

COMPLECȘII FOTOCATALITICI ÎN VIZORUL ECHIPEI MOLDO-ROMÂNNO- ENGLEZE

Acad. Constantin TURTĂ

PROJECT-IRSES, „PHOTOCATALYTIC CLUSTER COMPLEXES FOR ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS APPLICATIONS” ACRONYM - PCAP (REGISTRATION NO – 246902). Project duration is 36 months (November 2010 – November 2013)

The major problem of the world at this time is the energy and its quantity to supply all the necessities of population now and in future. Coupled to this problem is the environmental issue of global warming due to burning of the fossil fuels. Artificial photosynthesis is one of the possible solutions of this problem if we'll elaborate the technology which will convert the water and carbon dioxide into organic fuel as green leaves are doing. The consortium for this project (Prof. A. Benniston, Newcastle University, United Kingdom; Prof. I. Mangalagiu, University Al. I. Cuza, Romania; Prof. C. Turtă, Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova) was assembled specifically to focus on one segment of artificial photosynthesis - photochemical water decomposition, based on transition metal complexes catalysts. The overall aim of this project is to set up a long-term research cooperation and synergistic partnership to create a competitive groups of scientists capable of solving complex scientific problems.

Din start țin să menționez că proiectul trilateral anunțat în titlu subscris „Acțiunilor Maria Curie”, program internațional care ajută instituțiile de cercetare să stabilească sau să consolideze, pe termen lung, cooperarea cu alte structuri științifice, un schimb coordonat și reciproc pentru personalul lor. La proiectele PSIPC - IRSES pot lua parte organizații publice sau organisme private cu o misiune publică (de exemplu, universități, centre de cercetare etc.), care desfășoară activități științifice.

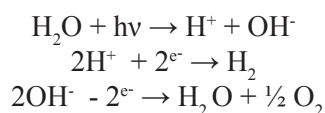
Propunerea în vederea schimbului reciproc de cercetători trebuie să includă cel puțin doi participanți independenți din cel puțin două state membre diferite ale Uniunii Europene sau din țări asociate, plus una sau mai multe organizații situate fie în țări cu care UE are un Acord C & D (de cooperare științifică și tehnologică), fie în cele care intră sub incidența Politicii Europene de Vecinătate. Programul este valabil pentru toate domeniile de cercetare științifică și tehnologică care prezintă interes pentru UE, cu excepția domeniilor de cercetare acoperite de Tratatul EURATOM.

Proiectul „Complecși fotocatalitici de tip cluster pentru utilizare în procesul de fotosinteză artificială” (Proiect FP7-PEOPLE-2009-IRSES, Nr. 246902), întrunind condițiile nominalizate, vine astfel să contribuie la soluționarea unei probleme importante cu care se confruntă omenirea – asigurarea cu energie a tuturor necesităților populației și a statelor nu numai pentru ziua de astăzi, ci și în viitor. Această chestiune are tangențe cu situația mediului, cu încălzirea globală, cauzată de creșterea concentrației de dioxid de carbon prin arderea combustibililor fosili.

Există o legătură clară între necesarul de energie și încălzirea globală. Cu cât mai multă energie este necesară, cu atât mai mult combustibil urmează să fie ars. Ciclul trebuie să fie întrerupt, iar o cale sigură de soluționare este utilizarea nelimitată a energiei furnizată de soare.

Fotosinteza artificială reprezintă o soluție reală viabilă pentru viitor dacă se vor putea construi „mașini moleculare” capabile să imite modul în care plantele descompun apa în oxigen și convertesc concomitent dioxidul de carbon în combustibil organic[1]. Dificultatea acestei misiuni nu trebuie subestimată! Sarcina este mult prea complicată pentru o singură echipă de cercetători care să-i poată face față. De aceea, onorarea misiunii în cauză reclamă coagularea eforturilor a numeroși experți din diverse domenii științifice care s-ar concentra pe aspecte specifice ale fotosintezei artificiale. Aspirația în cele din urmă este de a aduna și a pune cap la cap toate componentele specifice rezolvate și a crea o adevărată imitație a plantelor verzi.

