

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2021

AVIZAT

Secția Științe Exacte și Inginerești a AȘM

_____ 2021

RAPORT ANUAL

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

Titlul proiectului: "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

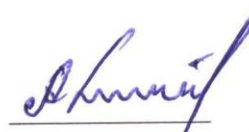
Conducătorul proiectului:

Dr. habilitat Lozan Vasile



Directorul Institutului de Chimie,
Președintele Consiliului științific

Dr. habilitat Arîcu Aculina





Chișinău 2021

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

„Sinteza și studiul complexilor mono- și polinucleari ai metalelor -3d, de tip s- și f cu liganzii 3,3',5,5'-tetra-kis(4-carboxifenil)-2,2',4,4' ,6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, mesitol-1,3,5- tri p-fenil-fosfonic, derivații 4,4'-bis-imidazolil-bis(fenilenă), acidul 1-N-(4carboxifenil)-4-carboxil-5-metil-triazol, acidul 3- și 5-metilsalicilic, baze Schiff a 2,6-diformil-4-t-Bu-fenol cu tio- și izotiosemicarbazidă, tiosemicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic, acidul sebacic și 4,4-dipiridil, precum și a nanoparticulelor de oxizi de fier micști reeșind din carboxilații trinucleari micști, ca materiale sorbtive, biologice active și 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 nanooxizilor 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 nanooxizilor magnetici micști cu o stoichiometrie programată.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. Realizarea sintezei liganzilor: baze Schiff derivând de la 2,6-diformil-4-*t*-Bu-fenol cu tio- și izotiosemicarbazidă, tiosemicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, mesitol-1,3,5-tri-*p*-fenilfosfonic, derivații 4,4'-*bis*-imidazolil-*bis*(fenilenă), acidul 1-N-(4carboxifenil)-4-carboxil-5-metil-triazol, acidul 2',3',5',6'-tetrametil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilic,
2. Realizarea sintezei complexelor mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție **3d**, de tip *s*- și *f* cu liganzii menționați, precum și acidul sebacic, fenantrolina, acidul salicilic și derivații lui, a nanoparticulelor de oxizi de fier reeșind 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, concentrația precursorilor de obținere a nanoparticulelor oxizilor metalelor cu morfologii variate etc;
4. Purificarea produselor obținute și optimizarea condițiilor de creștere a monocristalelor a complexelor sintetizați;
5. Determinarea structurii geometrice a combinațiilor coordinative obținute sub formă de monocristale, utilizând difracția cu raze-X;
6. 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;
7. Caracterizarea nanoparticulelor obținute cu diferite metode ale microscopiei electronice (TEM, SEM, EDX, ESEM) Spectroscopia Raman;
8. Determinarea proprietăților sorbtive ale complexelor sintetizați de tip MOFs.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. S-a realizat sinteza liganzilor: 2,6-diformil-4-*t*-Bu-fenol cu tio- și izotiosemicarbazidă, tiosemicarbazona acidului 4-formil-3-hidroxi-2-naftoic, 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,1'-bifenil, mesitol-1,3,5-tri-*p*-fenilfosfonic, derivații 4,4'-*bis*-imidazolil-*bis*(fenilenă), acidul 1-N-(4carboxifenil)-4-carboxil-5-metil-triazol, acidul 2',3',5',6'-tetrametil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilic.
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, fenantrolina, 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;
7. Caracterizarea nanoparticulelor obținute cu diferite metode ale microscopiei electronice (TEM, SEM, EDX, ESEM) Spectroscopia Raman;
8. Au fost determinate proprietățile sorbtive ale polimerilor coordinativi poroși sintetizați de tip MOFs a lantanidelor

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

La condensarea semicarbazidei cu 2,3-dihidroxibenzaldehida și carbohidrazidei cu aldehida salicilică s-au obținut liganzii semicarbazona 2,3-dihidroxibenzaldehidei (H_3L^1) și bis(salicilaldehidă)carbohidrazona (H_4L^2). În baza liganzilor menționați au fost obținuți și caracterizați prin difracție cu raze X pe monocristal următorii compuși coordinativi: $[Zn_2(HL^1)(CH_3COO)_2]_2 \cdot 2DMF$ (1), $[(VO_2)_2(L)\{K_2(\mu-H_2O)_2(H_2O)_2\}]_n$ (2)

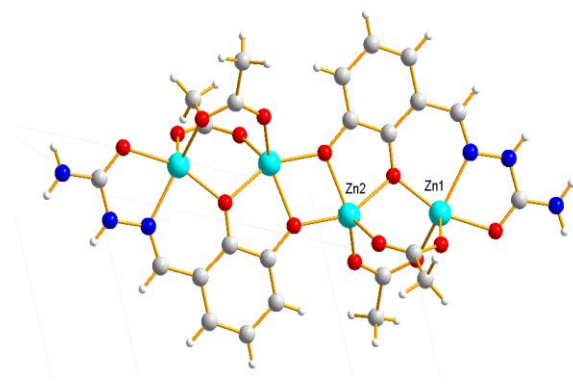


Figura 1. Structura moleculară a compusului



În fiecare unitate asimetrică, ligandul $(HL^1)^{2-}$ coordinează la doi atomi de Zn cu ajutorul atomilor de azot iminic, oxigen carbonilic și oxigen fenoxido în rol de punte, în combinație cu doi liganzi acetat punte (modul syn-syn). Centrele de Zn(II) sunt cinci coordonate cu o înconjurare ușor diferită: Zn1 – NO4 și respectiv Zn2 – O5.

