

**TIRASPOL STATE UNIVERSITY
FACULTY OF BIOLOGY AND CHEMISTRY**



PROCEEDINGS

**9th EDITION
INTERNATIONAL
SCIENTIFIC PRACTICAL
CONFERENCE**



TRAINING BY RESEARCH FOR A PROSPEROUS SOCIETY

**19-20 march 2022
BOOK OF ABSTRACTS
VOLUME II
CHEMISTRY**

CHIȘINĂU 2022

UNIVERSITATEA DE STAT DIN TIRASPOL
FACULTATEA BIOLOGIE ȘI CHIMIE



USV 1842



**Conferința științifico-practică
internațională
„INSTRUIRE PRIN
CERCETARE PENTRU O
SOCIETATE PROSPERĂ”**

Ediția a-IX-a

19-20 martie 2022

Volumul II

Chimie

CHIȘINĂU, 2022

COMITETUL ȘTIINȚIFIC

Eduard COROPCEANU, președinte, profesor universitar, doctor, rector UST

Diana ANTOCI, conferențiar universitar, doctor, prorector UST

Nicolai ALUCHI, conferențiar universitar, doctor, decan UST

Cezar Ionuț SPÎNU, profesor universitar, doctor, rector Universitatea din Craiova, România

Liviu-Dan MIRON, profesor universitar, doctor hab., prorector Universitatea de Științele Vieții „Ion Ionescu de la Brad” din Iași, România

Anton FICAI, profesor universitar, doctor hab. ing., Universitatea Politehnica București, România

Aurel PUI, profesor universitar, doctor hab., decan, Universitatea A.I. Cuza din Iași, România

Dănuț COZMA, profesor, doctor, Universitatea A.I. Cuza din Iași, România

Ion TODERAȘ, academician, profesor universitar, doctor habilitat, Institutul de Zoologie

Aculina ARÎCU, conferențiar cercetător, doctor habilitat, director Institutul de Chimie

Ion BULHAC, doctor habilitat, Institutul de Chimie

Anastasia ȘTEFÎRȚĂ, profesor cercetător, doctor habilitat, Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor

Elena ZUBCOV, membru corespondent al AȘM, profesor cercetător, doctor habilitat, Institutul de Zoologie

Alexandra CILOCI, conferențiar cercetător, doctor, Institutul de Microbiologie și Biotehnologie

Pavel PÎNZARU, conferențiar cercetător, doctor, Grădina Botanică Națională (Institut) „Alexandru Ciubotaru”

Nina LIOGCHII, conferențiar universitar, doctor, Institutul de Ecologie și Geografie

Tudor COZARI, profesor universitar, doctor habilitat, UST

Eugenia CHIRIAC, conferențiar universitar, doctor, UST

Viorica COADĂ, conferențiar universitar, doctor, UST

Ion ARSENE, conferențiar universitar, doctor, UST

COMITETUL ORGANIZATORIC

Diana CHIȘCA, președinte, conferențiar universitar, doctor, UST
Boris NEDBALIUC, conferențiar universitar, doctor, UST
Sofia GRIGORCEA, conferențiar universitar, doctor, UST
Lora MOȘANU-ȘUPAC, conferențiar universitar, doctor, UST
Diana COȘCODAN, conferențiar universitar, doctor, UST
Tatiana CÂRLIG, conferențiar universitar, doctor, UST
Eugenia MELENTIEV, conferențiar universitar, doctor, UST
Lilia BRÎNZĂ, conferențiar universitar, doctor, UST
Tatiana VEVERIȚĂ, lector universitar, doctor, UST
Sergiu CODREANU, lector universitar, doctor, UST
Victor CIORNEA, lector universitar, doctor, UST
Vasile LOZOVAN, lector universitar, doctor, UST
Ana ȚÎGANĂȘ, asistent universitar, UST
Daniela PLACINTA, asistent universitar, UST
Natalia ROTARI, doctorand, UST
Nadejda CAZACIOC, asistent universitar, UST
Elena COȘCODAN, masterandă, UST
Ghenadie CHIRIAC, masterand, UST

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII DIN REPUBLICA MOLDOVA
"Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă", conferință științifico-practică internațională
(9 ; 2022 ; Chișinău). Conferința științifico-practică cu participare internațională "Instruire prin
cercetare pentru o societate prosperă", Ediția a 9-a, 19-20 martie 2022 / comitetul științific:
Eduard Coropceanu (președinte) [et al.] ; comitetul organizatoric: Diana Chișca (președinte) [et
al.]. – Chișinău : UST, 2022 – . – ISBN 978-9975-76-389-9. Cerințe de sistem: PDF Reader. Vol.
2 : Chimie. – 2022. – 266 p. : fig., tab. – Antetit.: Univ. de Stat din Tiraspol, Fac. Biologie și
Chimie. – Texte : lb. rom., engl., rusă. – Cuprins paral.: lb. rom., engl. – Rez.: lb. rom., engl. –
Referințe bibliogr. La sfârșitul art. – ISBN 978-9975-76-391-2 (PDF). 082=135.1=111=161.1
I-57

CUPRINS

SESIUNE PLENARĂ

MIRON Manuela, MIRON Ionel, MIRON Liviu. Sistemul integrat al acvaculturii în România. (<i>Volumul 1</i>).....	V. I
PETRISOR Gabriela, MOTELICA Ludmila, FICAI Denisa, OPREA Ovidiu, FICAI Anton, ANDRONESCU Ecaterina. Materiale poroase pentru aplicații medicale.....	13
PÎNZARU Pavel. Genul <i>Thymus</i> L. (Lamiaceae) în flora Basarabiei.....	
ZUBCOV Elena, UNGUREANU Laurenția, BAGRIN Nina, ZUBCOV Natalia, BILEȚCHI Lucia, ANDREEV Nadejda, CIORNEA Victor, CIORBA Petru, IVANOVA Anastasia. Starea ecosistemelor acvatice amenințări și oportunități. (<i>Volumul 1</i>).....	V. II

REALIZĂRI ACTUALE ALE CHIMIEI ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

ARSENE Ion, GORINCHOY Natalia, GORBACHEV Mikhail. Studiul teoretic a mecanismului procesului de inhibare a radicalului liber DPPH [•] sub acțiunea vitaminei C.....	20
ARSENE Ion, PURCEL Viorica. Studiul teoretic al reacției de condensare dintre 4-piridincarboxaldehidă și acidul p-aminobenzoic.....	26
ARSENE Ion, PURCEL Zinaida. Studiul teoretic al capacității antioxidante a flavonoidelor ca substanțe biologice active din plante.....	31
ARSENE Ion, UNGUREANU Ana, UZUN Ana. Analiza teoretică a stabilității termodinamice a dimerilor obținuți din alanină, glicină și valină.....	36
BALAN Iolanta, GORBACHEV Mikhail, GORINCHOY Natalia, ARSENE Ion. Originea pseudo Jahn-Teller a barierei de energie a transferului de proton în dimerii protonați.....	43
BEIU Marina, MELENTIEV Eugenia. Studiul procesului de epurare al apelor uzate cu aplicarea metodelor fizico-chimice de analiză.....	50
BELEAEV Ecaterina. Investigația structurală și analiza suprafeței Hirshfeld a compusului multi-component al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cu ligandul 3-piridinsulfonic.....	57

CAIMAC Nicoleta, CHIȘCA Diana. 4,4'-diaminodifenilmetan și 4,4'-diaminodifeniletan în compușii coordinativi. Sinteză, structură și proprietăți.....	62
CAZACIOC Nadejda, CHIȘCA Diana. Compuși coordinativi cu acidul 3(m)-aminobenzoic: analiza literaturii privind sinteza, structura și aplicare.....	71
CILOCI Alexandra, BULHAC Ion, CLAPCO Steliana, URECHE Dumitru, DVORNINA Elena, LABLIUC Svetlana, MATROI Alexandra. Sinteză orientată a enzimelor lipolitice la tulpina fungică <i>Rhizopus Arrhizus</i> CNMN FD 03 în cultură submersă.....	80
CIOATERĂ Nicoleta, SPÎNU Cezar-Ionuț. Testarea electrochimică a materialelor anodice pentru pilele de combustie ceramice.....	84
CIOLAN Florina Ramona, BETERINGHE Adrian, SBÎRNĂ Liana Simona. Noi complecși ai Co(II), Ni(II), Cu(II) ȘI Zn(II) cu baze Schiff ca potențiali inhibitori ai virusului cucumber mosaic (cmv). Metoda „molecular docking”.....	87
COJOCARU Corneliu, CIORNEA Victor. Eliminarea colorantului anionic congo-red din ape uzate sintetice prin procesul de complexare-ultrafiltrare: studii experimentale și computaționale.....	92
CONDRUC Viorica, CILOCI Alexandra, BULHAC Ion, CLAPCO Steliana, COCU Maria, BOUROS Polina, DVORNINA Elena, LABLIUC Svetlana, URECHE Dumitru. Influența compușilor coordinativi ai bariului și stronțului asupra biosintezei amilazelor extracelulare la micromiceta <i>Aspergillus niger</i> CNMN FD 06.....	95
COȘCODAN Elena, CHIȘCA Diana. Compuși coordinativi cu liganzi piridindicarboxilici. Analiza literaturii. Structură și proprietăți.....	103
DANILESCU Olga, CROITOR Lilia, BULHAC Ion, BOUROȘ Pavlina, COCU Maria. Arhitectura compușilor coordinativi ionici ai Fe(III) cu hidrazon în baza 2,6-diacetilpiridinei.....	115
GANESCU Anca, DUMITRU Mihaela Gabriela, CHIRIGIU Larisa Marina Elisabeth, CARTANA Daniela, CHIRIGIU Liviu. Aplicațiile cromatografiei în practica farmaceutică. Identificarea rapidă a tetraciclinelor....	123
GORBACHEV Mikhail, GORINCHOY Natalia, BALAN Iolanta, ARSENE Ion. Confirmarea DFT a formării complecșilor cu transfer de sarcină în reacții ale acizilor organici antioxidanți cu radicalii DPPH• și ABTS ^{•+} : rolul crucial al solvenților.....	127

GORINCIOI Elena, TRIFĂUȚAN Viorica. Caracterizarea materiei organice dizolvate în hidroecosistemul valea morilor, mun. Chișinău cu utilizarea analizei ¹ H RMN.....	133
LOZOVAN Vasile, KRAVȚOV Victor, FONARI Marina. Polimer coordinativ 2D al Zn(II) în baza acidului dicarboxilic 4,4'-(hidrazin-1,2-diilidenbis(metanililiden)) dibenzoic.....	138
LUPASCU Lucian, LUPASCU Galina, STINGACI Eugenia, GAVZER Svetlana, CRISTEA Nicolae, ZVEAGHINTSEVA Marina, MACAEV Fliur. Utilizarea unor derivați vinil-triazolici ca remedii antifungice împotriva fungului <i>Fusarium oxysporum</i>	140
LUPASCU Lucian, PETUHOV Oleg, LUPASCU Tudor. Adsorbția bacteriilor <i>Bacillus cereus</i> , <i>Bacillus subtilis</i> și <i>Pseudomonas fluorescens</i> în diferite condiții fizico-chimice pe cărbuni activi obținuți din coji de caise.....	143
ȘTEFÎRȚĂ Anastasia, BULHAC Ion, COCU Maria, BRÎNZĂ Lilia, ZUBAREV Vera. Efectul preparatului tiogalmet asupra activității sistemului enzimatic de protecție antioxidantă a plantelor în condiții de stres oxidativ.....	147
URECHE Dumitru, BULHAC Ion, BOUROȘ Pavlina. Sinteza și structura complexului bimetalic [Sr(L) ₃][Co ^{II} (NCS) ₄].....	153
СУКМАН Наталия. Синтез спирооксиндолов с антивирусной активностью.....	156

TENDINȚE ACTUALE ALE DIDACTICII (Științe reale)

BOSTAN Diana, MELENTIEV Eugenia, PERNAI Alexandra. Strategii de stimulare a motivației elevilor la orele de chimie.....	161
CAZACIOC Nadejda, ȘEREMET Ileana-Simona, COROPCEANU Eduard. Abordări conceptuale STE(A)M axate pe probleme interdisciplinare..	168
CAZACIOC Nadejda, ROTARI Veronica. Cercetarea prin prisma abordării inovative STEAM.....	176
CAZACIOC Nadejda, ROTARI Veronica. Instruirea prin cercetare – element cheie al educației STEAM.....	183
CAZACIOC Nadejda, ȘEREMET Ileana-Simona. Învățarea bazată pe probleme – element constituint al abordării STEAM în educație.....	190

