

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2025

Cifra proiectului 25.80013.5007.07GER

Denumirea Proiectului Materiale hibride multifuncționale organice/anorganice bazate pe clustere de metale de tranziție la scară nanometrică/lantanide

Rezumat în limba română pentru anul 2025

Pentru atingerea obiectivelor proiectului, toate activitățile au fost desfășurate conform descrierii științifice și tehnice a acestuia. În scopul proiectării și elaborării de noi materiale multifuncționale bazate pe clustere de coordinare nanometrice pe bază de metale de tranziție și lantanide, am dezvoltat proceduri sintetice pentru obținerea a 28 de nanoclustere de coordinare. A fost sintetizată o serie largă de nanoclustere homometalice și heterometalice care conțin nuclee metalice 3d și 3d-4f, inclusiv $\{Co_3\}$, $\{Co_9\}$, $\{Co_2Ln_2\}$, $\{Co_3Ln_2\}$, $\{Co_4Ln_2\}$, $\{Co_4Ln_4\}$, $\{Co_4Ce_6\}$, $\{Co_8Ce_4\}$, $\{Fe_6\}$, $\{Fe_4Ln_2\}$ și $\{Fe_5Ln_4\}$. Studiile sintetice au explorat o varietate de abordări. Abordarea inițială a presupus utilizarea polialcoolilor simpli și a liganzilor carboxilați, facilitând astfel o interacțiune între geometria de coordinare preferată a metalelor și modul de coordinare al ligandului. A doua abordare a constatat în reacții ale clusterelor metalice mici pre-proiectate (de obicei complexe carboxilate trinucleare sau hexanucleare cu centru oxo) cu liganzi adecvați conținând N, în soluție. A treia strategie de sinteză s-a bazat pe încălzirea solvotermică a precursorilor metalici și a liganzilor organici la temperaturi ridicate sub presiune mai mare și iradiere ultrasonică pentru a produce nanoclustere polinucleare. În consecință, utilizarea acestor metodologii sintetice a facilitat prepararea unei game largi de nanoclustere metalice care prezintă diversitate în ceea ce privește nuclearitatea și topologiile de coordinare.

Nanoclusterele de coordinare rezultate au fost investigate și caracterizate folosind metode fizico-chimice moderne pentru a elucida compoziția și proprietățile geometrice și electronice/magnetice ale acestora. Pentru a înțelege mai bine interacțiunile magnetice fundamentale complexe din aceste sisteme, în special mecanismele de cuplare și relaxare, proprietățile lor magnetice au fost studiate folosind măsurători de susceptibilitate la temperatură variabilă și capacitate termică în Germania. Proprietățile lor au fost modelate prin aplicarea chimiei teoretice și computaționale, folosind simulări ab initio (MOLCAS) și modelare magnetochimică utilizând pachetul CONDON, care a fost dezvoltat de coordonatorul proiectului din Germania.

Pentru a oferi un cadru pentru formarea interdisciplinară și dezvoltarea competențelor tinerilor cercetători și studenți, precum și pentru a spori mobilitatea individuală și perspectivele lor de carieră, oamenii de știință din Moldova au efectuat vizite în Germania. În cadrul acestor vizite, membrii echipei moldovenești au discutat și elaborat metodologia de selecție a probelor active din gama nanoclusterelor polinucleare 3d/4f/3d-4f, au efectuat o serie largă de experimente de caracterizare și simulări teoretice, au sintetizat rezultatele obținute în timpul realizării proiectului, au trasat noi repere științifice comune și au prevăzut continuarea lucrărilor în domeniul respectiv. Aceste rezultate ne extind înțelegerea căilor sintetice, a structurilor geometrice și electronice, precum și a proprietăților spectroscopice și magnetice ale nanoclusterelor bazate pe metale 3d și 3d-4f. În 2025, în cadrul proiectului, au fost publicate 2 de articole științifice și 3 de rezumate.

Rezumat în limba engleză pentru anul 2025

To achieve the goals of the project “**Multifunctional hybrid organic/inorganic materials based on nanoscale transition metal/lanthanide coordination clusters**”, all activities were carried out in accordance with scientific and technical descriptions of the project. To *design* and *elaborate* new multifunctional materials based on nanoscale transition metal/lanthanide coordination clusters, we have developed synthetic procedures to prepare 29 coordination nanoclusters. A large series of homometallic and heterometallic nanoclusters comprising 3d and 3d-4f metal cores, including $\{Co_3\}$, $\{Co_9\}$, $\{Co_2Ln_2\}$, $\{Co_3Ln_2\}$, $\{Co_4Ln_2\}$, $\{Co_4Ln_4\}$, $\{Co_4Ce_6\}$, $\{Co_8Ce_4\}$, $\{Fe_6\}$, $\{Fe_4Ln_2\}$, and $\{Fe_5Ln_4\}$, have been synthesized. Synthetic studies explored a variety of approaches. The initial approach involved the utilization of simple polyalcohols and carboxylate ligands, thereby facilitating a dialogue between the preferred coordination geometry of the metals and the coordination mode of the ligand. The second approach consists of reactions of pre-designed small metal clusters (typically oxo-centred trinuclear or hexanuclear carboxylate complexes) with appropriate bridging N-containing ligands in solution. The third synthetic path consisted of the solvothermal heating of metal precursors and organic ligands to high temperatures under higher pressure and ultrasonic irradiation to produce polynuclear nanoclusters. Consequently, the employment of these synthetic methodologies has facilitated the preparation of a wide array of metallic nanoclusters exhibiting diverse nuclearity and coordination topologies.

The resulting coordination nanoclusters were investigated and characterized using modern physico-chemical methods to elucidate their composition and geometric and electronic/magnetic properties. To gain a better understanding of the complex fundamental magnetic interactions in these systems, particularly the coupling and relaxation mechanisms, their magnetic properties were studied using variable-temperature susceptibility and heat capacity measurements in Germany. Their properties have been modeled through the application of theoretical and computational chemistry, employing *ab initio* (MOLCAS) simulations and magnetochemical modeling utilizing the CONDON package, which was developed by the project coordinator from Germany.

To provide a framework for interdisciplinary training and skill development for young researchers and students, increasing their individual mobility and career prospects, scientists from Moldova visited Germany. During these visits the members of Moldavian team were discussed and elaborated the methodology of the selection of active samples in the range of polynuclear 3d/4f/3d-4f nanoclusters, performed a wide range of characterization experiments and theoretical simulations, summarized the results obtained during the realization of the project, traced new common scientific milestones, and forecasted further work in the given area. These results expand our understanding of the synthetic pathways, geometric and electronic structures, and spectroscopic and magnetic properties of nanoclusters based on 3d and 3d-4f metals. Two scientific articles were published in 2025 as part of the project. Team members also presented three abstracts at a national conference with international participation.

Conducătorul de proiect

/ BACA Svetlana, dr.

Data: 05.12.2025

