

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2025

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2025

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL**(pentru etapa 2025)**

privind implementarea proiectului din cadrul concursului
Stimularea excelenței cercetărilor științifice 2025-2026

Proiectul Materiale hibride anorganice-organice Co/Co-Ln: de la clustere discrete la cadre extinse
(titlul proiectului)

Cifrul proiectului 25.80012.5007.87SE

Prioritatea strategică Tehnologii inovative, energie sustenabilă, digitalizare

/ Rectorul USM

SAROV Igor, prof. univ.



Președintele Consiliul științific al IFA

SIKIMAKA Olga, dr., conf.



Conducătorul proiectului

BACA Svetlana, dr.



Chișinău, 2025

CUPRINS:

1. Scopul etapei 2025 conform proiectului depus la concurs.....	
2. Obiectivele etapei 2025.....	
3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2025.....	
4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025.....	
5. Rezultatele obținute	
6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice.....	
7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului 2025.....	
8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului 2025.....	
9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului 2025.....	
10. Dificultăți în realizarea proiectului: financiare, organizatorice, legate de resursele umane	
11. Recomandări, propuneri.....	
12. Lista lucrărilor științifice, publicate în anul 2025 (Anexa 1).....	
13. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2025 în limba română și în limba engleză (Anexa 2).....	
14. Executarea devizului de cheltuieli din contractul de finanțare pentru anul 2025 (Anexa 3)...	
15. Componența echipei conform contractului de finanțare pentru anul 2025 (Anexa 4).....	

1. Scopul etapei 2025 conform proiectului depus la concurs (obligatoriu).

Elaborarea strategiei sintetice a noilor materiale hibride anorganice-organice prin interconectarea clusterelor carboxilate mai mici homometalice ai ionilor Co(II) și Co(III) în agregate multidimensionale și investigarea proprietăților lor.

2. Obiectivele etapei 2025 (obligatoriu).

Designul și elaborarea noilor cluster homometalice ai ionilor Co(II) și Co(III) carboxilate.

Conectarea clusterelor obținute în materiale multidimensionale folosind liganzii polidentati.

Investigarea proprietăților a clusterelor și polimeri coordinativi pe baza acestora.

Modelarea proprietăților materialelor cu ajutorul metodelor moderne a chimiei teoretice și computaționale.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2025 (obligatoriu)

Elaborarea procedeele sintetice pentru obținerea noilor cluster ai metalelor de Co(II) și Co(III) și polimeri coordinativi pe baza acestora folosind liganzii de tip punte cu atomi donori N,N-, N,O-, si O,O-; identificarea condițiilor optime de obținere a materialelor. Sinteza compușilor noi aplicând chimia soluțiilor și tehnici noi de obținere, precum sinteza hidro(solvo)termală și ultrasonificarea; optimizarea condițiilor pentru sinteza compușilor promițători.

Analiza structurală, atât a clusterelor, cât și a polimerilor coordinativi în baza lor cu ajutorul studiului difracției cu raze X (metodă bazată pe difracția monocristalelor și pulberilor). Analiza distribuției interacțiunilor intra- și intermoleculare, și calcularea energetică a acestor arhitecturi prin metodele cristalografiei structurale, folosind program Platon, Mercury, Crystal Explorer.

Caracterizarea (și modelarea) proprietăților lor fizico-chimice și reactivității chimice cu ajutorul unui set de metode fizice, ce include spectroscopia IR, analiza termogravimetrică, mass-spectrometriei, etc. Studiul proprietăților magnetice ale materialelor sintetizate.

Investigarea computațională a interacțiunilor de schimb magnetic între centrele magnetice și energia de anizotropie magnetică ale clusterelor magnetice studiate se va face folosind pachetul TB2J python și software-ul Siesta

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025

Au fost sintetizate clusterele trinucleare și hexanucleare pe baza ionilor de Co(II,III) și a fost studiat modul lor de organizare în polimeri coordinativi multidimensionali (1D și 3D) prin intermediul liganzilor organici de dimensiuni diferite – polialcoholamine și a liganzilor ce conțin azot cu un aranjament diferit al grupărilor donore.

A fost determinată structura cristalină a materialelor obținute cu ajutorul difracției cu raze X pe monocristal și pe pulbere, și caracterizarea proprietăților lor fizico-chimice cu ajutorul unui set de metode fizice, ce include spectroscopia IR, spectrometria de masă și analiza termogravimetrică.