Folosindu-se strategia „amestecului binar” ligand/ion acetat, la interacțiunea ligandului H_3L^1 cu acetatul de zinc(II) în DMF a fost obținut compusul tetranuclear $[Zn_2(HL^1)(CH_3COO)_2]_2 \cdot 2DMF$ (1). Clusterul molecular **1** cristalizează într-un grup spațial triclinic și este liniar. Aceasta poate fi clasificată ca structură ”dimer de dimeri”. Două unități asimetrice $[Zn_2(HL^1)(CH_3COO)_2]$ în **1** sunt conectate prin intermediul grupării hidroxil din poziția 3 a ligandului bideprotonat la ambele grupe hidroxil $(HL^1)^{2-}$ (Figura 1).

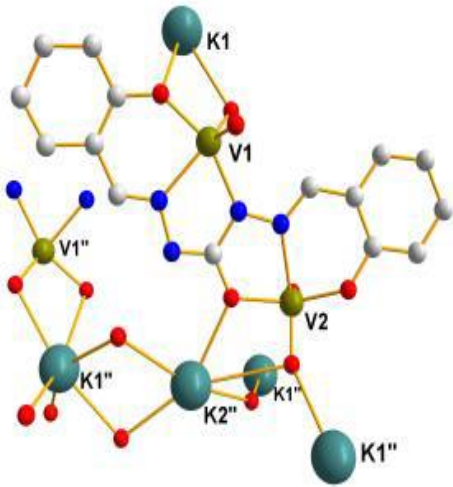


Fig. 2. Structura moleculară a compusului $[(VO_2)_2(L)\{K_2(\mu-H_2O)_2(H_2O)_2\}]_n$ (2).

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 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. zece grame următorii precursori: 1. 2,6-diformil-4-metilfenol; 2. S-metilzotiosemicarbazid-hidriodură; 3. 2,6-bis(S-metilzotiosemicarbazidometiliden)-4-metilfenol (H_3L). Deasemenea a fost sintetizat și 2,6-bis(S-metilzotiosemicarbazidometiliden)-4-terț-butilfenol (H_3L). Liganzii aromatici sunt insolubili în apă, dar solubili în dimetilsulfoxid. În baza ligandului H_3L au fost obținuți la interacțiunea în metanol cu clorura sau nitratul de cupru și studiați doi compuși coordinativi binucleari ai cuprului solubili în apă sau în dimetilsulfoxid (DMSO). Formulele lor au fost stabilite în baza analizei elementale, datelor spectrale și studierii proprietăților chimice. Au fost sintetizați următorii dimeri: 1 - 2,6-bis(S-metilzotiosemicarbazidometiliden)-4-metilfenolato-tribromo-dicupru-hidrat; 2 - 2,6-bis(S-metilzotiosemicarbazidometiliden)-4-metilfenolato-trisnitrato-dicupru-dihidrat. Studiarea reactivității chimice a dimerilor de cupru este în desfășurare.

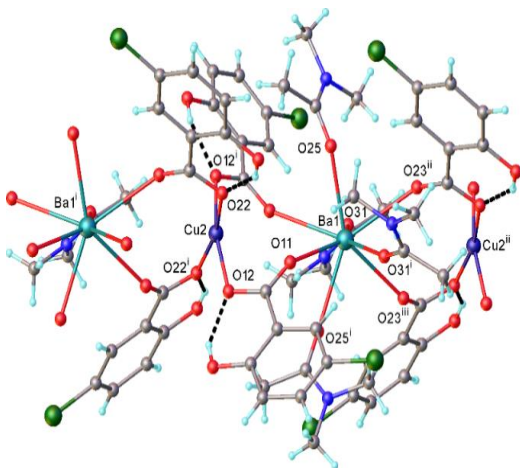


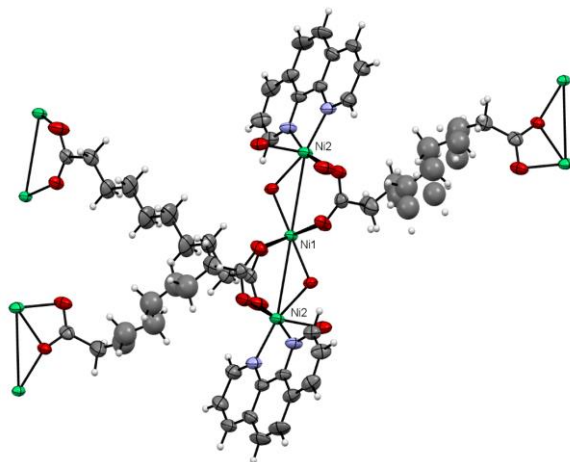
Fig 3. Structura moleculară a complexului

La interacțiunea $[VO(acac)_2]$ cu bis(salicilaldehida) carbohidrazonei (H_4L^2) în mediu alcalin (KOH) într-un amestec de EtOH/ H_2O s-a obținut compusul heterometalic V^V/K , $[(VO_2)_2(L)\{K_2(\mu-H_2O)_2(H_2O)_2\}]_n$ (2). Studiul prin difracție cu raze X pe monocristal al acestuia a arătat implicarea cationilor de potasiu în formarea unei structuri polimerice de coordinare heterobimetalice. Molecula compusului 2 conține entități $[(VO_2)_2(L)]_2$ ținute împreună de către ligandul complet deprotonat $(L^2)^{4-}$ în forma enolat *anti*. În continuare fragmente tetrametalice $[V_2K_2(L^2)]$ sunt interconectate prin intermediul punților $\mu-H_2O$ în lanțuri infinite 1D (Figura 2).

