

RECEȚIONAT

Agencia Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2024

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2024

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL

pentru etapa 2023

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

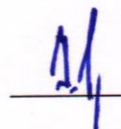
Proiectul : ”Materiale noi în baza combinațiilor complexe a metalelor cu liganzi polifuncționali
în calitate de polimeri poroși, catalizatori, substanțe biologice active și compuși nanostructurați”

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.04

Prioritatea Strategică V. *Competitivitate economică și tehnologii inovative*

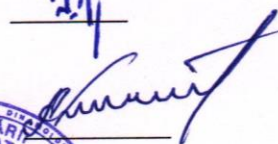
Rectorul/Directorul organizației

ȘAROV Igor




Consiliul științific/Senatul

ARÎCU Acufina



Conducătorul proiectului

LOZAN Vasile



L.Ș.

Chișinău 2024

CUPRINS:

1. Scopul și obiectivele etapei 2023
2. Acțiunile planificate și realizate în 2023
3. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2023 în limba română (Anexa nr. 1)
4. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2023 în limba engleză (Anexa nr. 1)
5. Impactul științific/social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute
6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect 2023:
 - Lista publicațiilor științifice 2023 (Anexa nr. 2)
 - Lista participărilor la conferințe
 - Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect în mass-media
7. Executarea devizului de cheltuieli (Anexa nr. 3)
8. Componența echipei proiectului pentru anul 2023 (Anexa nr. 4)
9. Informații suplimentare (Anexa nr.5)

1. Scopul etapei 2023 conform proiectului depus la concurs

„Sinteza și studiul complexilor mono- și polinucleari ai metalelor-3d, de tip *s*- și *f* cu liganzii micști rigizi, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil și bis-imidazolil-bis-fenilen, mesitol-1,3,5-tri-*p*-fenilfosfonic, acidul 5-(4-carboxi-5-metil-1H-1,2,3-triazol-1-il) izoftalic, carboxi-bifenil-fosfonic, baze Schiff a 2,6-diformil-4-*t*-Bu-fenol cu tiocarbohidrazida, derivații acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic, acidul sebacic și derivații ai acidului salicilic, precum și a nanoparticulelor de oxizi de fier micști reesind din carboxilatii trinucleari micști, ca materiale sorbtive, biologic active și ca precursori pentru obținerea nanomaterialelor.”

2. Obiectivele etapei 2023

- Realizarea sintezei liganzilor: baze Schiff derivând de la 2,6-diformil-4-*t*-Bu-fenol cu tiocarbohidrazida, tio- și izotiosemicarbazidă, tio- și semicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic.
- Elaborarea metodelor de sinteză a complexilor mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție 3d, de tip *s*- și *f* prin varierea concentrațiilor sărurilor metalelor planificate și a liganziilor sintetizați, a temperaturii, timpului de reacție, valoarea pH-lui, atmosferei reacției etc. Purificarea produselor obținute și optimizarea condițiilor de creștere a monocristalelor complexilor sintetizați;
- Optimizarea condițiilor reacțiilor de obținere a materialelor nanostructurate (solventul, concentrația complexilor, regimul de temperatură și durata interacțiunii, reacții sonochimice, solvotermale, etc).
- Elaborare metodelor de obținere și 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, 4,4'-bis-imidazolil-bis(fenilenă), acidul 1-N-(4carboxifenil)-4-carboxil-5-metil-triazol, acidul 5-(4-carboxi-5-metil-1H-1,2,3-triazol-1-il)izoftalic, mesitol-1,3,5-tri-*p*-fenilfosfonic, prin alegerea solvenților adecvați, a regimului de temperatură și timpului reacției;
- Sinteza rețelelor metal-organice polimerice poroase a metalelor de tranziție **3d**, de tip *s*- și *f* în baza liganzilor rigizi sintetizați, prin selectarea condițiilor optime de reacție și a condițiilor de creștere a monocristalelor compușilor coordinativi polimerici tridimensionali;
- Determinarea structurii geometrice a combinațiilor coordinative obținute sub formă de monocristale, utilizând metoda difracției cu raze-X;
- Caracterizarea substanțelor sintetizate cu metodele fizice și fizico-chimice de studiu: IR, RMN, UV-Vis, Ciclo-Voltamperometria (CVA), magnetochimia, termogravimetria, spectroscopia de masă;
- Caracterizarea nanoparticulelor obținute prin diferite metode ale microscopiei electronice (TEM, SEM, EDX, ESEM) Spectroscopia Raman;
- Determinarea proprietăților sorbtive ale complexilor sintetizați de tip MOFs.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2023

Sarcinile propuse spre realizare în cadrul etapei de raportare

- Realizarea sintezei liganzilor: 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil și bis-imidazolilbis-fenilen, mesitul-1,3,5-tri-p-fenilfosfonic, acidul 1-N-(4carboxifenil)-4-carboxil-5-metil-pirazol, acidul 5-(4-carboxi-5-metil-1H-1,2,3-triazol-1-il)izoftalic, carboxi-bifenil-fosfonic, baze Schiff a 2,6-diformil-4-t-Bu-fenol cu tiocarbohidrazida, derivații acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic;
- Realizarea sintezei complecșilor 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 reeșind din carboxilații trinucleari;
- Optimizarea condițiilor reacțiilor: solventul, concentrațiilor 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;
- Purificarea produselor obținute și optimizarea condițiilor de creștere a monocristalelor a complecșilor sintetizați;
- Determinarea structurii geometrice a combinațiilor coordinative obținute sub formă de monocristale, utilizând difracția cu raze-X;
- 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;
- Caracterizarea nanoparticulelor obținute cu diferite metode ale microscopiei electronice (TEM, SEM, EDX, ESEM) Spectroscopia Raman;
- Determinarea proprietăților sorbtive ale complecșilor sintetizați de tip MOFs.

