

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2025

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2025

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL**(pentru etapa 2025)****privind implementarea proiectului din cadrul concursului**

Stimularea excelenței cercetărilor științifice
pentru anii 2025-2026

Proiectul Sinteza și utilizarea nano-oligomerilor polifuncționali cu conductivitate ridicată
(titlul proiectului)

Cifra proiectului 25.80012.5007.72SE

Prioritatea strategică V. Tehnologii inovative, energie sustenabilă, digitalizare

Rectorul USM

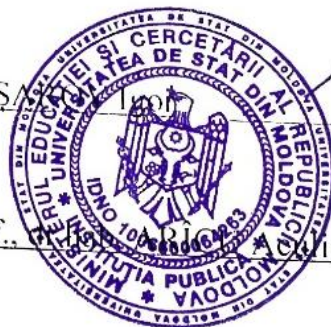
prof. dr. Ștefan

Președintele Consiliului științific

m. c., conf.,

Conducătorul proiectului

m.c., prof., dr.hab. MACAEV Fliur



Chișinău, 2025

CUPRINS:

1. Scopul etapei 2025 conform proiectului depus la concurs.....	
2. Obiectivele etapei 2025.....	
3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2025.....	
4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025.....	
5. Rezultatele obținute	
6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice.....	
7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului 2025.....	
8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului 2025.....	
9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului 2025.....	
10. Dificultăți în realizarea proiectului: financiare, organizatorice, legate de resursele umane	
11. Recomandări, propuneri.....	
12. Lista lucrărilor științifice, publicate în anul 2025 (Anexa 1).....	
13. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2025 în limba română și în limba engleză (Anexa 2).....	
14. Executarea devizului de cheltuieli din contractul de finanțare pentru anul 2025 (Anexa 3)...	
15. Componenta echipei conform contractului de finanțare pentru anul 2025 (Anexa 4).....	

1. Scopul etapei 2025 conform proiectului depus la concurs (obligatoriu).

Scopul principal al acestui etapei 2025 este de a crea noi oligopolimeri multifuncționali prin policondensarea oxidativă a aminelor aromatice și fenolilor, ca bază pentru producerea de materiale la scară nanometrică cu conductivitate electrică.

2. Obiectivele etapei 2025 (obligatoriu).

Realizarea unei noi direcții de sinteză catalitică, bazată pe studiul reacțiilor a policondensării oxidative ale unor substanțe inițiale a aminelor aromatice și a fenolilor, care se vor solda cu prepararea unei game vaste de oligolimeri, de diferite tipuri structurale.

Realizarea reacțiilor de policondensare oxidativă.

Determinarea condițiilor optime pentru obținerea nanooligomerilor sub acțiunea undelor ultrasonice.

Analiza influenței condițiilor de reacție asupra formării oligomerilor.

Evaluarea proprietăților materialelor polimerice obținute.

Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2025 (obligatoriu)

Etapa I. Determinarea condițiilor optime pentru obținerea nanooligomerilor sub acțiunea undelor ultrasonice.

Activitatea 1. Realizarea reacțiilor de policondensare oxidativă.

Activitatea 2. Analiza influenței condițiilor de reacție asupra formării oligomerilor.

Activitatea 3. Evaluarea proprietăților materialelor polimerice obținute.

3. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025

Nanooligomerii obținuți prin reacții de policondensare oxidativă sub influența undelor ultrasonice. Identificarea condițiilor optime pentru desfășurarea reacțiilor, inclusiv temperatura, timpul de reacție și proporțiile reactivilor. Caracterizarea nanooligomerilor obținuți, incluzând structura, morfologia și proprietățile conductive. 20 tipuri de oligomere cu compoziția diferită. Baza de date de proprietăți oligomerilor obținuți 1 rezumat la conferința. Raport științific intermediar.

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

Studiul literaturii de specialitate a demonstrat, că datele privitoare la proprietățile fizice, mecanice și chimice ale materialelor, produse pe baza polimerizării 1,4-diamino-naftalenei, sunt într-un număr foarte redus. Sub acest aspect, scopul acestei lucrări a fost prepararea poli-(1,4-diamin-naftilenei) de dimensiuni nanometrice prin policondensare chimică oxidativă și studierea proprietăților acesteia.