În baza acidului 5-clorsalicilic (5-clorSalH), din amestecul de solvenți $CH_3OH:DMA:H_2O$ (5:1:5) a fost obținut un compus heteronuclear de culoare albastră, cu compoziția $[CuBa(5-ClSalH)_4(DMA)_4]$. Caracterizarea compusului dat prin spectroscopia în IR denotă ca acidul 5-clorSalH coordonează în modul punte bidentată. Analiza prin difracția cu raze X a dovedit că compusul este heteronuclear și conține ioni de Cu^{2+} și Ba^{2+} cu compoziția $[CuBa(5-ClSalH)_4(DMA)_4]$. Structura cristalină a compusului binuclear este prezentată în Figura 3. Raportul Cu:Ba:5-ClSalH:DMA în compus este 1:1:4:4, unde grupa carboxilică a acidului 5-ClSalH este bideprotonată, iar grupa OH este protonată și nu participă la coordonare.



Modurile variate de coordonare a acizilor carboxilici au determinat alegerea acidului dicarboxilic cu compoziția $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$, în calitate de ligand polidentat. La interacțiunea metalelor tranziționale și anume sărurilor de Ni(II) și Mn(II) cu acidul sebacic (H_2Seb) în prezență de fenantrolină (o-phen) prin metoda solvotermală a fost sintetizat un compus polimeric tridimensional cu compoziția $[\text{Ni}_3(\text{seb})_3(\text{phen})_2]_n$, unde o-phen = $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; Seb = $\text{OOC}-\text{C}_8\text{H}_{16}-\text{COO}$. Conform datelor obținute în baza analizei cu raze X pe monocristal, compusul este izostructural cu compusul de cobalt raportat anterior. În structura cristalină a compusului, trei atomi de nichel(II) sunt uniți prin șase punți carboxilice ale acidului sebacic.



Patru grupări carboxilice joacă rolul de punți bidentate de tip $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ iar celelalte două grupări carboxilice joacă rolul de punți bidentate de tip $\mu_2\text{-}\eta^2:\eta^1$. Totodată atomii de nichel terminali coordonează cu câte o moleculă de fenantrolină. Astfel atomul de metal central are o înconjurare octaedrică formată din 6 atomi de oxigen ce provin din grupele carboxilice, iar atomii de nichel terminali au o înconjurare octaedrică distorsionată formată de 6 oxigeni de tip carboxilic și 2 atomi de azot fenantrolinic. Structura cristalografică a compusului obținut este prezentată în Figura 4.

Fig. 4. Structura cristalografică pentru $[\text{Ni}_3(\text{seb})_3(\text{phen})_2]_n$

Ligandul 2',3',5',6'-tetrametil- [1,1': 4',1''- terfenil] -4,4''- terfenil-dicarboxilat (acid dicarboxilic - H_2L) a fost preparat în conformitate cu procedura publicată anterior. Polimerii coordinativi cu formula generală $[\text{Ln}_3\text{L}_4(\text{NO}_3)(\text{DMF})_x(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($x = 2$ sau 3) au fost obținuți printr-o reacție solvotermală modulată cu acid azotic, care a fost condusă la 120°C într-un amestec DMF-etanol. Sinteza polimerilor coordinativi $[\text{Ln}_3\text{L}_4(\text{NO}_3)(\text{DMF})_x(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($x = 2$ sau 3) (**8 compuși**) a fost efectuată în diferite condiții de reacție (amestec de solvenți, tipul și cantitatea modulatorului, temperatura) în vederea izolării compușilor ca monocristale de o calitate bună pentru difracția cu raze X. În experimentele inițiale s-a folosit acidul acetic ca modulator și temperaturi cuprinse între 70 și 110°C , care au permis izolarea rețelelor metal-organice ca cristale fragile cu forme neregulate. Mai mult, atunci când a fost utilizată apa ca co-solvent în loc de etanol, s-au cristalizat formați de lantanide din amestecul de reacție.

Cristalele potrivite pentru analiza difracției cu raze X au fost obținute pentru șase polimeri de coordonare, și anume cei pe bază de La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Tb(III) și Dy(III). Conform cristalografiei cu raze X, compoziția chimică și echilibrul sarcinii pentru compușii Ln(III) sunt în acord cu formula generală $[\text{Ln}_3\text{L}_4(\text{NO}_3)(\text{DMF})_x(\text{HO})]_n$ ($x = 2$ sau 3). Toți acești polimeri coordinativi cristalizează în grupa spațială $P2_1/c$ cu parametrii de celule elementare foarte asemănători.