Consortiul pentru acest proiect (A. Benniston – Regatul Unit; C. Turtă – Republica Moldova și I. Mangalagiu – România) a fost în mod explicit asamblat ca să se axeze pe catalizatori în baza complexelor metalelor de tranziție. Pentru reacția fotochimică de descompunere a apei, de exemplu:



acest consorțiu complet nou a stabilit o serie de provocări față de obiectivul comun. Printre acestea se numără: (1) elaborarea de noi metode sintetice pentru obținerea liganzilor organici specifici; (2) pregătirea complexelor stabili și redox-activi; (3) testarea catalizatorilor în procesele fotocatalitice. Schimbul reciproc de cercetători între România, Marea Britanie și Republica Moldova este o modalitate-cheie spre atingerea obiectivelor stabilite anterior.

Astfel, scopul principal al acestui proiect este

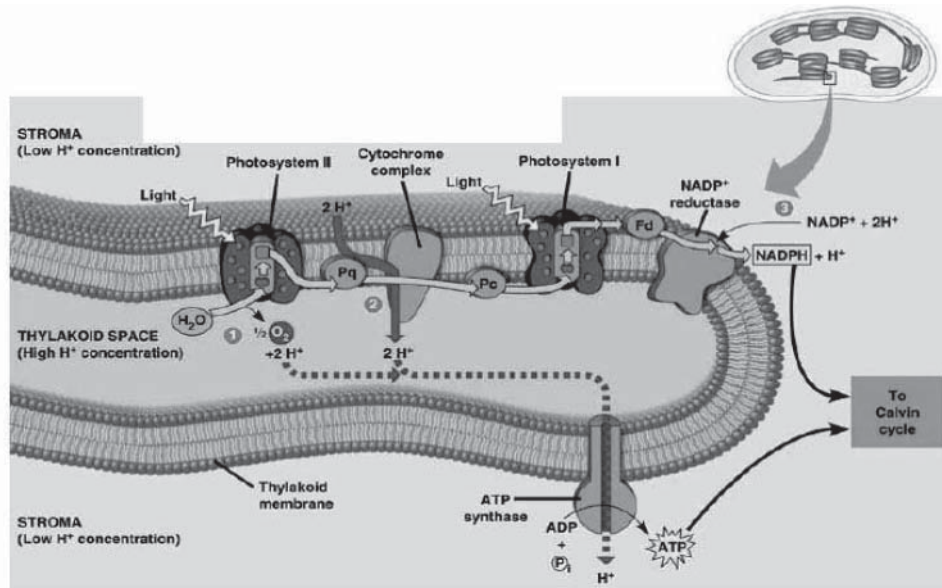


Fig.1. Localizarea și componentele fotosistemelor - PSI, PSII- și a lanțului transportor de electroni din membrana tilacoidală a cloroplastelor.

Referință: www.scribd.com/doc/51246594/Curs-de-Biologie-Celulara-pentru-Chimisti

stabilirea unei colaborări pe termen lung de cercetare și parteneriat sinergic care cuprinde grupuri de cercetare din Marea Britanie (Prof. A. Benniston, Universitatea din Newcastle), România (Prof. I. Mangalagiu, Universitatea „Al. I. Cuza”) și Republica Moldova (Prof. C. Turtă, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Republicii Moldova). Provocarea mare este de a atrage împreună diferite expertize recunoscute ca fiind capabile să producă o unitate științifică completă care se va extinde dincolo de finanțarea IRSES.

Urmează să fie înființat, de asemenea, un sistem de instruire în materie de cercetare a fotosintezei artificiale [2-5] pentru chimiștii generației următoare. Cele trei grupuri cu competențe diferite vor fi antrenate în activitatea din cadrul proiectului prin intermediul schimburilor pe termen scurt și pe termen lung al cercetătorilor între Marea Britanie, România și Republica Moldova. Există speranța că schimbul liber de idei va avansa cunoștințele actuale spre un obiectiv comun de producere a energiei cu preț scăzut în Europa.