Au fost efectuate studiile magnetice ale clusterelor de cobalt preparate și polimerilor coordinativi în baza lor în laboratorul prof. Kögerler de la Institutul de Chimie Anorganică al Universității RWTH din Aachen, Germania, unde există echipamente de ultimă generație pentru măsurarea susceptibilității și a capacității termice specifice. Studiul a dezvoltat corelația structură-proprietate pentru a îmbunătăți înțelegerea tranziției critice de la blocuri de clustere discrete (cu dimensiune quasi-zero) la structuri de rețea bazate pe clustere, în care entitățile clusterelor sunt cuplate magnetic.

A fost realizată computațională a interacțiunilor de schimb magnetic între centrele magnetice și energia de anizotropie magnetică folosind pachetul TB2J Python și software-ul Siesta al compușilor noi de tip cluster cu liganzi polidentati care conțin mai multe centre magnetice de ioni de Co și a polimerilor coordinativi în baza acestora preparate.

Rezultatelor au fost prezentate sub formă unui raport oral la Conferința științifică națională cu participare internațională („Integrare prin Cercetare și Inovare”, dedicată Zilei Internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare, din 6-7 noiembrie 2025, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Moldova) și a unui poster la Congresul Internațional (the International Congress „Medicine, Molecular and Environmental Sciences 2025”. November 10-15, 2025, Chișinău, Republic of Moldova).

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

Polimerii coordinativi bazați pe clustere de metal care sunt proiectați prin implementarea clusterelor polinucleare versatile conectate prin linkeri organici au atras o atenție deosebită și pot fi considerate materiale strategice și revoluționare datorită potențialului enorm în dezvoltarea materialelor multifuncționale „inteligente”, senzori și materiale magnetice. Geometria de coordonare și pozițiile clusterelor polinucleare au mai multă direcționalitate și selectivitate în comparație cu ioni metalici individuali. Acest compartiment oferă un sistem experimental vast atât pentru cercetarea științifică fundamentală, cât și pentru potențiale aplicații. Pentru a avansa în continuare acest domeniu, este imperativ să se extindă elementele de cunoștințe existent prin dobândirea de noi exemple și îmbunătățirea celor existente. Acest lucru va contribui la îmbunătățirea proprietăților magnetice și corelațiilor magneto-structurale în aceste sisteme interesante. Mai mult de atât, înțelegerea teoretică a acestor sisteme este limitată. Proiectul de cercetare „Materiale hibride anorganice-organice Co/Co-Ln: de la clustere discrete la cadre extinse” își propune să dezvolte strategii sintetice inovatoare pentru prepararea de noi materiale hibride care conțin Co/Co-Ln prin legarea clusterelor mai mici homo- și heterometalice de ioni Co și Ln sau oricare dintre combinațiile lor potrivite în sisteme folosind linkeri convenabili.

În 2025 (august-decembrie), în cadrul proiectului s-a lucrat intens asupra dezvoltării unei strategii unice sintetice ce permite crearea noilor clustere ai Co(II,III) variind atât nuclearitatea clusterelor cât și natura liganzilor; și extinderea acestor clustere în rețele multidimensionale. Toate activitățile au fost desfășurate în conformitate cu descrierea științifică și tehnică a proiectului. După obținerea clusterelor pe baza ionilor Co(II, III) și a polimerilor coordinativi bazați pe clustere, a fost efectuată o investigație cuprinzătoare a materialelor prin metode standard chimice și structurale. Identificarea structurilor finale în stare solidă prin metoda

cristalografică de difracția cu raze X pe monocristale și pe pulbere au fost completată de studii de soluție in situ prin spectrometrie de masă pentru a elucida o înțelegere mai rațională a mecanismelor exacte de reacție care stau la baza formării atât a precursorilor clusterelor discrete, cât și a agregatelor multidimensionale. După pregătirea și caracterizarea unei game de cluster homonucleare și polimeri coordinativi bazați pe ioni de Co(II, III) au fost efectuate studii detaliate de transport de sarcină și magnetice. Aceste studii au fost folosi magnetometria SQUID dc și ac, măsurători de magnetizare în câmp înalt la temperaturi mK, pentru a elucida comportamentul magnetic al materialelor în grup internațional de fizică experimentală și teoretică Prof. Kögerler (Universitatea RWTH Aachen, Germania). Modelarea proprietăților materialelor magnetice au fost cu ajutorul metodelor moderne ale chimiei teoretice și computaționale, inclusiv instrumente ab initio și semiempirice precum CONDON. Calcularea interacțiunilor de schimb magnetic și energiile de anizotropie magnetică ale acestor compuși sintetizați pe baza experimentului cu raze X ale compușilor au fost cu ajutorul pachetului de programe SIESTA și TB2J Python.

