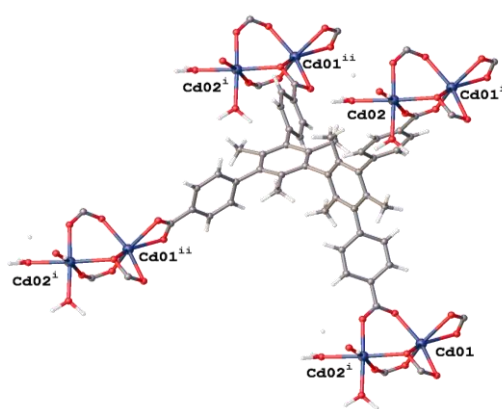


Fig. 6 Compusul TCMES-Cd₂ (4)

Spectrele IR ale compușilor sintetizați confirmă prezența ligandului organic utilizat în sinteze prin vibrațiile tipice ale inelului aromatic și ale grupelor carboxilice.

La interacțiunea metalelor tranzitionale și anume nitraților de Cd (II), Zn(II) și a lantanidelor Ce(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), și Ho(III) cu acidul 5-(4-carboxifenil)1-fenil-1H-pirazol-3-carboxilic (LP) prin metoda solvothermală a fost obținuți unii compuși polimerici tridimensionali. În calitate de solvenți au fost folosiți: DMF, DetFM, CH₃CH₂OH, H₂O, DMSO în diferite rapoarte. În calitate de modulator s-a utilizat acidul azotic sau acidul acetic. Temperatura de încălzire a fost 80-120 °C. Timpul reacției 24-72 de ore. Durata de răcire a fost 2 ore sau 12 ore.

Pentru obținerea polimerilor coordinativi poroși ai unor lantanide s-au efectuat o serie de experimente folosind în calitate de ligand acidul 5-(4-carboxifenil)1-fenil-1H-pirazol-3-carboxilic (LP) în amestecurile de DMF, etanol și H₂O. Experimentele (în număr de 33) s-au efectuat în prezența modulatorului (acidul azotic) la temperatura de 120°C. Pentru compusul cu terbiu condițiile optimele au fost amestecul de solvenți DMF, EtOH și apă în prezența 50 μL de acid azotic la temperatura de 120°C timp de 72 ore. În Fig. 7 este prezentată structura complexului coordinativ poros de terbiu cu acidul 5-(4-carboxifenil)1-fenil-1H-pirazol-3-carboxilic.

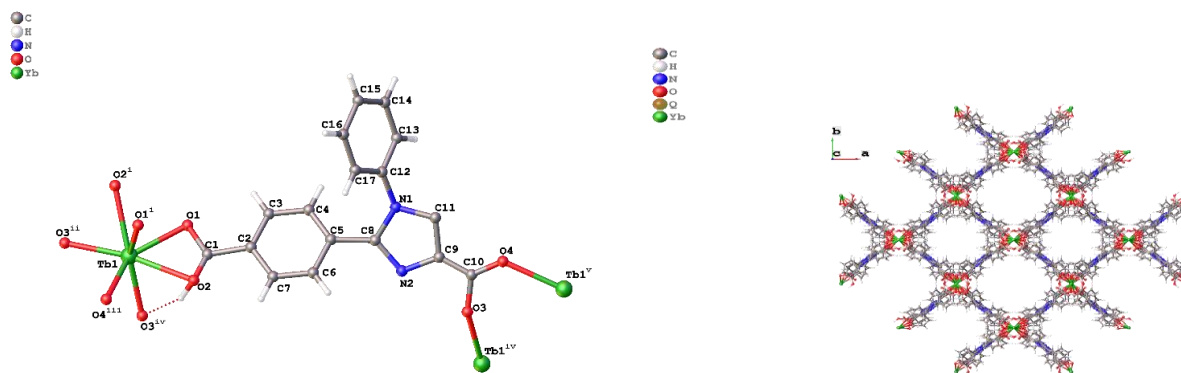


Figura 7. Structura compusului LP-Tb (mod de coordinare și orientare după axa c.)