4. Acțiunile realizate

- S-a realizat sinteza liganzilor: 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil și bis-imidazolil-bis-fenilen, mesitul-1,3,5-tri-p-fenilfosfonic, acidul 1-N-(4carboxi-fenil)-4-carboxil-5-metil-pirazol, acidul 5-(4-carboxi-5-metil-1H-1,2,3-triazol-1-il)izoftalic, carboxi-bifenil-fosfonic, baze Schiff a 2,6-diformil-4-t-Bu-fenol cu tiocarbohidrazida, derivații acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic;
- 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-dipiridil, acidul salicilic și derivații lui;
- 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-ului, atmosfera reacției, concentrația precursorilor de obținere a nanoparticulelor oxizilor metalelor cu morfologii variate etc;
- Au fost găsite condițiile de purificare a produselor obținute și optimizate condițiile de creștere a monocristalelor a unor combinații complexe sintetizate;
- Prin utilizarea metodei difracției cu raze X a fost determinată structura geometrică a 16 combinații complexe coordinative noi obținute sub formă de monocristale.
- 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 și studierii activității biologice în soluții apoase a compușilor coordinativi de cupru, un biometal binecunoscut, s-a efectuat analiza datelor științifice publicate în vederea selectării unor liganzi pe bază de tiosemicarbazone și tiocarbazone aromatice cu grupe funcționale, care ar putea conferi eventual o solubilitate în apă sau DMSO a compușilor coordinativi. Au fost sintetizați la scară de cca. 2-3 grame următorii precursori: 2,6-bis(hidroximetil) -4-metilfenol; S-metilzotiocarbazid-hidroiodură; 2,6-bis(S-metilzotiocarbazido-metilden)-4-metilfenol (H₃L). Deoarece S-metilzotiocarbazid-hidroiodura este instabilă în timp din cauza conținutului de anion de iodură, a fost obținut un derivat mai stabil la interacțiunea cu acetonă la temperatura camerei – S-metil bis(izopropiliden) tiocarbazon-hidroiodură cu p.t .220-235°C. În baza ligandului H₃L a fost obținut la interacțiunea în metanol- dimetilsulfoxid (DMSO) cu clorura de cupru compusul coordinativ binuclear al cuprului solubil în DMSO Cu₂H₂LCl₃·DMSO. Formula lor a fost stabilită în baza analizei elementale, datelor spectrului IR.

În baza acidului 2-hidroxi-3-carboxi-naftoic (HNA), au fost efectuate sinteze de obținere a compușilor cu metale 2s (Ca, Sr, Ba) și 3d (Fe, Ni, Mn). Au fost izolate monocristale de culoare roșie [Fe₂NiO(HNA)₆(H₂O)₃]. În spectrul IR se regăsesc benzile caracteristice carboxilaților

$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ în domeniul 1587 cm^{-1} și $\nu_a(\text{COO}^-)$ la 1395 cm^{-1} , ceea ce confirmă că a avut loc coordonarea grupelor carboxilice la ionii din carcasul $\mu_3\text{-O}$.

La interacțiunea salicilatului de calciu(II) cu nitrat de fier(III) au fost izolate cristale de culoare roșie sub formă de prisme rectangulare. Compusul a fost caracterizat prin spectroscopia IR. Prin difracție de raze X pe monocristal a fost stabilită compoziția compusului $\{[\text{FeCa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$.

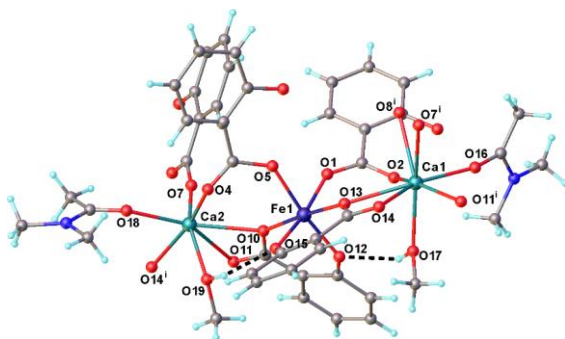


Figura 1. Structura polimerică a compusului $\{[\text{FeCa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMA})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$

Ionul de fier(III) are înconjurare octaedrică, cu numărul de coordonare 6, iar ionii de calciu au numărul de coordonare (NC) diferit: Ca1 are NC=8, iar Ca2 are NC=7. (Fig. 1)

O serie de sinteze solvotermale au fost efectuate folosind *acidul 5-(4-carboxi-5-metil-1H-1,2,3-triazol-1-il)izoftalic* (LT) și săruri de metale ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) în amestec de solvenți. Astfel au fost izolate monocristale de Cd de culoare alb-gălbui, care au fost caracterizate prin spectroscopia în IR. Structura cristalină a polimerului de coordonare al LT cu cadmiu(II) a fost stabilită prin difracție cu raze X pe monocristal, care a confirmat că compusul are structură polimerică 3D cu compoziția $[(\text{Cd}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]_n$, în care cei trei ioni de cadmiu(II) sunt uniți prin punți carboxilice (Figura 2).

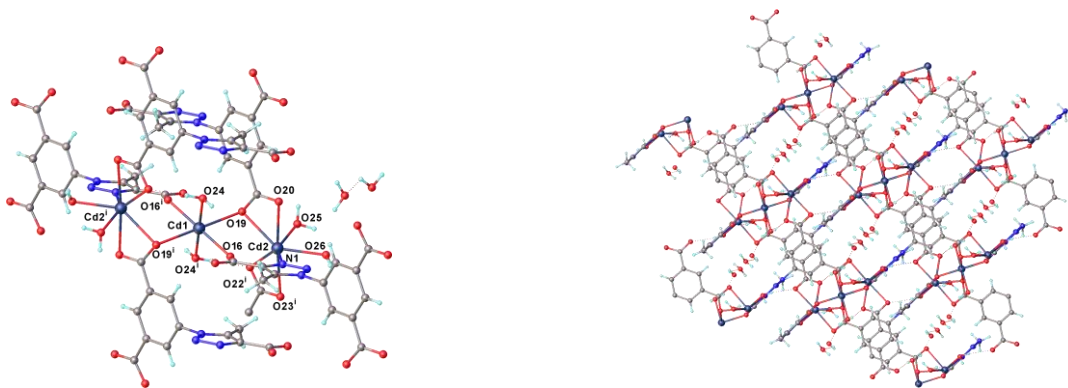


Figura 2. Structura polimerică a compusului $[(\text{Cd}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]_n$

Deasemenea, au fost izolate 2 probe de monocristale de cupru(II) de culoare albastru în baza LT, care au fost investigate cu ajutorul difracției cu raze X pe monocristal. Compușii au fost caracterizați prin spectroscopia IR. Ambii compuși cristalizează în sistemul monoclinic, în grupa spațială $P2_1/c$ cu $R_1=3,83\%$ și $2,45\%$. Datele analizei difracției cu raze X pe monocristal a demonstrat că compușii au structură polimerică 3D cu compoziția $[(\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2)]_n$, în care ionul de cupru(II) coordonează cu două molecule de ligand prin legătură de tip chelat. La coordonare participă doar un atom de oxigen de la grupa carboxilică și un atom de azot de la inelul 1,2,3-triazol, iar cele două grupe carboxilice rămân neprotonate. (Fig. 3).