De asemenea, au fost sintetizați și studiați doi compuși coordinativi noi pe bază de Co(II, III): un cluster hexanuclear, $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{piv})_4(\text{Hdea})_6](\text{piv})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) și un polimer coordinativ unidimensional, $\{[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{piv})_4(\text{Hdea})_4(\text{dea})_2][\text{Co}^{\text{II}}(\text{pys})_2(\text{piv})_2]\}_n$ (**2**) (Hpiv = acidul pivalic, H₂dea = dietanolamină și Hpys = acidul piridin-3-sulfonic) care include acest cluster hexanuclear. Au fost efectuate analiza elementară, spectroscopia IR și spectrometria de masă (ESI-MS) și analiza termogravimetrică. Interacțiunile intermoleculare dintre molecule și unitățile lor vecine au fost studiate folosind analiza de suprafață Hirshfeld. Analiza prin difracție cu raze X pe monocristal relevă faptul că ambii compuși **1** și **2** conțin un cluster dicationic hexanuclear cu un nucleu $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2]$. În compusul **1**, sarcina clusterului este compensată de ioni piv⁻, în timp ce în compusul **2**, nucleul este conectat printr-o unitate complexă mononucleară anionică de cobalt(II), $[\text{Co}(\text{piv})_2(\text{pys})_2]^{2-}$, pentru a forma un polimer coordinativ unidimensional. Studiile magnetice arată că între cele patru centre Co(II) cu spin ridicat din **1** și **2** au loc interacțiuni antiferomagnetice dominante, dar cu o contribuție suplimentară din partea centrului izolat Co(II) cu spin ridicat din polimerul coordinativ (**2**).

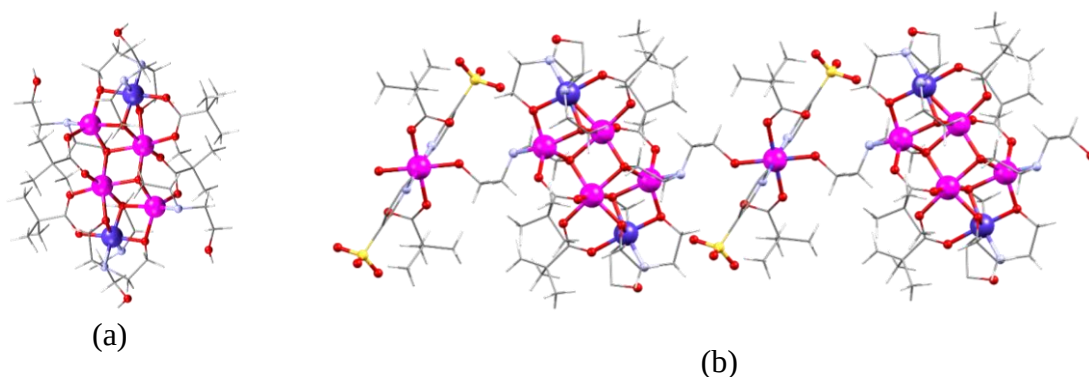


Fig. 1. Structura clusterului **1** (a) și a polimerului coordinativ 1D **2** (b).

Schimbul magnetic intermolecular în compușii **1** și **2** a fost studiat cu ajutorul pachetului TB2J python utilizat pentru calcularea parametrilor de interacțiune magnetică în modelele Heisenberg din teoria funcțională a densității. Abordarea DFT-TB2J a revelat că în ambele complexe cele

mai semnificative interacțiuni antiferomagnetice sunt observate pentru atomii Co(II) în fragmentul $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2]$, în timp ce schimbul magnetic al Co(II) în fragmentul $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{piv})_2(\text{pys})_2]$ cu acești atomi este diferit, incluzând atât interacțiuni antiferomagnetice, cât și interacțiuni feromagnetice slabe. Absența fragmentul $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{piv})_2(\text{pys})_2]$ în **1** a dus la o creștere a parametrilor de schimb izotrop între atomii legați de centrul de simetrie. Mai mult, energiile de anizotropie magnetică și tranziția de la starea fundamentală cu spin redus la cea cu spin ridicat în clusterul **1** sunt semnificativ reduse în comparație cu polimerul coordinativ **2**. Rezultatele obținute au fost prezentate sub forma unui raport oral la Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrarea prin cercetare și inovare”, dedicată Zilei internaționale a științei pentru pace și dezvoltare, 6-7 noiembrie 2025, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Moldova, și a fost pregătit un articol pentru a depunere în revistă științifică de specialitate cu factor de impact.

