ANALIZA SUPRAFEȚEI HIRSHFELD ALE INTERACȚIUNILOR INTERMOLECULARE ÎN CO-CRISTALE DE $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ȘI ACID 3-SULFOBENZOIC

HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CO-CRYSTALS OF $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ AND 3-SULFOBENZOIC ACID

Ecaterina BELEAEV, ORCID: 0000-0003-0266-5316
Victor KRAVȚOV, ORCID: 0000-0002-1955-8480
Svetlana BACA, ORCID: 0000-0002-2121-2091
Institutul de Fizica Aplicată al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 548:547.583.2

e-mail: ecaterina.beleaev@ifa.usm.md
e-mail: victor.kravtsov@ifa.usm.md
e-mail: svetlana.baca@ifa.usm.md

*Hydrogen bonding has been shown to be predominant among the interaction types for systems involving the $[Co(NH_3)_6]^{3+}$cation and various anions/molecules. This study examines the role of intermolecular bonds and their quantitative and qualitative investigation between 3-sulfobenzoic acid (3-sbH_2) and the cobalt(III) hexaamine complex cation in molecular crystals. Two new multi-component compounds $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-}sb)\cdot H_2O$ (**1**) and $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-}sb)(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**) were synthesized and characterized. The single crystal X-ray diffraction study reveals that in these compounds the complex cation $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ serves as a basic element for the incorporation of various anions/molecules and promotes the formation of multi-component compounds with extended networks via H-bonds. The analysis of the Hirshfeld surfaces allowed the quantitative and qualitative identification of the main contacts involved in the molecular packing of the crystals.*

Cuvinte-cheie: *acid sulfobenzoic, cobalt, difracția cu raze X, legături de hidrogen, suprafețe Hirshfeld.*

INTRODUCERE

Tot mai mult în ultima perioadă un domeniu de interes în chimia supramoleculară ce continuă să atragă atenția este cel ce ține de legătura de hidrogen ‑ cea mai importantă dintre toate interacțiunile fine intermoleculare. Din anul 1990 și respectiv până în prezent, cercetările privind legăturile de hidrogen au cunoscut o perioadă rapidă de dezvoltare. Acestea în mare măsură sunt cele ce determină conformația/agregarea moleculară și funcția unui număr mare de sisteme chimice, de la anorganice până la biologice. Ramurile științifice în care este implicat studiul acestor interacțiuni fine sunt foarte diverse: pe lângă chimia supramoleculară, aici se pot menționa mineralogia, știința materialelor,

chimia generală anorganică și organică, biochimia, medicina moleculară [1]. Hexamina de cobalt(III) reprezintă un grup excelent donor de hidrogen, deoarece posedă o densitate mare de sarcină la centrul metalului, iar mai mulți atomi de hidrogen sunt disponibili pentru interacțiunile de legătură și respectiv acesta este o unitate structurală stabilă pe care pot fi asamblate componente anionice. Pentru compușii care au la bază atât cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, cât și anioni și diferite molecule de solvatare, în care componentele în forma sa pură posedă potențiale proprietăți biologice, legătura de hidrogen este unicul tip de interacțiune ce unește acestea în cristale. S-a demonstrat că hexamina de cobalt(III) se angajează în legături de hidrogen pentru diverse sisteme biologice și materiale cristaline [2-3]. Se pot menționa legături de hidrogen de tipul N–H···N, N–H···O și O–H···N, care s-au dovedit a fi cele mai eficiente în realizarea auto-organizării moleculelor la construcția sistemelor noi cu topologie diferită. S-a constatat că complecșii de Co(III) biologic activi pot fi întrebuințați terapeutic ca agenți anticancer și antimicrobieni și ca preparate antivirale și antibacteriene [4-7]. Derivații de acid sulfobenzoic cu grupări funcționale atractive pentru controlul orientăriii interacțiunilor intermoleculare din cristale pot participa la legarea hidrogenului, unde grupul funcțional carboxilic sau sulfonic este potențialul *site* de interacțiune. În lucrarea dată se elucidează sintetiza și caracterizarea a doi compuși multi-componenți noi cu formulele $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**) și $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**). Pentru aceștia s-a realizat determinarea structurilor cristaline și au fost efectuate calcule teoretice referitor la interacțiunile intermoleculare în raport cu cationul complex din cristale, investigându-se rolul acizilor organici și a cationului complex de hexaamina de cobalt(III) care este unitate de bază a compușilor noi de Co(III) cu acidul 3-sulfobenzoic.