Conform datelor obținute în baza analizei difracției cu raze X pe monocristal compusul cristalizează în grupa spațială P4222. Ligandul coordinează tridentat în care o grupă carboxilat coordinează în mod chelat, iar cealaltă în mod punte, în timp ce atomul de azot liber nu participă la formarea legăturilor coordinative. Numărul de coordinare a ionului metalic este șapte, fiind generat de șapte atomi de oxigen a grupelor carboxilice ce provin de la patru molecule de ligand, datorită

căruia se formează rețeaua coordinativă tridimensională. Structura compusului obținut este caracteristică unei rețele metal-organice cu pori voluminoși, care ar putea genera o capacitate mare de adsorbție a gazelor.

Deasemenea pentru compusul de holmiu(III) condițiile optime au fost amestecul de solvenți DEtF, EtOH și apă în prezența 50 μ L de acid azotic la temperatura de 120°C timp de 72 ore. În Fig. 8 este prezentată structura complexului coordinativ poros de holmiu(III) cu acidul 5-(4-carboxifenil)1-fenil-1H-pirazol-3-carboxilic.

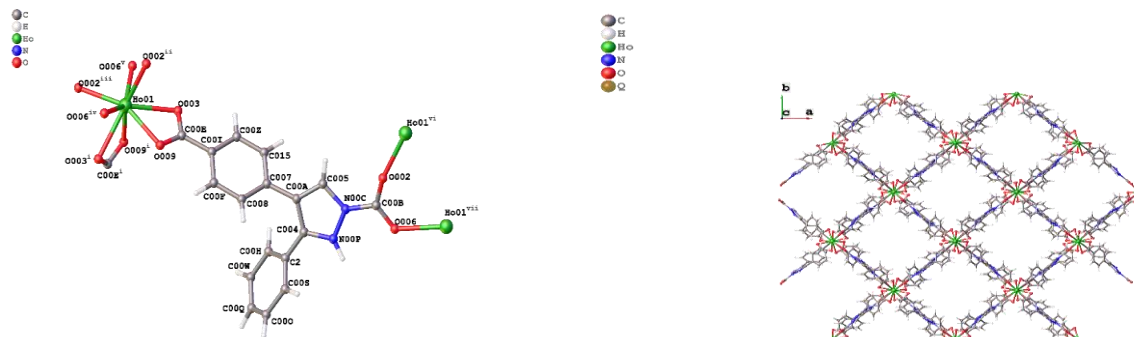


Figura 8. Structura compusului LP-Ho (mod de coordonare și orientare după axa c)

Conform datelor obținute în baza analizei difracției cu raze X pe monocristal ligandul coordinează tridentat în care o grupă carboxilat coordinează în mod chelat, iar cealaltă în mod punte, în timp ce atomul de azot liber nu participă la formarea legăturilor coordinative. Numărul de coordonare a ionului metalic este opt, fiind generat de opt atomi de oxigen a grupelor carboxilice ce provin de la patru molecule de ligand, datorită căruia se formează rețeaua coordinativă tridimensională. Structura compusului obținut este caracteristică unei rețele metal-organice cu pori voluminoși. Numărul de coordonare a ionului de Eu(III) este opt, fiind generat de la opt atomi de oxigen de la molecule de ligand. Acidul LP este tridentat, și coordinează la ionul metalic prin atomi de oxigen a grupărilor carboxilat. Atomii de azot nu participă la coordonare. Compușii Eu-LP și Ho-LP sunt izostructurali.