Hexametilentetramina (hmta), cunoscută și sub denumirea de urotropină sau tetraazaadamantan, este un ligand policiclic, de tip cușcă, în care patru atomi de azot ocupă colțurile unei structuri tetraedrice. Aranjamentul tetraedric al perechilor izolate de azot face din hmta un candidat atractiv ca element constitutiv tetraedric în arhitecturile supramoleculare. Este important de menționat că această versatilitate structurală exercită o influență pronunțată asupra proprietăților rezultate, cum ar fi porozitatea, stabilitatea, magnetismul și activitatea catalitică, permițând proiectarea specifică a materialelor cu diverse aplicații, inclusiv utilizări medicale. În acest context, trei compuși au fost sintetizați prin reacția pivalatului de Co(II) cu hmta în dimetilsulfoxidă (dmsu) sau în amestec metanol/dmsu sau acetonitril/dmsu folosind iradiere cu ultrasunete: clusterul μ_3 -oxo trinuclear $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{piv})_3(\text{hmta})_3](\text{piv})\cdot\text{dmsu}$ (**3**) și polimerii coordinativi 1D $\{[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{piv})_4](\text{hmta})_2[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{piv})_4(\text{dmsu})]\}_n$ (**4**) și $\{[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{piv})_4](\text{hmta})_2[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{piv})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**5**). Analiza structurală cu raze X pe monocristal arată că nucleul $\{\text{Co}_3\}$ din **3** este format din trei atomi de Co(III), care sunt interconectați prin trei liganzi pivalat de punte și trei grupări μ_2 -hidroxo și μ_3 -oxo. Geometria arată că liganzii hmta se coordonează printr-un atom de N la un atom de Co și se extind spre exterior, în timp ce atomii de Co sunt ținuti împreună de cadrul polioxo central (Fig. 2a). Compușii polimerici **4** și **5** dezvăluie două fragmente dinucleare diferite de Co(II), care sunt conectate printr-o moleculă hmta și generează o extensie de coordonare într-o arhitectură de lanț 1D (Fig. 2b,c). Într-unul dintre aceste fragmente, atomii de Co sunt coordonați de opt atomi de O din patru grupări carboxilat, care acționează într-un mod de coordonare de punte. În celălalt fragment, două grupări pivalat leagă atomii de Co, în timp ce doi pivalați suplimentari coordonează într-un mod de chelare. Mai mult, o moleculă de dmsu este, de asemenea, coordonată în **4** și o moleculă de apă coordonată în **5**. Rezultatele obținute au fost publicate sub forma unui teze în culegerea de lucrări prezentate la Congresul Internațional MEDICINA, ȘTIINȚELE MOLECULARE ȘI DE MEDIU (MedMolMed 2025) “De la chimie la medicină – 35 de ani de colaborare științifică moldo-română” (10-15 noiembrie 2025), or. Chișinău, Republica Moldova.

A fost sintetizat un cluster pentanuclear cu valență mixtă prin reacția pivalatului de cobalt(II) (Hpiv = acid pivalic) cu azidă de sodiu și trietanolamină (H_3tea) în acetonitril, rezultând complexul $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{II}}(\text{piv})_2(\text{Htea})_4(\text{N}_3)_4]\cdot\text{MeCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**).

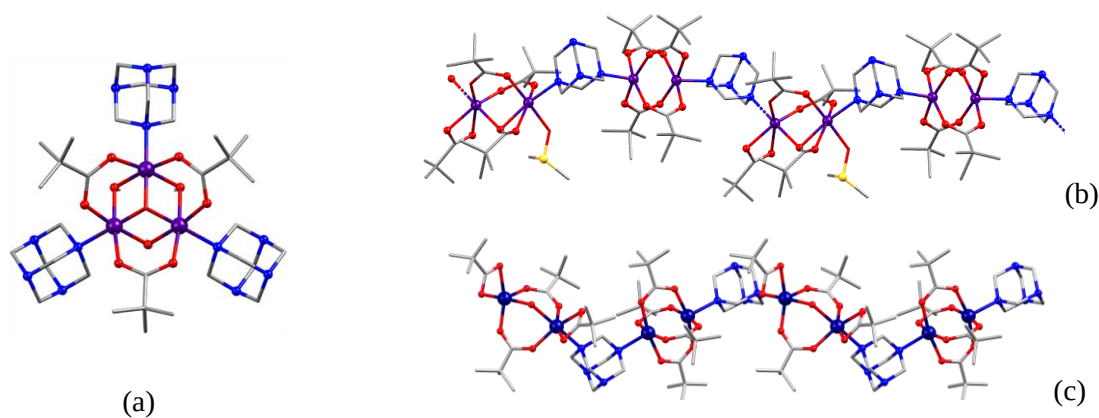
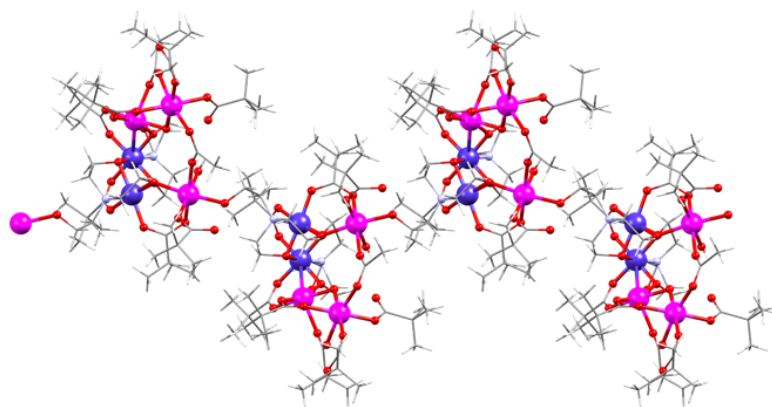