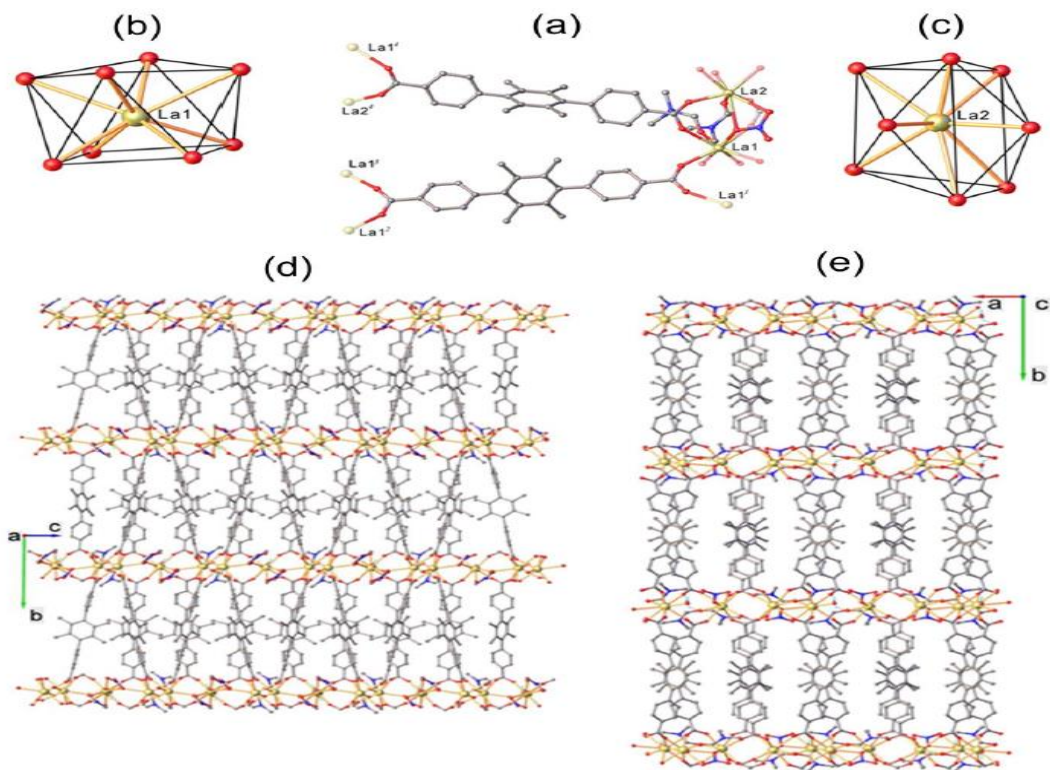
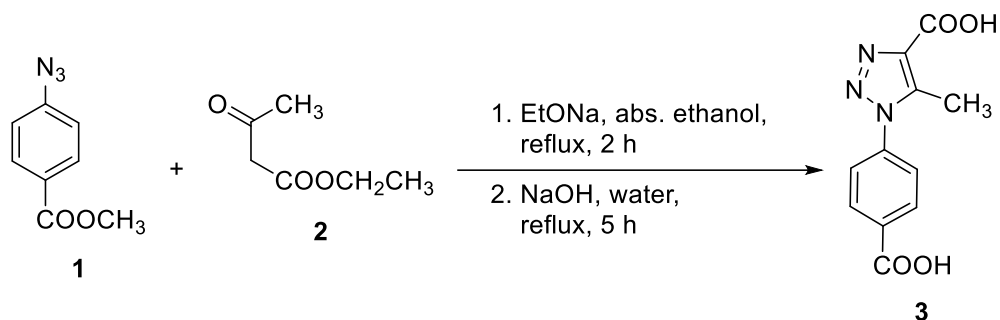


Fig. 5. (a) O vedere a părții asimetrice care prezintă modul de coordinare al atomilor de La. (b) poliedrul de coordinare al atomului de La1; (c) poliedrul de coordinare al atomului La2; (d) o vedere parțială a împachetării în cristal de-a lungul axei **a**; (e) o vedere parțială a împachetării în cristal de-a lungul axei **c**.

Rezultatul studiului difracției cu raze X este ilustrat în Figura 5. Partea asimetrică (Figura 5a) cuprinde doi ioni de La(III) și două molecule de ligand deprotonate L^{2-} . Unul dintre atomii La ocupă o poziție generală cu ocuparea completă a amplasamentului, în timp ce al doilea are o ocupare fracționată de 0,5, așa cum este dezordonat între două poziții echivalente peste centrul de inversie. În plus modul de coordinare al atomilor de Ln implică două molecule DMF ca liganzi monodentați și un anion NO_3^- coordinat în modul $\mu_2-\kappa^3O,O':O$ tridentat. În concordanță cu pozițiile atomului La, una dintre moleculele DMF și anionul nitrat ocupă două poziții simetrice cu un factor de ocupare de 0,5. Ambii linkeri cristalografic independenți L^{2-} se comportă ca liganzi tetradentați al căror grupe carboxilice sunt coordinate în modul κ^2O,O' bidentat de punte. Deși ambii atomi prezintă la fel numărul de coordinare (adică 8), poliedrul lor de coordinare este diferit. Înconjurarea atomului de La1 poate fi descrisă ca o antiprismă tetragonală ușor distorsionată (Figura 5b), în timp ce coordonarea poliedrului atomului de La2, care este format din opt atomi de oxigen, se potrivește formei unei fețe pătrate prismă trigonală bicapă (Figura 5c). În cristal, liganzii ditopici L^{2-} cu site-uri de coordinare similare sunt legați de atomii de La în mod linear generând o rețea de coordinare tridimensională densă, potențial neporoasă. Punctele de vedere parțiale ale împachetărilor în cristal, care arată topologia acestor polimeri de coordonare 3D sunt ilustrate în Figurile 5d și 5e.

Ligandul 3 necesar pentru sinteza polimerilor coordinativi a fost preparat printr-o închidere facilă a inelului triazol catalizat pe bază folosind metil 4-azidobenzoat (**1**) și acetoacetat de etil (**2**) ca materii prime (Schema 1). Structura ligandului 3 a fost confirmată prin spectroscopia RMN.



Schema 1. Sinteza ligandului H₂L (**3**) prin cicloadiția Dimroth.

