

ARGUMENTAREA

direcției științifice dezvoltate de prof. **M.Revenco** în aspect fundamental

Cercetările sunt consacrate studierii proceselor de **activizare a agenților chimici prin coordinare pentru sinteză materialelor noi**, cu aplicări în calitate de substanțe biologice active, catalizatori, reactivi analitici și magneți moleculari.

Formarea combinațiilor coordinative este un proces, care este însoțit de o perturbare a structurii electronice atât a ionului generator de compus coordinativ, cât și a agentului de coordinare numit ligand. În urma contopirii acestor doi sau mai mulți protagoniști, rezultă un nou sistem electronic comun, care poate manifesta proprietăți noi. La etapa inițială de dezvoltare a chimiei coordinative studiul acestor schimbări a fost axat pe ionul de metal, care a condiționat clasificarea chimiei coordinative ca și un compartiment al chimiei anorganice. Dezvoltarea ulterioară a teoriei coordinative a atras atenția și la urmările fenomenului de coordinare asupra proprietăților altui protagonist – ligandului. Pentru că în calitate de liganzi speciile de proveniență organică sunt mai numeroase și mai diverse, tratarea chimiei coordinative ca și o ramură a chimiei anorganice are un caracter ambiguu. Efectele spectaculoase ale coordinării asupra unor specii coordonate a trezit interes și la studierea urmărilor acestor efecte asupra proprietăților liganzilor. Coordinarea unui atom sau a unui set de atomi din molecula organică are la început un efect local, care se manifestează în primul rând în apropierea atomului donor. În funcție de structură electronică acest efect se transmite pe diferite căi prin întregul sistem electronic și poate cauza apariția altor centre vulnerabile, care pot iniția transformări noi care nu erau observate pentru precursori. Formarea unui anumit compus este rezultatul satisfacerii echilibrate a tuturor cerințelor termodinamice și cinetice din sistem. Concomitent în procesul de formare a combinațiilor coordinative, apar specii de o reactivitate sporită, pregătite pentru participare la formarea unor noi succesiuni de atomi și legături chimice. La această etapă chimistul poate redirecționa reacția de la mersul ei firesc, îndreptând-o într-un alt sens. Pentru aceasta operatorul stabilește apriori legitățile de evoluare a sistemului și ajunge în posesia unor metode fiabile pentru a interveni la momentul potrivit cu schimbări conștiente, care pot dirija reacția în altă direcție, favorizând formarea produsului dorit. Astfel se creează condiții când procesul de activizare a liganzilor servește pentru inițierea unor reacții, care în condiții obișnuite nu pot fi realizate și pot fi folosite pentru sinteza materialelor noi.

În cercetările efectuate a fost studiat în acest aspect fragmentul tiosemicarbazidic $H_2N(1)-N(2)H-C(3)(=S)-N(4)H_2$. La începutul cercetărilor erau cunoscute trei tipuri de transformări ale acestui fragment:

- Condensarea prin intermediul grupei $H_2N(1)$ cu derivați carbonilici cu formarea tiosemicarbazonelor;
- Ciclizarea cu α -dicetonele și formarea compușilor heterociclici;
- Tioalchilarea cu halogenuri de alchil.

Cercetările efectuate au îmbogățit chimia tiosemicarbazidei cu noi tipuri de transformări și au schimbat radical viziunea despre caracterul „pseudo-inert” al acesteia. Studiind impactul coordinării asupra fiecărui atom din fragmentul tiosemicarbazidic pentru prima dată au fost puse în evidență, descrise, realizate și folosite pentru obținerea unor noi materiale cu proprietăți antibacteriene, antineoplastice, catalizatori, reactivi analitici, magneți moleculari etc.:

- Pentru atomul de azot N(1):

- Reacții redox monoelectronice cu formarea radicalilor anionici și stabilizarea lor în calitate de liganzi în compuși coordinativi;
 - Oxidarea selectivă a radicalilor și formarea produselor de oxidare bielectronică.
- Pentru atomul de azot N(2)
- Amplificarea proprietăților acide ale grupei N(2)H prin coordinare și prin variația naturii substituentului de la atomul marginal de azot N(4).
 - Coordinarea intermoleculară a atomului N(2) pentru asamblarea polimerilor catenari.
 - Tautomeria amin-iminică pentru tioalchilderivați
- Pentru atomul de sulf:
- Schimbarea modului de coordinare după tio-alchilare;
 - Dimerizarea oxidativă cu formarea legăturilor disulfurice.
- Pentru atomul de carbon C(3):
- Reacția de desulfurizare totală.
 - Reacția de reetirificare și formarea O-alchil derivaților semicarbazidei
- Pentru atomul de azot N(4)
- Apariția proprietăților acide la grupa (N(4)H₂) și deprotonarea ei după coordinare
 - Reacția de amido-nitrozare;
 - Reacția de adiție nucleofilă și formarea aminalilor simetrici și asimetrici;
 - Amplificarea proprietăților protolitice ale aminalilor sub acțiunea coordinării (deprotonarea grupei OH)
 - Reacția de esterificare;
 - Reacția de condensare
 - Reacția de amidare oxidativă

Stabilirea acestor efecte și a căilor de influență asupra mersului reacțiilor au stat la baza asamblării unor noi edificii de nuclearitate variabilă, cu componentă originală, organizare cristalină și structuri neordonate, precum și cu o serie de proprietăți utile. Rezultatele au fost valorificate prin îmbogățirea cursurilor universitare și contribuția la formarea unor alte școli și direcții de cercetare.

Unele idei la lansarea cărora autorul a participat la etapa inițială au fost dezvoltate de alți coautori și s-au cristalizat și ramificat mai apoi în direcții proprii de cercetare. Reacțiile de condensare descrise în 1971 au stat la baza formării unei alte noi direcții de cercetare –Chimia asamblării sistemelor macrometalociclice dezvoltate cu succes în Institutul de Chimie al AȘ M de către acad. N.V.Gărbălău și în Universitatea din Viena prof. V.Arion. Un aport semnificativ la promovarea cercetărilor în domeniul variabilității modului de coordinare a fragmentului tiosemicarbazidic au adus lucrările efectuate de prof V.Leovac în Universitatea din Novi-Sad (Serbia). Ele s-au dovedit a fi fertile și pentru apariția la etapa curentă a interesului față de aceste transformări și în alte universități din Rusia, Iran, Turcia. Fondarea și dezvoltarea acestei direcții, viabilitatea ei se reflectă în susținerea a 9 teze de doctor, a tezelor de magistrul și licență, obținerea a 10 brevete de invenție și certificate de autor, publicarea a 147 articole în reviste prestigioase de peste hotare și din țară, 4 manuale. Indicele de citare al cărora este de 227. Rezultatele cercetărilor au fost prezentate, discutate și aprobate la cele mai înalte manifestări științifice de specialitate aduse la cunoștința participanților prin rapoarte orale și prin editarea a 187 de rezumate.