Fig. 2. Structura a clusterului **3** (a) și a polimerului coordinativ 1D **4** (b) și **5** (c).

De asemenea, utilizând un amestec diclorometan/etanol sub iradiere cu ultrasunete, a fost obținut un polimer coordinativ unidimensional, $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{piv})_6(\text{Hpiv})(\text{MeCO}_2)(\text{tea})(\text{Htea})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Hpiv}\}_n$ (**7**), iar la interacțiunea pivalatului de cobalt(II) cu azida de sodiu și aldritolul (ald), într-un amestec apă/etanol supus încălzirii hidrotermale, a condus la formarea unui polimer tridimensional, $\{[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{ald})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**), (ald = aldritol) caracterizat printr-o rețea extinsă stabilizată de ligandul bidentat aldritol. Analiza structurală cu raze X pe monocristal relevă faptul că nucleul clusterului **6** conține un ion $\text{Co}(\text{II})$ central și patru ioni $\text{Co}(\text{III})$ periferici. Ioni $\text{Co}(\text{III})$ sunt legați în două perechi identice de un ligand pivalat și doi liganzi Htea^{2-} . Astfel de perechi sunt conectate cu atomul central Co^{II} prin funcția de punte a atomilor de oxigen a patru liganzi Htea^{2-} , rezultând în mediul său tetraedric. Ioni azidici se coordonează cu atomii $\text{Co}(\text{III})$ periferici și își completează mediul de coordonare octaedric. Compusul polimeric **7** este construit din unități pentanucleare cu valențe mixte $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ (Fig. 3), în care ligandul pivalat și trietanolamina dirijează auto-asamblarea structurală. Structura prezintă o aranjare complexă de liganzi carboxilați, aminoalcoolici și molecule de apă coordonate, rezultând o rețea extinsă stabilizată suplimentar prin legături de hidrogen la o



moleculă de Hpiv necoordinată. Prin intermediul punților carboxilat provenite de la ligandul acetat MeCO_2^- , atomii de cobalt sunt organizați într-un motiv structural de tip disc. Aceste unități pentanucleare Co_5 sunt ulterior conectate într-un șir unidimensional prin unul dintre brațele ligandului Htea^- .

Fig. 3. Structura a polimerului coordinativ 1D (**7**).

Compusul **8** se caracterizează prin formarea unui polimer metal-organic tridimensional, în care unitățile dimerice de cobalt(II) sunt interconectate prin liganzi bidentati N,S proveniți din ald, precum și prin punțile carboxilat ale ligandilor pivalate. Fiecare atom de cobalt prezintă o

coordonare octaedrică distorsionată de tip N_2O_4 . Moleculele de apă, atât cele coordonate, cât și cele de cristalizare, creează o rețea extinsă de legături de hidrogen, contribuind la stabilizarea structurii tridimensionale.

Rezultatele obținute în cadrul proiectului contribuie la dezvoltarea unei biblioteci cuprinzătoare a modurilor sintetice pentru fabricarea a polimerilor de coordinare pe bază de clustere. În plus, aceasta va îmbunătăți cunoștințele noastre despre structura geometrică și electronică, proprietățile spectroscopice și magnetice ale clusterilor mici și ale sistemelor infinite pe bază de clustere polimetalice. Noile materiale hibride anorganice-organice cobalt(II, III), care au fost preparate și studiate în cadrul acestui proiect, pot fi promițătoare în diverse domenii, inclusiv stocarea informațiilor de înaltă densitate, dispozitive spintronice, calcul cuantic, tomografie prin rezonanță magnetică, stocarea gazelor și cataliză.