În încercarea de a obține polimeri coordinativi care se formează cu acest ligand și care au topologii distincte de cele deja raportate, s-au încercat numeroase condiții experimentale pentru sinteza solvotermală a noilor complecși cristalini derivați din ligandul **3**. Această abordare a condus la izolarea de cristale pentru un nou polimer coordinativ pe bază de cadmiu când reacția a fost efectuată în DMF în prezența HNO₃. Studiul difracției cu raze X a demonstrat că compusul este un polimer coordinativ tridimensional cu formula moleculară {[CdL(H₂O)]·0.5H₂O}_n. Așa cum se arată în Fig. 6, partea asimetrică a structurii este formată dintr-un atom Cd, un linker dublu deprotonat (L²⁻) și un număr fracționat de molecule de apă distribuite în poziții dezordonate. Atomul Cd este șapte coordonat de O₆N furnizat de ligandul L²⁻ și o moleculă de apă, iar poliedrul său de coordonare neregulată abordează o geometrie pentagonală bi-piramidală puternic distorsionată. Linkerul L²⁻ dublu deprotonat se comportă ca un ligand hexadentat, fiind coordonat prin ambele grupări carboxilice și un atom de azot din inelul triazolic. Una dintre grupările carboxilice funcționează ca κ²O,O', grup de chelare bidentat, în timp ce a doua este coordonată în μ₂-κ³O, O': O, modul tridentat-punte și leagă doi atomi Cd la o distanță de 4.6650(5)Å. Împachetarea cristalului rezultă într-o auto-asmblare a entității asimetrice constituită din polimerul coordinativ tridimensional, care reprezintă canale paralele de-a lungul direcției 001 (Fig. 7), umplute cu molecule de apă co-cristalizate cu ocupare fracționată. Volumul total accesibil solventului după îndepărtarea moleculelor de apă, calculat folosind instrumentul disponibil în programul Olex2, este de 452,6 Å³ (13,9% din volumul celulei unitare).

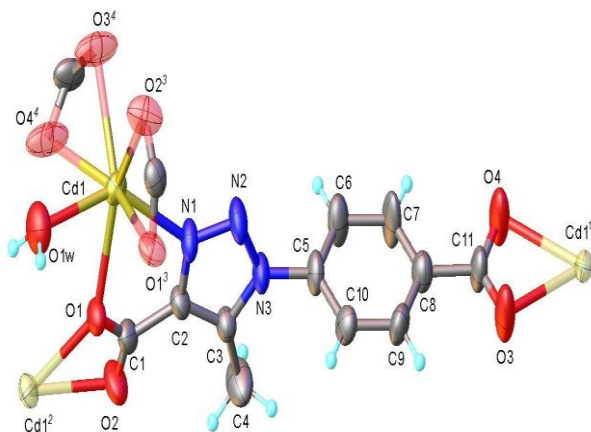


Fig.6. O vedere a părții asimetrice în structura cristalină a {[CdL(H₂O)]·0.5H₂O}_n.

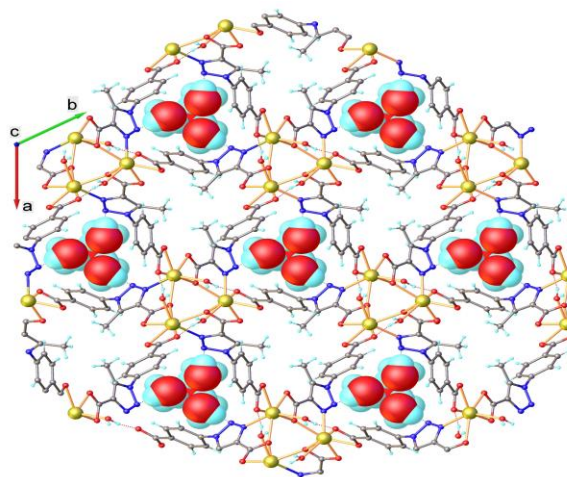


Fig.7. Asamblarea parțială a structurii cristaline a {[CdL(H₂O)]·0.5H₂O}_n de-a lungul axei c.

Ligandul 3,3',5,5'-tetrakis(4-carboxifenil)-2,2',4,4',6,6'-hexametil-1,10-bifenil (TCMS, Fig. 8) a fost sintetizat la interațiunea în atmosferă inertă și în prezența catalizatorului reeșind din 3,3',5,5'-tetraiodobimesitul cu acidul 4-carboxifenilboronic la refluxare în solvent mixt bifazic etanol/dioxan. Puritatea și compoziția ligandului a fost confirmată prin spectroscopia ^1H și ^{13}C RMN în DMSO-d^6 .

Au fost efectuate sinteze solvotermale cu ligandul (TCMS) și săruri ale Zn(II), Co(II) și Ni(II) folosind ca solvent DMF sau DEF. În toate cazurile au fost obținute produse microcristaline, însă numai pentru compusul cu Co(II) s-a reușit obținerea unor monocristale. Studiul cu raze X a demonstrat obținerea unui polimer coordinativ 3D al Co(II) în baza ligandului acidului 3,3',5,5'-tetracarboxil bimesitul. Structura acestuia reprezintă o rețea coordinativă, cu goluri mari, fără molecule de cristalizare. În Fig. 8 sunt prezentați fragmentul rețelei coordinative (a) și proiecția structurii cristaline a complexului CoTCMES (b). Toti trei compuși au fost caracterizați și prin spectroscopia IR.