Un obiectiv esențial al consorțiului este de a formula strategia pentru cooperarea pe termen lung între cele trei instituții de cercetare, care va stimula publicații științifice comune, noi propuneri de finanțare pe viitor și, în final, noi tehnologii eficiente.

Durata proiectului PICAP (nr 246902) este de 36 luni. Se prevăd:

Vizite ale membrilor grupului din Moldova în România – 24 oameni/luni;

în UK– 43 oameni/ luni;

Vizite ale membrilor grupului din UK în Moldova – 21 oameni/ luni;

Vizite ale membrilor grupului din România în Moldova – 13 oameni/luni;

Total 101 oameni/luni.

În cursul primului an de derulare a proiectului au fost desfășurate mai multe activități. În noiembrie 2010, membrii echipelor au participat la un workshop, care a avut loc la Chișinău și s-a constituit în prima reuniune a tuturor participanților la proiect. Scopul principal a fost familiarizarea cu domeniile de cercetare ale membrilor echipelor și rezultatele obținute până la proiect, precum și cercetările planificate în cadrul proiectului.

Problemele fotosintezei artificiale au fost abordate de conducătorul proiectului, profesorul Andrew Benniston (Universitatea din Newcastle, Anglia), care a descris și situația creată la momentul actual [2,3]. Discuțiile au contribuit la determinarea mai exactă, în cadrul proiectului, a rolului fiecărei echipe și fiecărui membru, în mod special al celor din Chișinău.

Prof. dr. Ionel Mangalagiu de la Universitatea AIC din Iași a vorbit despre metodele moderne de sinteză organică – metoda cu utilizarea microundelor (MW) și ultrasunetului (US) [6,7]. Au fost puse în discuție și chestiuni ce țin de managementul proiectului.

În continuare, cercetătorii tineri din echipa Republicii Moldova, doctoranzii Irina Vodă, Dumitru Sîrbu, Ion Marin, Silvia Melnic (a susținut teza de doctor în științe în 2010) și masteranda Olesia Cuzan au lucrat intens la sinteza liganzilor polidentati în timpul stagiilor lor în Iași și în Newcastle. Sinte-

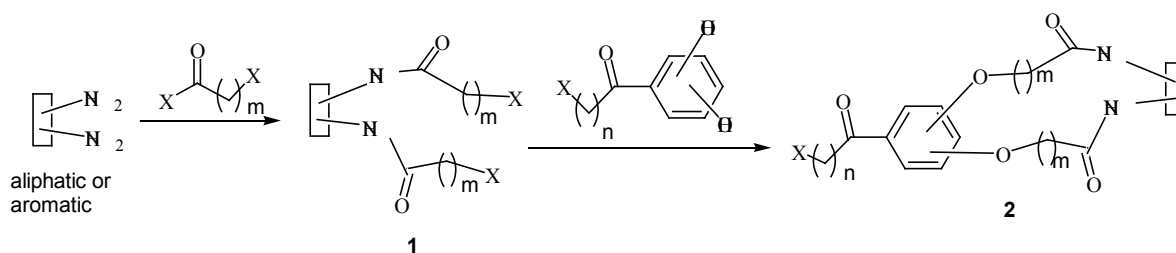


Fig. 2. Schema efectuării reacțiilor de obținere a liganzilor coronarzi

za liganzilor este o etapă primordială în procesul de obținere a complexelor.

De cele mai multe ori, această procedură implică mai multe etape ale reacției, randamente scăzute și condiții de sinteză dure. Recent, în laboratorul Prof. I. Mangalagiu a fost propusă o metodă rapidă, eficientă și simplă pentru prepararea liganzilor multidentati coronarzi. În figura 2 se arată schema parcurgerii reacției și unele produse finale posibile [6,7].

