

REZUMAT

Proiectul 20.80009.5007.15. 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.

Institutul de Fizică Aplicată.

Conducătorul proiectului. dr. Kravțov Victor

Pentru a dezvolta designul a noi materiale organice/anorganice hibride cristaline cu proprietăți fizice și biologice avansate și în conformitate cu programul de activitate pentru 2021, au fost studiate structurile a 63 de compuși noi în fază monocristalină prin difracție de raze X și alte metode fizice. Au fost dezvoltate noi abordări sintetice pentru crearea materialelor cristaline din clasa clusterilor polinucleari de carboxilat homo- și heterometalici, care includ nucleul metalic $\{Fe_6\}$, $\{Co_3\}$, $\{Co_2La_2\}$, $\{Co_2Er_2\}$, precum și a polimerului coordinativ în care clusterii cu nucleul $\{Na_2Fe_{10}\}$ sunt uniți prin linkeri de 4,4'-bipiridină.

Cercetări substanțiale s-au concentrat asupra noilor concepte de economisire a energiei pentru iluminat și a utilajelor bazate pe conceptul de radiație indusă de agregarea luminoforilor organici. Pentru a studia corelația dintre structura cristalului și proprietățile luminescente și posibilitatea de reglare a modului de stivuire a interacțiunilor responsabile de agregare prin coordonarea luminoforilor de triimidazol la metal, o atenție deosebită a fost acordată studiului fenomenelor de emisie cauzate de agregarea liganzilor de luminofor în cristalele compușilor coordinativi ai Cu(II), Zn(II) și Cd(II) și în compusul ionic cu Eu(III). Au fost obținute cristale pentru 23 compuși coordinativi mono-, bi- și polinucleari noi cu diferite rapoarte metal/luminofor/anion/apă-ligand. Cristalele tuturor compușilor prezintă un răspuns de emisie atunci când sunt iradiate cu o lampă UV-vizibilă, iar cristale de performanță au fost caracterizate spectroscopic complet.

Pentru a explora posibilitatea livrării de către cristalele polimerice a biomoleculelor, au fost obținute cristalele polimerilor coordinativi de Cu(II) cu molecule biocompatibile. Au fost obținute și caracterizate în fază monocristalină sarea organică de trietanolamoniu/4-nitrobenzoat și produsele interacțiunii acestei cu sărurile $NiCl_2/Cu(CH_3COO)_2$. Investigația fotoluminescenței pentru acestea relevă o corelație între ansamblul supramolecular al componentelor și proprietățile lor fotoluminescente. A fost sintetizată o nouă serie de cristale multicomponente care conțin cationul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ și liganzi N-, N,O- și O-donatori, inclusiv derivați de sulfonat, care au fost testați in vitro împotriva agrobacteriei.

În cadrul colaborării științifice cu Institutul de Chimie și Universitatea de Stat din Moldova, o serie de polimeri coordinativi, compuși organici și coordinativi mononucleari au fost studiați prin metoda cu raze X pe monocristal: evoluția de la complexe mononucleare discrete la cluster trinuclear liniar și rețele coordinative 2D au fost explorate la compușii de Mn(II) cu baze Schiff în bază de dihidrazone; a fost demonstrată asemănarea structurală a polimerilor coordinativi 2D homometalici de Zn și Cd cu a analogilor heterometalici Zn/Cd și Mn/Zn. Unii dintre compușii studiați de Cu(II) cu tiosemicarbazonele posedă proprietăți biologice vitale, inclusiv cu proprietăți anticancer.

În 2021, în cadrul proiectului, au fost publicate 25 de articole științifice în reviste și monografii științifice internaționale de top, inclusiv în reviste prestigioase cu factori de impact mare, membrii echipei au participat la 13 conferințe științifice internaționale și naționale (on-line) și au publicat 26 de rezumate, au obținut 5 brevete, care au fost premiate cu medalii de aur, argint și diplomă de excelență la saloane de invenție. Au fost

suținute două teze de doctor, una de master și una de licență și sunt în curs de realizare 3 teze de doctor, o teză de master și una de licență.

Summary

To design new crystalline hybrid organic/inorganic materials with advanced physical and biological properties and in accordance with the program of activities for 2021 crystal structures of 63 new crystalline compounds have been studied by single crystal X-ray diffraction and other physical methods. New synthetic approaches have been developed for creation of crystalline materials in the class of homo- and heterometallic polynuclear carboxylate clusters comprising the metal cores $\{Fe_6\}$, $\{Co_3\}$, $\{Co_2La_2\}$, $\{Co_2Er_2\}$ as well as cluster-based coordination polymer in which clusters with $\{Na_2Fe_{10}\}$ core are united in crystal structure in polymeric chains by 4,4'-bipyridine linker. 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. To study the correlation between the crystal structure and luminescent properties and the possibility of tuning the mode of stacking interactions responsible for aggregation by coordination of triimidazole phosphors to the metal, special attention was paying to the study of emission phenomena caused by the aggregation of phosphorus ligands in crystals of coordination compounds of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) and in ionic compound with Eu(III). Crystals of 23 new mono-, bi- and polynuclear coordination compounds with different metal / phosphor / anion / water-ligand ratios were obtained. Crystals of all compounds exhibited an emission response when irradiated with a UV-visible lamp and the best performance crystals have been fully spectroscopically characterized. To explore the possibility of polymeric crystals to deliver biomolecules the crystals of Cu(II) coordination polymers with biocompatible molecules have been obtained. The crystal of triethanolammonium/4-nitrobenzoate organic salt and products of their interaction with $NiCl_2/Cu(CH_3COO)_2$ salts were obtained and characterized. Photoluminescence investigation reveals a correlation between the supramolecular assembly of components and photoluminescent properties. A new series of multi-component crystals containing the cation $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ and N-, N,O- and O-donor ligands including sulfonate derivatives was synthesized and tested in vitro against agrobacterium.

In the framework of scientific collaboration with Institute of Chemistry and Moldova State University, a number of coordination polymers, organic and mononuclear coordination compounds have been studied by single crystal X-ray method: the evolution from discrete mononuclear complexes to trinuclear linear cluster and 2D coordination polymers of Mn(II) with dihydrazone Schiff bases has been explored; the structural similarity of homometallic Zn and Cd 2D coordination polymers and their heterometallic Zn/Cd and Mn/Zn analogs was proved. Some of studied compounds of Cu(II) with thiosemicarbazones possess vital biological properties, including substances with anticancer activity.

In 2021 within the framework of the project, 25 scientific articles were published in leading international scientific journals and monographs, including the most prestigious ones with high impact factors, team members took part in 13 international and national scientific conferences (on-line) and published 26 abstracts and proceedings, 5 patents were obtained and awarded with Gold and Silver medals and Diploma of excellence. Two doctor, one master theses and one licentiate diploma have been defended and three doctor theses, one master and one licentiate studies are in realization.