

## Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect perioada 2020-2023

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

**Cifrul proiectului** ANCD 20.80009.5007.15

Dezideratul tot mai mare a comunității de a proiecta materiale funcționale în stare solidă a promovat căutarea și dezvoltarea de noi strategii ca mijloc de reglare și/sau îmbunătățire a proprietăților respective ale acestora. Proiectul a fost axat pe dezvoltarea de protocoale pentru proiectarea și fabricarea de noi materiale hibride organice/anorganice cristaline care include polimeri coordinativi, nanoclusteri, compuși coordinativi discreți, sisteme supramoleculare organice sau organice/anorganice multicomponente cu proprietăți fizice și biologice avansate. La realizare s-au utilizat principiile ingineriei cristalului și metoda cristalografică cu raze X, având la bază competența echipei și capacitățile experimentale ale Laboratorului Metode Fizice de Studiere a Solidului „T. Malinowski”. Noțiunile de nod și ligand punte, bloc molecular (MBB), unități de construcție secundare (SBU), modularitatea și factorii de scalare au dus la proiectarea logică, fabricarea și caracterizarea materialelor funcționale noi. 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 - molecule organice cunoscute ori noi sintetizate. Dintre clusterii heterometalici obținuți în proiect, cei mai remarcabili sunt: clusterii heterometalici nanodimensionali cu dimensiunea  $\sim 3,4 \times 1,8 \text{ nm}^2$  având cea mai mare nuclearitate cunoscută până în prezent și care conțin nucleul  $[\text{Mn}^{\text{II}}_{10}\text{Mn}^{\text{III}}_{16}\text{Ln}^{\text{III}}_6]$ , Ln=Dy, Te, cu compoziția  $\text{C}_{168}\text{H}_{306}\text{Ln}_6\text{Mn}_{26}\text{O}_{112}$  și care posedă proprietăți de magnet molecular; clusterii heteronucleari în formă de roată nanonucleară cu nucleul metalic din 24 atomi  $\{\text{Fe}_{18}\text{Ln}_6\}$ , Ln = Tb, Nd, Tb, toți asamblați prin liganzi de pivalat și trietanolamină și având compoziția  $\text{C}_{234}\text{H}_{462}\text{N}_{30}\text{O}_{102}\text{Fe}_{18}\text{Ln}_6$ . Clusterii cu nucleu mai mic  $\{\text{Fe}_2\text{Tb}_2\}$ ,  $\{\text{Fe}_4\text{Sm}_2\}$ ,  $\{\text{Fe}_2\}$ ,  $\{\text{Fe}_6\}$ ,  $\{\text{Fe}_7\}$ ,  $\{\text{Co}_3\}$ ,  $\{\text{Co}_2\text{La}_2\}$ ,  $\{\text{Co}_2\text{Er}_2\}$  au evidențiat arhitecturi structurale diverse, precum și de tip polimer coordinativ bazat pe cluster în care nucleele  $\{\text{Na}_2\text{Fe}_{10}\}$  în structură cristalină sunt asamblate în lanțuri polimerice prin ligandul exobidentat 4,4'-bipiridină. Heteroclusterii cu nucleele metalice  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_4\}$  și  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  au o structură extinsă bazată pe subunități triunghiulare și cubane, care prezintă proprietăți de magnet molecular și oferă potențial pentru calculul cuantic. Varietatea de săruri metalice combinate cu liganzi de azină și carboxilat în diferite condiții sintetice a condus la crearea unor polimeri coordinative 1D, 2D și 3D fără precedent, inclusiv porosi. Acești compuși relevă corelația „lipsă de conjugare - pierderea culorii” sau schimbarea esențială în spectrele de luminiscentă față de prezența/absența moleculei oaspete în porii cristalelor. Cercetări substanțiale s-au concentrat asupra noilor concepte de economisire a energiei pentru iluminat și afișaje bazate pe radiația indusă de agregarea fosforilor organici. Promițător pentru implementare în sectorul agricol al Republicii Moldova este un compus multicomponent care conține cationul de cobalt(III) hexaamină și 1,10-fenantrolină, care prezintă proprietăți inhibitoare împotriva dezvoltării cancerului la viță de vie, testat la Institutul Științifico-Practic de Horticultură și Tehnologia Alimentară. Au fost obținute o serie de brevete pentru noi compuși bioactivi: regulatori de creștere a plantelor, biostimulatori și compuși cu activitate antibacteriană și antifungică. Unele lucrări de cercetare semnificative au fost realizate în strânsă colaborare cu centre științifice naționale și internaționale. În perioada 2020-2023, în cadrul proiectului au fost publicate 84 de articole științifice în reviste științifice, inclusiv 76 în reviste prestigioase cu factori de impact înalt și 4 capitole în monografiile internaționale; membrii echipei au participat la o serie de conferințe științifice și saloane de invenție internaționale și naționale și au publicat 35 de lucrări și 47 de rezumate. Au fost obținute 20 de brevete, rezultatele fiind menționate cu 30 de medalii de aur, argint și bronz și 10 diplome de excelență. În cadrul proiectului au fost susținute patru lucrări de doctor, cinci teze de master și trei lucrări de licență, trei teze de doctor și una de master fiind în curs de realizare.