Sub tutela Prof. I. Mangalagiu și a doctorilor în științe chimice G. Zbancioc și C. Moldoveanu (echipa din Iași) au fost efectuate sinteze ale liganzilor noi polidentati care conțin un număr diferit de atomi donator, N și O, capabili să formeze geometrii de înconjurare a generatorului de complex diferite. Tinerii au utilizat în aceste sinteze metodele moderne de sinteză organică MW și US. Structura geometrică a substanțelor sintetizate a fost determinată prin metoda de analiză cu raze – X pe monocristal parțial în Universitatea din Newcastle, parțial în UAIC (Iași). În urma dialogului între-

nut cu membrii echipelor din Anglia și România, tinerii chimiști din Moldova și-au perfecționat calificarea, competențele și aptitudinile profesionale, fapt ce va avea un impact benefic atât asupra desfășurării experiențelor, cât și asupra modului de a analiza rezultatele obținute.

În cadrul stagiului la Universitatea Newcastle, membrii echipei din Chișinău au beneficiat din plin de literatura de specialitate din bibliotecă și au avut acces on-line la diferite reviste de specialitate. Totodată, ei au putut să se familiarizeze cu metodele moderne de studiu – RMN, IR, GC-MS, HPLC, cyclovoltamperometrie, spectroamperometrie, analiza cu raze – X, acumulând abilități de a lucra independent cu unele aparate din această serie. Seminarele săptămânale, care au avut loc în Laboratorul de Fonică Moleculară (Newcastle), au contribuit la aprofundarea cunoștințelor legate de fotosinteza artificială și fotoliza apei. Școala de Chimie de la Newcastle a organizat, de asemenea, un program foarte amplu de seminare săptămânale cu participarea experților din Societatea Regală a Chimiștilor



(Royal Chemical Society), precum și internaționali, la care s-au discutat diferite domenii ale chimiei.

Membrii experimentați în cercetare ai echipelor au misiunea să prezinte prelegeri la tema respectivă, să desfășoare traininguri pentru tineret în cercetarea planificată, să pună în discuție rezultatele obținute. Pe parcursul vizitei de studiu la UNE și AIC sub-semnatul (Constantin Turtă – n.r.) a prezentat prelegeri privind spectroscopia Mossbauer și aplicarea acesteia în chimie și în alte domenii de investigare [8]. Un interes deosebit au manifestat membrii seminarelor respective față de fenomenele tranziției de spin și delocalizarea dinamică a electronilor în clasa clusterilor de fier cu valență mixtă.

Unul din obiectivele Proiectului constă în diseminarea rezultatelor științifice obținute. Pe parcursul primului an de activitate rezultatele științifice obținute au fost prezentate în reviste și în cadrul a cinci întruniri științifice [9-14]: Ediția a XXIII-a a conferinței „Zilele Academice Iașene”, 29 septembrie -1 octombrie 2011, Iași, România (2); Ediția a VII-a a conferinței PRIOCHEM, 27-28 octombrie 2011, București, România (1); Conferința Internațională a Tinerilor Cercetători, ediția a IX-a, 11 noiembrie 2011, Chișinău, Republica Moldova (2); câteva emisiuni la Televiziunea Publică din Moldova și în ziarele locale.

Rezultatele obținute ne însuflă convingerea că proiectul va fi îndeplinit cu succes.

Experiența primului an de activitatea au scos în evidență și unele probleme care nicidecum nu contribuie la realizarea obiectivelor proiectelor de tip „Maria Curie” din Programul PC7.

Universităților (sau altor instituții de cercetare din CE) - gazdă nu li se aloacă mijloace financiare suplimentare pentru reactive/consumabile necesare persoanelor ce sosesc la stagii pentru a efectua experimente. În acest caz, șeful grupului din instituția-gazdă este nevoit să obțină sumele necesare din alte granturi, ale căror scopuri nu coincid cu cele ale proiectelor de gen „Maria Curie”.