- 6. Diseminarea rezultatelor** obținute în proiect în formă de publicații (obligatoriu) și în formă de prezentări la foruri științifice (comunicări, postere – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor)

Lista publicațiilor din anul 2025 în care se reflectă doar rezultatele obținute în proiect, perfectată conform cerințelor față de lista publicațiilor (a se vedea Anexa 2)

Participări la manifestări științifice internaționale

1. BELEAEV, E., KRAVTSOV, V. Ch., BACA, S. G. Structural diversity of Co(II, III) compounds assembled from pivalate and hexamethylenetetramine ligands. Proceedings at the International Congress „Medicine, molecular and environmental sciences 2025”. November 10-15, 2025, Chișinău, Republic of Moldova, Book of Abstracts PP3.9, P. 169. <https://doi.org/10.19261/medmol25>.

Participări la manifestări științifice naționale cu participare internațională

1. BELEAEV, E., VAN LEUSEN, J. KRAVTSOV, V. CH., CHUMAKOV, Y., KÖGERLER, P., BACA, S. G. Aggregation of hexanuclear mixed-valent $\{Co(II)_4Co(III)_2\}$ pivalate clusters into 1D coordination polymer. Comunicare științifică în cadrul Conferinței științifice naționale cu participare internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”, dedicată Zilei Internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare, din 6-7 noiembrie 2025, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Moldova.

- 7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute** în cadrul proiectului (obligatoriu)

Asamblarea acestui tip de construcții moleculare hibride organice/anorganice oferă un potențial nelimitat și avantajos pentru dezvoltarea de noi materiale exclusive, cu proprietăți destinate aplicațiilor practice, de exemplu, în fitopatologie, în lupta cu infecțiile virale și bacteriene la vița-de-vie (respectivul grup a obținut un brevet MD 4725 C1 2021.06.30 pentru aplicarea unui compus pe bază de Co ca inhibitor al dezvoltării cancerului bacterian la plante), cultură prioritară în Republica Moldova. Dezvoltarea și analiza acestor materiale, de asemenea, vor oferi posibilități pentru aplicări noi ale lanțurilor, porilor și tuburilor, pe care acești compuși le posedă. Rezultatele obținute vor interesa un cerc larg de oameni de știință din întreaga lume.

Impactul al rezultatelor obținute în cadrul proiectului asupra viitoarei generații de cercetători din Moldova consta că tinerilor oameni de știință și studenților pot expunerea și instruirea, utilizând un set divers de metode și tehnici asociate materialelor hibride anorganice-organice, atât teoretice, cât și practice: dezvoltarea abilități legate de producerea substanțelor chimice, cum ar fi exersarea utilizării principiilor importante pentru a proiecta și a realiza experimente, analiza și interpretarea rezultatelor, efectuarea reacțiilor solvo/hidrotermale specifice și a sintezelor sub iradierii cu ultrasunete. Tinerii cercetători pot studia principiile de modelare și calcul teoretic, folosind cunoștințele și tehnicile computaționale, cum ar fi programe soft cuanto-chimice (pachetul TB2J python și software-ul Siesta) și programe pentru studiul și vizualizarea structurilor compușilor obținuți. Formarea ulterioară și a unei experiențe educaționale interdisciplinară riguroasă și unică vor facilita pregătirea următoarei generații de tineri cercetători din Moldova.

8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului (obligatoriu)

1. Institutul de Chimie, Universității de Stat din Moldova, Laboratorul Sintează Organică.

9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului (obligatoriu)

1. Institutul de Chimie Anorganică, RWTH Universitatea din Aachen, Aachen, Germania, Laboratoarele: laboratorul „Magnetism Molecular”, laboratorul „Crystallography and Structural Chemistry”, laboratorul „Molecular Structure of Condensed Matter and Large Data”.
2. Department of Chemistry, Biochemistry and Pharmaceutical Sciences”, Universitatea din Bern, Elveția, laboratorul „W. Inäbnit Laboratory of Molecular Quantum Materials”.
3. Institutes of the Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Dresden High Magnetic Field Laboratory (Hochfeld-Magnetlabor Dresden, HLD), Germania.

10. Dificultățile în realizarea proiectului de natură financiară, organizatorică, legate de resursele umane etc. (obligatoriu).

Metoda de achiziție a substanțelor chimice necesare pentru realizarea sintezelor (licitație generală organizată de Universitatea de Stat din Moldova) a durat mult timp, iar substanțele chimice planificate nu au fost achiziționate nici măcar la sfârșitul anului 2025. Achizițiile parțiale de reactivi chimici în cadrul proiectului vor fi mult mai eficiente.

11. Recomandări, propuneri (opțional).

Conducătorul de proiect

 / BACA Svetlana, dr.