MATERIALE ȘI METODE

Toate manipulările au fost efectuate în condiții aerobe utilizând substanțe chimice și solvenți așa cum au fost primite fără purificare suplimentară. Pentru a obține compușii pe baza ionului metalic Co(III) s-a folosit sarea $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, care constă din cationul complex $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ stabilizat de 3 anioni Cl^-.

Măsurătorile de difracție cu raze X pe momocristal pentru **1** si **2** au fost efectuate la 293 K la difractometru Xcalibur E echipat cu un detector de zonă CCD și monocromatizat cu grafit, radiația Mo Kα. Poziția atomilor de metal a fost localizată prin metode directe. Atomii rămași au fost găsiți în alternanța seriilor de cicluri având la bază metoda celor mai mici pătrate și hărțile Fourier diferențiale. Toți atomii nonhidrogenici au fost rafinați în aproximarea anizotropă cu matrice completă folosind pachetul software SHELX [8]. Atomii de H legați de C au fost poziționați geometric și tratați ca atomi ficși, iar atomii de hidrogen legați de O au fost localizați din harta diferențială Fourier, pozițiile lor fiind restrânse în timpul rafinamentului.

Identificarea și analiza interacțiunilor intermoleculare cu suprafețe Hirshfeld s-a realizat cu ajutorul programului *CrystalExplorer17.5* [9]. Distanța de contact normalizată d_{norm} și diagramele de amprentă 2D au fost utilizate pentru a cuantifica și descifra

interacțiunile intermoleculare din împachetarea componentelor în cristalele compușilor din titlu. Culoarea roșie intensă este rezultatul unor contacte mai scurte decât suma razelor van der Waals, indicate prin valori negative ale d_{norm}. Culoarea albă este folosită pentru contactele din regiunea de separare van der Waals. Contactele cu valori d_{norm} pozitive mai lungi decât suma razelor van der Waals sunt colorate în albastru. Graficele de amprentă 2D au fost afișate folosind vizualizarea extinsă de 0,6-2,8 Å, cu scalele pentru distanțele d_e (interior) și d_i (exterior) afișate pe axele graficului.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

La interacțiunea dintre sarea complexă de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ cu sarea de sodiu a acidului 3-sulfobenzoic și trietanolamină în apă, au fost obținuți 2 compuși multicomponenți noi cu formulele $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**) și $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**) ulterior caracterizați prin difracția cu raze X pe monocristale și analiza suprafeței Hirshfeld (HS) pentru studiul interacțiunilor bidimensionale (2D).