DÎNTU Sergiu, BOTEZ Alexei, ȘULETEA Angela. Utilizarea QR-codurilor în materialele didactice ale cursului «grafica inginerască».....	198
FRANȚUZAN Ludmila. Repere privind proiectarea temelor cross-curriculare în învățământul general.....	203
FRUNZĂ Natalia, MELENTIEV Eugenia. Metode non-standard de rezolvare a problemelor de chimie la modulul „Soluții”.....	208
GONȚA Aliona, VIȘANU Diana. Desfășurarea activității curriculare, prin utilizarea suportului digital, la practica de inițiere în specialitate.....	213
IEȘEANU Dumitru. Oportunitățile de petrecere a unei ore de informatică cu ajutorul instrumentului digital canva.com.....	220
PROCA Agnesea, COROPCEANU Eduard. Învățarea în baza proiectului ca metodă eficientă de formare a competenței de utilizare inofensivă a compușilor chimici în procese biologice cu importanță vitală.....	226
RADU Larisa Simona. Folosirea resurselor cognitive în predarea lecțiilor de chimie.....	234
ROTARI Natalia, COROPCEANU Eduard. Aplicații ale instruirii prin cercetare și ale abordării STEM în cadrul orelor de chimie.....	239
SĂRARU Silviu-Constantin. Despre gradele fizice de libertate în cazul teoriilor cu derivate de ordin superior.....	246
TRUȚĂ Valentina. O nouă abordare a lecțiilor de fizică.....	250
ȚÂNCULESCU Elena-Camelia. Învățarea interactivă.....	256
UDRISTIOIU Mihaela Tinca, SARARU Silviu Constantin, PETRISOR Iulian. Dezvoltarea unor competențe profesionale și transversale pentru studenții de la fizică, prin intermediul proiectelor de voluntariat.....	260

TABLE OF CONTENTS

PLENARY SESSION

MIRON Manuela, MIRON Ionel, MIRON Liviu. The integrated aquaculture system în Romania. (Volumul 1).....	V. I
PETRISOR Gabriela, MOTELICA Ludmila, FICAI Denisa, OPREA Ovidiu, FICAI Anton, ANDRONESCU Ecaterina. Porous material for biomedical applications.....	13
PÎNZARU Pavel. Genus <i>Thymus</i> L. (Lamiaceae) in the flora of Bessarabia	
ZUBCOV Elena, UNGUREANU Laurenția, BAGRIN Nina, ZUBCOV Natalia, BILEȚCHI Lucia, ANDREEV Nadejda, CIORNEA Victor, CIORBA Petru, IVANOVA Anastasia. State of the aquatic ecosystems threats and opportunities. (Volumul 1).....	V. II

ACTUAL ACHIEVEMENTS IN CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

ARSENE Ion, GORINCHOY Natalia, GORBACHEV Mikhail. Theoretical study of the mechanism of the free radical DPPH [•] inhibition process under the action of vitamin C.....	20
ARSENE Ion, PURCEL Viorica. Theoretical study of the condensation reaction between 4-pyridincarboxaldehyde and p-aminobenzoic acid.....	26
ARSENE Ion, PURCEL Zinaida. Theoretical study of the antioxidant capacity of flavonoids as biological active substances in plants.....	31
ARSENE Ion, UNGUREANU Ana, UZUN Ana. Theoretical analysis of thermodynamic stability of dimers obtained from alanine, glycine and valine.....	36
BALAN Iolanta, GORBACHEV Mikhail, GORINCHOY Natalia, ARSENE Ion. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the proton-bound dimers.....	43
BEIU Marina, MELENTIEV Eugenia. Study of the wastewater treatment process with the application of physico-chemical methods of analysis.....	50

BELEAEV Ecaterina. Structural investigation and analysis of the Hirshfeld surface of the multi-component compound of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ with 3-pyridinsulfonic ligand.....	57
CAIMAC Nicoleta, CHIȘCA Diana. 4,4'-diaminodiphenylmethane and 4,4'-diaminodiphenylethane in coordinative compounds. Synthesis, structure and properties.....	62
CAZACIOC Nadejda, CHIȘCA Diana. 3(m)-aminobenzoic acid coordinating compounds: literature review on synthesis, structure and application.....	71
CILOCI Alexandra, BULHAC Ion, CLAPCO Steliana, URECHE Dumitru, DVORNINA Elena, LABLIUC Svetlana, MATROI Alexandra. Organized synthesis of lipolytic enzymes in fungic stem <i>Rhizopus arrhizus</i> CNMN FD 03 in submersed culture.....	80
CIOATERĂ Nicoleta, SPÎNU Cezar-Ionuț. Electrochemical testing of soft anode materials.....	84
CIOLAN Florina Ramona, BETERINGHE Adrian, SBÎRNĂ Liana Simona. New schiff base complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) as potential inhibitors of cucumber mosaic virus (cmv). Molecular docking studies.....	87
COJOCARU Corneliu, CIORNEA Victor. Removal of congo-red anionic dye from synthetic wastewater by the complexation-ultrafiltration process: experimental and computational approaches.....	92
CONDRUC Viorica, CILOCI Alexandra, BULHAC Ion, CLAPCO Steliana, COCU Maria, BOUROSH Polina, DVORNINA Elena, LABLIUC Svetlana, URECHE Dumitru. Influence of coordinative compounds of barium and strontium on extracellular amylase biosynthesis in micromicet <i>Aspergillus niger</i> CNMN FD 06.....	95
COȘCODAN Elena, CHIȘCA Diana. Coordinative compounds with pyridindicarboxylic ligands. Literature overview. Structure and properties...	103
DANILESCU Olga, CROITOR Lilia, BULHAC Ion, BOUROȘ Pavlina, COCU Maria. The architecture of Fe(III) ionic coordination compounds based on 2,6-diacetylpyridine hydrazones.....	115
GANESCU Anca, DUMITRU Mihaela Gabriela, CHIRIGIU Larisa Marina Elisabeth, CARTANA Daniela, CHIRIGIU Liviu. Applications	

of chromatography in pharmaceutical practice. Fast identification of tetracycline.....	123
GORBACHEV Mikhail, GORINCHOY Natalia, BALAN Iolanta, ARSENE Ion. DFT evidence of charge transfer complexes formation in reactions of organic antioxidant acids with the DPPH [•] and ABTS ^{•+} radicals: the crucial role of solvents.....	127
GORINCIOI Elena, TRIFĂUȚAN Viorica. Characterization of organic matter dissolved in valea morilor hydroecosystem of chisinau city with the use of ¹ H NMR analysis.....	133
LOZOVAN Vasile, KRAVȚOV Victor, FONARI Marina. 2D coordination polymer of Zn(II) based on 4,4'-(hydrazine-1,2-diylidenebis(methanylylidene)) dibenzoic acid.....	138
LUPASCU Lucian, LUPASCU Galina, STINGACI Eugenia, GAVZER Svetlana, CRISTEA Nicolae, ZVEAGHINTSEVA Marina, MACAEV Fliur. Use of some vinyl-triazolic derivatives as antifungal remedies against <i>fusarium oxysporum</i> fungus.....	140
LUPASCU Lucian, PETUHOV Oleg, LUPASCU Tudor. Adsorption of bacillus cereus, bacillus subtilis and pseudomonas fluorescens bacteria at different physico-chemical conditions on activated charcoal obtained from apricot husks.....	143
ȘTEFÎRȚĂ Anastasia, BULHAC Ion, COCU Maria, BRÎNZĂ Lilia, ZUBAREV Vera. Effect of tiogalmet on the activity of the enzymatic antioxidant system protection of plants under oxidative stress conditions.....	147
URECHE Dumitru, BULHAC Ion, BOUROȘ Pavlina. Synthesis and structure of the bimetallic complex [Sr(L) ₃][Co ^{II} (NCS) ₄].....	153
СУКМАН Наталия. Synthesis of spirooxindoles with antiviral activity.....	156

ACTUAL TEACHING TRENDS (Exact sciences)

BOSTAN Diana, MELENTIEV Eugenia, PERNAI Alexandra. Strategies to stimulate students' motivation in chemistry classes.....	161
CAZACIOC Nadejda, ȘEREMET Ileana Simona, COROPCEANU Eduard. Conceptual approaches STE(A)M focused on interdisciplinary problems.....	168

CAZACIOC Nadejda, ROTARI Veronica. Research through the innovative STEAM approach.....	176
CAZACIOC Nadejda, ROTARI Veronica. Research training key element of STEAM education.....	183
CAZACIOC Nadejda, ȘEREMET Ileana-Simona. Problem based learning – an constituent element approach of STEAM in education.....	190
DÎNTU Sergiu, BOTEZ Alexei, ȘULETEA Angela. Use of QR codes in didactic materials for the "engineering graphics" course.....	198
FRANȚUZAN Ludmila. The design references of cross - curricular themes in general education.....	203
FRUNZĂ Natalia, MELENTIEV Eugenia. „Nonstandard methods of solving chemistry problems from ”Solutions module”.....	208
GONȚA Aliona, VIȘANU Diana. Carrying out the curricular activity through the use of digital support in the specialty basic training.....	213
IEȘEANU Dumitru. Opportunities to spend an hour of computer science with the help of the digital tool canva.com.....	220
PROCA Agnesea, COROPCEANU Eduard. Project-based learning as an efficient method of forming the skills of inofensive use of chemical compounds in vitally important biological processes.....	226
RADU Larisa Simona. Cognitive resources use in teaching lesson chemistry.....	234
ROTARI Natalia, COROPCEANU Eduard. Applications of research training and STEM approach in chemistry classes.....	239
SĂRARU Silviu-Constantin. A note on degrees of freedom in higher derivative theories.....	246
TRUȚĂ Valentina. A new approach to physics lessons.....	250
ȚÂNCULESCU Elena-Camelia. Interactive learning.....	256
UDRISTIOIU Mihaela Tinca, SARARU Silviu Constantin, PETRISOR Iulian. Development of some professional and transversal skills of the physics students within volunteer projects.....	260

SESIUNE PLENARĂ

CZU:615.46:61

MATERIALE POROASE PENTRU APLICAȚII MEDICALE

**PETRISOR Gabriela¹, MOTELICA Ludmila¹, FICAI Denisa¹,
OPREA Ovidiu ¹, FICAI Anton ^{1,2}, ANDRONESCU Ecaterina^{1,2}**

¹Universitatea POLITEHNICA din București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Strada Gheorghe Polizu 1-7, 011061 București, Romania

²Academia Oamenilor de Știință, strada Ilfov, Nr. 3, Sector 5, 050044 București, România

Rezumat. Cercetarea riguroasă a materialelor poroase a început după 1990, odată cu obținerea silicei mezoporoase MCM-41 și, în cei ~30 de ani domeniul a avansat foarte mult, atât ca aplicații cât și ca materiale dezvoltate. Au fost dezvoltate materiale micro și mezoporoase deoarece cercetătorii au realizat importanța structurii poroase ca volum capabil să stocheze substanțe active ce urmează a fi eliberate dar și datorită suprafeței specifice mari generate. Materialele poroase sunt întrebuințate în diversele aplicații, de la materiale de construcții, la materiale pentru aplicații de mediu sau medicale. În cazul aplicațiilor medicale, cele mai răspândite utilizări sunt asociate cu livrarea de medicamente însă, deopotrivă, sunt intensiv studiate drept materiale antimicrobiene, pentru regenerare, diagnostic, etc. Această lucrare se va concentra în special pe capacitatea materialelor poroase de a livra agenți biologic activi în tratamentul diferitelor boli, în special coroborate cu bolile legate de microbiotă.

Cuvinte cheie: materiale poroase; materiale mezoporoase; eliberare controlată.

Abstract. The rigorous research of porous materials began after 1990, with the obtaining of mesoporous silica MCM-41 and, in the ~ 30 years, the field has advanced a lot, both as applications and as developed materials. Micro and mesoporous materials were developed because researchers realized the importance of the porous structure as a volume capable of storing active substances to be released but also due to the generated large specific surface area. Porous materials are used in a variety of applications, from building materials to materials for environmental or medical applications. In the case of medical applications, the most common applications are associated with the delivery of drugs, but also intensively studied as antimicrobial materials, for regeneration, diagnosis, etc. This paper will be especially focused on the capacity of the porous materials for delivering biological active agents in the treatment of different diseases, especially corroborated with the microbiota related diseases.

Keywords: porous materials; mesoporous materials; drug delivery.