Sumele alocate de Comisia Europeană sub formă de burse instituției din Republica Moldova pentru deplasările de serviciu ale membrilor echipei autohtone de cercetare sunt depozitate în conturile instituției respective și pot să ajungă la destinație numai în valută națională și cu aprobarea trezoreriei Republicii Moldova. Această modalitate de finanțare duce la pierdere de timp, nervozitate și la achitarea taxei de schimb din contul burselor persoanelor antrenate în proiect.

Bibliografie

1. www.scribd.com/doc/51246594/Curs-de-Biologie-Celulara-pentru-Chimisti.
2. Andrew C. Benniston. Porphyrin linked poly(pyridyl)-based conjugates as artificial photosynthetic reaction centre models. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 5739–5747. DOI: 10.1039/b708166a.
3. A. C. Benniston, A. Harriman, Controlling Electron Exchange in Molecular Assemblies, *Coord. Chem. Rev.* 2008, 252, 2528.
4. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
5. Gratzel M., and McEvoy A.J. American Physical Society Symposium „Basic Research for the Hydrogen Economy” Montreal, Canada, 2004].
6. Zbancioc, Ghe.; Florea, O.; Jones, P.; Mangalagiu, I.I.: An efficient and selective way to new highly functionalized coronands or spiro derivatives using ultrasonic irradiation, *Ultrason. Sonochem.*, 00, 1-10, 2011. Publisher: Elsevier B.V., CODEN: ULSOER ISSN: 1350-4177. doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.08.001.
7. Zbancioc, Ghe.; Bajan, V.; Risca, M.; Moldoveanu, C.; Mangalagiu I. I.: Microwave assisted reactions of new azaheterocycles compounds, *Molecules*, 14, 403-411, 2009. Publisher: Molecular Diversity Preservation International, CODEN: MOLEFW ISSN: 1420-3049. <http://www.mdpi.com/1420-3049/14/1/403/pdf> Journal; Online Computer File written in English. AN 2009:120651 CAPLUS doi:10.3390/molecules14010403.
8. C.Turtă. Introducere în spectroscopia de rezonanță gama (Spectroscopia Mossbauer). Chișinău. CE USM. 2003. 170 pag.
9. Marin I., Sirbu D., „New method of obtaining and photocatalytic activity of nanoporous TiO₂ surfaces”. 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium „Electrical Methods of Materials Treatment” in memoriam of acad. Boris Lazarenko, September 13-17, 2010, Chisinau, Moldova, p. 202.
10. Ion Marin, „Photovatalytically degradation of DDT in water by photoactive nanoporous TiO₂ surfaces. The international conference „WATER – HISTORY, RESOURCES, PERSPECTIVES”, 5-7 November 2010, Chisinau, Republic of Moldova.
11. Sirbu Dumitru, Marin Ion. Synthesis and IR, NMR characterisation of new P-(N,N-DIPHENYLAMINO) chalcones, *Chemistry Journal of Moldova*, 2010, 2.
12. Cuzan, O., Shova, S., Turta, C., Mangalagiu, I.I. Synthesis and X-Ray diffraction studies of new chloroamides derivatives. În: Zilele Academice Iașene. Iași, România, 29 septembrie – 1 octombrie 2011, p.14-15.
13. Voda, I., Turta, C., Zbancioc, G., Mangalagiu, I.I. Synthesis and spectral characterization of new oligomeric compounds of benzimidazole with chloroamides derivatives. În: Progrese în știința compușilor organici macromoleculari, Zilele Academice Iașene, a XXIII-a Sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași, Romania, 29 septembrie – 1 octombrie, 2011, p. 13 (P21).
14. Voda, I., Moldovanu C., Harrington R., Benniston, A., Turta, C., Mangalagiu, I.I. Synthesis and structural analysis of a new oligomeric compound with imidazole and N,N'-(butane-1,4-diol) bis (2-chloroacetamide). În: Rezumatele lucrărilor, Simpozion național cu participare internațională: Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă – PRIOCHEM – ediția a VII-a. București, România, 27-28 octombrie, 2011, p. 42.