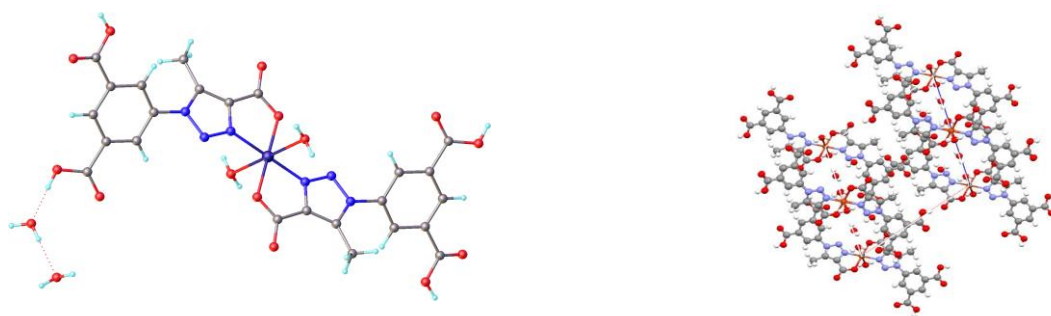
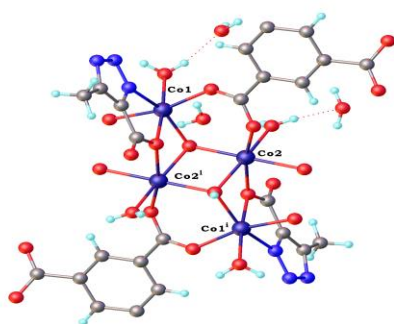


Figura 3. Structura polimerică a compusului $[(CuL_2(H_2O)_2)]$

Folosind LT și nitratul de cobalt(II) în amestecul de LiOH și H₂O au fost izolate monocristale de culoare vișiniu aciculare. Compusul a fost caracterizat prin spectroscopia IR. Datele analizei difracției cu raze X pe monocristal a demonstrat că compusul are o structură polimerică 3D cu compoziția $\{[(Co_4(L)_2(H_2O)_2)] \cdot 3H_2O\}_n$ în care fragmentul tetranuclear de cobalt $\{Co_4(OH)_2\}$ și acidul 5-(4-carboxi-5-metil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)izoftalic deprotonat sunt legați unul de celălalt prin intermediul grupelor carboxilice (Fig. 4). Grupele hidroxil de la inelul izoftalic formează punți între ionii Co1(II) și Co2(II), iar un atom de azot și un atom de oxigen de la grupa carboxil a triazolului formează legătură de tip chelat cu ionul de Co1(II) (Figura 4). Compusul cristalizează în sistemul triclinic, în grupa spațială P-1 cu $R_f = 3,62\%$.

Current level: 1



Current level: 1

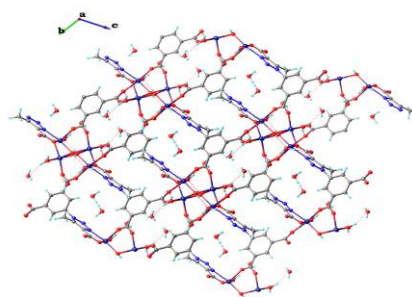


Figura 4. Structura polimerică a compusului $[(Co_2(L)_2(H_2O)_2)] \cdot 3H_2O$

Pentru obținerea compușilor coordinativi poroși de tipul MOFs s-a realizat sinteza compușilor cristalini cu acidul 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil (H₄BF). Ca bază de sinteză sa folosit metoda solvotermală. Astfel, la interacțiunea Mn(NO₃)₂·4H₂O cu H₄BF în DMF la temperatura de 100°C timp de 24 ore se obține un produs cristalin incolor. Complexul **Mn₈BF** cristalizează în sistemul monoclinic, în grupa spațială P21/c și prezintă un polimer tridimensional de tip 3D (Fig.5). Unitatea asimetrică a complexului cuprinde opt cationi de mangan (patru dimeri), patru tetraanioni de ligand **BF**, șapte molecule de apă și cinci molecule de DMF. Organizarea atomilor de oxigen în jurul ionilor Mn1 se deosebește de cea a Mn2 (Fig.5). Poliedrul de coordinare al ionului de Mn1 este format din șase atomi de oxigen, care provin de la atomii de oxigen a patru liganzi **BF** coordinați în diferite moduri: doi liganzi bidentați de tip punte, un ligand chelat și un ligand tridentat. La coordonarea ionului Mn2 participă doi liganzi **BF** bidentați de tip punte, trei atomi de oxigen O de la moleculele DMF și o moleculă de apă respectiv.