Introducere

Materialele mezoporoase au fost obținute pentru prima dată în colectivul de la Mobil Oil Corporations cu ~30 de ani în urmă [1, 2]. Pornind de la aceste materiale mezoporoase pe bază de SiO₂, precum și de la materialele microporoase naturale și a potențialului lor imens dat de suprafețele specifice foarte mari ce pot ajunge la 1000-1500 m²/g, cercetările în domeniu s-au intensificat și, în prezent, există o gamă largă de materiale poroase oxidice, metalice sau de tipul cadrelor metal-organice (Metal-Organic Framework - MOF). Dintre aplicațiile cele mai cunoscute, materialele poroase sunt utilizate ca materiale de construcții, adsorbanti sau amendamente în agricultură,

suporturi pentru eliberare de fertilizanți, pesticide sau alte substanțe de interes în agricultură, piscicultură, în industria alimentară (conservant, ambalaje, adsorbant), absorbanti specifici pentru aplicațiile de mediu (pesticide, antibiotice, metale grele și chiar radioactive etc.), adsorbția și descompunerea unor contaminanți de mediu (NO_x provenite de la centralele termice, automobile, nave, avioane; dioxine, compuși organici clorurați etc.), catalizatori, stocare de energie, aplicații medicale etc. [3-18].

Aplicații biomedicale ale materialelor poroase

Materialele poroase sunt utilizate în medicina curentă sau sunt testate în vederea utilizării lor ca urmare a conștientizării importanței rolului porilor și a suprafeței specifice crescute. În acest context, materiale macro, mezo și microporoase sunt tot mai mult evaluate atât în regenerare pură, eliberare controlată, imagistică etc. [19-25].

Silicea mezoporoasă, în toate formele sale, poate fi utilizată în regenerare osoasă, fiind ușor transformată în wollastonit și ulterior în apatită iar prin încărcare cu substanțe biologice active gama de aplicații medicale poate fi extinsă considerabil. Sistemele cu eliberare controlată astfel obținute pot avea activitate antitumorală, antimicrobiană, anti-osteoporotică, pot fi utilizate în tratamentul diabetului etc. [26-29]. Eliberarea substanțelor active se poate controla prin tipul de material mezoporos obținut, dimensiunea porilor și chimia suprafeței, aceste materiale fiind susceptibile la funcționalizare și implicit, interacțiile care se dezvoltă între suprafața silicei mezoporoase și substanța activă vor conduce la un control al profilului de eliberare.

Zeoliții sunt silicați microporoși, naturali sau sintetici, cu structură poroasă cu aplicații multiple în medicină. Dintre cele mai cunoscute și mai răspândite aplicații se numără separarea biomoleculelor și a celulelor; dezvoltarea de biosenzori și detecția de biomarkeri specifici diverselor boli, sisteme cu eliberare controlată, regenerare tisulară și chiar acoperiri pentru implanturi [24, 30-35].

Cadrelle metal-organice (MOFs) sunt structuri hibride poroase capabile să asigure încărcarea și eliberarea substanțelor biologice active și totodată pot să conducă la rezultate de imagistică medicală îmbunătățite. Varietatea de ioni metalici și liganzi organici face ca aceste materiale să fie versatile și performanțele pot fi adaptate aplicațiilor în funcție de aceste componente [36-40].

Materialele micro și mezoporoase au fost de asemenea utilizate drept suport pentru obținerea de sisteme cu eliberare controlată a polifenolilor, aceste sisteme fiind eficiente în aplicații medicale variate, în funcție de activitatea biologică a polifenolilor [41-43]. Utilizarea materialelor poroase pentru încărcarea polifenolilor este benefică

deoarece poate asigura stabilizarea chimică a polifenolilor și totodată, au fost raportate situații de potențare a activității acestora [44-47].

Tabelul 1. Aplicații medicale ale materialelor poroase

Material poros	Aplicații potențiale	Referințe
Titan macroporos încărcat cu polimetil-metacrilat	Regenerare tisulară la nivelul țesutului dur	[48]
Materiale mezoporoase	Diagnosticul și tratamentul tumorilor	[27]
	Eliberare controlată de nimodipină	[28]
	Cataliză/recunoaștere compuși chirali; separare și eliberare controlată	[29]
Zeoliți (microporoși)	Sisteme microporoase pentru livrarea de substanțe biologice active	[30-32]
	Inginerie tisulară	[33]
	Acoperiri	[34]
	Imagistica medicală	[35]
Cadre metal-organice (MOFs)	Eliberare controlată, imagistică, senzori	[22]
	Eliberare controlată pentru anestezie și managementul durerii	[37]
	Diagnoza și tratamentul tumorilor	[40]

Concluzii

Materialele poroase sunt utilizate în multiple aplicații medicale, dimensiunea porilor fiind un factor esențial în aplicațiile finale. În general, macroporii sunt exploatați în ingineria tisulară deoarece permit pătrunderea celulelor și fixarea în țesutul învecinat. Micro și mezoporii sunt esențiali în încărcarea substanțelor biologice active, asigură suprafață specifică foarte bună, o interacție suport – substanță activă adecvată și implicit un control al eliberării adaptată nevoilor pacienților. În cazul materialelor micro și mezoporoase pe bază de silicați, funcționalizarea chimică a suprafeței este facilă și este unul din factorii cei mai răspândiți în optimizarea acestor suporturi. O generație mai nouă de materiale este reprezentată de cadrele metal-organice (MOFs) care reprezintă materiale complexe create pornind de la liganzi organici și ioni metalici, structuri cu proprietăți speciale și cu potențiale aplicații medicale: eliberare controlată, imagistică medicală, senzori, terapie anti-infecționistă etc.

Bibliografie

1. BECK, J.S., et al., A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**(27): p. 10834-10843.
2. KRESGE, C.T., et al., Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, 1992. **359**(6397): p. 710-712.
3. ABDI, J., et al., State of the art on the ultrasonic-assisted removal of environmental pollutants using metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, 2022. **424**.
4. ADIL, H.I., et al., Metal-organic frameworks (MOFs) based nanofiber architectures for the removal of heavy metal ions. *Rsc Advances*, 2022. **12**(3): p. 1433-1450.
5. HERNANDEZ, J.L. and K.A. WOODROW, Medical Applications of Porous Biomaterials: Features of Porosity and Tissue-Specific Implications for Biocompatibility. *Advanced Healthcare Materials*, 2022.
6. HITABATUMA, A., et al., Metal-Organic Frameworks-Based Sensors for Food Safety. *Foods*, 2022. **11**(3).
7. KARIMI, B., et al., Periodic mesoporous organosilicas (PMOs): From synthesis strategies to applications. *Progress in Materials Science*, 2022. **125**.
8. KRISHNAN, S.G., et al., Pore size matters!-a critical review on the supercapacitive charge storage enhancement of biocarbonaceous materials. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2022.
9. KUMARI, V., P.P. SINGH, and S. KAUSHAL, Synthesis and applications of metal-organic frameworks and graphene-based composites: A review. *Polyhedron*, 2022. **214**.
10. MIAO, C., et al., Review of the fabrication and application of porous materials from silicon-rich industrial solid waste. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2022. **29**(3): p. 424-438.
11. SULTANA, A., A. KATHURIA, and K.K. GAIKWAD, Metal-organic frameworks for active food packaging. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 2022.
12. TYAGI, V.V., et al., A comprehensive review on phase change materials for heat storage applications: Development, characterization, thermal and chemical stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022. **234**.
13. WANG, J., et al., Mesoporous catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds: preparations, mechanisms and applications. *Reviews in Chemical Engineering*, 2022.
14. Xiao, H., et al., p Porous metal-organic framework-based filters: Synthesis methods and applications for environmental remediation. *Chemical Engineering Journal*, 2022. **430**.
15. XU, H.B., et al., Interfacial Assembly of Functional Mesoporous Carbon-Based Materials into Films for Batteries and Electrocatalysis. *Advanced Materials Interfaces*, 2022.
16. YAN, J., et al., Metal-organic framework-based materials for flexible supercapacitor application. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022. **452**.
17. YANG, Q.Y., et al., Fe-Based metal-organic frameworks as functional materials for battery applications. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022. **9**(5): p. 827-844.

18. YU, H.Y., et al., A review on the porous geopolymer preparation for structural and functional materials applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022.
19. GHOSH, S. AND T.J. WEBSTER, Mesoporous Silica Based Nanostructures for Bone Tissue Regeneration. *Frontiers in Materials*, 2021. **8**.
20. ZHAO, D., et al., Nanoscale Metal-Organic Frameworks and Their Nanomedicine Applications. *Frontiers in Chemistry*, 2022. **9**.
21. WEI, Q., et al., Advances in antitumor nanomedicine based on functional metal-organic frameworks beyond drug carriers. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022. **10**(5): p. 676-699.
22. ALI, R.S., H.M. MENG, and Z.H. LI, Zinc-Based Metal-Organic Frameworks in Drug Delivery, Cell Imaging, and Sensing. *Molecules*, 2022. **27**(1).
23. WANG, J.P., et al., Recent advances in porous nanostructures for cancer theranostics. *Nano Today*, 2021. **38**.
24. MUSIELAK, E., A. Feliczak-Guzik, and I. Nowak, Zeolites as drug carriers. *Przemysl Chemiczny*, 2020. **99**(6): p. 949-952.
25. LEI, Q., et al., Sol-Gel-Based Advanced Porous Silica Materials for Biomedical Applications. *Advanced Functional Materials*, 2020. **30**(41).
26. VALLET-REGI, M.A., et al., Revisiting silica based ordered mesoporous materials: medical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. **16**(1): p. 26-31.
27. WANG, X.R., et al., Recent Developments in Mesoporous Silica Nanoparticles for Tumor Theranostic Applications. *Current Pharmaceutical Design*, 2022. **28**(2): p. 151-164.
28. YU, H. and Q.Z. Zhai, Mesoporous SBA-15 molecular sieve as a carrier for controlled release of nimodipine. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. **123**(1-3): p. 298-305.
29. GOU, K.J., et al., Synthesis, structural properties, biosafety and applications of chiral mesoporous silica nanostructures. *Chemical Engineering Journal*, 2021. **421**.
30. AL-THAWABEIA, R.A. AND H.A. HODALI, Use of Zeolite ZSM-5 for Loading and Release of 5-Fluorouracil. *Journal of Chemistry*, 2015. **2015**.
31. BACAKOVA, L., et al., Applications of zeolites in biotechnology and medicine - a review. *Biomaterials Science*, 2018. **6**(5): p. 974-989.
32. CERRI, G., et al., Natural zeolites for pharmaceutical formulations: Preparation and evaluation of a clinoptilolite-based material. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. **223**: p. 58-67.
33. SCHUTZE, N., et al., Zeolite a Inhibits Osteoclast-Mediated Bone-Resorption in-Vitro. *Journal of Cellular Biochemistry*, 1995. **58**(1): p. 39-46.
34. O'NEILL, C., et al., Durability of hydrophilic and antimicrobial zeolite coatings under water immersion. *Aiche Journal*, 2006. **52**(3): p. 1157-1161.
35. PLATAS-IGLESIAS, C., et al., Zeolite GdNaY nanoparticles with very high relaxivity for application as contrast agents in magnetic resonance imaging. *Chemistry-a European Journal*, 2002. **8**(22): p. 5121-5131.
36. LUO, Z.D., et al., Metal-Organic Framework (MOF)-based Nanomaterials for Biomedical Applications. *Current Medicinal Chemistry*, 2019. **26**(18): p. 3341-3369.
37. HINKS, N.J., et al., Metal organic frameworks as NO delivery materials for biological applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. **129**(3): p. 330-334.

38. CAI, W., et al., Metal-Organic Framework-Based Nanomedicine Platforms for Drug Delivery and Molecular Imaging. *Small*, 2015. **11**(37): p. 4806-4822.
39. HE, S.Y., et al., Metal-organic frameworks for advanced drug delivery. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2021. **11**(8): p. 2362-2395.
40. BAGHERI, A.R., et al., Recent advances in covalent organic frameworks for cancer diagnosis and therapy. *Biomaterials Science*, 2021. **9**(17): p. 5745-5761.
41. YANEVA, Z., D. Ivanova, and N. Popov, Clinoptilolite Microparticles as Carriers of Catechin-Rich Acacia catechu Extracts: Microencapsulation and In Vitro Release Study. *Molecules*, 2021. **26**(6).
42. TAMANAI-SHACOORI, Z., et al., Silver-Zeolite Combined to Polyphenol-Rich Extracts of *Ascophyllum nodosum*: Potential Active Role in Prevention of Periodontal Diseases. *Plos One*, 2014. **9**(10).
43. POPOVA, M., et al., Resveratrol loading on mesoporous silica and zeolite carriers by solid state method. *Bulgarian Chemical Communications*, 2014. **46**: p. 117-122.
44. LUCHIAN, C., et al., Phenolic stabilization of wines using mesoporous silica SBA-15 molecular sieve. *Mitteilungen Klosterneuburg*, 2011. **61**(2): p. 91-100.
45. SUMMERLIN, N., et al., Colloidal mesoporous silica nanoparticles enhance the biological activity of resveratrol. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2016. **144**: p. 1-7.
46. KONG, Z.L., et al., Curcumin-Loaded Mesoporous Silica Nanoparticles Markedly Enhanced Cytotoxicity in Hepatocellular Carcinoma Cells. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019. **20**(12).
47. PRUNDEANU, M., et al., Mesoporous Silica and Titania-Based Materials for Stability Enhancement of Polyphenols. *Materials*, 2021. **14**(21).
48. NAKAI, M., et al., Development of biomedical porous titanium filled with medical polymer by in-situ polymerization of monomer solution infiltrated into pores. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2010. **3**(1): p. 41-50.