Data 01.12.2025

LS



Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2025

Cifra proiectului 25.80012.5007.87SE

Denumirea Proiectului Materiale hibride anorganice-organice Co/Co-Ln: de la clustere discrete la cadre extinse

Rezumat în limba română pentru anul 2025 (august-decembrie) 1 pagină

O cerere tot mai mare pentru materiale mai specifice și mai eficiente în zilele noastre implică crearea și dezvoltarea de noi specii complexe care vizează proprietăți specifice și sunt unice și utile pentru multe aplicații care revoluționează stilul nostru de viață. În acest context, polimerii de coordonare bazați pe clustere de metal (CCP-uri), care sunt proiectați prin implementarea clusterelor polinucleare versatile conectate prin linkeri organici, au atras o atenție deosebită și au oferit un impuls substanțial pentru dezvoltarea de noi materiale hibride anorganice-organice cu cadre și proprietăți unice, cum ar fi magnetismul, adsorbția/stocarea de gaze, cataliză și luminiscentă. Proiectul de cercetare „Materiale hibride anorganice-organice Co/Co-Ln: de la clustere discrete la cadre extinse” își propune să dezvolte strategii sintetice inovatoare pentru prepararea de noi materiale hibride care conțin Co/Co-Ln prin legarea clusterelor mai mici homo- și heterometalice de ioni Co și Ln sau oricare dintre combinațiile lor potrivite în sisteme folosind linkeri convenabili.

Pentru a atinge obiectivele proiectului în 2025 (pe parcursul august-decembrie) toate activitățile au fost desfășurate în conformitate cu descrierile științifice și tehnice ale proiectului. Pentru a proiecta și elabora noi materiale hibride multifuncționale bazate pe clustere de Co(II)/Co(III)/Co(II,III) am dezvoltat proceduri sintetice pentru obținerea a 8 compușilor coordinativi, din care 3 compuși este sub forma clustere, și 5 reprezintă polimerii coordinativi multidimensionali. De asemenea, au fost identificate condițiile optime de obținere a materialelor aplicând chimia soluțiilor și tehnici noi de obținere ca sinteza hidro(solvo)termală și ultrasonificarea. Structura cristalină a materialelor a fost obținută cu ajutorul difracției razelor X (metode cu difracție monocristalelor și a pulberilor). Analiza distribuției interacțiunilor intra- și intermoleculare, și calcularea energetică a acestor arhitecturi au fost efectuate folosind program Crystal Explorer. Proprietățile lor fizico-chimice au fost caracterizate prin spectroscopia IR, spectrometria de masă și analiza termogravimetrică. Pentru a înțelege interacțiunile magnetice fundamentale complexe din aceste sisteme proprietățile lor magnetice au fost studiate folosind măsurători de susceptibilitate la temperatură variabilă în Germania. Proprietățile lor au fost modelate prin aplicarea chimiei teoretice și computaționale, folosind simulări ab initio (MOLCAS) și modelare magnetochimică utilizând pachetul CONDON. Interacțiunilor de schimb magnetic între centrii magnetici și energia de anizotropie magnetică a clusterelor magnetice studiate au fost efectuate folosind pachetul TB2J python și software-ul Siesta. Aceste rezultate ne extind înțelegerea referitor la procesele sintetice, a structurilor geometrice și electronice, precum și a proprietăților spectroscopice și magnetice ale clusterelor și polimerilor coordinativi bazate pe ioni Co(II) și Co(III). În 2025, în cadrul proiectului, au fost publicate unii teza în culegerea de lucrări prezentate la Congresul Internațional „Medicine, molecular and environmental sciences 2025”, noiembrie 10-15, 2025, Chișinău, Moldova și a fost pregătit un articol științific pentru a depune în revistă științifică de specialitate cu factor de impact.

Rezumat în limba engleză pentru anul 2025 (august-decembrie) 1 pagină

The growing demand for more specific and efficient materials today involves the creation and development of new complex species that target specific properties and are unique and useful for many applications that are transforming our lifestyles. Metal cluster-based coordination polymers (CCPs), which are designed by implementing versatile polynuclear clusters connected by organic linkers, have attracted particular attention in this context, and provided a substantial impulse for developing new inorganic-organic hybrid materials with unique structure and properties, such as magnetism, gas adsorption/storage, catalysis, and luminescence. The research project "Co/Co-Ln inorganic-organic hybrid materials: from discrete clusters to extended frameworks" aims to develop innovative synthetic strategies for the preparation of new hybrid materials containing Co/Co-Ln by linking smaller homo- and heterometallic clusters of Co and Ln ions, or any of their suitable combinations, using convenient linkers.