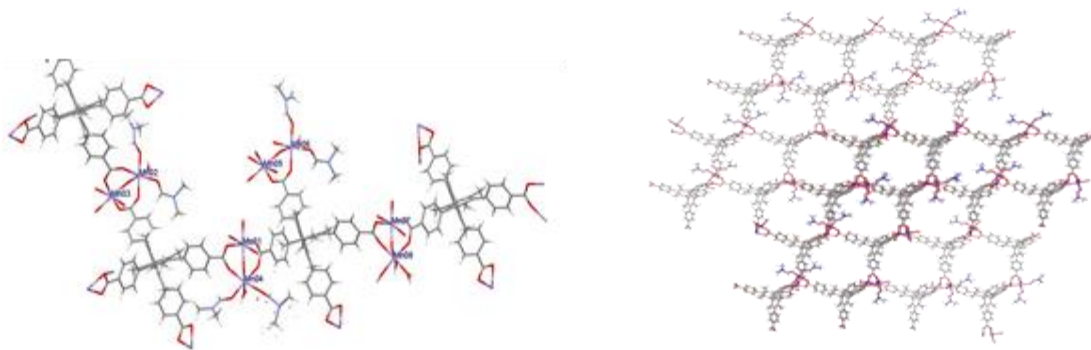


Figura 5. Fragmente din structura cristalină **Mn₈BF**

Această structură a fost determinată prin analiza difracției cu raze X asupra unui monocristal la temperaturi joase. Cu toate acestea, s-a constatat că același cristal prezintă o structură complet diferită la temperatura camerei. După răcire, compusul nu se descompune, dar are loc o rearanjare a atomilor. A fost posibilă determinarea acestei noi structuri - **Mn₂BF**. Complexul **Mn₂BF** cristalizează în sistemul monoclinic, în grupa spațială P1(2) și prezintă un polimer tridimensional de tip 3D (Fig.6). Unitatea asimetrică a complexului cuprinde doi cationi de mangan, un tetraanion de ligand **BF**, trei molecule de apă. Organizarea atomilor de oxigen în jurul ionilor Mn1 se deosebește de cea a Mn2 (Fig.6). Poliedrele de coordinare ale ionilor de Mn1 sunt formate din șase atomi de oxigen, care provin de la atomii de oxigen a patru liganzi **BF** coordinați în diferite moduri: doi liganzi bidentați de tip pinte, un ligand chelat și un ligand tridentat. În coordonarea ionului Mn2 participă un ligand **BF** bidentat de tip punte, un ligand tridentat și trei atomi de oxigen O de la moleculele de apă. Sinteza și analiza cu raze X se reproduc.

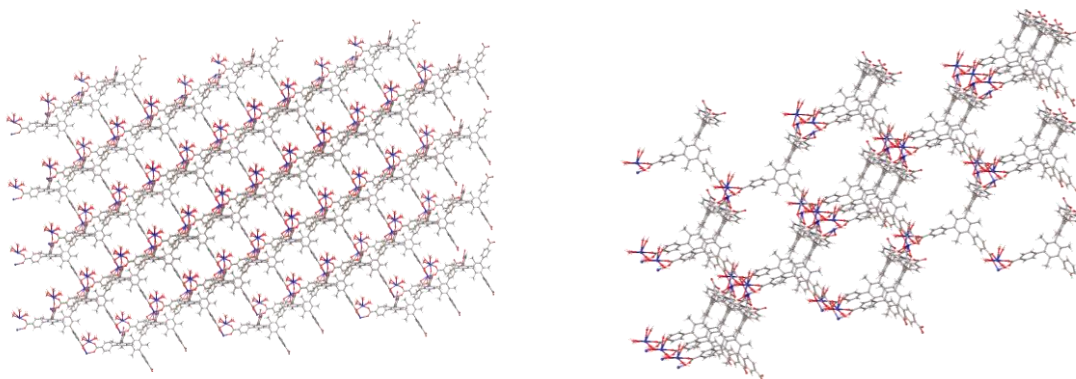


Figura 6. Fragmente din structura cristalină **Mn₂BF**

Sinteza complexului **Cu₂BF-Ac** sa efectuat în DMF la amestecarea **Cu(NO₃)₂·3H₂O** cu **H₄BF** dizolvat în dimetilformamidă, folosind în calitate de modulator al reacției acidul acetic la temperatura de 100°C timp de 48 ore. După răcirea la temperatura camerei, produsul a fost separat prin filtrare, rezultând un solid cristalin de culoare albastru-verzuie. Deasemenea, la sinteza complexului **Cu₂BF-HNO₃** a fost utilizată aceeași procedură ca și pentru **Cu₂TBF-Ac** înlocuind acidul acetic cu **HNO₃**. Complexul **Cu₂TBF-Ac** cristalizează în sistemul ortorombic, în grupa spațială **Pnmm**. Liganzii sunt coordinați la ionii de metal prin intermediul grupelor carboxilice, manifestând un mod de coordonare tip punte și consolidând complexul în polimer de tip 3D (Fig.7).

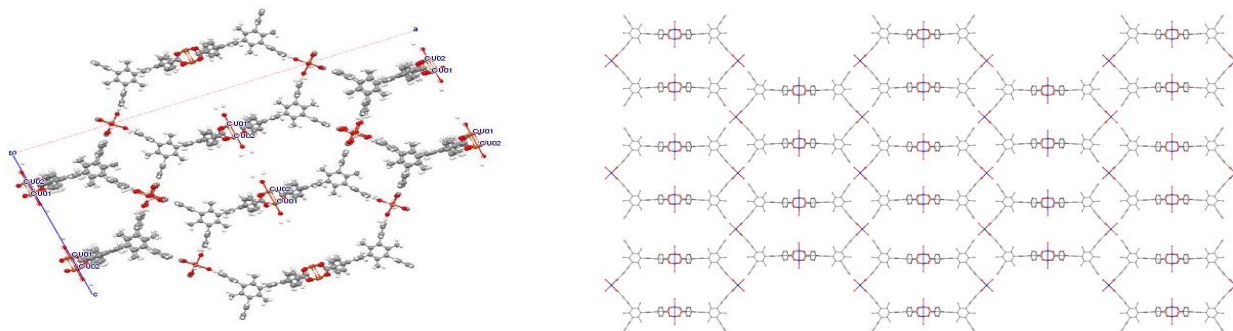


Figura 7. Fragmente din structura cristalină $\text{Cu}_2\text{BF-Ac}$

Complexul $\text{Cu}_2\text{BF-HNO}_3$ cristalizează în sistemul ortorombic, în grupa spațială $C222$ și prezintă un polimer tridimensional de tip 3D (Fig.8). Ionii cuprului formează dimeri de tip ”felinar”. Poliedrele de coordinare ale cationilor de Cu sunt formate din cinci atomi de oxigen, care provin de la atomii de oxigen a patru liganzi BF coordinați bidentat punte și atomii de O ai moleculelor de apă.