REALIZĂRI ACTUALE ALE CHIMIEI ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

CZU:542.943`78:577.164.2

STUDIUL TEORETIC A MECANISMULUI PROCESULUI DE INHIBARE A RADICALULUI LIBER DPPH[•] SUB ACȚIUNEA VITAMINEI C

ARSENE Ion^{a,b}, GORINCHOY Natalia^b, GORBACHEV Mikhail^b

^aUniversitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republica Moldova

^bInstitutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova

Rezumat: Pe baza calculelor DFT B3LYP, s-a studiat etapa inițială a interacțiunii radicalului DPPH[•] cu acidul ascorbic (AscH₂) însoțit de transferul protonului de la grupa hidroxil (OH), care aparține inelului furanic al acidului ascorbic la radicalul DPPH[•]. Deoarece în structura acidului ascorbic sunt două grupări hidroxilice asimetrice atașate la heterociclu, au fost propuse două mecanisme paralele de transfer de protoni. Energia de activare a acestei reacții, în funcție de poziția grupei OH implicat în reacție, este respectiv egală cu 11,07 și 7,47 kcal/mol.

Cuvinte cheie: antioxidanți, acidul ascorbic, radicalul liber DPPH[•], calcule DFT.

THEORETICAL STUDY OF THE MECHANISM OF THE FREE RADICAL DPPH[•] INHIBITION PROCESS UNDER THE ACTION OF VITAMIN C

Abstract: Based on the DFT B3LYP calculations, the initial stage of the interaction of the free radical DPPH[•] with ascorbic acid (AscH₂) accompanied by proton transfer from the hydroxyl group (OH) belonging to the furan ring of ascorbic acid to the radical DPPH[•] was studied. Since the structure of ascorbic acid has two asymmetric hydroxyl groups attached to the heterocycle, two parallel mechanisms of proton transfer were proposed. The activation energy of this reaction, depending on the position of the OH group involved in the reaction, is 11.07 and 7.47 kcal/mol, respectively.

Keywords: antioxidants, ascorbic acid, free radical DPPH[•], DFT calculations.

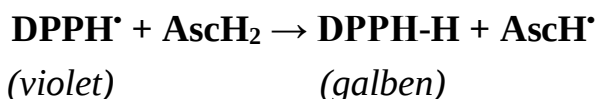
Introducere

În ultimul deceniu, se fac tot mai multe studii ce vizează diferite abordări experimentale și teoretice ale activităților antioxidanților asupra radicalilor liberi pentru anihilarea lor, transformându-i în compuși diamagnetici mai inerti din punct de vedere chimic. Cunoașterea mecanismelor generale a reacțiilor radicale din organisme vii și elaborarea unor modalități posibile de neutralizare a radicalilor liberi cu anumite substanțe ce au activități antioxidante, poate duce la obținerea de noi substanțe chimice (medicamente) cu așa proprietăți.

Acidul ascorbic este un cunoscut antioxidant și eliminator de radicali. Poate fi oxidat prin pierderea a doi protoni și a doi electroni, dar în mod normal pierde un singur electron la un moment dat. Reactivitatea radicalului ascorbat este neobișnuită, deoarece poate fi disproporționată sau poate reacționa cu alți radicali, dar reacționează slab cu speciile non-radicale.

Activitatea de captare a radicalilor liberi DPPH[•] a fost studiată pentru a evalua

activitatea antioxidantă a vitaminei C din compuşii *B-UHMWPE* (*Biomedical Ultra High Molecular Weight Polyethylene*) [1]. Evaluări calitative ale antioxidantului Vitaminei C, sugerează un potenţial înalt în activitatea sa ca agent antioxidant. Soluţia iniţial prezintă o culoare violetă, care devine gălbuie la sfârşitul experimentului. Acest lucru este în conformitate cu cercetarea [2], care a atribuit această schimbarea culorii la reducerea radicalului DPPH[•] până la difenil-picril hidrazină. Reacţie între radicalul DPPH[•] şi vitamina C (acid ascorbic), care cedează un proton la radicalul DPPH[•].



Scopul principal al cercetării a fost de a elabora teoretic mecanismul general al reacţiei de neutralizare a radicalului DPPH[•] sub influenţa acidului ascorbic la prima etapă.

Metode computaţionale

Calcululele au fost realizate folosind setul de programe moderne GAUSSIAN 09 [3]. Optimizarea structurilor geometrice a reactanţilor, produşilor de reacţie şi a stărilor de tranziţie s-au realizat în baza Teoriei Funcţionalei de Densitate (DFT/TFD) cu funcţionare hibridă de schimb-corelaţie B3LYP (Becke cu corelaţia funcţională a trei parametri: Lee, Yang şi Parr) [4, 5] şi seturile de bază standard 6-31G.

Cu ajutorul calcululelor teoretice se studiază parametrii termodinamici ai reacţiilor chimice. Calculul entalpii de reacţie şi a energiei libere Gibbs se face conform ecuaţiilor de mai jos [6]:

$$\Delta_r H^{\circ}(298K) = \sum_{products} \Delta_f H_{prod}^{\circ}(298K) - \sum_{reactants} \Delta_f H_{react}^{\circ}(298K) \quad (1)$$

$$\Delta_r G^{\circ}(298K) = \sum_{products} \Delta_f G_{prod}^{\circ}(298K) - \sum_{reactants} \Delta_f G_{react}^{\circ}(298K) \quad (2)$$

Ecuaţia cheie pentru calcularea vitezei de reacţie este:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h c^{\circ}} e^{-\Delta^{\ddagger} G^{\circ} / RT} \quad (3)$$

Rezultate obţinute

Se studiază etapa iniţială de interacţiune a radicalului **DPPH[•]** cu acidul ascorbic (**AscH₂**), cu transferul unui proton de la o grupă hidroxil (**OH**) legate de inelul furanic al acidului ascorbic la radicalul **DPPH[•]**. Pentru aceasta s-a propus de a studia două mecanisme paralele de transfer al protonului, fiindcă avem două grupe hidroxilice nesimetrice legate de heterociclu, cu estimarea profilului energetic al fiecărei etape (**1a** şi **1b**), conform schemei prezentate în Figura 1. Pentru a construi schema mecanismului

de reacție au fost optimizate toate speciile participante la reacție.

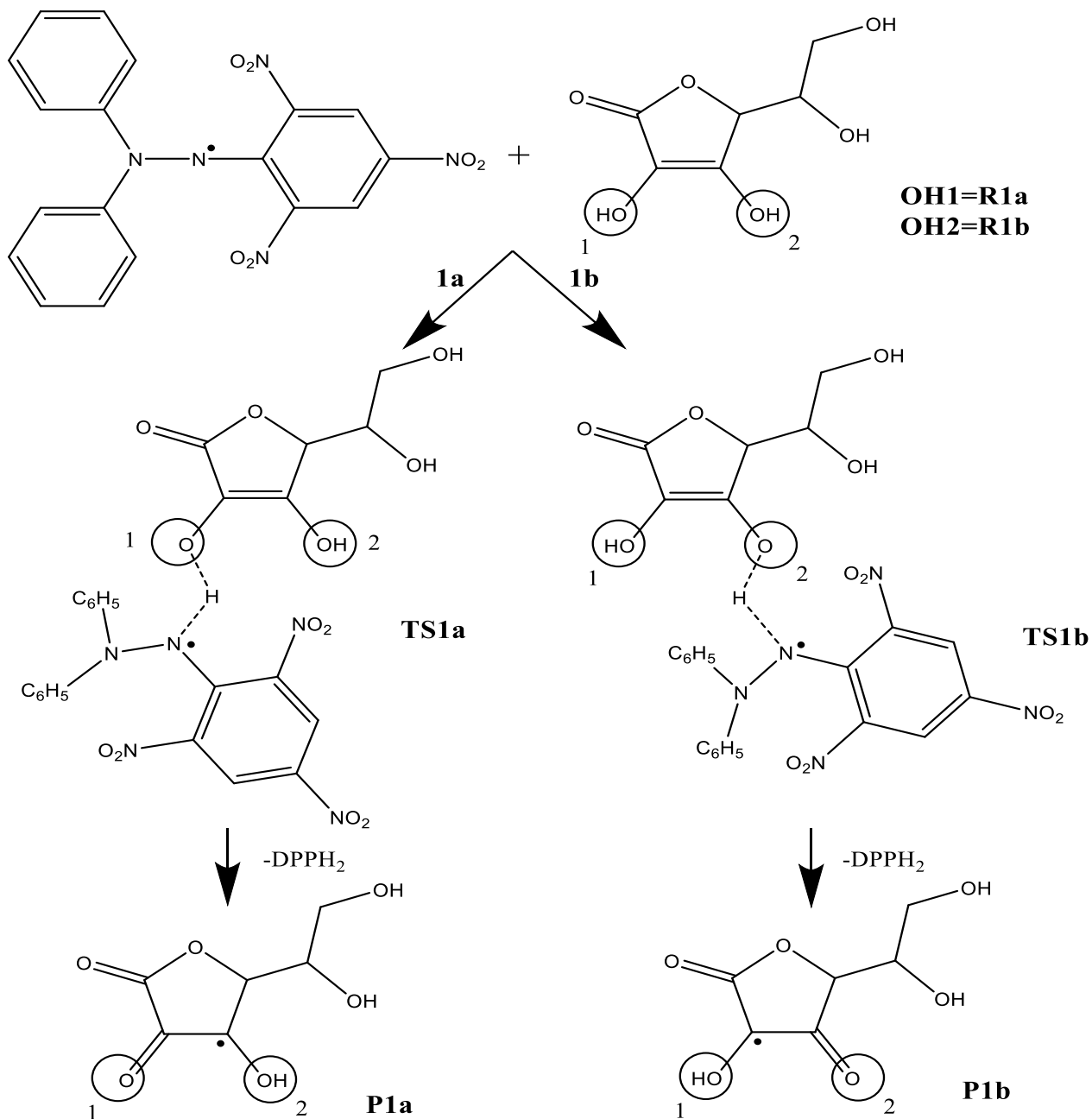
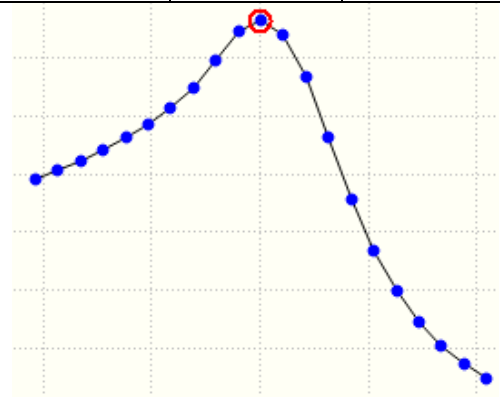
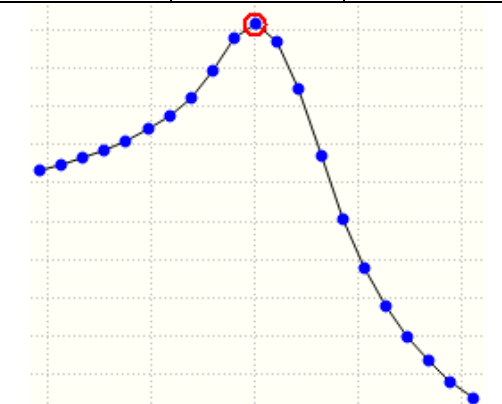


Fig. 1. Schema mecanismului inițial de reacție

Se presupune că la sfârșitul fiecărei etape (**1a** și **1b**) se obține radicalul ascorbat (**Asch[•]**), în dependență de hidrogenul transferat, de la grupa hidroxilică **1** sau **2** (**P1a** și **P1b**). Structura geometrică a reactanților și produșilor de reacție, cât și intermediarii au fost studiați cuanto-chimic pentru a determina unii parametri geometrici, cât și energetici. Valorile termodinamice obținute în rezultatul cercetării sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile termodinamice calculate pentru speciile ce participă în mecanismul **1a** și **1b**