Reacția de polimerizare a 1,4-diamino-naftalenei a fost efectuată folosind un omogenizator cu ultrasunete. Semnalul la 3060 cm^{-1} în **spectrul IR** al polimerului sintetizat poate fi atribuit vibrației de deformare a legăturii C-H din inelul aromatic. Cele două benzi la 1657 cm^{-1} și 1589 cm^{-1} sunt atribuite vibrației de alungire a legăturii C=C în inelele de naftalină din scheletul polimerului. Trebuie menționat faptul, că în spectrul IR nu există semnale care ar putea corespunde semnalelor caracteristice vibrațiilor de alungire a legăturii N-H din gruparea amino, ceea ce poate indica asupra faptului, că polimerizarea în aceste condiții se desfășoară în așa mod, încât amina secundară nu se formează. Este cel mai probabil, că amina corespunzătoare să se formeze ca urmare a polimerizării. Picurile caracteristice la 1378 și 1295 cm^{-1} indică prezența vibrațiilor de alungire a legăturilor C-N-C și pot reflecta structurile chinoide și benzenoide din scheletul polimerului. Semnalul intens la 763 cm^{-1} este caracteristic vibrațiilor de deformare a legăturii C-H aromatice din afara planului. **Spectrele UV-vis** ale polimerului sintetizat au demonstrat două benzi puternice de absorbție la 250 și 345 nm. Banda de absorbție la 340 nm se explică prin tranziții $n \rightarrow \pi^*$ în inelul de naftalină conjugat cu cuplurile de electroni neparticipanți ai atomilor de azot. Banda de absorbție la 250 nm se datorează tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ în structurile benzoide și chinoide.

Probele obținute ale polimerului poli-(1,4-diamino-naftalenei au fost studiate prin metoda **Rezonanței Electronice Paramagnetice (REP)**. În Fig. 3 este indicat spectrul REP, care reprezintă o linie unică aproape simetrică de absorbție rezonantă a undelor electromagnetice cu lățimea (the peak-to-peak width- *engl.*) $W = (1,45 \pm 0,08)\text{ mT}$ și factorul g , $g = 2,0036 \pm 0,0005$, ceea ce indică prezența unui radical în structura probei studiate. Aceste valori au fost comparate cu W și g pentru proba de referință, radicalul 1,1-difenil-2-picril-hidrazil (DPPH). Cristalele crescute din DPPH dizolvat în eter etilic la temperatura camerei sunt caracterizate printr-o linie REP izotropă, pentru care $W = (0,16 \pm 0,02)\text{ mT}$ și $g = 2,0036 \pm 0,0001$. Se poate observa, că pozițiile spectrale ale liniilor REP în ambele cazuri coincid practic, în timp ce lățimea W a liniei REP a radicalului liber poli-(1,4-diamino-naftalenă) este de 9,06 ori mai mare decât W pentru DPPH. Această valoare W mai mare pentru poli-(1,4-diamino-naftalenă) în comparație cu W pentru DPPH indică o delocalizare mai mare a electronului cu spin impar în poli-(1,4-diamino-naftalenă), comparativ cu DPPH. **Degradarea termică** a poli-(1,4-diamino-naftalenei) a fost studiată prin metode termogravimetrice (TG). Datele analizei TG arată, că pierderea de masă începe la $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vezi Fig. 4) și până la $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ are loc până la 85% pierdere de masă. La temperaturi peste $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, copolimerul se descompune aproape complet cu formarea particulelor cu greutate moleculară mică. În spectrul ^1H RMN sunt prezente semnale în câmp slab la $\delta\ 9,50\text{--}7,00\text{ ppm}$, corespunzătoare deplasării chimice a protonilor aromatici ai inelului