În scopul obținerii unui nou ligand fosfonic, și anume mesitol-1,3,5-tri-*p*-fenilfosfonic a fost efectuată sinteza 1,3,5-triiodo-2,4,6-trimetilbenzen din amestecul de reagenți H_2SO_4 , CH_3COOH și H_2O în care s-a adăugat mesitilen, I_2 și $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Amestecul obținut a fost agitat la temperatura de 90 °C timp de 10 ore. Compusul obținut a fost caracterizat prin spectroscopia ^1H RMN (CDCl_3) δ 3,01 (s,9H). În următoarea etapă a fost efectuată cuplarea Suzuki prin adăugarea la amestecul format din 1,3,5-triiodo-2,4,6-trimetilbenzen, toluen, EtOH și H_2O , degazat cu argon, a acidului fenil boronic, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ și K_2CO_3 . În rezultat s-a obținut compusul 2', 4', 6'-trimetil-5'-fenil-1,1': 3', 1''-terfenil. La următoarea etapă are loc iodurarea compusului 2', 4', 6'-trimetil-5'-fenil-1,1': 3', 1''-terfenil cu iod molecular în prezența unui reactiv oxidant care conține iod hipervalent, cum ar fi bis(trifluoroacetoxi)iodobenzen (PIFA). Produsul obținut cu randamentul de 57,14%, 4,4''-diiod-5'-(4-iodofenil)- 2',4',6',-trimetil-1,1': 3',1''- terfenil a fost analizat prin spectroscopia RMN. Prin reacția clasică Michaelis-Arbuzov modificată, în prezența unui catalizator de NiBr_2 anhidru și trietilfosfit produsul 4,4''-diiod-5'-(4-iodofenil)- 2',4',6',-trimetil-1,1': 3',1''- terfenil a fost transformat în esterul trifosfit, care ulterior a fost supus hidrolizei cu HCl , 37% producând în final acidul (2',4',6'-trimetil-5'-(4-fosfonofenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-diil)-bisfosfonic (Fig. 9).

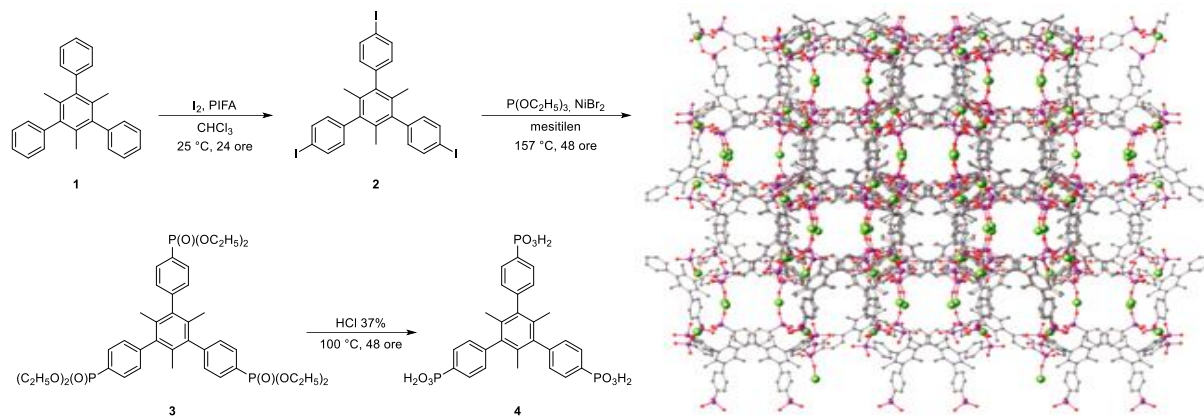
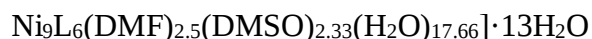


Fig. 9. Schema de sinteză a acidului mezitiltrifenilfosonic. Fig 10. Structura complexului polimeric



Complexul $\text{Ni}_9\text{L}_6(\text{DMF})_{2.5}(\text{DMSO})_{2.33}(\text{H}_2\text{O})_{17.66}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ a fost obținut la interacțiunea azotatului de nichel(II) cu acidul (2',4',6'-trimetil-5'-(4-fosfonofenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-diil)-bisfosonic în condiții solvotermale la temperatură de 40°C timp de 72 ore. Compusul sintetizat este un polimer tridimensional, care va fi investigat pentru determinarea suprafeței de sorbție (fig. 10).