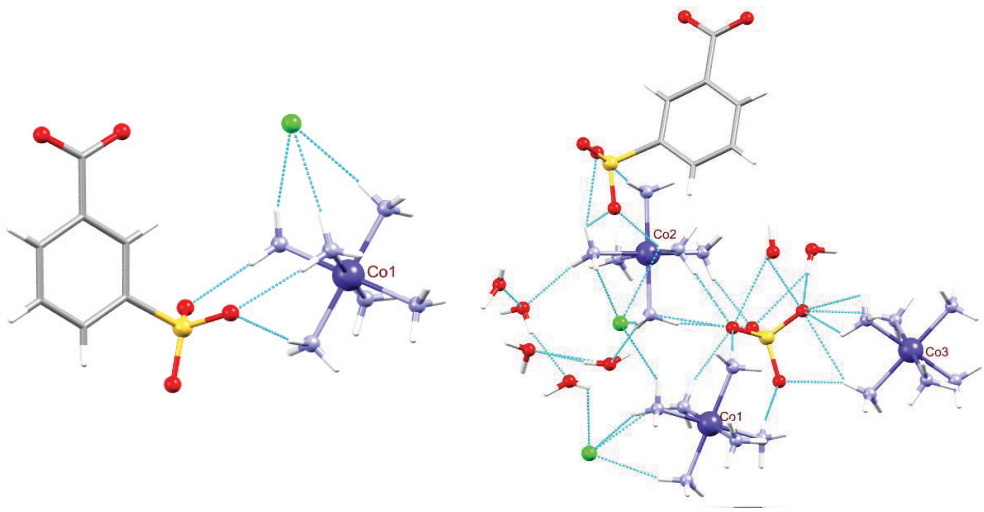
Analiza structurilor cristaline reprezintă primul pas într-un experiment din ingineria cristalină, care facilitează analiza motivelor de asamblare și, prin urmare, oferă informații empirice privind grupurile funcționale comune și modul în care acestea se angajează în asociere moleculară, adică modul în care formează arhitecturi supramoleculare.

Studiul cu raze X al compușilor multi-componenți denotă prezența componentelor de bază care au dus la construcția compușilor obținuți. În acești compuși cationul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ servește ca unitate de bază pentru încorporarea diverșilor anioni/molecule și promovează formarea de compuși multi-componenți în care legătura de hidrogen este primordială. Compusul $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**), cristalizează în singonia ortorombică, grupul spațial *Pnma*, cu parametrii celulei elementare: a = 25,0699(10), b = 7,2512(4), c = 10,8265(6) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$, V = 1968,12(17) Å^3. Unitatea asimetrică a compusului **1** conține jumătate din cationul centrosimetric $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ situat în centru de inversiune, jumătate de dianion organic derivat din 3-sb deprotonat, jumătate de anion Cl^- și o moleculă de apă de solvatare poziționate pe un plan de alunecare (Fig. 1a). Cationul asociat atomului Co1 se află într-o poziție specială la intersecția unei axe de rotație de ordinul *2* și a unui plan de reflexie. Acesta poate forma legături de hidrogen cu atomul Cl1 și cu gruparea sulfonică, sau respectiv, cea carboxilică deprotonată a anionului 3-sb^{2-} (Tabelul 1). Moleculele de apă sunt dispuse dezordonat în cavități voluminoase dintre componentele de bază ale cristalului. În compus, singurii donori de H în legăturile de hidrogen sunt grupările amine, în timp ce acceptori sunt ionii Cl^- și oxigenul cu sarcină negativă din anionul organic. Respectiv, distanțele donor-acceptore pentru legăturile N−H···O sunt în intervalul 2,86-3,23 Å.

Compusul $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**), cristalizează în grupul *P*-1 al singoniei triclinice, cu parametrii celulei elementare: a = 7,4383(5), b = 12,0736(9), c = 19,2979(12) Å, α = 100,100(6), β = 98,038(6), γ = 91,656(6)°, V = 1686,9(2) Å^3. Unitatea asimetrică a compusului **2** implică un cationi complex și 2 jumătăți din 2 ca-

tioni simetrici, doi anioni Cl^-, un anion SO_4^{2-}, un dianion 3-sb^{2-} care conține grupare sulfonat și carboxilat și 7 molecule de apă de solvatare. În cristalul compusului, trei cationi $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ independenți din punct de vedere cristalografic (Co1, Co2 și Co3) se află în centrul de inversiune. Acești trei cationi sunt legați între ei prin anionul SO_4^{2-} (Fig. 1a). Toți atomii de hidrogen ai cationilor sunt implicați în legăturile H (Tabelul 1). Cationii sunt antrenați în legături de hidrogen cu anionii Cl^- și atomii de O, atât carboxilici, cât și sulfonici ai anionului 3-sb^{2-}, anionii sunt uniți prin intermediul moleculelor de apă, iar moleculele de apă fac legături de hidrogen și între ele. Distanțele donor-acceptor în legăturile N−H···O sunt în intervalul 2,88-3,41 Å. Interacțiunile intermoleculare sunt implicate la împachetarea componentelor în cristalele compușilor care conțin ca unitate de bază hexaamină de cobalt(III).