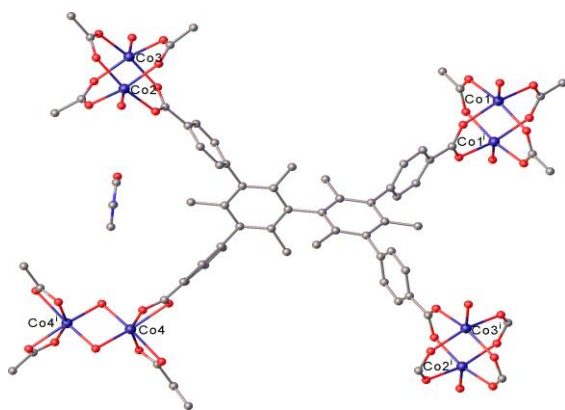


Fig. 8a Fragment al rețelei coordinative din complexul de cobalt.

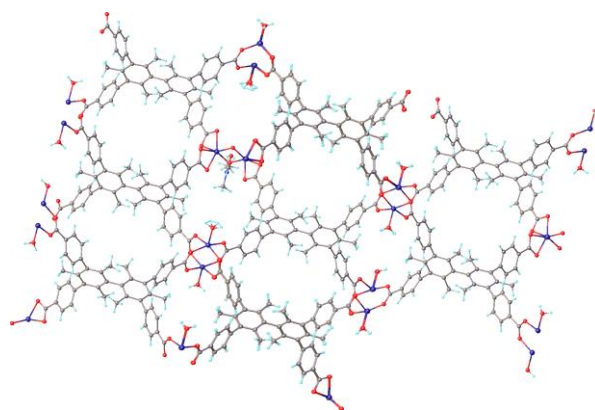


Fig. 8b Proiecția structurii cristaline a complexului de cobalt.

În calitate de substanțe biologice active au fost testați doi compuși: $[\text{CuSr}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ și $\text{Sr}(\text{SalH})_2$ în Institutul de Microbiologie și Biotehnologie. S-a constatat că combinația complexă $[\text{CuSr}(\text{SalH})_4(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ manifestă proprietăți antimicrobiene în concentrația de 0,25%, iar compusul $\text{Sr}(\text{SalH})_2$ nu manifestă proprietăți antimicrobiene. Testările se află în derulare.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații

Lista publicațiilor din anul 2021 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. 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 acest an au fost angajați 2 tineri specialiști în grupul de realizare a proiectului. (31% din echipa din proiect o constituie tinerii sub 35 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 oxizilor miești, a complexilor 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, Difracția 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 sediul 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 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),

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 – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor, reflectate în p. 6)

Seminar științific cu participare internațională, în regim online, cu genericul: *”Omagiu academicianului Constantin Turtă - 80 ani de la naștere”*, organizat în cadrul proiectului cu titlul: *”Materiale noi în baza combinațiilor complexe a metalelor cu liganzi polifuncționali în calitate de polimeri poroși, catalizatori, substanțe biologice și compuși nanostructurați”* 20.80009.5007.04, Program de stat (2020-2023), 20 decembrie 2020 (în calitate de organizator). <https://us02web.zoom.us/j/82786430485>.

Nu a fost inclus în raportul din a.2020

Rapoarte orale prezentate la acest seminar de colaboratorii proiectului:

1. MELNIC Silvia, Dr., *”În memoria Academicianului Constantin Turtă”* (on-line)
2. CUZAN-MUNTEANU Olesea, Dr., *”Sinteza și studiul compușilor coordinativi ai metalelor tranziționale în oxidarea catalitică și reducerea electrocatalitică a protonilor”* (on-line)
13. **Aprecieri și recunoașterea rezultatelor obținute în proiect** (premiu, medalii, titluri, alte aprecieri).
 1. LOZAN, V., PARSHUTIN, VI., COVALI, AI., JOVMIR, T.; Medalie de Aur; Expoziția Internațională EUROINVENT, ediția a 13-a, 20-22 mai, 2021, Iași, România. cu invenția: „Process for corrosion protection of steel in water”.
 2. JOVMIR, T., POPA, T., BĂLAN, G., BURDUNIUC, O., LUPAȘCU, L., DRUȚĂ, V., GULEA, A., LOZAN, V. Complex binuclear de cupru hidrosolubil cu activitate antimicrobiană. Catalogul Salonului cercetării științifice, inovării și invenției ProInvent, Ediția a XIX-a, Cluj-Napoca, România, 20 – 22 octombrie 2021, Cluj, România, p.123. Premiul special "Constantin Marin Antohi" la Salonul cercetării științifice, inovării și invenției ProInvent, Ediția a XIX-a, 2021, Cluj-Napoca, România.
 3. Druta V. Diploma de Recunoștință a Prezidiului Academiei de Științe a Moldovei (04 iunie 2021)
 4. STAFI, R., ȘOVA, S., NOVIȚCHI, Gh., DRAGANCEA, D. Medalie de Aur . Nitrat de aquametanolnitrat- bis (izonicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridindisproziu(III) monohidrat, care manifestă proprietăți de magnet monomolecular. Salonul Internațional de Invenții și Inovații ”Traian Vuia”, 12-14 octombrie 2021, Timișoara (online).
 5. STAFI, R., ȘOVA, S., NOVIȚCHI, Gh., DRAGANCEA, D. Nitrat de aquametanolnitrat- bis (izonicotinoilhidrazon)-2,6-diacetilpiridindisproziu(III) monohidrat, care manifestă proprietăți de magnet monomolecular. Expoziția Internațională Specializată „INFOINVENT”, 17-20 noiembrie 2021, Chișinău.
14. **Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect** în mass-media – nu s-a făcut.