Majoritatea covârșitoare a polimerilor coordinativi poroși sunt formați folosind oligocarboxilații ca unități de legătură, deși linkerii cu alte grupări de coordonare, în special oligofosfonați, sunt, de asemenea, utilizați pentru formarea MOF-urilor. Astfel a fost sintetizat un ligand în care sunt combinate diferite grupări donatoare și anume grupa fosfonică și grupa carboxilică, acidul 4-fosfonatobifenil-4'-carboxilic (H_3A), cel mai apropiat analog al acidului 4,4'-bifenilcarboxilat. La interacțiunea complexului de $[\text{Zn}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ (L – Cyclam) cu acidul 4-fosfonatobifenil-4'-carboxilic în dimetilformamidă s-a obținut complexul polimeric $[\text{Zn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{L})(\text{HA})_2]$ prezentat în Figura 11 și 12. Structura moleculară a compusului dat este prezentată în figura 11. Atomul de Zn1 este coordonat de doi liganzi acizi monodentați dublu deprotonați HA^{2-} prin intermediul atomilor fosfonați O-dona-tori, rezultând formarea $[\text{Zn1 anion bivalent } (\text{L})(\text{HA})_2]^{2-}$, care este echilibrat de sarcină de cationul bi-valent $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Ligandul L din ambele fragmente $[\text{Zn}(\text{L})]$ adoptă conformația sa trans-III favorizată energetic, cu inelele chelate cu cinci și șase membri în conformațiile *gauche* și respectiv *chair*. Ambii ioni metalici pose-dă o înconjurare octaedric *trans*- ZnN_4O_2 tetragonal alungit format din cei patru atomi secundari de N ai ligandului macrociclic din planul ecuatorial și cei doi atomi de O ai anionilor sau moleculelor de apă în pozițiile axiale.

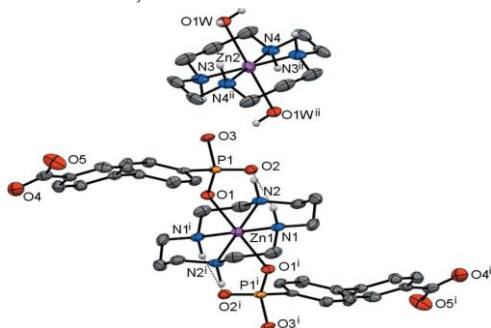


Figura 11. Unitatea asimetrică extinsă în complex, care arată modul de coordonare a atomilor de Zn.

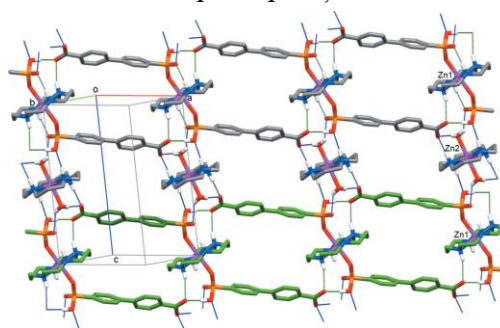


Figura 12. Legăturile de hidrogen intra si inter-banda sunt prezentate ca linii intrerupte în verde și, respectiv, albastru; intramolecular.

Distanța Zn-O pentru gruparea fosfonat [2,189 (4) Å] este mai scurtă decât cea pentru aqua ligand [2,295 (4) Å], reflectând proprietățile donatoare mai puternice ale anionului. Astfel, analog cu situația pentru grupările caboxilat coordonate cu cationii aza-macrociclici, interacțiunile Zn-O sunt întărite de legăturile de hidrogen intramoleculare între gruparea amino secundară (N1-H1) a ligandului L și atomul de O2 al fragmentului de fosfonat.