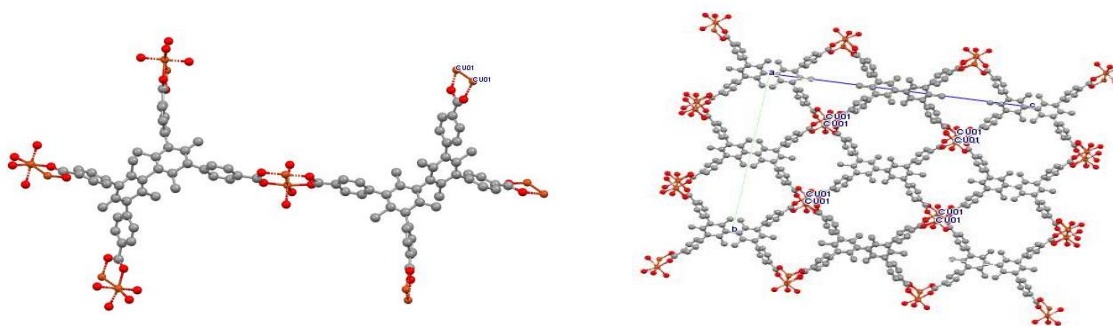


Figura 8. Fragmente din structura cristalină $\text{Cu}_2\text{BF-HNO}_3$

La interacțiunea metalelor tranziționale Cd(II), Zn(II), Cu(II), Co(II) și a lantanidelor Ce(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III) cu acidul 5-(4-carboxifenil)1-fenil-1H-pirazol-3-carboxilic (H_2L) prin metoda solvotermală au fost obținuți unii compuși polimerici tridimensionali. În calitate de solvenți au fost folosiți: DMF, DEtFM, CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, H_2O , DMSO, LiOH în diferite rapoarte. În calitate de modulator s-a utilizat acidul azotic sau acidul acetic.

Compusul coordinativ poros $[\text{Eu}(\text{HL})(\text{L})]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ s-a obținut la interacțiunea azotatului de europiu(III) cu acidul 5-(4-carboxifenil)1-fenil-1H-pirazol-3-carboxilic (H_2L) în amestecul de solvenți DMF/apă în prezența modulatorului acidul azotic la temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$. Analiza cristalelor prin difracția cu raze X pe monocristal a demonstrat, că ligandul coordinează tridentat în care o grupă carboxilică coordinează în mod chelat, iar cealaltă în mod punte, în timp ce atomul de azot liber nu participă la formarea legăturilor coordinative (Fig. 9). Numărul de coordinare a ionului metallic 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 (după cum poate fi observat în orientarea după axa c), care ar putea genera o porozitate mare a compusului respectiv și o capacitate mare de adsorbție a gazelor.

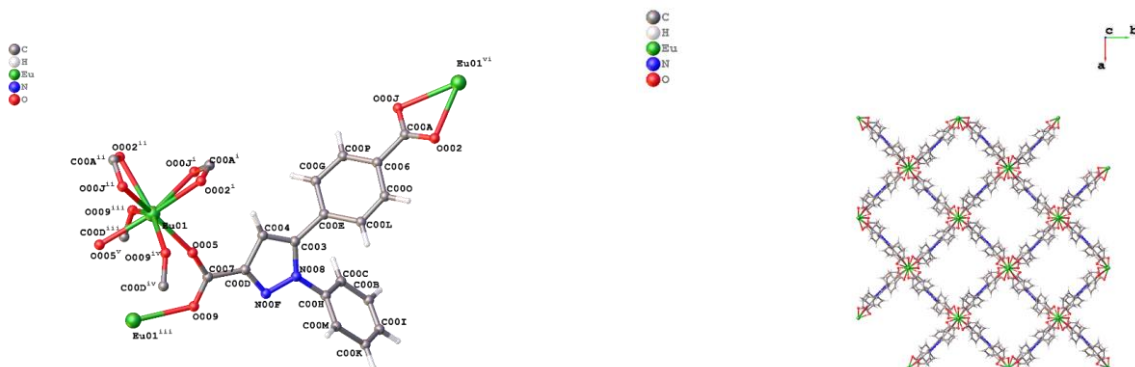


Figura 9. Structura compusului $[\text{Eu}(\text{HL})(\text{L})]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (mod de coordinare și orientare după axa c)

Analiza prin difracția cu raze X a compusului obținut în aceleași condiții solvotermale (DMF/apă, acid azotic, 120 °C). ca și complexul de europiu(III) a demonstrat formarea compusului de gadoliniu(III) cu compoziția $[\text{Gd}(\text{HL})(\text{L})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 10).

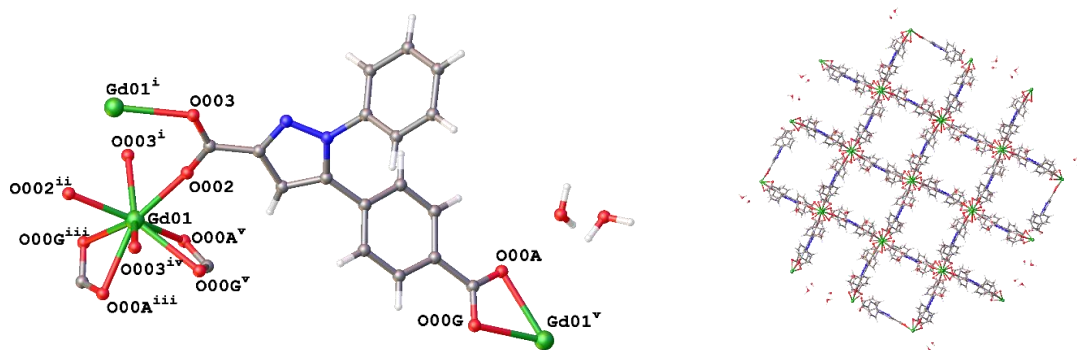


Figura 10. Structura compusului $[\text{Gd}(\text{HL})(\text{L})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (mod de coordinare și orientare după axa a)

Conform datelor obținute în baza analizei cu raze X pe monocristal compusul cristalizează în grupa spațială $P\bar{4}n2$. Ligandul coordinează tridentat, în care o grupă carboxilică 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 opt, fiind generat de opt atomi de oxigen ai grupelor carboxilice ce provin de la patru molecule de ligand, datorită căruia se formează rețeaua coordinativă tridimensională.