15. Teze de doctorat / postdoctorat susținute și confirmate în anul 2021 de membrii echipei proiectului

Lozan Vasile, Studiul compușilor coordinativi macrociclici și cu contur deschis ai unor metale în baza 2,6-diformiltiofenolului, Teză de doctor habilitat în științe chimice (susținută la 20 ianuarie 2021)

16. Materializarea rezultatelor obținute **în proiect** – nu s-au efectuat

17. Informație suplimentară referitor la activitățile membrilor echipei în anul 2021

- Membru/președinte al comitetului organizatoric/științific, al comisiilor, consiliilor științifice de susținere a tezelor

Lozan Vasile, Comisia de Stat pentru susținerea tezelor de licență și masterat a Universității de Stat din Moldova, iunie 2021, Președinte.

Lozan Vasile, Membru al Consiliul Științific de susținere a tezelor de doctor.

Lozan Vasile, Referent oficial, Consiliul Științific de susținere a tezelor de doctor.

Melnic S. Referent oficial, Consiliul Științific de susținere a tezelor de doctor.

Lozan, V. Membru al Comitetului de organizare al Conferinței Naționale cu participare internațională "Materiale Avansate în Biofarmaceutică și Tehnică", Chișinău, 26 mai 2021.

- Redactor / membru al colegiilor de redacție al revistelor naționale / internaționale (Opțional)

Lozan Vasile, *Chemistry Journal of Moldova*, membru al colegiului de redacție.

18. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect.

- Au fost obținuți polimeri coordinativi poroși noi ai unor elemente 3d și lantanide (12 compuși) în baza liganzilor ce conțin grupe carboxilice și/sau 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 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 cuprului(II) în baza acidului salicilic caracterizați prin difracția cu raze X posedă proprietăți antimicrobiene sporite la diverse microorganisme patogene.
- New porous coordinating polymers of s, 3d and lanthanide elements (12 compounds) were obtained based on ligands containing carboxylic groups and/or nitrogen donor atoms, with permanent porosity, hydrolytically and thermally stable. They can be

used as potential sorbents for the gas storage process and as catalysts in heterogeneous acylation processes.

- The synthesis of polynuclear coordination complexes of some 3d metals was performed based on ligands containing donor atoms S, C, O, N and Schiff Base type. They possess enhanced antibacterial properties against bacteria and fungi, inhibitory properties of fungal proliferation in biological processes and can serve as potential catalysts for redox processes or as molecular magnets.
- Heteronuclear complexes of copper(II) based on salicylic acid, characterized by X-ray diffraction possess enhanced antimicrobial properties in various pathogenic microorganisms

19. Recomandări, propuneri

Alocarea financiara pentru renovarea atelierului de sticlărie, atât de necesar pentru reparația sticlăriei chimice deteriorate, cât și pentru a face veselă chimică specială pentru microtehnici de laborator (sinteză, separare).

Conducătorul de proiect Lozan Vasile / Lozan Vasile

Data: 15 noiembrie 2021

LS



Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice

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. DASCĂLU, I.-A., MIKHALYOVA, E., SHOVA, S., BRATANOVICI, B.I., ARDELEANU, R., MARANGOCI, N.L., LOZAN, V., ROMAN, G. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of isorecticular lanthanide–organic frameworks based on a tetramethyl-substituted terphenyldicarboxylic acid. In: *Polyhedron*, 2021, nr. 194. ISSN 0277-5387, DOI: [10.1016/j.poly.2020.114929](https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114929) (IF = 2.88)

2. BRATANOVICI, B.-I., SHOVA, S., LOZAN, V., DASCALU, I.-A., ARDELEANU, R., ROMAN, G. 1-(4-Carboxyphenyl)-5-methyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylic acid – A versatile ligand for the preparation of coordination polymers and mononuclear complexes. In: *Polyhedron*, v. 200, 15 May 2021, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115115>. (IF = 2.88)

3. CUBA, Lidia; GORINCIOI, Elena; DRAGANCEA, Diana; SHOVA, Sergiu; BOUROSH, Pavlina. Noncovalent Interactions in the Architectures with Substituted Salicylaldehyde Semicarbazones. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*. 2021, nr. 7(47), pp. 488-501. , DOI: 10.1134/S1070328421070034 (IF = 1,168)

4. DRAGANCEA, D., NOVITKI, Gh., MADALAN, A.M., ANDRUH, M. New cyanido-bridged heterometallic 3d-4f 1D coordination polymers: Synthesis, crystal structures and magnetic properties. In: *Magnetochemistry*. 2021, nr. 5(7), pp. 1-14. ISSN 2312-7481, DOI: 10.3390/magnetochemistry7050057. (IF = 2,193)

5. GULEA, A., GRAUR, V.O., ULCHINA, I., BOUROSH, P., SMAGLII, V., GARBUZ, O., TSAPKOV, V.I. Synthesis, Structure, and Biological Activity of Mixed-Ligand Amine-Containing Copper(II) Coordination Compounds with 2-(2-Hydroxybenzylidene)-N-(prop-2-en-1-yl)hydrazinecarbothioamide. In: *Russian Journal of General Chemistry*. 2021, nr. 1(91), pp. 98-107. ISSN 1070-3632, DOI: 10.1134/S1070363221010114. (IF = 0,81)

6. ARAUZO, A., BARTOLOME, B., LUZON, J., ALONSO-GUTIÉRREZ, P., VLAD, A., CAZACU, M., ZALTARIOV, M.-F., SHOVA, S., BARTOLOME, J., TURTA, C. Slow magnetic relaxation in {[cocrapy]} 2.15 h₂o}n mof built from ladder-structured 2d layers with dimeric smm rungs. In: *Molecules. Basel, Switzerland*. 2021, nr. 18(26), pp. 1-26. , DOI: 10.3390/molecules26185626. (IF = 4,411)

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

6. Articole în materiale ale conferințelor științifice

6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

1. LOZAN, V. Combinații complexe macrociclice în baza hexaazaditiofenolaților cu transfer de sarcină. În culegerea ”Materiale avansate în biofarmaceutică și tehnică”. ISBN 978-9975-89-216-2. Chișinău, mai,2021, p.163-177.