Increasing desire of community to design functional solid-state materials has promoted the search for and development of new strategies as a means to tune and/or enhance the respective properties. The project was focused on development of protocols for design and fabrication of novel crystalline hybrid organic/inorganic materials involving coordination polymers, nanoclusters, coordination compounds, multicomponent organic or organic/inorganic supramolecular systems with advanced physical and biological properties utilizing crystal engineering conception and X-ray crystallographic method and was based on the competence and experimental capabilities of the Laboratory of Physical Methods of Solid State Investigation "T. Malinowski". The node and spacer, molecular building block (MBB), secondary building units (SBU), modularity and scaling approaches resulted in logical design, fabrication and characterization of novel functional materials. 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. Among the heterometallic clusters obtained in the project, the most remarkable are the nanodimensional heterometallic clusters of about  $3.4 \times 1.8 \text{ nm}^2$  size with the highest-nuclearity known by today and containing the nucleus  $[\text{Mn}^{\text{II}}_{10}\text{Mn}^{\text{III}}_{16}\text{Ln}^{\text{III}}_6]$ , Ln=Dy, Te, with composition  $\text{C}_{168}\text{H}_{306}\text{Ln}_6\text{Mn}_{26}\text{O}_{112}$  which possess the single molecule magnet properties; the nanosized heteronuclear wheel-shaped clusters with a 24-nuclear metal core  $\{\text{Fe}_{18}\text{Ln}_6\}$ , Ln = Tb, Nd, Tb assembled using pivalate and triethanolamine ligands and having composition  $\text{C}_{234}\text{H}_{462}\text{N}_{30}\text{O}_{102}\text{Fe}_{18}\text{Ln}_6$ . The clusters with the smaller nucleus  $\{\text{Fe}_2\text{Tb}_2\}$ ,  $\{\text{Fe}_4\text{Sm}_2\}$ ,  $\{\text{Fe}_2\}$ ,  $\{\text{Fe}_6\}$ ,  $\{\text{Fe}_7\}$ ,  $\{\text{Co}_3\}$ ,  $\{\text{Co}_2\text{La}_2\}$ ,  $\{\text{Co}_2\text{Er}_2\}$  revealed diverse structural architectures as well as cluster-based coordination polymer in which clusters with  $\{\text{Na}_2\text{Fe}_{10}\}$  core are united in crystal structure in polymeric chains by 4,4'-bipyridine linker. 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 variety of metal salts combined with azine- and carboxylate ligands in different synthetic conditions led to the creation of unprecedented 1D, 2D and 3D coordination polymers, including porous ones. These compounds reveal the correlation "lack of conjugation - color loss" or essential shift of luminescence spectra upon of the presence / absence of the guest molecule in pores of the crystals. Substantial research has been focused on new energy saving concepts for lighting and displays based on the radiation induced by the aggregation of organic phosphors. Promising for implementation in the agricultural sector of the Republic of Moldova is a multicomponent compound containing cobalt(III) hexaammine cation and 1,10-phenanthroline, which exhibits inhibitory properties against the development of grapevine cancer and is being tested at the Scientific and Practical Institute of Horticulture and Food Technology. A number of patents have been obtained for novel bioactive compounds: plant growth regulators, biostimulants, and compounds with antibacterial and antifungal activity.

A meaningful scientific research has been done in close scientific collaboration with national and international scientific centres. In 2020-2023, as a result of the project 84 scientific articles were published in scientific journals, including 76 in the most prestigious ones with high impact factors, and 4 chapters in international monographs; team members took part in a number of international and national scientific conferences and exhibitions, and published 35 proceedings and 47 abstracts. 20 patents were obtained and awarded with 30 Gold, Silver, and Bronze medals and 10 Diploma of excellence. Four doctor, five master theses and three graduate works have been defended in the framework of project and three doctor and one master theses are in realization.