	R1a	TS1a	P1a	R1b	TS1b	P1b
ϵ_0	-2101,9801	-2101,9627	-2101,9906	-2101,9648	-2101,9529	-2101,9716
ϵ_{ZPE}	0,441819	0,435899	0,442409	0,439595	0,435092	0,440284
E_{tot}	0,477411	0,471449	0,477974	0,476384	0,471227	0,477301
H_{corr}	0,478355	0,472393	0,478918	0,477329	0,472171	0,478245
G_{corr}	0,371029	0,364711	0,369526	0,365541	0,362544	0,363463
$\epsilon_0 + \epsilon_{ZPE}$	-2101,5383	-2101,5268	-2101,5482	-2101,5253	-2101,5178	-2101,5313
$\epsilon_0 + E_{tot}$	-2101,5027	-2101,4913	-2101,5126	-2101,4885	-2101,4816	-2101,4943
$\epsilon_0 + H_{corr}$	-2101,5017	-2101,4903	-2101,5117	-2101,4875	-2101,4807	-2101,4933
$\epsilon_0 + G_{corr}$	-2101,6091	-2101,5980	-2101,6211	-2101,5993	-2101,5903	-2101,6081
E (thermal)	299,58	295,839	299,933	298,936	295,7	299,511
Cv	135,014	134,496	134,061	137,016	135,773	136,885
S	225,887	226,635	230,236	235,278	230,73	241,579
Imag. Fq.	-	-1525,97i	-	-	-1436,64i	-
IRC						

*note: ϵ_0 , ϵ_{ZPE} , E_{tot} , H_{corr} , G_{corr} : Hartree; E (thermal), Heat Capacity (Cv), Entropy (S): cal/molK;

Un lucru foarte important este că toate structurile cercetate energia să fie minimă, cu prima derivată egală cu zero și stările de tranziție să aibă un punct de șa de ordin superior, cu o singură frecvență imaginară. De asemenea pentru aceste reacții s-a calculat și IRC.

Odată ce avem datele pentru toate speciile studiate se poate calcula parametrii termodinamici ce ne interesează (Tabelul 2).

Tabelul 2. Entalpia, Energia Gibbs și constanta de reacție pentru reacțiile studiate

	E_a kcal/mol	Entalpia ($\Delta_r H^\circ$) kcal/mol	Energia Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) kcal/mol	Constanta de reacție (k) s⁻¹
1a	11,07	-6,28	-7,53	$4,8 \times 10^7$
1b	7,47	-3,64	-5,52	$44,7 \times 10^7$

În primul rând s-a studiat profilul energetic al acestor două reacții de inițiere. În

Figura 2 este prezentat schematic profilul energetic al acestor reacții (**1a** și **1b**).

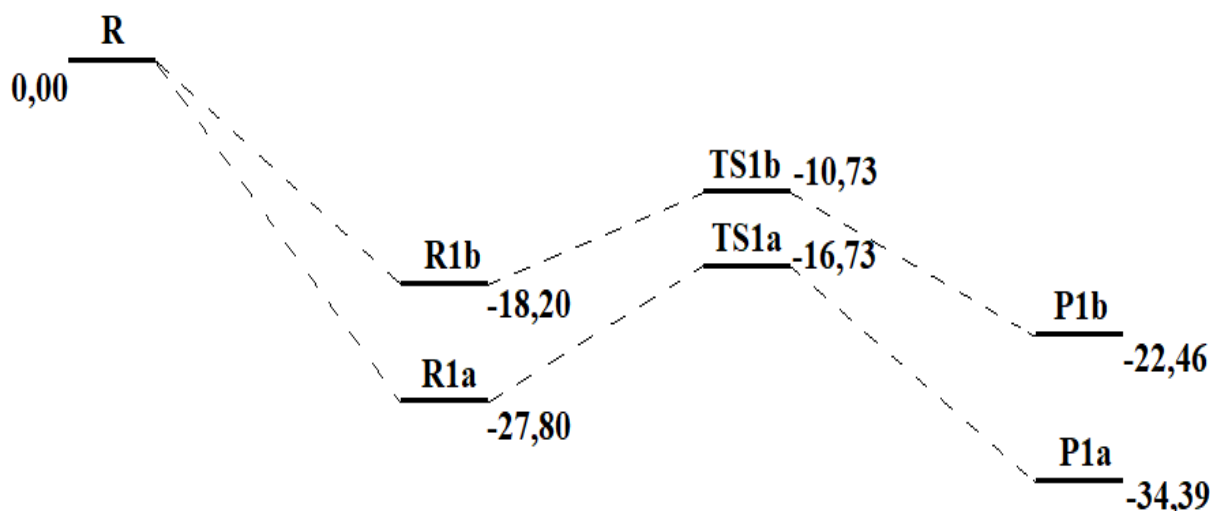


Fig. 2. Profilul energetic al primei etape (kcal/mol)

Calcululele arată că complexii pre-reacție (**R1a** și **R1b**) au respectiv o energie de legătură de -27,80 kcal/mol și -18,20 kcal/mol, energia stării de tranziție (**TS1a** și **TS1b**) fiind respectiv egale cu 11,07 kcal/mol și 7,47 kcal/mol. Au fost localizate stările de tranziție care corespunde transferului intermolecular al atomului de hidrogen de la acidul ascorbic pe radicalul DPPH[•]. Rezultatele au fost confirmate prin prezența unei frecvențe imaginare în starea de tranziție atât pentru (**1a**) cât și pentru (**1b**). Frecvențele imaginare au următoarele valori: -1525,97i cm⁻¹ pentru (**1a**) și -1436,64i cm⁻¹ pentru (**1b**).

Analizând profilul energetic al primei etape (Figura 2), indiferent ce grupă hidroxilică este implicată în reacție, s-a determinat că aceasta este una exotermă, cu un câștig de energie de 34,39 kcal/mol pentru prima reacție și respectiv pentru a doua de 22,46 kcal/mol.

Concluzii

Cercetarea se bazează pe abordarea teoretică complexă descrisă mai sus, aplicată studiului de neutralizare a radicalilor liberi sub influența unor antioxidanți. De asemenea, a fost stabilit mecanismul etapei inițiale a reacției de inhibare a radicalului liberi DPPH[•] sub acțiunea acidului ascorbic cu determinarea energiei de activare a acestei reacții cu două posibilități (**1a** și **1b**) de interacțiune a acidului ascorbic cu radicalul cercetat. Valorile corespunzătoare ale energiilor de activare sunt de 11,07 kcal/mol și 7,47 kcal/mol, la rândul său, confirmă facilitarea reacției (**1b**). din punct de vedere termodinamic aceste modalități de interacțiune sunt exoterme, cu un câștig de

energie de 34,39 kcal/mol pentru prima reacție și respectiv pentru a doua de 22,46 kcal/mol.

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare (20.80009.5007.27) „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Bibliografie

1. VANESSA C. SOUZA, FABIANA C. FIM, MARIA EDVANIA A. LIMA, AND LUCINEIDE B. SILVA. Antioxidant Effects of Vitamin C on Biomedical UHMWPE Compounds. *Macromol. Symp.* 2019, 383, 1800002.
2. OLIVEIRA, G.L.S. Determination in vitro of the antioxidant capacity of natural products by the DPPH[•] method: review study. *Rev. Bras. Pl. Med.*, Campinas, 2015, v.17, n.1, p.36-44.
3. FRISCH V. F. et al. Gaussian 09, revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. 2009.
4. BECKE A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993, Vol. 98, pg. 5648-5652.
5. STEPHENS P. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* 1994, Vol. 98, pg. 11623-11627.
6. JOSEPH W. Ochterski Thermochemistry in Gaussian, Gaussian, Inc. 2000.

CZU:547:54.057+544.77.051.5

STUDIUL TEORETIC AL REACȚIEI DE CONDENSARE DINTRE 4-PIRIDINCARBOXALDEHIDĂ ȘI ACIDUL p-AMINO BENZOIC

ARSENE Ion^{1,2}, PURCEL Viorica¹

¹Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republica Moldova

²Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova

Rezumat. În această lucrare se va studia teoretic decurgerea reacției de condensare a 4-piridincarboxaldehidă cu acidul p-aminobenzoic, fiind efectuate calcule teoretice în două medii diferite, în vid și în solvent (metanol). Utilizarea setului complex de metode teoretice și experimentale permite determinarea unor proprietăți moleculare pentru sistemele studiate.

Cuvinte cheie: sinteză organică, condensare, calcule teoretice, vid, metanol.

THEORETICAL STUDY OF THE CONDENSATION REACTION BETWEEN 4-PYRIDINCARBOXALDEHYDE AND p-AMINO BENZOIC ACID

Abstract. In this paper we will theoretically study the decoupling of the condensation reaction of 4-pyridinecarboxaldehyde with p-aminobenzoic acid, being performed theoretical calculations, in two different media, in vacuum and in solvent. The use of the complex set of theoretical and experimental methods allows the determination of molecular properties for the studied systems.

Keywords: organic synthesis, condensation, theoretical calculations, vacuum, methanol.

Introducere

Sinteza organică este o ramură specială a sintezei chimice ce se preocupă de construcția intenționată a compușilor organici [1]. Sinteza totală poate fi realizată fie printr-o abordare liniară, fie printr-o abordare convergentă. Într-o sinteză liniară – adesea adecvată pentru structuri simple – se efectuează mai multe etape una după alta până când molecula este completă; compușii chimici obținuți în fiecare pas se numesc intermediari sintetici. Pentru molecule mai complexe, poate fi de preferat o abordare sintetică convergentă, una care implică prepararea individuală a mai multor „bucăți” (intermediari cheie), care sunt apoi combinate pentru a forma produsul dorit [2].

Reacțiile de condensare se caracterizează printr-o interacțiune dintre doi compuși în care unul dintre produși este apă. Acest tip de reacție mai este numită și reacție de deshidratare. Bazele Schiff sunt în mod obișnuit formate prin condensarea unei amine primare și a unei aldehide care implică utilizarea solvenților organici, cum ar fi metanol etc. [3].

Teoretic mecanismul reacției de condensare a fost studiat în lucrările [4, 5] unde autorii descriu mecanismul general și profilul energetic al reacțiilor. De asemenea se studiază parametrii termodinamici cu estimarea valorilor efectului termic. Optimizarea este un proces în care unul sau doi compuși inițiali sunt testați în reacție într-o mare varietate de condiții de temperatură, solvent, timp de reacție etc., până când sunt găsite condițiile optime pentru randamentul și puritatea produsului.

Programe utilizate

Pentru optimizarea structurilor geometrice a speciilor participante la reacția de condensare s-a folosit setul de programe moderne GAUSSIAN 09. La elaborarea procesului mecanismului de condensare s-a folosit funcționala hibridă de schimb-corelație B3LYP [6, 7] și seturile de bază standard 6-31G.

Rezultate și discuții

În ceea ce urmează a fost realizat studiul teoretic al mecanismului reacției de condensare a 4-piridincarboxaldehidă cu acidul p-aminobenzoic, atât în vid, cât și în solvent (metanol) obținându-se un produs organic nou acidul 4-piridin-4-ilmtilenaminobenzoic. Schema generală a mecanismului reacției de condensare este prezentată în Figura 1.

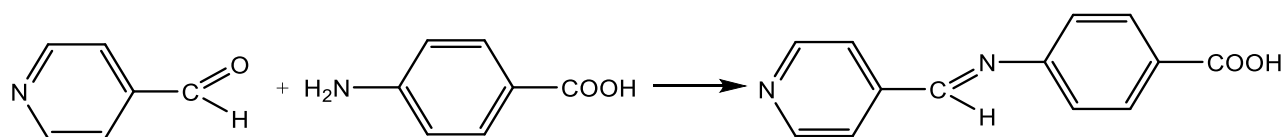


Fig. 1. Schema generală a procesului de condensare

Pentru toate speciile participante la reacția de condensare, a fost determinată structura geometrică cu calcularea parametrilor geometrici și energetici, comparabili cu cei din literatura de specialitate. De asemenea au fost efectuate calculele frecvenței vibraționale ce caracterizează natura acelor puncte de minime (frecvențe reale) și starea de tranziție (o singură frecvență imaginară). În baza energiilor obținute în urma optimizării s-a determinat efectul caloric al reacției în vid și în solvent folosind formula:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_p \Delta_f H_p^\circ - \sum_r \Delta_f H_r^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ(298K)_{vid} = \sum(\epsilon_0 + H_{cor})_p + \sum(\epsilon_0 + H_{cor})_r = [(-760,9180) + (-76,3627)] - [(-361,3922) + (-475,9070)] \times 627,5095 = (-837,2807) - (-837,2992) \times 627,5095 = 0,0185 \times 627,5095 = 11,60 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ(298K)_{\text{solv.}} = \sum(\varepsilon_0 + H_{\text{cor}})_p + \sum(\varepsilon_0 + H_{\text{cor}})_r = [(-760,9324) + (-76,3708)] - [(361,4011) + (-475,9210)] = (-837,3092) - (-837,3221) \times 627,5095 = 0,0189,5 \times 627,5095 = 11,85 \text{ kcal/mol}$$

Scopul acestei cercetări a fost nu doar elaborarea mecanismului de condensare a 4-piridincarboxaldehidei cu acidul-o aminobenzoic, care decurge conform schemelor din Figura 2), ci și determinarea influenței mediului de reacție (vid, solvent) asupra vitezei de reacție.

