

## Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2023

Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologice active funcționale

**Cifrul proiectului ANCD 20.80009.5007.15**

Etapa patru a proiectului, în conformitate cu programul de activități pentru 2023, a fost axată pe dezvoltarea protocoalelor de proiectare și fabricare a materialelor hibride cristaline organice/anorganice noi care includ polimeri și nanoclusteri coordinativi, complecși mononucleari, sisteme multicomponente supramoleculare organice sau organice/anorganice cu proprietăți fizice și biologice avansate care utilizează abordarea principiilor ingineriei cristalului și metoda cristalografică cu raze X. În calitate de componente anorganice au fost utilizate o gamă largă de metale s, s-d, d, f, d-d', d-f, iar ca liganzi s-au utilizat molecule organice cunoscute ori noi sintetizate. Structurile cristaline a mai mult de 70 de materiale cristaline noi au fost studiate prin difracția cu raze X pe monocristal, iar cele mai promițătoare dintre ele au fost investigate prin metode fizice sau testări biologice. Dintre clusterii heterometalici obținuți, cel mai remarcabil este clusterul heteronuclear nanodimensional în formă de roată cu un miez care conține 24 de nuclee metalice  $\{Fe_{18}Tb_6\}$ , asamblat prin utilizarea liganzilor de pivalat și trietanolamină, având compoziția  $C_{234}H_{462}N_{30}O_{102}Fe_{18}Tb_6$ . Asamblarea acestora creează în cristal canale infinite care ocupă 26% din volumul cristalului. Heteroclusterii cu nuclee metalice  $\{Co_2^{III}Dy_4^{III}\}$  și  $\{Mn_6^{III}Mn^{IV}Dy_2^{III}\}$  au o structură extinsă bazată pe subunități triunghiulare și cubane și prezintă proprietățile unui magnet molecular, care oferă potențial pentru calculul cuantic. Principiile ingineriei cristalului au fost folosite pentru a crea materiale poroase polimerice cristaline cu diferite dimensiuni și funcționalitate a pereților porilor, oferind selectivitate de adsorbție diferitor molecule. Au fost obținuți și caracterizați structural compuși coordinativi fără precedent, inclusiv polimeri poroși 1D și 2D de Co, Ni, Zn și Cd cu ligandul 4,4'-diaminodifeniletan. Rețelele metalorganice de Zn(II) și Cd(II) cu pori funcționalizați cu azină au fost obținute și studiate în ceea ce privește structurile cristaline, fotoluminescența, schimbul de solvenți și modelarea moleculară a situsurilor de legare a dioxidului de carbon. Schimbarea esențială a spectrelor de luminescență la includerea moleculelor de nitrobenzen în structura poroasă a unui astfel de cristal a indicat la potențialele proprietăți de senzor. Promițător pentru implementare în sectorul agricol al Republicii Moldova este un compus multicomponent care conține cationul de hexaamină Co(III) și 1,10-fenantrolină, care prezintă proprietăți inhibitoare împotriva dezvoltării cancerului la vița de vie, testat la Institutul Științifico-Practic de Horticultură și Tehnologii Alimentare. Au fost obținute și studiate, din punct de vedere al bioactivității lor inclusiv cu proprietăți inhibitoare HIV/SIDA, un șir de cristale supramoleculare multicomponente cu cationul de hexaamină cobalt(III) și diverse molecule ce conțin atomi donori S, O, N. Studiul cu raze X a fost realizat și pentru o serie de materiale noi obținute în diverse centre științifice din țară și străinătate în cadrul lucrărilor de colaborare. În 2023 au fost publicate 20 articole științifice în reviste științifice, 17 fiind în reviste prestigioase cu factor de impact ridicat; membrii echipei au participat la 9 conferințe științifice internaționale și naționale, 4 saloane de invenție, la care au publicat 17 lucrări (proceedings) și 10 rezumate. Au fost obținute 6 brevete, rezultatele fiind menționate cu medalii de aur, argint, bronz și cu o diplomă de excelență. Au fost susținute o teză de doctorat și o teză de master, iar trei teze de doctorat și una de master sunt în curs de realizare.

The 4-th stage of the project in accordance with the program of activities for 2023 was focused on development of protocols for design and fabrication of novel crystalline hybrid organic/inorganic materials involving coordination polymers, nanoclusters, mononuclear complexes, multicomponent organic or organic/inorganic supramolecular systems with advanced physical and biological properties utilizing crystal engineering approach and X-ray crystallographic method. A wide range of s, s-d, d, f, d-d', d-f metals were used as inorganic components, and known and newly synthesized organic molecules as ligands. Crystal structures of more than 70 new crystalline materials have been studied by single crystal X-ray diffraction and most promising of them were investigated by physical methods or biological testing. Among the heterometallic clusters obtained in the project, the most remarkable is the nanosized heteronuclear wheel-shaped cluster with a 24-nuclear metal core  $\{\text{Fe}_{18}\text{Tb}_6\}$ , assembled using pivalate and triethanolamine ligands and having composition  $\text{C}_{234}\text{H}_{462}\text{N}_{30}\text{O}_{102}\text{Fe}_{18}\text{Tb}_6$ . The packing of nanosized wheels creates in the crystal infinite channels occupied 26% of crystal volume. The heteroclusters with metal cores  $\{\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Dy}_4^{\text{III}}\}$  and  $\{\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Dy}_2^{\text{III}}\}$  have an extended structure based on triangular and cubane subunits and have the properties of a single-molecule magnet, which provides potential for quantum computing. The principles of crystal engineering have been used to create crystalline polymer porous materials with various dimensions and functionality of pore walls providing selectivity of adsorption of various molecules. Unprecedented coordination compounds including 1D and 2D porous polymers of Co, Ni, Zn and Cd with a 4,4'-diaminodiphenylethane ligand, have been prepared and structurally characterized. The Zn(II) and Cd(II) metal-organic frameworks with azine-functionalized pores were prepared and studied in terms of crystal structures, photoluminescence, solvent exchange, and molecular modeling of carbon dioxide binding sites. The essential shift of luminescence spectra upon inclusion of nitrobenzene molecules in porous structure of such crystal indicated their potential sensor properties. Promising for implementation in the agricultural sector of the Republic of Moldova is a multicomponent compound containing Co(III) hexaammine cation and 1,10-phenanthroline, which exhibits inhibitory properties against the development of grapevine cancer and is being tested at the Scientific-Practical Institute of Horticulture and Food Technology. A number of supramolecular multicomponent crystals with cobalt(III) hexaammine cation and various molecules containing S, O, N donor atoms were obtained and studied in view point of their bioactivity including with Hiv/Aids inhibitory properties. The X-ray study was also carried out for a series of new materials obtained in various scientific centers in the country and abroad in the frame works of collaboration. In 2023, 20 scientific articles were published in scientific journals, including 17 in the most prestigious ones with high impact factors; team members took part in 9 international and national scientific conferences, 4 exhibitions, and published 17 proceedings, 10 abstracts. 6 patents were obtained and awarded with Gold, Silver, and Bronze medals and Diploma of excellence. One doctor, one master theses have been defended and three doctor and one master theses are in realization.