

## Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în subprogram în anul 2024

### PROIECTAREA ȘI FABRICAREA DE MATERIALE INTELIGENTE CU PROPRIETĂȚI AVANSATE MAGNETICE, DE ADSORBȚIE, LUMINISCENTE ȘI BIOLOGIC ACTIVE

(denumirea subprogramului)

Codul subprogramului **011202**

Prima etapă a subprogramului 011202 în conformitate cu planul de activitate pentru 2024 a fost axată pe elaborarea protocoalelor de proiectare și fabricare a materialelor hibride organice/anorganice noi cristaline care implică polimeri coordinativi, nanoclusteri, complecși mononucleari, sisteme supramoleculare multicomponente organice sau organice/anorganice cu proprietăți fizice și biologice avansate prin utilizarea abordării ingineriei cristalului și metodei cristalografice cu raze X. O gamă largă de metale s, s-d, d, f, d-f au fost utilizate ca componente anorganice, iar ca liganzi molecule organice cunoscute și sintetizate noi. Structurile cristaline ale mai mult de 50 de noi materiale cristaline au fost studiate prin difracție cu raze X pe monocristal, iar cele mai promițătoare dintre ele au fost investigate prin metode fizice sau teste biologice, efectuând concomitent calcule chuanto-chimice pentru a estima aceste proprietăți. Printre clusterii obținuți, remarcabili sunt nanoclusterii hexadecanucleari de izobutirat cu nucleul mixt-valent fără precedent  $\{Co(II)_{14}Co(III)_2\}$ , prezentați pe coperta revistei CrystEngComm. În condiții sintetice similare, o serie de clusteri heterometalici  $\{Co(III)-M(III)\}$  cu nuclee diferite  $\{Co_2M_2\}$ ,  $\{Co_2M_4\}$ ,  $\{Co_3M_2\}$ ,  $\{Co_3M_3\}$  și  $\{Co_4M_4\}$ , M(III) reprezintă Y, Ho, Er, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb. Structura cristalelor tuturor acestor compuși a fost stabilită folosind metoda cu raze X pe monocristal. În ciuda diversității structurale mari și a diferitelor topologii ale nucleelor metalice, toți acești compuși conțin unități de construcție  $\{Co(III)Y(III)/Ln(III)_2(\mu_3-OH)\}$ . Pentru acești compuși au fost efectuate calcule teoretice pentru a estima energiile de anizotropie magnetică și pentru a calcula cuplarea de schimb între lantanide. La crearea seriei de compuși supramoleculari cristalini care conțin cationii  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  și derivați ai acidului sulfonic aromatic au fost folosite principiile ingineriei cristalului. Studiul cu raze X pe monocristal a stabilit că acești compuși multicompenți sunt de natură ionică și, că cationii complecși formează legături de hidrogen cu anionii și molecule de solvat. Prezența cationilor metale alcaline în unele dintre aceste cristale duce la formarea polimerilor coordinativi anionici. Analiza suprafeței Hirshfeld și graficele de amprentă 2D arată că cationul hexaamincobalt (III) prezintă o capacitate semnificativă de antrenare la formarea legăturilor de hidrogen atunci când este cocristalizat cu derivați ai acidului sulfonic și, în plus, semnificativ la stabilizarea arhitecturilor supramoleculare contribuie interacțiunile de tip  $\pi \cdots \pi$ . O serie de complecși mononucleari izomorfi cu derivatul triimidazolului ciclic funcționalizat cu o grupare carboxilic, formula generală fiind  $[M(TT-COO)_2(H_2O)_2]$  (M=Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II)), complecși de Eu(III) cu luminofori pe bază de triazină au fost sintetizați, structural studiați, ale căror caracteristici emise au fost studiate. Studiul cu raze X a fost realizat și pentru o serie de materiale noi obținute în diferite centre științifice ale USM și din străinătate în cadrul unor colaborări. Printre aceștia sunt diferiți derivați ai tiosemicarbazonelor și complecșii acestora cu metale de tranziție cu proprietăți bioactive, compuși coordinativi ai fierului cu 2,6-diacetilpiridină bis-(picolinoilhidrazona), complexul  $[Eu_2(o-MBA)_6(phen)_2]$ , în care o-MBA= acid o-metilbenzoic, obținut în ICh USM. Un nou polimer coordinativ pe bază de potasiu cu acid 2-clor-4-nitrobenzoic a fost obținut și studiat în colaborare cu Institutul de Chimie din Timișoara. În 2024, au fost publicate 20 de articole științifice (în reviste științifice Web of Sciences/ Scopus), 14 din care în cele mai prestigioase reviste de specialitate; 13 articole – în lucrările conferințelor științifice internaționale și naționale, 3 participări la expoziții au fost menționate cu 6 medalii de aur și 6 diplome și certificate de excelență, au fost publicate 30 de rezumate, au fost obținute 2 brevete. O teză de master a fost finisată și susținută cu succes.