In 2025 (August-December), all activities were carried out in accordance with the scientific and technical descriptions of the project. In order to design and develop new multifunctional hybrid materials based on Co(II)/Co(III)/Co(II,III) clusters, synthetic procedures were developed for obtaining eight coordination compounds, of which three compounds are clusters and five represent coordination polymers. The optimal conditions for obtaining the materials were identified through the application of solution chemistry and novel techniques, including hydro(solvo)thermal synthesis and ultrasonication. The crystal structures of the materials were obtained using X-ray diffraction (single crystal and powder diffraction methods). The analysis of the distribution of intra- and intermolecular interactions, as well as the energy calculation of these architectures, were performed using Crystal Explorer software. The properties of the samples were additionally characterized by infrared spectroscopy, mass spectrometry (ESI-MS), and thermogravimetric analysis. In order to comprehend the complex fundamental magnetic interactions, present within these systems, a study was conducted on their magnetic properties by utilizing variable temperature susceptibility measurements in Germany. The properties of these molecules were modelled through the application of theoretical and computational chemistry, using ab initio simulations (MOLCAS) and magnetochemical modelling employing the CONDON package. The magnetic exchange interactions between the magnetic centers and the magnetic anisotropy energy of the studied magnetic clusters were also performed using the TB2J Python package and Siesta software. The results obtained extend the understanding of the synthetic processes, geometric and electronic structures, as well as the spectroscopic and magnetic properties of clusters and coordination polymers based on Co(II) and Co(III) ions. In 2025, as part of the project, an abstract was published in the Book of Abstracts presented at the International Congress "MEDICINE, MOLECULAR AND ENVIRONMENTAL SCIENCES 2025", November 10-15, 2025, Chisinau, R. Moldova, and a scientific article was prepared for submission to a specialized scientific journal with impact factor.

Conducătorul de proiect / BACA Svetlana, dr.

Data: 05.12.2025

LŞ



**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2025 în cadrul proiectului**

Materiale hibride anorganice-organice Co/Co-Ln: de la clustere discrete la cadre extinse

1. **Monografii** (recomandate spre editare de consiliul științific/senatul organizației din domeniile cercetării și inovării)

1.1. monografii internaționale

1.2. monografii naționale

2. **Capitole în monografii naționale/internaționale**

3. **Editor culegere de articole, materiale ale conferințelor naționale/internaționale**

4. **Articole în reviste științifice**

4.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF)

4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute

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

4.4. în alte reviste naționale

5. **Articole în culegeri științifice naționale/internaționale**

5.1. culegeri de lucrări științifice editate peste hotare

5.2 culegeri de lucrări științifice editate în Republica Moldova

6. **Articole în materiale ale conferințelor științifice**

6.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

6.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

7. **Teze ale conferințelor științifice**

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. BELEAEV, E., KRAVTSOV, V. Ch., BACA, S. G. Structural diversity of Co(II, III) compounds assembled from pivalate and hexamethylenetetramine ligands. The International Congress „ Medicine, molecular and environmental sciences 2025”. November 10-15, 2025, Chișinău, Republic of Moldova, Book of Abstracts PP3.9, P. 169. <https://doi.org/10.19261/medmol25>

7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

7.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

Notă: *vor fi considerate teze și nu articole materialele care au un volum de până la 0,25 c.a.*

8. Alte lucrări științifice (recomandate spre editare de o instituție acreditată în domeniu)

8.1. cărți (cu caracter informativ)

8.2. enciclopedii, dicționare

8.3. atlase, hărți, albume, cataloage, tabele etc. (ca produse ale cercetării științifice)

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

10. Lucrări științifico-metodice și didactice

10.1. manuale pentru învățământul preuniversitar (aprobate de ministerul de resort)

10.2. manuale pentru învățământul universitar (aprobate de consiliul științific /senatul instituției)

10.3. alte lucrări științifico-metodice și didactice

11. Recomandări, propuneri.

Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2025
Cifrul proiectului: 25.80012.5007.87SE

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Servicii de cercetări științifice	222930	210180,0		210180,0
Servicii neatribuite altor aliniate	222999	14880,0		14880,0
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	74940,0		74940,0
Total		300000,0		300000,0

Conducătorul organizației [Signature] / ȘAROV Igor, prof. univ.

Contabil șef [Signature] / COJOCARU Liliana

Conducătorul de proiect [Signature] / BACA Svetlana, dr.

Data: 01.12.2025

LS



Componența echipei conform contractului de finanțare 2025

Cifrul proiectului 25.80012.5007.87SE

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru 2025						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Baca Svetlana	1961	dr.	31	01.08.2025	31.12.2025
2.	Ciumacov Iurii	1952	dr.	20	01.08.2025	31.12.2025
3.	Beleaev Ecaterina	1997	-	27	01.08.2025	31.12.2025
4.	Rusu Aurica	1972	-	12	01.08.2025	31.12.2025
5.						
6.						
7.						

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2025					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					

Conducătorul organizației _____ / ȘAROV Igor, prof. univ.Contabil șef _____ / COJOCARU LilianaConducătorul de proiect _____ / BACA Svetlana, dr.