naftalinei, care se suprapun cu semnalele protonilor grupei NH_2 ai dodecilaminei. Forma și numărul picurilor confirmă structura polimerică a probei. Semnalele în câmp puternic la δ 1,04 și 1,42 ppm, caracteristice fragmentelor de dodecilamină alifatică, sunt de asemenea prezente în spectrul ^1H RMN. Analiza spectrelor ^{13}C RMN ale probelor demonstrează, de asemenea, prezența semnalelor în câmp puternic, care se datorează prezenței unei cantități suficiente de surfactant în probe, ceea ce este necesar pentru formarea nanoparticulelor. **Imaginile microscopului electronic cu scanare (SEM)** oferă detalii complexe ale morfologiei poli-(1,4-diamino-naftalenei) sintetizate. Pe suprafața probei sintetizate sunt observate aglomerări pronunțate de particule, formând blocuri cu dimensiuni cuprinse între 10 și 50 μm . A fost stabilit, că aceste blocuri constau adesea din conglomerate de particule mai mici, cu dimensiunea mai joasă de 1 micron. Acest fenomen poate fi explicat prin procese de îngroșare și se datorează acțiunii forțelor de atracție intermoleculare, care provoacă adeziunea și coalescența (contopirea) particulelor în timpul sintezei sub influența condițiilor locale și a agentului tensioactiv utilizat. De rând cu clusterelor mari, se observă și structuri filamentoase alungite cu o lungime de aproximativ 25 μm și un diametru de la 1 până la 2 μm . Era de presupus, că energia ultrasonică va promova distribuția uniformă a reactivilor în soluție și, astfel, va influența formarea particulelor de dimensiune controlată, în funcție de parametrii de funcționare și durata expunerii. Cu toate acestea, dimensiunile particulelor observate variază semnificativ, indicând o creștere neuniformă și o mare varietate de dimensiuni și forme, ceea ce sugerează parcurgerea unui proces de sinteză complex. Astfel, ca rezultat al acestei lucrări, a fost realizată sinteza materialelor organice polimerice de dimensiuni nanometrice. A fost stabilit că polimerizarea 1,4-diaminonaftalenei are loc cu formarea legăturilor $\text{N}-\text{C}$ și $\text{N}=\text{C}$. Folosind rezonanța electronică paramagnetică a fost descoperită prezența radicalilor în lanțul polimeric și a fost determinată poziția acestora pe atomul de azot. Studiul micromorfologiei polimerului a relevat o structură poroasă neregulată cu dimensiune a porilor mai mică de 5 μm . A fost demonstrate, că nanopolimerii sunt stabili termic până la 140°C . Reacția dintre 2-metilanilină (2-MeAn) și 1,3-benzendiol (1,3-BD) a fost efectuată cu unde ultrasonice în prezența persulfatului de potasiu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ca agent oxidant într-un mediu de HCl . S-a obținut un material a cărui structură a fost ulterior determinată și proprietățile sale au fost analizate. Spectrele FT-IR ale compușilor sintetizați au oferit informații valoroase despre conexiunea dintre amina aromatică și 1,3-BD în timpul polimerizării oxidative. În mod special, vibrațiile de întindere a legăturii $\text{N}-\text{H}$ prezente în amine aromatice au fost observate la un număr de undă de 3227 cm^{-1} . Benzile de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de întindere ale legăturii $\text{C}-\text{H}$ (2920 cm^{-1}) au fost detectate identificând gruparea $-\text{CH}_3$. Picuri proeminente caracteristice inelului benzenic au fost observate în intervalul 1633 până la 1554 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor de întindere ale structurilor