Pentru a cerceta natura, contribuția cantitativă a diferitor interacțiuni intermoleculare și a identifica importanța acestora ce duce la stabilizarea structurilor cristaline și la împachetarea cristalină, s-a realizat un studiu intermolecular utilizându-se analiza suprafețelor Hirshfeld (HS) [10] și diagramele bidimensionale (2D) de amprentă digitală [11] generate de *CrystalExplorer*17.5 [9] pentru compușii multi-componenți obținuți $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot nH_2O$ (**1**), (moleculele de solvent au fost excluse din cauza dispunerii dezodonate în cavități), și $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**). Punctele roșii și largi, strălucitoare din apropierea grupărilor $-SO_3^-$ și $-CO_2^-$ ale anionilor 3-sb^{2-} confirmă prezența legături donor-acceptore de hidrogen de tipul N−H···O pe HS (Fig. 1b), mapate peste d_{norm} în intervalul de unități arbitrare de la −0,4804 la +1,3364 (**1**), și respectiv de la −0.6524 la +1,3983 (**2**).



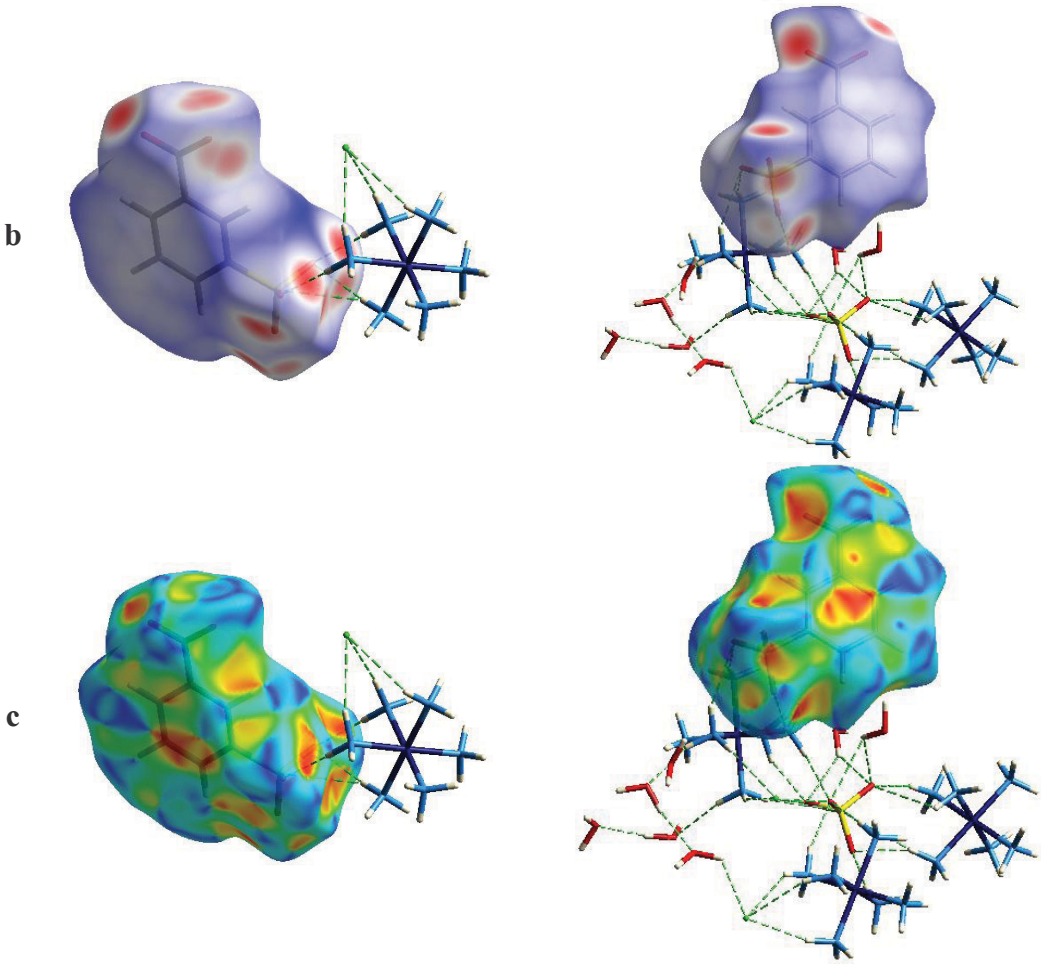


Fig. 1. Structura (a), suprafețele Hirshfeld d_{norm} (b) și indicele de formă (c) pentru **1** și **2.**

Tabelul 1

Parametrii legăturilor de hidrogen în compușii obținuți 1 și 2.

D-H...A	*d*(D-H) (Å)	*d*(H...A)(Å)	*d*(D...A)(Å)	<(DHA) (grad)
$[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**)				
C2-H7…O9b	0.930	2.527	140.07	3.295
N1-H1Aa…O1$^{\#3}$	0.890	2.144	160.28	2.997
N1-H1Ba…O1$^{\#4}$	0.890	2.266	139.25	2.997

N1-H1Ba…Cl1$^{\#5}$	0.890	2.807	127.41	3.422
N1-H1Ca…O3$^{\#6}$	0.890	2.088	145.16	2.864