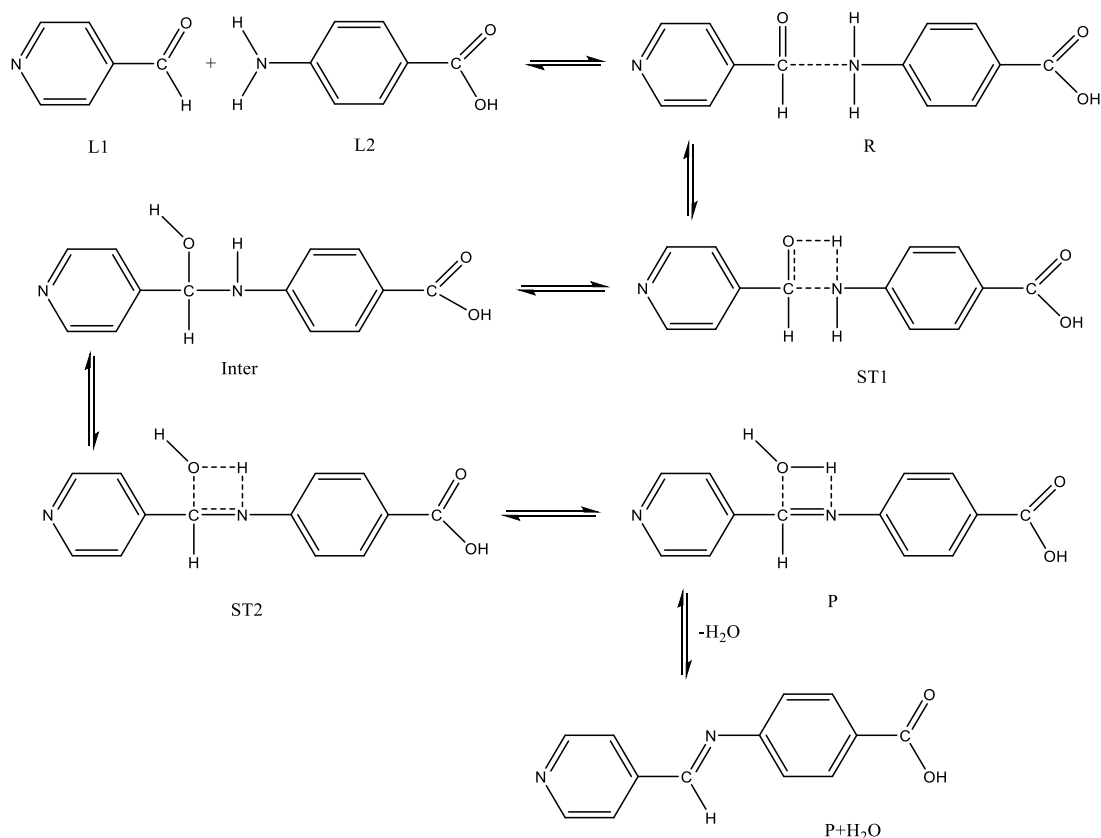


Fig. 2. Schema reacției de condensare

În primul rând are loc interacțiunea unei molecule de 4-piridincarboxaldehidă cu acidul p-aminobenzoic după mecanismul reacției de condensare. În rezultatul interacțiunii conform schemei din Figura 2, are loc transferul intermolecular a unui atom de hidrogen de la grupa funcțională amină (-NH₂) la atomul de oxigen de la grupa aldehydică (-COOH), cu obținerea unui compus intermediar nou (**Inter**).

De asemenea această etapă este însoțită și de o stare de tranziție (**ST1**), cu valorile energiei de activare 39,28 kcal/mol și 38,91 kcal/mol, cu frecvențele imaginare -

1609,4i și -1573,12i respective în vid și solvent. În baza energiilor relatate s-a construit profilul energetic total al reacției de condensare (Figura 3).

La etapa a doua are loc transferul celui de-al doilea atom de hidrogen de la grupa NH_2 la grupa OH , eliminarea unei molecule de apă și obținerea compusului final (**P**) stabil din punct de vedere energetic.

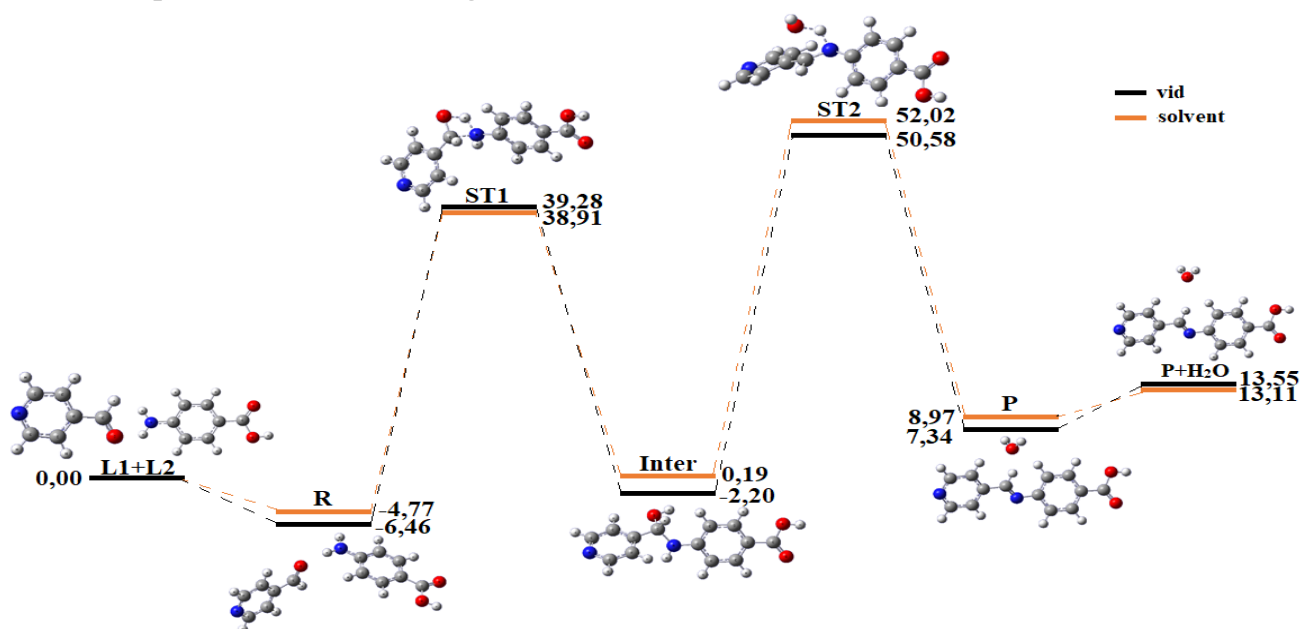


Fig. 3. Profilul energetic (kcal/mol) al reacției de condensare

De asemenea această etapă este însoțită de o stare de tranziție (**ST2**) cu energiile de activare de 50,58 kcal/mol și 52,02 kcal/mol, cu frecvențele imaginare -1596,1i și -1753,8i respective în vid și solvent. Analizând din punct de vedere termodinamic această reacție de condensare atât în vid cât și în solvent este endotermă, adică cu adsorbție de energie.

Concluzii

Calculele chimice reprezintă o modalitate teoretică de a determina posibilitatea decurgerii unei reacții, anticipând unele procese putem obține sintetic compuși noi de puritate înaltă, economisind timp și reactivi necesari pentru o eventuală repetare a procesului de condensare în caz că nu am obținut produsul preconizat.

În această lucrare a fost cercetat mecanismul procesului de condensare a 4-piridincarboxaldehidei cu acidul p-aminobenzoic în vid și în solvent (metanol), observându-se că solventul favorizează decurgerea mai rapidă a reacției, având o energie de activare mai mică față de vid. Bariera de reacție atât în gaz cât și în solvent au

valorile respectiv egale cu 13,55 kcal/mol și 13,11 kcal/mol. Efectul caloric al reacției studiate este endoterm.

Studiul a fost realizat cu suportul financiar al proiectelor 20.80009.5007.28 (Agenția Națională de Cercetare și Dezvoltare din Republica Moldova) și UST.PCSt.19.2022 (proiectului studentesc UST).

Bibliografie

1. CORNFORTH J. W. The Trouble With Synthesis, Australian Journal of Chemistry 1993, 46(2), p. 157–170.
2. NICOLAOU K. C., SORENSEN E. J. Classics in Total Synthesis: Targets, Strategies, Methods, 1996, p. 821.
3. SUNITA BHAGAT, NUTAN SHARMA, AND TEJPAL SINGH CHUNDAWAT, Synthesis of some Salicylaldehyde-Based Schiff Bases in Aqueous media, Journal of Chemistry, 2012, p. 1-4.
4. SERGIU CODREANU, ION ARSENE, EDUARD COROPCEANU. Theoretical study of some phenomena and processes in the course of organic chemistry. Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis Studia and Didacticam Biologiae Pertinentia. 2018, 8, p. 151-159.
5. ABDULFATAI SIAKAA, ADAMU UZAIRUB, SULAIMAN IDRISB, HAMZA ABBAA. DFT (B3LYP) computational study on the mechanisms of formation of some semicarbazones. Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2016, 11(1), p. 74-85.
6. BECKE, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: J. Chem. Phys. 1993, 98, p. 5648-5652.
7. STEPHENS, P. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. J. Phys. Chem. 1994, 98, p. 11623-11627

CZU:66.094.3.097.8:681.5.037.7

STUDIUL TEORETIC AL CAPACITĂȚII ANTIOXIDANTE A FLAVONOIDELOR CA SUBSTANȚE BIOLOGIC ACTIVE DIN PLANTE

ARSENE Ion^{1,2}, PURCEL Zinaida¹

¹Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republica Moldova

²Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova

Rezumat. Înrăutățirea stării ecologice conduce la creșterea riscului dezvoltării stresului oxidativ și acumularea radicalilor liberi care dau naștere la diferite stări patologice în organism. Radicalii liberi reprezentând specii reactive de oxigen și azot sunt generați de organismul uman prin diverse sisteme endogene, prin urmare un echilibru între radicalii liberi și antioxidanți este necesar pentru buna funcționare fiziologică. Flavonoidele sunt antioxidanți naturali ce se găsesc în produsele de origine vegetală, cum ar fi fructele și legumele, cu capacitatea de a sechestra radicalii liberi. Utilizând pachetul de programe moderne GAUSSIAN, s-a studiat mecanismul reacției de neutralizare a radicalilor liberi, care în cazul antioxidantului cercetat are loc în două etape cu energiile de activare respectiv de 1,38 kcal/mol și 20,33 kcal/mol.

Cuvinte cheie: modelare chimică, antioxidanți, quercetin, radicali liberi, stabilitate energetică.

THEORETICAL STUDY OF THE ANTIOXIDANT CAPACITY OF FLAVONOIDS AS BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES IN PLANTS

Abstract. The worsening of the ecological state leads to an increase in the risk of developing oxidative stress and the accumulation of free radicals that give rise to various pathological conditions in the body. Free radicals representing reactive species of oxygen and nitrogen are generated by the human body through various endogenous systems, therefore a balance between free radicals and antioxidants is necessary for proper physiological functioning. Flavonoids are natural antioxidants found in plant products, such as fruits and vegetables, with the ability to sequester free radicals. Using the modern GAUSSIAN software package, the mechanism of the free radical neutralization reaction was studied, which in the case of the researched antioxidant takes place in two stages with activation energies of 1.38 kcal/mol and 20.33 kcal/mol, respectively.

Keywords: chemical modeling, antioxidants, quercetin, free radicals, energy stability.