benzenoide ($C=C$). În plus, benzile observate la 1277 și 1350 cm^{-1} pot fi atribuite absorbțiilor de întindere ale legăturilor $C-N$ ale grupării aminice $C-O$ și, respective, $C-N$. Benzile observate la numerele de undă 728 , 829 și 863 cm^{-1} corespund deformării în afara planului a legăturilor $C-H$ din inelul aromatic. Aceste descoperiri sugerează prezența grupărilor $-NH$ și $-OH$ în structura „(co)-oligomerului”. **Spectrul RMN 1H** prezintă patru grupe de semnale într-un raport integral de $1:4:1:3$. În câmp slab există un singlet la $9,16\text{ ppm}$, corespunzător unei amine aromatice. În spectrul carbonului, se observă zece semnale, experimentul DEPT indicând că rezonanțele de $179,3\text{ ppm}$, $150,1\text{ ppm}$, $136,4\text{ ppm}$ și $134,6\text{ ppm}$ corespund atomilor de carbon cuaternari. În schimb, semnalele la δ $131,4\text{ ppm}$, $127,7\text{ ppm}$, $127,3\text{ ppm}$, $126,7\text{ ppm}$, $94,7\text{ ppm}$ și $17,7\text{ ppm}$ corespund atomilor de carbon cu un număr impar de protoni atașați. Semnalul de la $17,7\text{ ppm}$ este atribuit atomului de carbon al grupării metil a toluidinei. S-a constatat, că **spectrul REP** al compusului sintetizat (2-MeAn-co-1,3-BD), măsurat în banda X la temperatura camerei, constă dintr-o singură linie cu factorul $g = 2,0036 \pm 0,0003$ și lățimea de la vârf la vârf $Bpp = (1,45 \pm 0,08)\text{ mT}$. Factorul g pentru (1) coincide cu factorul g pentru 2,2-Difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), care este utilizat ca câmp magnetic standard ($g = 2,0036$). Lățimea liniei REP de la vârf la vârf a ecuației (1) este de 16 ori mai mare decât $0,09\text{ mT}$ pentru Bpp a DPPH. Aceasta indică faptul că în (1), interacțiunea de schimb între electronii aproape liberi este de 16 ori mai slabă decât în DPPH. Toate cele de mai sus indică faptul că interacțiunea dintre 2-MeAn și 1,3-BD s-a soldat cu formarea unui compus trinuclear. Pentru a confirma presupunerea noastră, a fost efectuată o analiză pentru a determina masa moleculară a produsului.

Analiza HRMS a arătat un pic al ionului molecular m/z la 319 , 1443 , în concordanță cu calculele teoretice ale structurii propuse (319 , 1441). Pe baza structurii finale a compusului obținut, a fost propus un posibil mecanism de reacție. În timpul interacțiunii 2-metilanilinei cu un agent oxidant, gruparea $-NH_2$ suferă inițial oxidare, formând radicalul $R1\bullet$. Acest radical poate exista în două forme de rezonanță. Datele din literatură, arată că în aceste condiții, rezorcinolul poate suferi de asemenea oxidare, grupările hidroxil din inelul benzenic fiind expuse, ceea ce conduce la obținerea radicalului de tip $R2\bullet$ (fenoxil). Acest radical ($R2\bullet$) poate fi în echilibru cu trei forme de rezonanță. Complexitatea reacției de oxidare-policondensare investigate constă în faptul, că atât radicalii $R1\bullet$, cât și $R2\bullet$, precum și posibilele lor forme de rezonanță pot interacționa, generând molecule dimerice. Moleculele dimerice cu diverse compoziții și structuri suferă ulterior oxidare (datorită grupărilor OH sau NH_2) în etapele ulterioare ale procesului. Radicalii dimerici formați și formele lor de rezonanță se pot recombina între ei, iar radicalii sunt generați din moleculele monomere. În etapele ulterioare ale