N2-H2Aa…Cl1$^{\#2}$	0.890	2.796	159.61	3.643
N2-H2Ca…O1$^{\#7}$	0.890	2.360	166.88	3.233
N3-H3A…Cl1$^{\#5}$	0.890	2.570	163.00	3.431
N3-H3B…O1$^{\#7}$	0.890	2.199	176.25	3.088
N3-H3C…O2$^{\#4}$	0.890	2.398	147.15	3.183
N3-H3C…Cl1$^{\#4}$	0.890	2.944	116.33	3.433
N4-H4A…O3$^{\#6}$	0.890	2.101	152.44	2.919
N4-H4B…O2$^{\#4}$	0.890	2.174	164.28	3.040
N4-H4C…O6a	0.890	2.197	177.44	3.087
N4-H4C…O7b	0.890	2.088	147.02	2.875
O5-H5W…O6a	0.830	1.978	165.74	2.790
O5-H5W…O7b	0.830	2.337	142.20	3.036

Transformări de simetrie utilizate pentru a genera atomi echivalenți:#2 -x+1, -y+2, -z+1; #3 -x+1, y+1/2, -z+1; #4 -x+1, -y+1, -z+1; #5 x-1/2, y, -z+1/2; #6 x, y, z-1; #7 x-1/2, y, -z+3/2

$[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**)				
N1-H1A…O9	0.890	2.089	168.62	2.967
N1-H1B…O7$^{\#4}$	0.890	2.247	149.17	3.046
N1-H1B…Cl1$^{\#2}$	0.890	2.915	116.33	3.404
N1-H1C…Cl2$^{\#2}$	0.890	2.541	156.73	3.377
N2-H2A…O7$^{\#5}$	0.890	2.022	169.61	2.902
N2-H2B…O8	0.890	2.054	173.95	2.940
N2-H2C…Cl2$^{\#2}$	0.890	2.467	164.48	3.333
N3-H3A…O8	0.890	2.188	164.51	3.055
N3-H3B…Cl2	0.890	2.594	142.85	3.347
N3-H3C…O9$^{\#4}$	0.890	2.069	174.65	2.956
N4-H4C…O4$^{\#6}$	0.890	2.172	164.38	3.039
N4-H4A…O7	0.890	2.044	159.76	2.896
N4-H4B…O1$^{\#7}$	0.890	2.211	150.73	3.019
N5-H5A…O3$^{\#6}$	0.890	2.230	146.61	3.014
N5-H5B…O1$^{\#7}$	0.890	2.044	157.71	2.887
N5-H5C…O5	0.890	2.128	167.59	3.003
N6-H6A…O3$^{\#8}$	0.890	2.548	128.36	3.178
N6-H6A…O4$^{\#6}$	0.890	2.527	125.51	3.129
N6-H6C…Cl1$^{\#6}$	0.890	2.692	164.20	3.557
N7-H7A…O5	0.890	2.577	156.24	3.410
N7-H7B…Cl1	0.890	2.571	161.62	3.427