Cristalele compusului polimeric sunt compuse din anioni $[Zn_1(L)(HA)_2]^{2-}$ și cationi $[Zn_2(L)(H_2O)_2]^{2+}$ care sunt legați prin numeroase legături de hidrogen. În special, datorită legăturii de hidrogen dintre fragmentele fosfonate protonate $P1-O3-H$ și grupările secundare amino $N2-H2$ ale macrociclului L ca donatori de protoni și atomii de caboxilat O4 ca acceptori, anionii complecși sunt aranjați în benzi unidimensionale care rulează de-a lungul direcției [110] (Fig. 12).

Aceste benzi sunt conectate în continuare în rețele bidimensionale situate paralel cu planul (110) a legăturii de hidrogen $O-H\cdots O$ și $N-H\cdots O$ între molecula de apă coordonată O1W și grupările amino $N3-H3$ și $N4-H4$ ca donatori și atomii de fosfonat și caboxilat O2, O3 și O5 ca acceptori (Fig. 13). Nu există contacte de legături de hidrogen între straturi, iar coerența tridimensională a cristalului este asigurată de interacțiunile van der Waals.

În complecșii polimerici, grupările fosfonice ale liganzilor prezintă o funcție de legătură $\mu_3-\mu_5$ și formează straturi metal-oxo bidimensionale. Comportamentul de complexare a grupărilor caboxilat determină dimensionalitatea sistemelor polimerice formate. Dacă, în complex, ele nu sunt coordonate, straturile metal-oxo sunt pur și simplu decorate cu molecule de ligand. În același timp, funcțiile μ_2 - sau μ_3 -punte a grupărilor caboxilat are ca rezultat formarea unui altfel de strat metal-oxo, producând astfel polimeri de coordinare tridimensionali, în care moleculele de ligand acționează ca piloni. Interesant este faptul, că înclinarea inelelor benzenice din ligand în complecșii polimerici este mult mai mică decât în complexul ciclamic și nu depășește 7 grade.

6. Diseminarea rezultatelor obținute **în proiect** în formă de publicații (obligatoriu)

Lista publicațiilor din anul 2022 în care se reflectă doar rezultatele obținute în proiect, perfectată conform cerințelor față de lista publicațiilor (a se vedea anexa)

7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului

Impactul științific/tehnologic urmărit constă în elucidarea principiilor de construire în condiții de laborator a polimerilor coordinativi poroși, hidrolitic și termic stabili cu diverși liganzi, care conțin diverse grupe funcționale (caboxilat, fosfat, triazoli, etc.). Cunoașterea acestor principii v-a duce la crearea mostrelor pentru realizarea proceselor de stocare a gazelor (hidrogenul, metanul, oxidul și bioxidul de carbon) importante pentru energetica viitorului și rezolvarea problemelor ecologice ce țin de arderea combustibilului fosil. **Impactul social** în realizarea proiectului constă în atragerea tinerilor în activități de cercetare și inovare necesare la etapa actuală. În proiect activează 4 tineri specialiști (31% din echipa din proiect o constituie tinerii sub 40 ani). **Impactul economic** se poate regăsi la nivelul utilizării combinațiilor complexe în calitate de inhibitori ai coroziunii oțelurilor, a unor noi catalizatori specifici pentru cataliza eterogenă în baza polimerilor coordinative poroși, a complecșilor cu Baze Schiff și nanoparticulelor ca catalizatori în procese biologice sau substanțe fiziologic active

8. Infrastructura de cercetare utilizată în cadrul proiectului

Spectroscopia în IR, UV/Vis, RMN, RES, analiza elementală, Difrakția cu raze X pe pulbere și monocristal, termogravimetria, Ciclo-Voltamperometria, magnetochimia, spectroscopia electronică SEM, TEM, EDAX, Autosorber, Determinarea punctului de topire.

9. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului

- Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică a USM;
- Iniversitatea din Tiraspoil cu seduil la Chișinău,
- Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al MCC;
- Institutul de Fizică Aplicată al MCC;
- Universitatea de Medicină și Farmacie „N.Testimețeanu” din Chișinău

10. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului

- Universitatea din Dusseldorf (Germania)
- Universitatea din Saragoza (Spania)
- Universitatea din Viena (Austria)
- Centrul National pentru Cercetări Științifice, Grenoble (Franța)
- Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași (România)
- Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași (România),

11. Dificultățile în realizarea proiectului. Financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc.

- O dificultate importantă este atragerea tineretului în activități de cercetare și inovare, cauza majoră fiind salariile mici și condițiile de trai dificile.

- 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).

Obstacolele – lipsa în R.Moldova a aparatajului necesar (complectul amplu al microscopiei electronice, celulele solare electrochimice, magnetochimia și alt.) pentru caracterizarea cât mai completă a combinațiilor complexe sintetizate.

12. Diseminarea rezultatelor obținute **în proiect** în formă de prezentări la foruri științifice (comunicări, postere)

Manifestări științifice internaționale (în Republica Moldova)

1. DRUȚĂ, V. Dr.chimie. New Functionalized Derivatives of Bimesitylene as Precursor for Obtaining of Polyfunctional Ligands. In: *International Conference "Modern technologies in the food industry–2022 (MTFI – 2022)"*, 20–22 October, 2022, Chișinău, Republic of Moldova, p.81. Poster

13. Aprecierea și recunoașterea rezultatelor obținute **în proiect** (premii, medalii, titluri, alte aprecieri).

1. LOZAN, V., PARSHUTIN, Vl., COVALI, Al., JOVMIR, T. **Medalie de Aur**. Process for

corrosion protection of steel in water. Expoziția Internațională EUROINVENT, ediția a 14-a, 27-28 mai, 2022, Iași, România.

2. LOZAN, V., PARSHUTIN, VI., COVALI, AL., JOVMIR, T. **Medalie de Aur.** „Procedeu de protecție a oțelurilor contra coroziunii în apă” Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian Vuia,, Timișoara, ediția a VIII-a, 08-10 octombrie 2022, România.
3. A fost acordată **Diploma de Excelență ANACEC** (Lozan Vasile) pentru lucrarea de doctor habilitat.
14. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute **în proiect** în mass-media:
Nu s-au efectuat.
15. Teze de doctorat / postdoctorat susținute și confirmate în anul 2022 de membrii echipei proiectului
Gorincioi Viorina, Sinteza și studiul combinațiilor complexe polinucleare ale metalelor –s și – d cu acidul salicilic și derivații lui. **Teză de doctorat.** Consultant științific: Doct hab. științe chimice, Vasile Lozan
16. Materializarea rezultatelor obținute **în proiect** – nu s-au efectuat
17. Informație suplimentară referitor la activitățile membrilor echipei în anul 2022.
 - ✓ **Lozan V.** Președinte al comisiei de Stat pentru evaluarea tezelor de licență, specialitatea chimie biofarmaceutică, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică a USM (6-8 iunie 2022)
 - ✓ **Lozan V.** Membru al Consiliul Științific de susținere a tezelor de doctor. (Melnic E.).
 - ✓ **Lozan V.** Referent oficial, Consiliul Științific de susținere a tezelor de doctor (Rusnac R.).
 - ✓ **Lozan V.** *Chemistry Journal of Moldova*, membru al colegiului de redacție.
 - ✓ **Melnic S.** Expert la seminarul de profil la prezentarea tezei de doctor. (V.Gorincioi)
18. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect.