Introducere

Tehnologiile moderne ce implică prepararea produselor cosmetice, medicinale, farmaceutice și biotehnologiile avansate reprezintă noi direcții, care sunt de importanță majoră în dezvoltarea societății și progresului tehnico-științific. Luând în considerare dinamica înaltă a dezvoltării mondiale a tehnologiilor cosmetice și medicinale se studiază teoria și practica preparării medicamentelor, remediilor cosmetice și evaluării biofarmaceutice a acestora luând în considerare procesul de transformare a substanțelor medicamentoase în alte forme cum ar fi: soluții, pulberi, comprimate, unguente, infuzii, decocturi, supozitoare; ce pot fi administrate în scop terapeutic.

Flavonoidele sunt un grup mare de polifenoli naturali care sunt biosintetizați în toate „plantele terestre” sau embriofitele, cum ar fi: fructe și legume, precum și în semințe, nuci, unele cereale, ceai și vin roșu și în unele alge verzi ancestrale de apă dulce (Charophyta). Dintre flavonoide, quercetina (Q) (3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavonă) este principalul reprezentant al subclasei de flavonoli [1]. S-a demonstrat că Q are o mare varietate de activități biologice și acțiuni farmacologice. Aceste proprietăți sunt atribuite în mare măsură capacității quercetinei de a diminua formarea speciilor reactive de oxigen, prin diferite mecanisme, cu efecte prooxidante în mediile intracelulare [2]. Multe studii au demonstrat efectele antioxidante ale quercetinei în sistemele lipidice în prezența unei game de pro-oxidanți [3-5]. În sistemele de lipide fără metale de tranziție, substanțele fenolice acționează ca antioxidanți prin virtutea capacității lor de a acționa ca donatori de hidrogen, conducând la formarea unor compuși de tipul H-R [6].

Radicalii liberi, care conțin un electron nepereche într-un orbital atomic, ca orice specie moleculară sunt capabili să existe independent, ceea ce reprezintă proprietăți comune care sunt împărtășite de majoritatea radicalilor [7].

Structura chimică a moleculei de Q determină proprietățile sale antioxidante pronunțate, datorită numărului mare de grupări hidroxil și orbitali π conjugați, poate acționa ca donor de electroni sau hidrogen, legând astfel H_2O_2 și oxidând anionul superoxid (anion peroxid) [8].

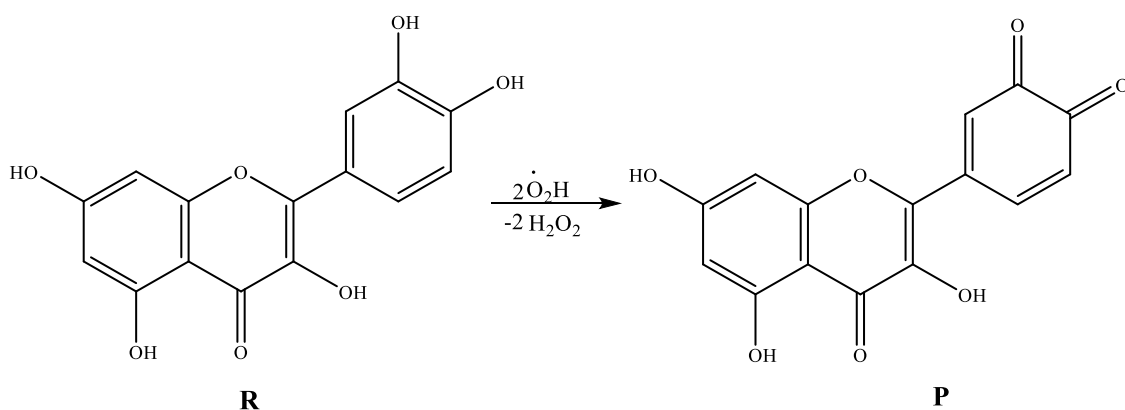


Fig. 1. Schema generală a reacției radicalice

Ca obiect de studiu pentru acest caz s-a propus studiul cuanto-chimic al structurii geometrice și a energiei totale pentru reacția de neutralizare a radicalului liber $\text{HO}_2\cdot$ sub influența quercetinei (Q). Prin urmare scopul acestei lucrări este de a demonstra efectele antioxidante ale quercetinei utilizând calcule teoretice și studiind structurile spațiale pentru toate speciile participante la reacție.

Metode și programe aplicate

Rezultatele obținute la modelarea structurilor geometrice a speciilor studiate și a mecanismului de reacție s-au realizat aplicând calcule cuanto-chimice DFT și setul de bază standard 6-31G [9]. Calculele au fost realizate folosind setul de programe moderne GAUSSIAN 09 [10].

Rezultate și discuții

Inițial s-a optimizat structurile geometrice pentru toate speciile participante în reacția de neutralizare, calculându-se energiile de activare pentru stările de tranziție, utilizând calcule cuanto-chimice DFT și baza funcțională B3LYP.

Datorită faptului că quercetina are în structura sa două grupe hidroxilice vecine pe inelul benzenic și poate inhiba doi radicali liberi $\text{HO}_2^\bullet$, mecanismul de reacție se divizează în două etape:

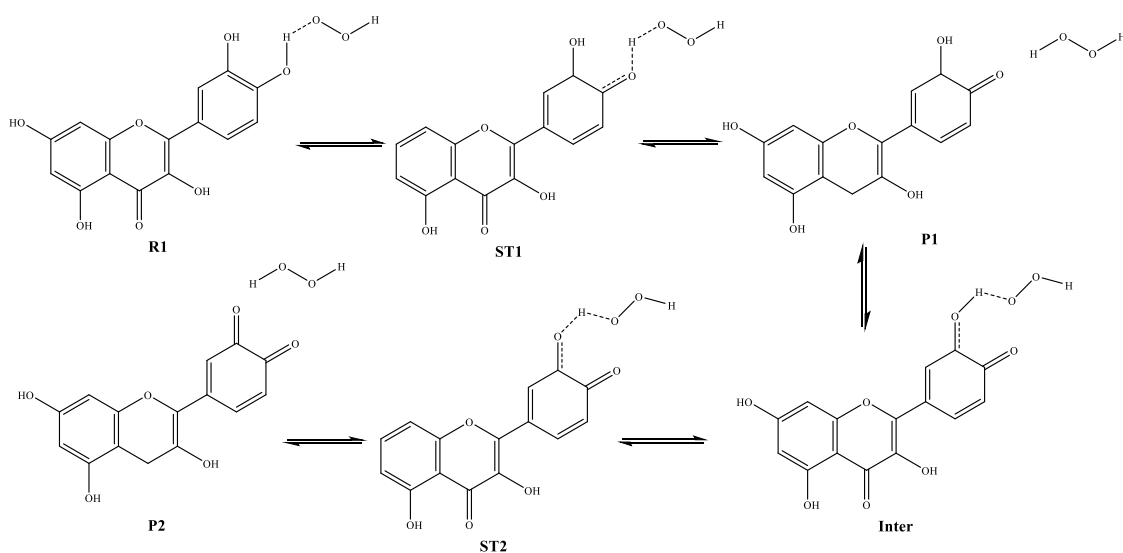


Fig. 2. Mecanismul general al reacției

Etapa I. La această etapă are loc interacțiunea quercetinei (**R1**) și a radicalului hidroperoxil $\text{HO}_2^\bullet$, cu obținerea unui compus radicalic intermediar (**Inter**) relativ stabil din punct de vedere energetic și eliminarea unei molecule de peroxid de hidrogen, conform schemei din Figura 2.

S-au optimizat structurile geometrice a tuturor moleculelor participante la reacție și s-au calculat energiile totale a lor. Această etapă este însoțită de o stare de tranziție cu o energie de activare de 1,38 kcal/mol și frecvența imaginară -1210,36i. De asemenea putem spune că această etapă este una exotermă cu energia de 12,86 kcal/mol (Figura 3).

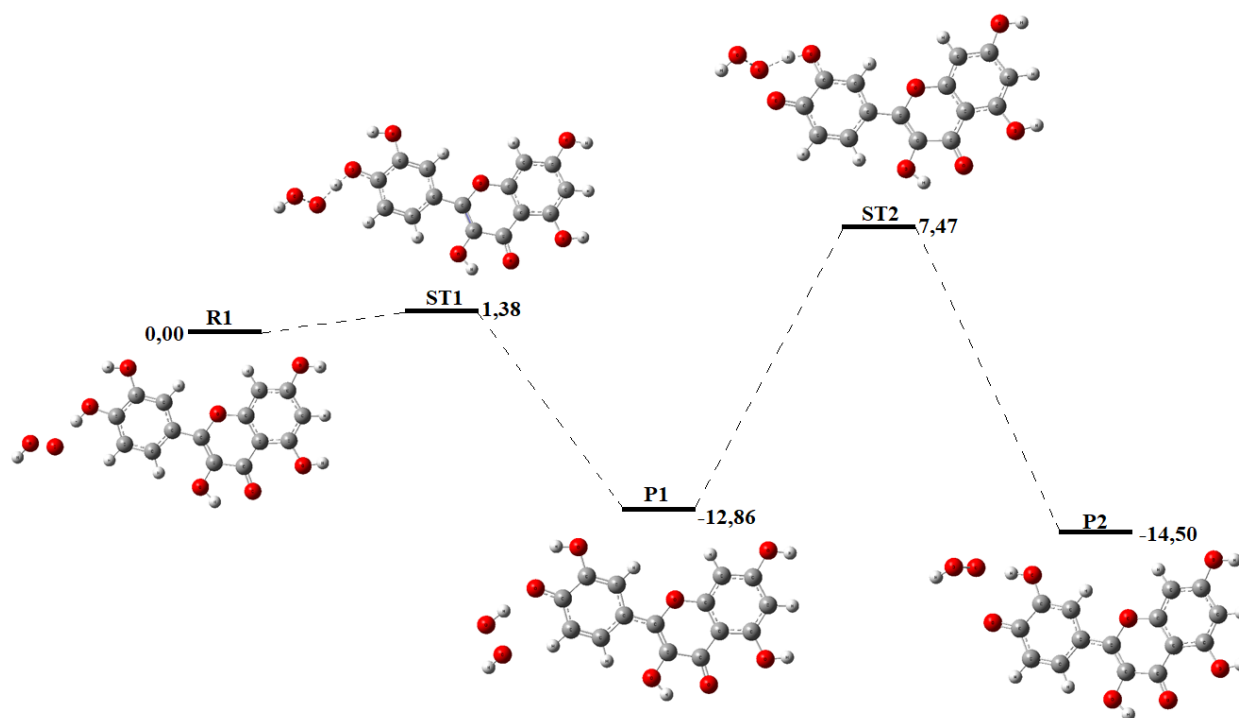


Fig. 3. Profilul energetic general al reacției în kcal/mol

Etapa II. Are loc interacțiunea compusului radicalic (**P1**) obținut la prima etapă cu o altă moleculă de $\text{HO}_2^\bullet$, în rezultat obținându-se un compus final (**P2**) neutru și stabil din punct de vedere energetic, cu eliminarea unei molecule neutre de peroxid de hidrogen.

De asemenea la această etapă de întrerupere a lanțului radicalic s-a calculat teoretic energia de activare a reacției, având o energie de 20,33 kcal/mol. Se poate considera că starea de tranziție este complexul activat al reacției datorită prezenței unei frecvențe imaginare, confirmate prin calcule computaționale, având valoarea de -181,28i. Din punct de vedere al efectului caloric această etapă de asemenea este una exotermă cu valoarea energiei degajate de 1,64 kcal/mol.

Concluzii

Analizând rezultatele obținute, putem spune că reacția generală de anihilare a radicalilor liberi sub influența quercetinei, are loc după mecanismul lanț-radicalic cu transferul a doi atomi de hidrogen pe radicalii liberi $\text{HO}_2^\bullet$. Acest mecanism decurge în două etape și fiecare etapă este însoțită cu o stare de tranziție cu energia de activare egală respectiv cu 1,38 kcal/mol și 20,33 kcal/mol. Studiind din punct de vedere termodinamic această reacție este una exotermă cu un câștig de energie de 14,50 kcal/mol.

Studiul a fost realizat cu suportul financiar al proiectelor 20.80009.5007.27 și 20.80009.5007.28 (Agenția Națională de Cercetare și Dezvoltare din Republica Moldova).