N7-H7C…O12	0.890	2.145	153.18	2.966
N8-H8A…O7W	0.890	2.207	170.79	3.089
N8-H8B…Cl1	0.890	2.575	155.93	3.407
N8-H8C…O7	0.890	2.501	156.04	3.334
N8-H8C…O8	0.890	2.335	139.89	3.070
N9-H9A…O1$^{\#7}$	0.890	2.103	154.85	2.933
N9-H9B…O8	0.890	2.145	170.68	3.026
N9-H9C…O4	0.890	2.300	149.70	3.101
N9-H9C…Cl1	0.890	2.911	120.16	3.445
N10-H10A…O7W$^{\#9}$	0.890	2.404	138.57	3.127
N10-H10B…O9$^{\#8}$	0.890	2.209	156.16	3.045
N10-H10C…O14$^{\#9}$	0.890	2.233	154.36	3.059
N11-H11A…Cl2$^{\#10}$	0.890	2.856	116.21	3.346
N11-H11B…Cl2$^{\#1}$	0.890	2.791	161.49	3.646
N11-H11C…O14$^{\#1}$	0.890	2.650	110.35	3.075
N12-H12A…O6$^{\#8}$	0.890	2.093	164.56	2.961
N12-H12A…O16a$^{\#8}$	0.890	2.648	115.85	3.140
N12-H12B…Cl2$^{\#11}$	0.890	2.868	117.88	3.377
N12-H12C…Cl2$^{\#9}$	0.890	2.484	167.50	3.359
O11-H11W…O3$^{\#12}$	0.632	2.269	155.91	2.857
O11-H12W…O13$^{\#5}$	1.003	1.804	170.02	2.797
O15b-H19Wb…O6	0.824	2.465	145.38	3.177
O15b-H19Wb…O7	0.824	2.529	145.04	3.238
O15b-H20Wb…O10$^{\#6}$	0.824	2.100	126.36	2.672

Transformări de simetrie utilizate pentru a genera atomi echivalenți:#1 -x+1, -y+2, -z+1; #2 -x+2, -y+1, -z+2; #4 -x+1, -y+1, -z+2; #5 x+1, y, z; #6 x-1, y, z; #7 -x+1, -y, -z+1; #8 -x+1, -y+1, -z+1; #9 x, y, z-1; #10 x-1, y, z-1; #11 -x+2, -y+2, -z+1; #12 12 -x+2, -y+1, -z+1;

Rezumatul cantitativ al contribuției procentuale din diferite contacte interatomice la HS pentru compușii studiați **1** și **2** sunt rezumate în Fig. 2 și 3, unde pe lângă acestea sunt date diagramele de amprentă cu conturarea contribuțiilor de la perechile specifice de atomi, unde umbra gri este conturul diagramei complete a amprentei 2D. Reieșind din rezulatele analizei HS, în structura acestor compuși contactele apropiate sunt determinate de legăturile O···H/H···O dominante ce ocupă valorile 51,3% și 54,1%, urmate de cele de tipul H···H, H···C/C···H, N···H relativ slabe. Diagramele primite denotă modul în care analiza graficului amprentelor digitale poate fi utilizată pentru a identifica modelele asociate cu interacțiuni specifice prezente în cristalele compușilor noi **1-2**, (H···H, N···H, Cl···H, C···O, O···H etc.). Micile contribuții ale altor contacte interatomice la suprafețele Hirshfeld rezumate au efecte neglijabile asupra împachetării cristalelor.