Ro:

- Au fost obținuți polimeri coordinativi poroși noi ai unor elemente 3d și lantanide (12 compuși) în baza liganzilor ce conțin grupe carboxilice, fosfonice și cu atomi de azot donori, cu porozitate permanentă, hidrolitic și termic stabili. Aceștea pot fi utilizați ca potențiali sorbenți pentru realizarea procesului de stocare a gazelor și în calitate de catalizatori în procesele eterogene de acilare.
- A fost realizată sinteza combinațiilor complexe polinucleare (4 compuși) a unor metale 3d în baza liganzilor ce conțin atomii donor S, C, O, N și de tip Baze Schiff. Aceștea 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.
- Combinațiile complexe heteronucleare ale manganului(II), nichelului(II) și cobaltului(II) în baza acidului sebacic și o-fenantrolină, caracterizați prin difracția cu raze X posedă

proprietăți feromagnetice și antiferomagnetice.

● În 2022, în cadrul proiectului, au fost publicate 2 articole științifice în reviste prestigioase, membrii echipei au participat la o conferință științifică internațională și au publicat 1 rezumat, au obținut 1 brevet, s-au depus 3 cereri de brevet și s-a obținut o decizie pozitivă de acordare a unui brevet. La saloanele Internaționale de invenție brevetele au fost premiate cu medalii de aur (2). A fost susținută o teză de doctor în științe chimice, sunt în curs de realizare 1 teza de doctor și o teză de master.

En:

- New porous coordination polymers of some 3d elements and lanthanides (12 compounds) were obtained based on ligands containing carboxylic, phosphonic groups and with nitrogen donor atoms, with permanent porosity, hydrolytically and thermally stable. They can be used as potential sorbents for gas storage and as catalysts in heterogeneous acylation processes.
- The synthesis of coordination polynuclear complexes (4 compounds) of some 3d metals based on ligands containing S, C, O, N donor atoms and Schiff bases was carried out. They possess enhanced antibacterial properties against bacteria and fungi, inhibitory properties of fungal proliferation in biological processes and can serve as potential catalysts of redox processes or as molecular magnets.
- Heteronuclear coordination compounds of manganese(II), nickel(II) and cobalt(II) based on sebacic acid and o-phenanthroline, characterized by X-ray diffraction possess ferromagnetic and antiferromagnetic properties.
- In 2022, within the project, 2 scientific articles were published in prestigious journals, team members participated in an international scientific conference and published 1 abstract, obtained 1 patent, 3 patent applications were submitted and a positive decision of a patent was obtained. At the International invention salons, the patents were awarded with gold medals (2). A doctoral thesis in chemical sciences was defended, 1 doctoral thesis and a master's thesis are in progress.

19. Recomandări, propuneri:

Alocarea unui fond financiar în mărime de 20%, care va servi drept bază de cofinanțare pentru participare la diverse concursuri naționale și internaționale

Conducătorul de proiect

Dr. hab. LOZAN Vasile



Data: 16 noiembrie 2022

LS

**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul de referință în cadrul proiectului din Programul de Stat**

cu titlul: *"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

4. Articole în reviste științifice

4.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF)

1. TSYMBAL, L.V., ANDRIICHUK, I.L., LOZAN, V., SHOVA, S., LAMPEKA, Y.D. Synthesis and crystal structure of diaqua(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) zinc(II) bis(hydrogen-4-phosphonato-biphenyl-40-carboxylato)(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) zinc(II). In: *Acta Cryst.* 2022. E78, 625–628. <https://doi.org/10.1107/S2056989022004534>.

4.3. în reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

1. GORINCHOY, V., CUZAN, O., MELNIC, S., PETUHOV, O., SHOVA, S. Synthesis and characterisation of new {Fe₂CrO} heterotrinnuclear iron-chromium clusters. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, v.16, Nr.2. p. 66-75. Categoria A (nu a fost incus în raportul din a. 2021).

7. Teze ale conferințelor științifice

7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. DRUȚĂ, V., LOZAN, V. New Functionalized Derivatives of Bimesitylene as Precursor for Obtaining of Polyfunctional Ligands. In: *Proceedings of the International Conference MODERN TECHNOLOGIES IN THE FOOD INDUSTRY-2022 (MTFI – 2022)*, 20–22 October, 2022, Chișinău, Republic of Moldova, p.81.

9. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții

Cereri de brevet de invenție:

1. JOVMIR T., LOZAN, V. S-Metil-izotiosemicarbazona aldehidei 4-metil-6-formilsalicilice. Cerere de brevet de invenție număr de depozit: 07.11.2022 , No. 2370.
2. CUBA, L.; SOVA, S.; SIMINEL, A.; SIMINEL, N.; DRAGANCEA, D. Compus trinuclear de zinc pe bază de semicarbazona 2,3-dihidroxibenzaldehidei și anioni de pivalați, în calitate de coliganzi, cu proprietăți fotoluminescente. Cerere de brevet de invenție număr de depozit: a 2022
3. LOZAN, V., PARȘUTIN, V., COVALI, Al., JOVMIR, T. Procedeu de protecție a oțelului în apă. Cerere de brevet de invenție număr de depozit: 08.11.2022, No.2372.

Hotărâri pozitive privind acordarea brevetelor de invenție

1. LOZAN V., JOVMIR T.; PARȘUTIN VL., COVALI Al. Procedeu de protecția a oțelului de coroziune în apă. Brevet de invenție MD1615 Y; Data publicării: 2021-04-30.

Brevete de invenție obținute (eliberate)

1. LOZAN, V., PARȘUTIN, VL., COVALI, Al., JOVMIR, T. *Procedeu de protecție a oțelurilor contra coroziunii în apă*. Brevet de invenție MD1534 Z; data eliberării 2021.12.31.

**Executarea devizului de cheltuieli, conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare
(la data raportării)**

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.04

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Remunerarea muncii angajaților conform statelor	211180	908.6	+5.0	913.6
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100	263.5	+1.4	264.9
Deplasări în interes de serviciu peste hotare	222720	40.0		40.0
Servicii neatribuite altor aliniate	222990	5.0		5.0
Indemnizații pentru incapacitatea temporară de muncă achitate din mijloacele financiare ale angajatorului	273500	5.0		5.0
Alte prestații sociale ale angajatorilor	273900	-	+18.0	18.0
Procurarea masinilor si utilajelor	314110	65.7		65.7
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	110.0		110.0
Total		1 397.8		1 422.2

Conducătorul organizației  / Dr.hab. Aculina ARÎCU

Contabil șef  / Viorica BOLOGA

Conducătorul de proiect  / Dr.hab. Vasile LOZAN



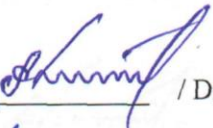
Data: 07.11.2022

Componența echipei proiectului

Cifrul proiectului 20.80009.5007.04

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului)						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Lozan Vasile	1957	Dr. hab.	0,75	01.01.20	
2.	Druță Vadim	1971	Dr.	1,0	01.01.20	
3.	Dragancea Diana	1974	Dr.	1,0	01.09.21	
3.	Melnic Silvia	1976	Dr.	0,5	01.01.20	
4.	Cuzan Olesea	1989	Dr.	1,0	01.01.20	
5.	Țapcov Victot	1958	Dr.	0,5	01.01.20	
6.	Șova Sergiu	1958	Dr.	0,25	01.01.20	
7.	Jovmir Tudor	1952	-	1,0	01.01.20	
8.	Pușcașu Boris	1950	-	0,5	01.01.20	
9.	Gorincioi Viorina	1978	-	1,0	01.01.20	
10	Vodă Irina	1986	-	0,5	01.09.20	
11.	Lozan Raisa	1957	Dr.	0,5	01.01.21	
12.	Derivolcov Ion	1998	-	1,0	01.07.21	
13.	Neguța Elena	1993	-	0,5	15.10.21	

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	31
--	----

Conducătorul organizației  / Dr.hab. Aculina ARÎCUContabil șef  / Viorica BOLOGAConducătorul de proiect  / Dr.hab. Vasile LOZAN