procesului, n-merii, care păstrează atât grupările amină, cât și cele hidroxil, suferă în mod similar o oxidare. Aceasta provoacă recombinarea structurilor de rezonanță și izomerizarea centrelor radicalice rezultate în structuri aromatice. Acest model formează macromolecule de copolimer compuse din unități de tip metil anilină și rezorcinol. **Analize UV-Vis:** Spectrele UV-Vis ale materialului sintetizat (2-MeAn-co-1,3-BD) au fost măsurate în DMSO și prezentate în Fig. 4a. Aceste spectre au relevat două benzi de absorbție proeminente la 280 și 435 nm. Banda de absorbție de la 435 nm este atribuită tranziției $n \rightarrow \pi^*$ din inelul fenazină, care este conjugată cu perechea de electroni neparticipanți ai grupărilor -NH-. Pe când banda de absorbție de la 280 nm corespunde tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ asociate cu structurile benzenoide și chinoide. Proprietățile optice ale compusului au fost evaluate prin spectroscopie, iar energiile benzilor interzise au fost calculate din graficele Tauc, prezentate atât pentru probele concentrate, cât și pentru cele diluate. Analiza Tauc a unei presupunerii directe a relevat prezența a două regiuni liniare, indicând tranziții electronice distincte. Un astfel de comportament sugerează existența mai multor benzi optice interzise, un fenomen adesea observat în sisteme complexe, precum polimerii conjugați sau materialele hibride. Energiile benzilor interzise au fost determinate ca fiind de 3,1 eV atât pentru probele concentrate, cât și pentru cele diluate. În plus, au fost stabilite energii ale benzilor interzise mai mari, de 4,2 eV și, respectiv, 4,6 eV, pentru probele concentrate și diluate. Degradarea termică a substanțelor sintetizate (2-MeAn-co-1,3-BD) a fost studiată folosind tehnici termogravimetrice. Termograma a fost înregistrată la 25-700 °C cu o viteză de încălzire de 10 grade pe minut. În TGA, prima pierdere în greutate de 1,3% în intervalul de temperatură 80-100 °C se datorează pierderii moleculelor de apă și a dopanților. A doua și centrala pierdere în greutate în intervalul 200-300 °C (aproximativ 31,3%) a fost legată de descompunerea grupelor funcționale. În al treilea rând, pierderile în greutate (21,4%) începând de la 320 °C pot fi atribuite degradării termice a compusului. Curba analizei termogravimetrice diferențiale (DTGA) a arătat un pic proeminent la aproximativ 300 °C, indicând temperatura la care are loc cea mai semnificativă pierdere în greutate. Analiza XRD a substanțelor sintetizate (2-MeAn-co-1,3-BD) relevă natura semicristalină a materialului. Prezența vârfurilor ascuțite în intervalul $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$, în special la 11° , 23° și 26° , indică faptul că materialul are un anumit grad de cristalinitate. Aceste vârfuri pot fi atribuite structurii fenilen aminei. Cu toate acestea, intensitatea acestor vârfuri scade, sugerând că cristalinitatea nu este foarte mare și că compusul poate fi parțial amorf. Apariția unor vârfuri noi, mai mici, în jurul valorii de 40° indică o creștere cristalină în stadiu incipient, ceea ce implică faptul, că materialul este încă în curs de dezvoltare structurală. Acest comportament se aliniază cu observațiile comune la polimerii și copolimerii conjugați, unde flexibilitatea și dezordinea inerente lanțurilor polimerice împiedică formarea unei ordini pe distanțe lungi, astfel împiedicând

cristalizarea completă. Aceasta provoacă absența vârfurilor de difracție de ordin superior, susținând ideea că interacțiunile de stivuire π - π ale compusului nu sunt complet ordonate. Prin urmare, materialul prezintă o structură semicristalină, cu zone dezordonate care reflectă natura complexă, hibridă a acestor materiale. Aceste caracteristici sunt frecvent observate în studiile sistemelor polimerice conjugate, care prezintă un amestec de faze cristaline și amorse. **Microscopia electronică de scanare (SEM)** a fost utilizată pentru a studia morfologia suprafeței și structura internă a substanțelor sintetizate ale nanocompozitului (2-MeAn-co-1,3-BD). Examinarea SEM a nanocompozitului sintetizat a relevat că morfologia predominantă constă din blocuri dreptunghiulare cu o lungime maximă de aproximativ 2 μ m. O morfologie diferită se observă pe unele suprafețe ale probelor, caracterizată prin formarea de nanofibre. Interesant este că aceste nanofibre domină blocurile dreptunghiulare în ceea ce privește prevalența și vizibilitatea. Nanofibrele sunt caracterizate printr-o lungime de câțiva micrometri și un diametru în intervalul 100 – 400 nm. **Conductivitate electrică:** Conductivitatea compusului sintetizat a fost studiată prin patru măsurători ale conductivității cu sondă la temperatura camerei. În scopuri de măsurare, polimerul este de obicei necesar sub formă de pelete, decât sub formă de pulbere. Prin urmare, polimerul a fost comprimat la 70 MPa pentru a forma pelete cu un diametru de 7 mm și o grosime de 1 mm. Conductivitatea electrică a copolimerului sintetizat a fost determinată a fi $4,6 \cdot 10^{-6}$ S/cm. În schimb, modificările timpului de reacție, concentrațiile inițiale de material și cantitatea de HCl utilizată au influențat conductivitatea polimerului. Rezultatele acestor măsurători confirmă faptul, că materialul sintetizat prezintă proprietăți semiconductoare. Putem observa asemănările și diferențele dintre acestea dacă comparăm oligo-(2-MeAn-co-1,3-BD) cu poli-(o-toluidina) (POT). Analiza termogravimetrică (TGA) reprezintă un proces de degradare în mai multe etape în ambii compuși. Cu toate acestea, degradarea completă a POT se observă la 491 °C, în timp ce oligo-(2-MeAn-co-1,3-BD) la temperaturi peste 320 °C. Ambele substanțe sintetizate (POT și compusul nostru) s-au dovedit a fi solubile în diverși solvenți organici comuni, cum ar fi THF, DMSO și DMF.