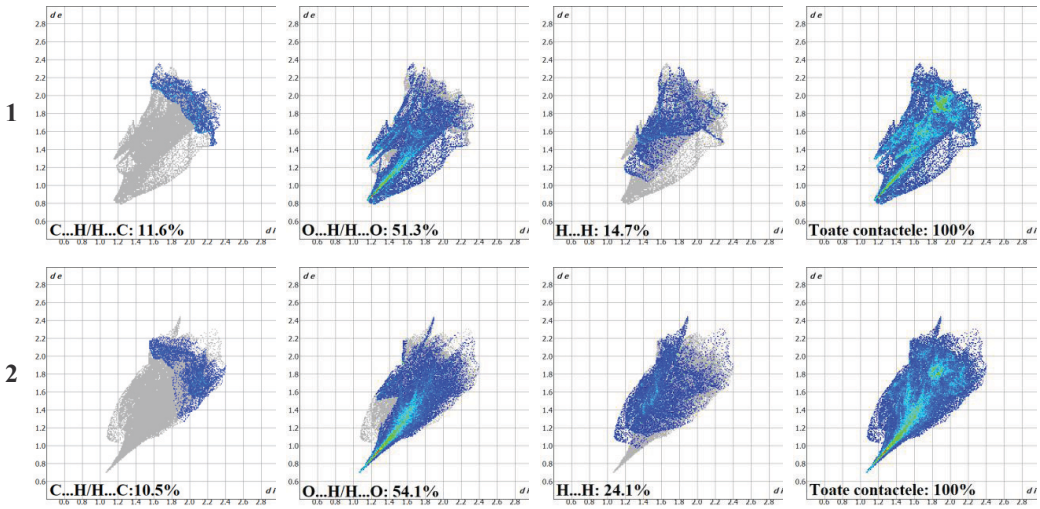


Fig. 2. Graficele de amprentă bidimensionale (2D) ale diferitor contacte intermoleculare apropiate pentru compușii **1**-**2**.

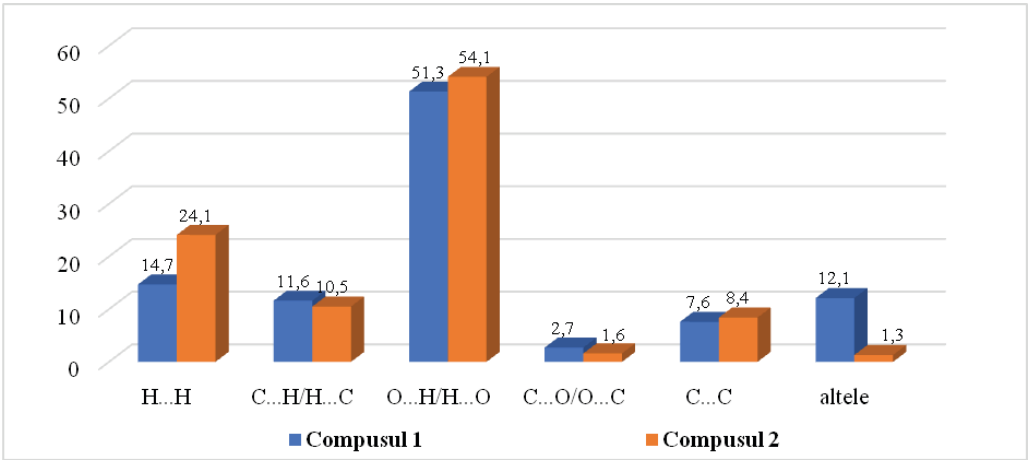


Fig. 3. Contribuțiile procentuale ale suprafețelor HS ale diferitor contacte intermoleculare apropiate pentru compușii **1**-**2**.