7. Teze ale conferințelor științifice

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. MÎNDRU, A.; MALAESTAN, I.; DRAGANCEA, D.; SHOVA, S. SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A HETEROMETALLIC HEXANUCLEAR $[Ni_4Dy_2]$ COMPLEX. *XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии*, 03 - 08 октябрия 2021 года, Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, Россия, Сборник тезисов, p. 331.
2. TALMACI, N., DRAGANCEA, D., SHOVA, S., ZELLERB, M., Addison, A.W. Heterobimetallic potassium-dioxovanadium(V) carbo- and thiocarbohydrazone based coordination networks. *12th International Vanadium Symposium*, 3-5 november 2021 (online).

7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională:

1. SÎRBU, T.; MOLDOVAN, C.; ȚURCAN, O.; TIMUȘ, I.; GORINCIOI, V. Activitatea antifungică a micromicetelor după lificare și conservare în prezența nanoparticulelor. Simpozion Științific Național cu participare Internațională *Biotehnologii moderne – Soluții pentru provocările lumii contemporane*. Institutul de Microbiologie și Biotehnologie. Chișinău, 2021, 20-21 mai (ONLINE) <https://doi.org/10.52757/imb21.056>

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

- A fost depusă o cerere de brevet de invenție de scurtă durată:

1. LOZAN, V., PARȘUTIN, V., COVALI, A., JOVMIR, T. *Procedeu de protecție a coroziunii oțelurilor în apă*. Cerere de brevet de invenție nr. 2210 din 2021.06.17.

- **Hotărâre pozitivă privind acordarea brevetului de invenție**

1. LOZAN, V., JOVMIR, T., PARȘUTIN, V., COVALI, A. *Procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă*. Brevet de invenție de scurtă durată MD1534 Y 2021-05-31.

- **Brevete de invenție obținute (eliberate)**

1. JOVMIR, T., BĂLAN, G., POPA, T., DRUȚĂ, V., GULEA, A., LOZAN V. *Compus hidrosolubil 2,6-bis(S-metilzotiosemicarbazidometilen)-4-metilfenolato-tricloro-dicupru hidrat în calitate de remediu farmaceutic selectiv contra bacteriilor Gram-pozitive*. Brevet de invenție MD4687 C1, data eliberării 2021.01.31.
2. JOVMIR, T., BURDUNIUC, O., POPA, T., DRUȚĂ, V., GULEA, A., LOZAN, V. MD4696 C1, *Compus hidrosolubil 2,6-bis(S-metilzotiosemicarbazidometilen)-4-metilfenolato-tricloro-dicupru hidrat în calitate de remediu antimicrobic*. Brevet de invenție MD4696 C1, data eliberării 2021.02.28

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	869,9		869,9
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100	252,3	-2,3	250,0
Prime de asigurare obligatorie de asistenta medicală achitate de angajator și angajați pe teritoriul țării	212210	-	2,3	2,3
Deplasări în interes de serviciu peste hotare	222720	67,0		67,0
Servicii de cercetări științifice	222930	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
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	108,7	+40,0	148,7
Total		1 347,9		1 347,9

Conducătorul organizației *A. Arîcu* / Dr.hab. Aculina ARÎCU

Contabil șef *V. Bologa* / Viorica BOLOGA

Conducătorul de proiect *V. Lozan* / Dr.hab. Vasile LOZAN

Data: 15 noiembrie 2021



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	Cerc. șt. Coordonator	0,75	01.01.20	
2.	Druță Vadim	1971	Cerc. șt. Coordonator	1,0	01.01.20	
3.	Dragancea Diana	1974	Cerc. șt. superior	1,0	01.09.21	
3.	Melnic Silvia	1976	Cerc. șt. superior	0,5	01.01.20	
4.	Cuzan Olesea	1989	Cerc. șt. superior	1,0	01.01.20	
5.	Țapcov Victot	1958	Cerc. șt. superior	0,5	01.01.20	
6.	Șova Sergiu	1958	Cerc. șt. superior	0,25	01.01.20	
7.	Jovmir Tudor	1952	Cerc. științific	1,0	01.01.20	
8.	Pușcașu Boris	1950	Cerc. Științific	0,5	01.01.20	
9.	Gorincioi Viorina	1978	Cerc. Științific	1,0	01.01.20	
10	Vodă Irina	1986	Cerc. Științific	0,5	01.09.20	
11.	Lozan Raisa	1957	Cerc. științific	0,5	01.01.21	

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	18
--	----

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2021
--

Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.	Derivolcov Ion	1998	Cerc. șt. stagiar	1,0	01.07.21
2.	Neguța Elena	1993	Cerc. științific	0,5	15.10.21

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor la data raportării	31
---	-----------

Conducătorul organizației *Arîcu Aculina* / Arîcu Aculina

Contabil șef *Bologa Viorela* / Bologa Viorela

Conducătorul de proiect *Lozan Vasile* Lozan Vasile

Data: 15 noiembrie 2021