5. Diseminarea rezultatelor

Rezultatele activității au fost prezentate sub formă de comunicări orale și postere la conferințe științifice (Anexa 2).

O prezentarea poster la International Congress MEDICINE, MOLECULAR AND ENVIRONMENTAL SCIENCES 2025 “From chemistry to medicine – 35 years of Moldo-Romanian scientific collaboration”, 10-15 November 2025, Chișinău, Republica.

O prezentarea poster la Central European NMR Symposium & Bruker Users’ Meeting. 3 – 4 September 2025, Budapest, Hungary

6. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute

Impactul științific: Pentru prima dată a fost propusă și realizată sinteza o nouă poli(1,4-diaminonaftalină) din monomerul 1,4-diaminonaftalină la scară nanometrică printr-o metodă de polimerizare oxidativă. Reacția a fost efectuată într-un mediu acid (HCl) sub un omogenizator cu ultrasunete la 0 °C, în timp ce persulfatul de potasiu a fost utilizat ca inițiator radicalic. Acest polimer a fost caracterizat folosind diverse tehnici, inclusiv FTIR, spectroscopie UV-Vis, analiză termogravimetrică (TGA), microscopie electronică cu scanare (SEM), analiză RMN și metode de rezonanță paramagnetică electronică (EPR). Nanopolimerii s-au dovedit a fi stabili termic până la 200 °C. Datele EPR au confirmat în continuare prezența electronilor nepereche pe atomii de azot din cadrul coloanei vertebrale a polimerului. **Impactul social:** Proiectul propus va oferi oportunități semnificative pentru transferul de competențe și cunoștințe către tinerii cercetători, inclusiv masteranzi și doctoranzi. Tinerii cercetători vor avea ocazia să se implice activ în activitățile de cercetare desfășurate în cadrul proiectului. Aceștia vor lucra alături de membrii experimentați ai echipei de cercetare, câștigând experiență practică în domeniul sintezei nano-polimerilor și caracterizării acestora. Tinerii cercetători (absolvenți ai USM) Alexander Batanov și Danil Feldman, care lucrează în Laboratorul de Sinteza Organică, au primit sprijin și îndrumare din partea cercetătorilor seniori implicați în proiect. Aceștia au primit îndrumare și sprijin în desfășurarea propriilor cercetări și în stăpânirea metodologiilor și tehnologiilor avansate în nanotehnologie și polimeri. Pentru tinerii cercetători a fost organizată o instruire specializată, acoperind diverse aspecte ale acestui domeniu, cum ar fi metodele de sinteză, caracterizarea și analiza nanopolimerilor, precum și metode avansate de cercetare. **Impactul economic al proiectului:** Dezvoltarea și implementarea de noi metode de sinteză asistată de ultrasunete pentru producerea diverselor produse cu valoare adăugată mare este importantă din punct de vedere economic și poate genera beneficii pentru stat dacă invențiile rezultate sunt implementate. Aceste avantaje includ: costuri reduse ale metodelor nou dezvoltate în comparație cu metodele tradiționale, costuri reduse de întreținere pentru echipamentele necesare implementării unor astfel de tehnologii, costuri reduse de tratare a apelor uzate cu niveluri de poluare semnificativ mai mici decât în cazul metodelor tradiționale, costuri reduse de protecție împotriva incendiilor datorită utilizării reduse a solvenților inflamabili și costuri reduse de filtrare a aerului în instalațiile industriale datorită concentrațiilor reduse de compuși organici volatili din aer.

7. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului (obligatoriu)

Infrastructura de cercetare al *Institutul de Chimie, USM* utilizată pentru *caracterizarea spectrale*: Spectrometrul RMN Bruker-AVANCE III de 400 MHz; Spectrometrul de masa în compănonența sistemului de cromatografie cu gaze GC-MS system Agilent Technologies 7890A și detectorul selectiv de masă 5975C (GC-MSD) echipat cu injectorul de tip split-splitless; Spectrofotometrul PerkinElmer LAMBDA 25 UV/Vis; Spectrometrul IR Jasco FTIR 6100; Analizatorul de elemente Elementar Vario LIII.

Infrastructura de cercetare al *Centrul Național pentru Studiul și Testarea Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei*, utilizată pentru *caracterizarea spectrale*: rezonanță electronică de spin (ESR), analiză termogravimetrică (TGA), microscopie electronică cu scanare (SEM).

8. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului (obligatoriu)

Infrastructura de cercetare al laboratorul *Polimeri de policondensare și termostabili al Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iasi, Romania* utilizată pentru *caracterizarea spectrale*: Informațiile structurale, inclusiv profilele spectrale SERS, au fost validate prin date RMN în stare solidă.

Infrastructura de cercetare al *Institutul de Materiale Polimerice, Academia Națională de Științe din Azerbaidjan, Sumgait, Republica Azerbaidjan* utilizată pentru *caracterizarea spectrale*: proprietăți semiconductoare, evidențiate de conductivitatea electrică a oligomerilor măsurată folosind tehnica sondei în patru puncte.

9. Dificultățile în realizarea proiectului de natură financiară, organizatorică, legate de resursele umane etc.

Dificultățile în implementarea proiectului sunt asociate cu întârzieri în materialele necesare efectuării cercetării.

10. Recomandări, propuneri (opțional).

Conducătorul de proiect _____

F. Okeev

/ m.c., prof., dr.hab. Macaev Fliur

Data: 27.11.2025

LȘ



Anexa 1

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2025

Cifra proiectului 25.80012.5007.72SE

Denumirea Proiectului Sinteza și utilizarea nano-oligomerilor polifuncționali cu conductivitate ridicată

Rezumat în limba română pentru anul 2025

În anul 2025, cercetările s-au concentrat pe crearea noilor oligopolimeri multifuncționali, folosind policondensarea oxidativă a aminelor aromatice și a fenolilor ca bază pentru producerea materialelor la scară nanometrică cu conductivitate electrică.

Au fost sintetizate 20 de probe de materiale la scară nanometrică necunoscute anterior din grupul poli(1,4-dihidrodiaminonafthalină) și bis(o-tolilamino)benzen-1,3-dioli. Structura și proprietățile materialelor rezultate au fost studiate utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR), spectroscopia UV-vizibilă, analiza termogravimetrică (TGA), difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de scanare (SEM), RMN (^{13}C -RMN și ^1H -RMN), spectroscopia de masă (MS) și spectroscopia de rezonanță paramagnetică electronică (RES).

Analizele FTIR și RMN au relevat prezența grupărilor amină (-NH) și hidroxil (-OH) în substanțele sintetizate. Analiza spectroscopiei UV-Vizibil a relevat diverse tranziții electronice la nivelurile π - π^* și n - π^* , indicând sisteme policonjugate în compus. Rezultatele analizei termogravimetrice au arătat o bună stabilitate termică, descompunerea având loc la temperaturi peste 320 °C în azot. Analiza prin difracție de raze X a relevat o structură semicristalină în materialele sintetizate. Conductivitatea nanocompozitelor a fost măsurată prin metoda cu patru sonde și s-a constatat că structura are proprietăți semiconductoare ($4,6 \cdot 10^{-6}$ S/cm). Analiza spectroscopică de masă a confirmat corectitudinea structurii propuse pe baza analizei RMN. Examinarea SEM a materialului sintetizat a arătat, că morfologia sa constă în principal din fibre. Nanofibrele sunt caracterizate printr-o lungime de câțiva micrometri și un diametru în intervalul 100–400 nm. Datele de rezonanță paramagnetică electronică au confirmat în continuare existența electronilor nepereche pe atomii de azot din material. Astfel, s-au obținut substanțe care, în ciuda structurii lor moleculare reduse, formează agregate la scară nanometrică ce prezintă proprietăți, precum conductivitatea electrică, similare cu oligomerii cunoscuți.