Compusul $[\text{Cd}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ s-a sintetizat din amestecul de solvenți DMF/apă, în prezența modulatorului acid azotic, la temperatura de 80 °C timp de 24 ore. Conform datelor obținute în baza analizei cu raze X pe monocristal compusul cristalizează în grupa spațială $Pnn2$. (Fig. 11). În structură sunt prezenți doi atomi de Cd cu numere de coordinare diferite, Cd cu numărul de coordinare opt, fiind înconjurat de patru grupe carboxilat chelate și Cd1 cu numărul de coordinare șase fiind înconjurat de doi atomi de azot a două molecule de ligand, doi atomi de oxigen a două grupări carboxilice monodentat punte, și două molecule de apă (Fig. 11).

Compușii coordinativi ai metalelor 3d (Co(II), Zn(II)) cu acizii 2,4-piridindicarboxilic / 3,4-piridindicarboxilic și ligandul-punte ce conține imidazol - 4,4'-bis(1-H-imidazol-1-il)metil bifenil obținuți în sintezele hidrotermale sub formă cristalină, au fost analizați prin intermediul analizelor IR, termogravimetrice și difracției cu raze X.

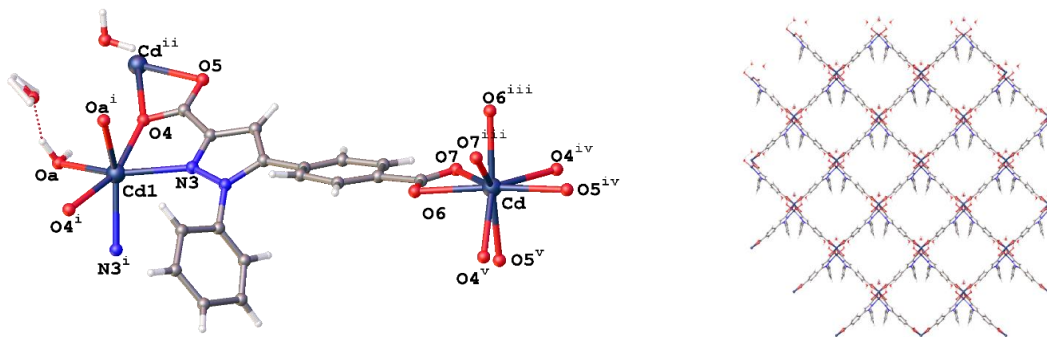


Figura 11. Structura compusului $[Cd(L)(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ (mod de coordinare și orientare după axa a)

La interacțiunea metalelor 3d (Co(II), Zn(II)) cu acizii 2,4-piridindicarboxilic/3,4-piridindicarboxilic și ligandul-punte ce conține imidazol - 4,4'-bis(1-H-imidazoil-1-il)metil)bifenil în sintezele hidrotermale au fost obținuți sub formă cristalină compușii 1D- $\{[Zn_2(Im_2CH_2Ph)_2(2,4-PyDC)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ și $\{[Co_2(Im_2CH_2Ph)_2(2,4-PyDC)_2] \cdot 2H_2O\}_n$, care au fost caracterizați prin intermediul analizelor IR, termogravimetrice și difracției cu raze X pe monocristal.

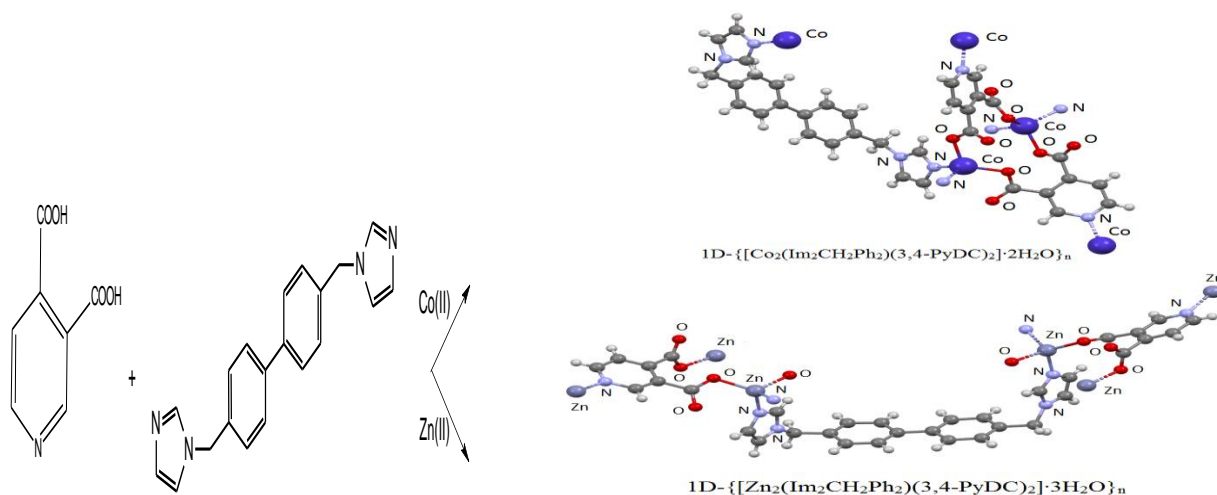


Figura 12. Schema de sinteză a compușilor- $\{[Zn_2(Im_2CH_2Ph)_2(3,4-PyDC)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ și $\{[Co_2(Im_2CH_2Ph)_2(3,4-PyDC)_2] \cdot 2H_2O\}_n$

Analiza difracției cu raze X pe monocristale a demonstrat numărul de coordinare a ionilor metalici de Co(II) și Zn(II) fiind 4, avînd o înconjurare tetraedrică. Fiecare ion metalic coordonează cu 2 atomi de oxigen de la acid, un atom de azot de la acid și un atom de azot de la imidazolul ligandului – punte. Gruparea carboxilică coordonează monodentat în toate cazurile. În sfera externă a combinațiilor coordinative se găsesc cîte 3 molecule de apă la compușii cu Zn(II) și 2 molecule de apă la compusul cu Co(II) (Fig.12). Toți compușii sunt polimeri unidimensionali și ligandul-punte coordonează avînd conformația anti.