CONCLUZII

Au fost obținuți compuși multicomponenți noi cu formulele $[Co(NH_3)_6]Cl(3\text{-sb})\cdot H_2O$ (**1**) și $[Co(NH_3)_6]_2Cl_2(3\text{-sb})(SO_4)\cdot 7H_2O$ (**2**), în care cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este unitatea structurală de bază pentru încorporarea anionilor sulfobenzoici la construcția compușilor noi prin intermediul legăturilor de hidrogen. În baza analizei HS au fost identificate atât cantitativ, cât și calitativ contribuțiile diferitor interacțiuni prezente în

cristalele acestora, la construcția diferitelor arhitecturi supramoleculare. De asemenea, se propun noi sarcini care sunt derivate din densitatea de electroni polarizați ai componentelor din cristalele compușilor noi pentru a descrie interacțiunile lor electrostatice, intramoleculare din sisteme biologice.

R eferințe:

1. STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2002. Vol. 41(1), p. 48–76. ISSN: 1433-7851.
2. SHARMA, R. P., BALA, R., SHARMA, R., FERRETTI, V. Binding of inorganic oxo-anions to cationic cobaltammine: Synthesis, characterization, X-ray structures determination and DFT calculations of $[Co(NH_3)_6]Cl_2(ClO_3)$, $[Co(NH_3)_6]Br_2(ClO_3)$ and $[Co(NH_3)_6]Cl_2(IO_3) \cdot H_2O$. In*: Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358, 12, p. 3457-3464. ISSN: 0020-1693
3. PYRCH, M.M.F., BJORKLUND, J.L., WILLIAMS, J.M., KASPERSKI, M., MASON, S.E. AND FORBES, T.Z. Investigations of the Cobalt Hexamine Uranyl Carbonate System: Understanding the Influence of Charge and Hydrogen Bonding on the Modification of Vibrational Modes in Uranyl Compounds. In: *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, 38, p. 15023-15036. ISSN: 0020-1669.
4. CHANG, E. L., SIMMERS, C., KNIGHT, D. A. Cobalt complexes as antiviral and antibacterial agents. In: *Pharmaceuticals.* 2010. Vol. 3, p. 1711-1728. ISSN: 1424-8247.
5. FERNANDEZ, T., F.SPATARU, T. The nature of the Co-C bond cleavage processes in methylcob(II)alamin and adenosylcob(III)alamin. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2016. Vol. 1(11), p. 10-20. ISSN 1857-1727.
6. DARII, M., BELEAEV, E.S., KRAVTSOV, V.CH., BOUROSH, P., CHUMAKOV, Y., HAUSER, J., DECURTINS, S., LIU, SH.-X., SULTANOVA, O., BACA, S.G. Crystalline multicomponent compounds involving hexaammine cobalt(III) cations. In: *New J Chem*. 2022. Vol. 46(23), p.11404-11421. ISSN: 1144-0546.
7. Brevet de Invenție nr. MD 4725 B1 2020.11.30, Compusul coordinativ hexaamincobalt(III) triclorură bis(1,10-fenantrolină) trihidrat cu proprietăți de inhibitor al dezvoltării cancerului la viță de vie. Inventatori: BACA, S.; SULTANOVA, O.; DARII, M.; BOUROȘ, P.
8. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. In: *Acta Crystallogr. A* 2008. Vol. 64, p. 112. ISSN: 2053-2733.
9. SPACKMAN, M. A. AND JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. In*: CrystEngComm.* 2009. Vol. 11, p. 19–32. ISSN: 1466-8033.
10. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. In*: Theor. Chim. Acta.* 1977. Vol. 44, p. 129-138. ISSN: 0040-5744.
11. WOLFF, S. K., GRIMWOOD, D. J., MCKINNON, J. J., TURNER, M. J.,

JAYATILAKA, D. and SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. In: *J. Appl. Cryst.* 2021. Vol. 54, p.1006-1011. ISSN: 1600-5767.

M ulțumiri. *Autorii aduc mulțumiri Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15 ”Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietați avansate fizice și biologic active funcționale”).*