Rezumat în limba engleză pentru anul 2025

In 2025, research was aimed at creating new multifunctional oligopolymers through oxidative polycondensation of aromatic amines and phenols as a basis for obtaining nanoscale materials with electrical conductivity.

During the project, 20 samples of previously unknown nanoscale materials from the group of poly(1,4-dihydrodiaminonaphthalene) and bis(o-tolylamino)benzene-1,3-diols were synthesized. The structure and properties of the obtained materials were studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-visible spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), NMR (^{13}C -NMR and ^1H -NMR), mass spectroscopy (MS), and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR).

FTIR and NMR analyses revealed the presence of amine (-NH) and hydroxyl (-OH) groups in the synthesized compounds. UV-visible spectroscopy revealed various electron transitions at the π - π^* and n - π^* levels, indicating polyconjugated systems within the compound. Thermogravimetric analysis revealed good thermal stability, with decomposition occurring at temperatures above 320°C

in nitrogen. X-ray diffraction analysis revealed a semicrystalline structure in the synthesized materials. The conductivity of the nanocomposites was measured using the four-probe method, and the structure was found to have semiconducting properties (4.6×10^{-6} S/cm).

Mass spectroscopic analysis confirmed the correct structure based on NMR analyses. SEM examination of the synthesized material revealed that its morphology consists primarily of fibers. The nanofibers are characterized by a length of several micrometers and a diameter in the range of 100–400 nm. Electron paramagnetic resonance data further confirmed the presence of unpaired electrons on nitrogen atoms within the material. Thus, substances were obtained that, despite their low-molecular structure, form nanoscale aggregates exhibiting properties, such as electrical conductivity, similar to known oligomers.

Conducătorul de proiect _____

F. Okeev

/ m.c., prof., dr.hab. Macaev Fliur

Data: 27.11.2025

LȘ



**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2025 în cadrul proiectului**

Sinteza și utilizarea nano-oligomerilor polifuncționali cu conductivitate ridicată

7. Teze ale conferințelor științifice

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

- SUCMAN N, RZAYEV R., GERU I., MACAEV F. Insights into the molecular structure of toluidine-resorcinol nanomaterials *via* NMR spectroscopy. 25th CEUM. Central and Eastern European NMR Symposium and Bruker Users Meeting. September 3-4, 2025, Budapest, Hungary. p. 1. <https://www.bruker.com/en/news-and-events/events/ceum.html>

7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

- RZAYEV R., GERU I., SUCMAN N., MAMMADOV B. A., IBADOV E., MACAEV F. Oxidative Polymerization of Ortho-Phenylenediamine and 1,4-Benzenediol: A Route to Nano-Sized Oligomers. Medicine, Molecular and Environmental Sciences Congress (MedMolMed) 2025, November 10-15, 2025, Chișinău, Republica Moldova, p.103. <https://doi.org/10.19261/medmol25>

11. Recomandări, propuneri.

**Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2025**

Cifrul proiectului: 25.80012.5007.72SE

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Deplasări în interes de serviciu peste hotare	222720	33690,0		33690,0
Servicii de cercetări științifice contractate	222930	225246,0		225246,0
Servicii neatribuite altor aliniate	222999	14880,0		14880,0
Cheltuieli curente neatribuite la alte categorii	281900			
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	26184,0		26184,0
Total		300000,0		300000,0

/ Conducătorul organizației

Contabil șef

Conducătorul de proiect

Data: 27.11.



/ prof, dr. ȘAROV Igor

/ COJOCARU Liliana

/ m.c., prof., dr.hab. MACAEV Fliur

LȘ

Componența echipei conform contractului de finanțare 2025

Cifrul proiectului 25.80012.5007.72SE

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru 2025						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Macaev, Fliur	1959	dr.hab.	22	01.08.2025	31.12.2025
2.	Sucman, Natalia	1983	dr	34	01.08.2025	31.12.2025
3.	Rzayev, Ramil	1981	dr	33	01.08.2025	31.12.2025

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2025					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării
1.					

/Conducătorul organizației

Contabil șef _____

Conducătorul de proiect _____

Data: 27.11.



/ prof. dr. ȘAROV Igor

/ COJOCARU Liliana

/ m.c., prof., dr.hab. MACAEV Fliur

LȘ