6. 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 (carboxilat, triazoli, pirazoli 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 coordinativi poroși, a complecșilor cu Baze Schiff și nanoparticulelor ca catalizatori în procese biologice sau substanțe fiziologic active

7. Colaborare la nivel național și internațional în cadrul implementării proiectului (după caz)

Colaborarea internațională:

- Universitatea din Dusseldorf (Germania)
- Universitatea din New Castel (Anglia)
- 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),

Colaborarea națională:

- Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică al USM;
- Iniversitatea ”Ion Creangă” din Chișinău,
- Institutul de Microbiologie și Biotehnologie;
- Institutul de Fizică Aplicată al USM;
- Universitatea de Medicină „N.Testimețeanu” din Chișinău

8. Dificultățile în realizarea proiectului (financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc.) (după caz)

- O dificultate importanta 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 2023.
- Lipsa utilajului modern de laborator pentru realizarea unor operații chimice, așa ca încălzirea avansată cu agitare magnetică, rotovaporizare etc.
- 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)

9. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații

Lista publicațiilor din anul 2023 în care se reflectă doar rezultatele obținute în proiect, perfectată conform cerințelor față de lista publicațiilor (a se vedea Anexa 2)

Aprecierea activității științifice promovate la executarea proiectului (premiu, medalii, diplome etc.):

Medalie de Aur la Expoziția Internațională de Creativitate și Inovare EUROINVENT, ediția a 15-a, 11-13 mai, 2023, Iași, România, cu invenția: „Process for corrosion protection of steel in water” Lozan V., Parshutin Vl., Covali Al., Jovmir T.

Premiul Special al Universității “Titu Maiorescu”, București, România, la Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian Vuia”, ediția a 9-a, 16-18 iunie, 2023, Timișoara, România, cu invenția: „Process for corrosion protection of steel pipes in water” Lozan V., Parshutin Vl., Covali Al., Jovmir T.

Medalie de Aur La Expoziția „INFOINVENT”, ediția a XVII-a, din 22-24 noiembrie 2023: Chișinău, R.Moldova, Compartimentul I Secțiunea A. Inhibitors of the proliferation of fungi of the species *Cryptococcus neoformans*. GORINCHOY VIORINA, LOZAN VASILE, BURDUNIUC OLGA, BALAN GRETA, TSAPCOV VICTOR, GULEA AURELIAN. pag. 37.

DIPLOMĂ DE ONOARE a Ministerului Educației și Cercetării, pentru rezultate remarcabile obținute în cercetare-inovare cu prilejul Zilei Științei în Republica Moldova. GORINCIOI Viorina, doctor în științe chimice

Diploma de Excelență ANACEC acordată Dr. Gorincioi Viorina, pentru lucrarea de doctor si

Diploma de Excelență ANACEC consultantului stiintific Dr.hab. Lozan Vasile.

Alte activități.

Referent oficial și membru al Consiliului Științific de susținere a tezelor de doctor:

- Usataia Irina, Universitatea de Stat din Moldova (Dr.hab. Lozan Vasile)
- Ureche Dumitru, Institutul de Chimie, (Dr.hab. Lozan Vasile, Dr. Silvia Melnic)
- Președinte al Consiliului Științific de susținere a tezei de doctor a D-nei POPA Nelea

(Dr.hab. Lozan Vasile)

- Expert ANCD (Dr.hab. Lozan Vasile)
- Membru al redacției revistei *Chemistry Journal of Moldova* (Dr.hab. Lozan Vasile)

10. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de prezentări la foruri științifice.
(comunicări, postere – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor)

1. Irina VODA, Oleg PETUHOV, Andrei ROTARU, Vasile LOZAN. Thermal analysis of two new coordination polymers based on 4,4'-bis(1H-imidazol-1-ylmethyl)biphenyl. 7th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC7), 28-31 August 2023, Brno, Czech Republic, p. 193.

11. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect în mass-media (Opțional):

Nu s-a participat la emisiuni în mass-media

12. Teze de doctorat / postdoctorat susținute și confirmate în anul 2023 de membrii echipei proiectului (opțional)


Nu s-au susținut în acest an

13. Concluzii

Au fost sintetizați și investigați prin metode fizico-chimice de analiză 5 complecși noi ai Fe(III), Ni(II), Cu(II) și unor metale 2s în baza liganzilor care conțin atomii donor S, C, O, N - potențiali catalizatori ai proceselor redox sau care vor poseda proprietăți magnetice și antimicrobiene utile.

S-au efectuat sintezele și studiul multilateral a 11 compuși coordinativi polimerici poroși ai unor metale 3d și Lantanide (Tb, Ho, Eu, Gd) în baza liganzilor ce conțin grupe carboxilice și/sau atomi de azot donori ca potențiali sorbenți pentru molecule mici și potențiali catalizatori.

Au fost publicate 2 articole în reviste internaționale cu impact actor, 2 articole în reviste naționale categoria A. 3 manuscrise se află în redacția revistelor. Au fost obținute 2 brevete de invenție și depuse 3 cereri de brevet la AGPI. La saloanele de invenție brevetele au fost premiate cu medalii de aur (2) și un premiu special al Universității din București (Romania).

Conducătorul de proiect Dr. Hab. LOZAN Vasile 

Data: 18 decembrie 2023

LȘ

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2023

”Materiale noi în baza combinațiilor complexe a metalelor cu liganzi polifuncționali în calitate de polimeri poroși, catalizatori, substanțe biologic active și compuși nanostructurați”, în cadrul „Programului de stat 2020-2023”

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.04

Pentru anul 2023 1 pagină

Ro:

- Au fost obținuți polimeri coordinativi poroși noi ai unor elemente 3d și lantanide (11 compuși) în baza liganzilor ce conțin grupe carboxilice, triazolice, pirazolice 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 (5 compuși) a unor metale 3d în baza liganzilor ce conțin atomii donori S, C, O, N și de tip Baze Schiff. Aceștea posedă proprietăți sporite antibacteriene față de bacterii și fungi, proprietăți inhibitoare ale proliferării fungilor în procese biologice și pot servi ca potențiali catalizatori ai proceselor redox sau în calitate de magneți moleculari.
- În 2023, în cadrul proiectului, au fost publicate 2 articole științifice în reviste prestigioase și 2 articole în reviste naționale categoria A, membrii echipei au participat la o conferință științifică internațională și au publicat 1 rezumat, au obținut 2 brevete, s-au depus 3 cereri de brevet. La saloanele Internaționale de invenție brevetele au fost premiate cu medalii de aur (2) și un premiu special al Universității din București (Romania). Este în curs de realizare 1 teza de doctor

For the year 2023 1 page

En:

- New porous coordination polymers of some 3d elements and lanthanides (11 compounds) were obtained based on ligands containing carboxylic, triazolic, pyrazolic groups 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 (5 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.
- In 2023, within the project, 2 scientific articles were published in prestigious journals, 2

scientific articles were published in national journals, team members participated in an international scientific conference and published 1 abstract, obtained 2 patent, 3 patent applications were submitted. At the International invention salons, the patents were awarded with gold medals (2) and special prize of Bucharest University (Romanian). A doctoral thesis in chemical sciences are in progress.