## Summary of Activity and Results Obtained in Subprogram in 2024

### DESIGN AND MANUFACTURING OF SMART MATERIALS WITH ADVANCED MAGNETIC, ADSORPTION, LUMINESCENT AND BIOLOGICALLY ACTIVE PROPERTIES

(Subprogram Name)

Subprogram Code **011202**

The first stage of the subprogram 011202 in accordance with the plan of activities for 2024 was focused on development of protocols for design and fabrication of novel crystalline hybrid organic/inorganic materials involving coordination polymers, nanoclusters, mononuclear complexes, multicomponent organic or organic/inorganic supramolecular systems with advanced physical and biological properties utilizing crystal engineering approach and X-ray crystallographic method. A wide range of s, s-d, d, f, d-f metals were used as inorganic components, and known and newly synthesized organic molecules as ligands. Crystal structures of more than 50 new crystalline materials have been studied by single crystal X-ray diffraction and most promising of them were investigated by physical methods or biological testing. Among the clusters obtained in the project, the most remarkable are the unprecedented hexadecanuclear mixed-valent isobutyrate nanoclusters with a  $\{Co^{II}_{14}Co^{III}_2\}$  core, presented on the cover of the journal *CrystEngComm*. Under similar synthetic conditions a series of heterometallic  $\{Co^{III}-M^{III}\}$  clusters with different cores  $\{Co_2M_2\}$ ,  $\{Co_2M_4\}$ ,  $\{Co_3M_2\}$ ,  $\{Co_3M_3\}$  and  $\{Co_4M_4\}$  where  $M^{III}$  stands for Y, Ho, Er, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb metals has been obtained. The structure of the crystals of all of these compounds has been characterised using the single crystal X-ray method. Despite a the large structural diversity and different topologies of the metal cores all these compounds contain  $\{Co^{III}Y^{III}/Ln^{III}_2(\mu_3-OH)\}$  building units. First principles calculations have been performed to estimate the magnetic anisotropy energies of the prepared compounds and to calculate the exchange coupling between the lanthanides in them. The principles of crystal engineering have been used to create series of crystalline supramolecular compounds containing  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  cations and aromatic sulfonic acid derivatives. Single crystal X-ray diffraction analysis reveals that the compounds are ionic and multicomponent, with complex  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  cations forming hydrogen bonds with anions and solvate molecules. The presence of alkali metal cations in some of these crystals leads to the formation of anionic coordination polymers. Hirshfeld surface analysis and 2D fingerprint plots show that the hexaamminecobalt(III) cation exhibits significant hydrogen bonding capability when co-crystallised with sulfonic acid derivatives, and in addition the  $\pi \cdots \pi$  stacking interactions contribute significantly to the stabilization of the supramolecular architectures. A series of isomorphous mononuclear complexes with the derivative of cyclic triimidazole functionalized with a carboxylic group, of general formula  $[M(TT-COO)_2(H_2O)_2]$  ( $M=Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$  and  $Cd^{II}$ ) and stimuli-responsive photoluminescence of  $Eu^{III}$  complexes with triazine-based luminophores has been synthesised and their structure and emissive features have been studied. The X-ray study was also carried out on a series of new materials obtained in different scientific centres of USM and abroad in the framework of collaborations. Among them are different derivatives of thiosemicarbazones and their complexes with transition metals with bioactive properties, coordination compounds of iron with 2,6-diacetylpyridine bis-(picolinoylhydrazone), complex  $[Eu_2(o-MBA)_6(phen)_2]$ , where o-MBA= o-methylbenzoic acid obtained in ICh USM. New potassium based coordination polymer with 2-chloro-4-nitrobenzoic acid has been obtained and studied in collaboration with the Institute of Chemistry of Timișoara.

In 2024, 20 scientific articles (Web of Sciences/ Scopus) were published in scientific journals, including 14 in the most prestigious ones; 13 in proceedings of international and national scientific conferences, participate in 3 exhibitions and obtained 6 Gold medals and 6 Diploma, 30 abstracts were published, 2 patents were obtained. One master theses have been defended.