Conducătorul de proiect Dr. hab. Lozan Vasile Lozan Vasile

Data: 18 decembrie 2023

LȘ

**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2023 în cadrul proiectului din Programul de Stat**

”Materiale noi în baza combinațiilor complexe a metalelor cu liganzi polifuncționali în calitate de polimeri poroși, catalizatori, substanțe biologic active și compuși nanostructurați”, în cadrul „Programului de stat 2020-2023”

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. CUZAN,O.; SHOVA, S.; NOVITCHI, G.; LOZAN, V. Synthesis, characterization and magnetochemical study of cobalt, nickel and manganese coordination polymers, *Inorganica Chimica Acta*, 2023, 553, pp. 121526. ISSN 0020-1693, DOI: 10.1016/j.ica.2023.121526 (IF: 3.118)
2. TERENCEI, N.; MELNIC, E.; FRUTH, V.; NEDELKO, N.; ALESHKEVYCH, P.; LEWINSKA, S.; SLAWSKA-WANIEWSKA, A.; KRAVTSOV, V.Ch.; LAZARESCU, A.; LOZAN, V. Synthesis and microstructure of BaMnO₃ oxide obtained from coordination precursor. *Journal of Solid State Chemistry* **V.324**, August 2023, 124108 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124108> (IF: 3,656)

4.3. în reviste din Registrul National al revistelor de profil, categoria A

1. ПАРШУТИН, В. В., КОВАЛЬ, А. В., ГОРИНЧОЙ, В. В., ЛОЗАН, В. И. Влияние гетероядерного салицилатного комплекса $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ на коррозию стали Ст. 3 в воде, In: *Электронная обработка материалов*. 2023, v. 59, pp. 47-59. <https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.47>,
2. VODA, I. A new 2D coordination polymer based on zinc(II), 1,2,3-benzenetricarboxylic acid and 4,4'-bis(imidazol-1-ylmethyl)biphenyl: synthesis and crystal structure” *Chemistry Journal of Moldova* <http://doi.org/10.19261/cjm.2022.1021>.

7. Teze ale conferințelor științifice

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. VODA, I., PETUHOV, O., ROTARU, A., LOZAN, V. Thermal analysis of two new coordination polymers based on 4,4'-bis(1H-imidazol-1-ylmethyl)biphenyl. 7th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC7), 28-31 August 2023, Brno, Czech Republic, p. 193.

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

1. LOZAN, V., PARSHUTIN, VI., COVALI, AI., JOVMIR, T. Procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă. Brevet de invenție, MD 1726 Y 2023.11.30. BOPI nr.11/2023
2. GULEA, A., GRAUR, V., BALAN, G., ȚAPCOV, V., TODERAȘ, I., LOZAN, V. Nitrato-(N-(prop-2-en-1-il)-N-(1-(piridin-2-il)-etiliden)carbamo hidrazontio)cupru, care manifestă activitate antimicrobiană față de bacteriile din specia *Streptococcus pneumoniae*. Brevet de invenție, MD4842 C1 2023.01.31 BOPI nr.1/2023

Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2023
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	1110.3		1110.3
Contribuții de asigurări de stat obligatorii	212100	266.5		266.5
Deplasări în interes de serviciu peste hotare	222720	50.4		50.4
Servicii neatribuite altor alinate	222990	1.4		1.4
Indemnizație pentru incapacitate temporară de muncă	273500	5.0		5.0
Alte prestații sociale ale angajatorilor	273900		+40,0	40,0
Cheltuieli curente neatribuite la alte categorii	281900	7.2		7.2
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110	61.0		61.0
Procurarea materialelor pentru scopuri științifice	335110	100.7		100.7
Total		1602.5	+40,0	1642.5

Rectorul

ȘAROV Igor

Contabil șef

COJOCARU Mariana

Conducătorul de proiect

LOZAN Vasile

Data: 18 decembrie 2023

LȘ

Componenta echipei conform contractului de finanțare 2023

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.04

Echipea proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru 2023						
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. în Chimie	1,0	01.01.20	-
2.	Druță Vadim	1971	Doctor în Chimie	1,0	01.01.20	-
3.	Melnic Silvia	1976	Doctor în Chimie	0,5	01.09.20	-
4.	Cuzan Olesea	1989	Doctor în Chimie	1,0	01.01.20	-
5.	Țapcov Victor	1958	Doctor în Chimie	0,5	01.01.20	-
6.	Șova Sergiu	1958	Doctor în Chimie	0,5	01.01.20	-
7.	Lozan Raisa	1957	Doctor în Chimie	0,5	01.01.21	-
8.	Dragancea Diana	1974	Doctor în Chimie	1,0	01.01.20	-
9.	Jovmir Tudor	1952	-	1,0	01.01.20	-
10.	Gorincioi Viorina	1978	Doctor în Chimie	1,0	01.01.20	-
11.	Vodă Irina	1986	-	0,5	01.01.20	-
12.	Neguța Elena	1993	-	1,0	15.10.21	-
13.	Derivolcov Ion	1999	-	1,0	01.07.21	-
Pondereea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare						31%

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2023					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.	Nu	s-au	făcut	modificări	În echipă

Conducătorul organizației

ȘAROV Igor

Contabil șef

COJOCARU Lihana

Conducătorul de proiect

LOZAN Vasile



Data: 18 decembrie 2023

LȘ