Bibliografie

1. NENIȚESCU COSTIN D. Chimie organică, Vol. II, ediția a VI-a, București: Editura Didactică și pedagogică, 1968.
2. ALEJANDRO VÁSQUEZ-ESPINAL, OSVALDO YAÑEZ, EDISON OSORIO, CARLOS ARECHE, et al. Theoretical Study of the Antioxidant Activity of Quercetin Oxidation Products, *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7, 10.
3. CHEN Z.Y., CHAN P.T. HO K.Y., FUNG K.P., WANG J., Antioxidant activity of natural flavonoids is governed by number and location of their aromatic hydroxyl groups, *Chemistry and Physics of Lipids*, 1996, 79, 175-173.
4. WHALLEY DE C. V., RANKIN S. M., HOULT J. R., JESSUP W., LEAKE D. S. Flavonoids inhibit the oxidative modification of low density lipoproteins by macrophages, *Biochem Pharmacol*, 1990, 39, 1743-1750.
5. HUGO F., LEAL P., FERNANDEZ P. J., LOPES T. M., VICTOR H. C., CORDEIRO N. M. et al. Toward the prediction of the activity of antioxidants: Experimental and theoretical study of the gas-phase acidities of flavonoids, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2004, 848-861.
6. BROWN J. E., KHODR H., HIDER R. C. and RICE-EVANS C. A. Structural dependence of flavonoid interactions with Cu²⁺ ions: implications for their antioxidant properties, *Biochem J.*, 1998, 1173–1178.
7. CHEESEMAN K.H., SLATER T.F. An introduction to free radicals chemistry, *Br Med Bull*, 1993, 49, 481–493.
8. METODIEWA D., JAISWAL A. K., CENAS N., DICKANCAITE E., and SEGURA-AGUILAR J. Quercetin may act as a cytotoxic prooxidant after its metabolic activation to semiquinone and quinoidal product, *Free Radical Biology and Medicine*, 1999, 26,107–116.
9. BECKE, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5652.
10. STEPHENS, P. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623-11627.

CZU:543.384:[547.466.22+547.466.23+547.466.25]

ANALIZA TEORETICĂ A STABILITĂȚII TERMODINAMICE A DIMERILOR OBTINUȚI DIN ALANINĂ, GLICINĂ ȘI VALINĂ

ARSENE Ion¹, UNGUREANU Ana², UZUN Ana³

¹Catedra Chimie, Universitatea de Stat din Tiraspol

²Universitatea pentru științe aplicate din Berlin, Germania

³Gimnaziul Biruința, or. Biruința

Rezumat. S-a studiat teoretic mecanismul de formare a legăturii peptidice în molecula de proteină. Reacțiile de condensare au loc între α -aminoacizii alanină (Ala), glicină (Gly) și valină (Val) cu formarea dimerilor: alanil-glicină, glicil-alanină, glicil-valină, valil-glicină, valil-alanină, alanil-valină și eliminarea unei molecule de apă. A fost studiat profilul energetic și starea de tranziție a fiecărei reacții, care este caracterizată printr-o singură frecvență imaginară cu valoarea negativă. Din punct de vedere termodinamic aceste reacții sunt exoterme, având valori ale energiei de activare caracteristice acestor tipuri de reacții.

Cuvinte cheie: legătură peptidică, alanină, glicină, valină, reacție de condensare.

THEORETICAL ANALYSIS OF THERMODYNAMIC STABILITY OF DIMERS OBTAINED FROM ALANINE, GLYCINE AND VALINE

Abstract. It has been theoretically studied the mechanism of formation of the peptide bond in the protein molecule. Condensing reactions between alanine (Ala), glycine (Gly) and valine (Val) with the formation of dimers: alanil-glycine, glycyl-alanine, glycyl-valine, valyl-glycine, valyl-alanine, alanil-valine and elimination of a water molecule. The energy profile and the transition state of each reaction were studied, which is characterized by a single imaginary frequency with a negative value. From a thermodynamic point of view, these reactions are exothermic, having activation energy values characteristic of these types of reactions.

Keywords: peptide bond, alanine, glycine, valine, condensation reaction.

Introducere

Proteinele sunt substanțe organice macromoleculare formate din lanțuri simple sau complexe de aminoacizi. Ele sunt prezente în celulele tuturor organismelor vii în proporție de peste 50% din greutatea uscată. Toate proteinele sunt polimeri ai α -aminoacizilor, în care secvența acestora este codificată de către o genă. Fiecare proteină are secvența ei unică de aminoacizi, determinată de secvența nucleotidică a genei [1]. Fiecare celulă are proprietatea de a-și sintetiza proteinele. Biosinteza reprezintă un proces complex care începe cu transcripția unei singure molecule de ADN dublu catenar și se încheie cu translația.

Policondensarea este un proces chimic de polimerizare care se realizează prin intermediul mai multor etape de condensare, astfel că polimerul se obține prin legarea pe rând a mai multor monomeri (formând intermediari dimeri, trimeri, tetrameri etc.)

și prin eliminarea ca produs secundar a moleculei de apă și formarea legăturii peptidice [2].

Legătura peptidică se formează la interacțiunea a doi aminoacizi prin grupa funcțională carboxil al unui aminoacid și amino al celui alt aminoacid. În cele mai multe cazuri, legarea peptidică, în sens mai restrâns, se referă la legătura dintre grupurile funcționale α permanente respective a doi aminoacizi, adică între C-1 al unui aminoacid și N-2 al celui alt aminoacid [3].

Folosind metode moderne cuanto-chimice de calcul, se poate studia mecanismul de decurgere a reacțiilor de condensare și elaborarea schemei de reacție mai eficiente din punct de vedere energetic.

Scopul acestei cercetări este de a studia teoretic structurile geometrice ale speciilor ce participă la reacție și a profilului energetic al reacției de condensare dintre Alanină, Glicină și Valină.

Metode aplicate

Structurile geometrice optimizate și energiile totale ale reactanților, intermediarilor și produșilor de reacție au fost investigate folosind pachetul de programe moderne GAUSSIAN 09 [4], prin metoda DFT la nivelul de teorie B3LYP cu setul de bază standard 6-31G [5] pentru atomii de carbon, oxigen, azot și hidrogen. În urma calculelor frecvențelor vibraționale, s-au obținut valori negative proprii ale matricei Hessiane, confirmând prezența stărilor de tranziție în reacția de obținere a dimerilor cercetați.

Rezultate și discuții

Mecanismul general al reacției de interacțiune a monomerilor, cu obținerea la prima etapă a dimerilor respectivi este prezentat în Figura 1.

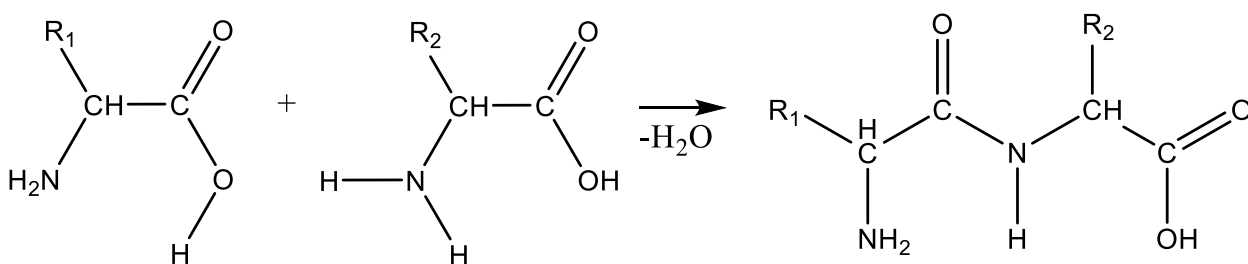


Fig. 1. Schema mecanismului general al reacției de condensare

Analizând toți monomerii cercetați (Ala, Gly, Val), care au fost propuși pentru reacțiile de dimerizare, au fost analizate teoretic șase combinații: (Ala-Gly, Gly-Ala, Ala-Val, Val-Ala, Val-Gly, Gly-Val) și repartizate în trei grupuri:

1. Modul de interacțiune a alaninei (Ala) și glicinei (Gly)

În cazul dat s-au examinat două moduri de combinare a alaninei și glicinei conform schemei din Figura 2.

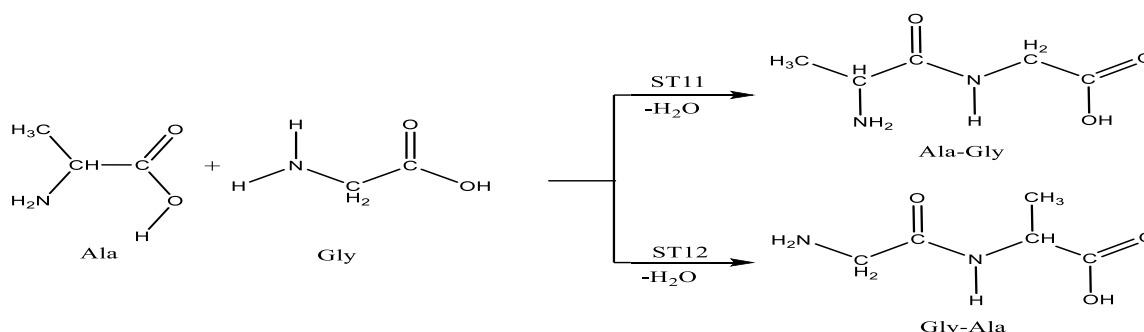


Fig. 2. Schema mecanismului de interacțiune a alaninei cu glicina

Au fost optimizate structurile geometrice ale reactanților (Ala și Gly), stările de tranziție (ST11 și ST12) și produșii de reacție (Ala-Gly (P11) și Gly-Ala (P12)), cu obținerea energiilor totale a speciilor enumerate.

În baza energiilor obținute a fost elaborat profilul energetic al interacțiunii alaninei cu glicina. S-a analizat teoretic doi conformeri obținuți în rezultatul combinării acestor doi aminoacizi. Primul mod este acel de interacțiune a grupei $-\text{COOH}$ al alaninei cu $-\text{NH}_2$ al glicinei, apoi a grupei $-\text{COOH}$ al glicinei cu $-\text{NH}_2$ al alaninei. În Figura 2 este prezentat profilul energetic al ambelor interacțiuni cu obținerea dimerilor finali Ala-Gly și Gly-Ala.

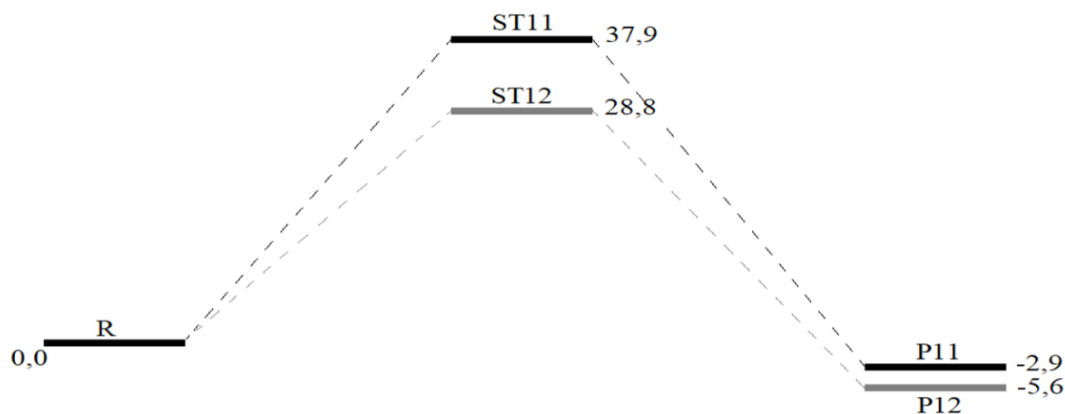


Fig. 2. Profilul energetic al reacției de obținere a dimerilor Ala-Gly și Gly-Ala (kcal/mol)

În Figura 2 este reprezentată analiza comparativă a celor două reacții descrise mai sus, din punct de vedere energetic. Energia de activare a reacției de obținere a dimerului Ala-Gly are valoarea de 37,9 kcal/mol și pentru dimerul Gly-Ala este de 28,8 kcal/mol. Stările de tranziție au fost localizate și verificate prin analiza vibrațională, obținându-se o frecvență imaginară, fapt care ne demonstrează prezența stării activate ale sistemului cercetat. Valoarea frecvenței imaginare pentru ST11 Ala-Gly este -732,23i, iar pentru ST12 Gly-Ala -1143,62i. Din punct de vedere termodinamic dimerul Gly-Ala este mai stabil față de Ala-Gly cu 2,7 kcal/mol.

2. Modul de interacțiune a alaninei (Ala) și valinei (Val)

În următoarea etapă au fost optimizate moleculele care participă la formarea dimerilor alanil-valină Ala-Val (P21), respectiv valil-alanină Val-Ala (P22) în reacțiile de condensare.

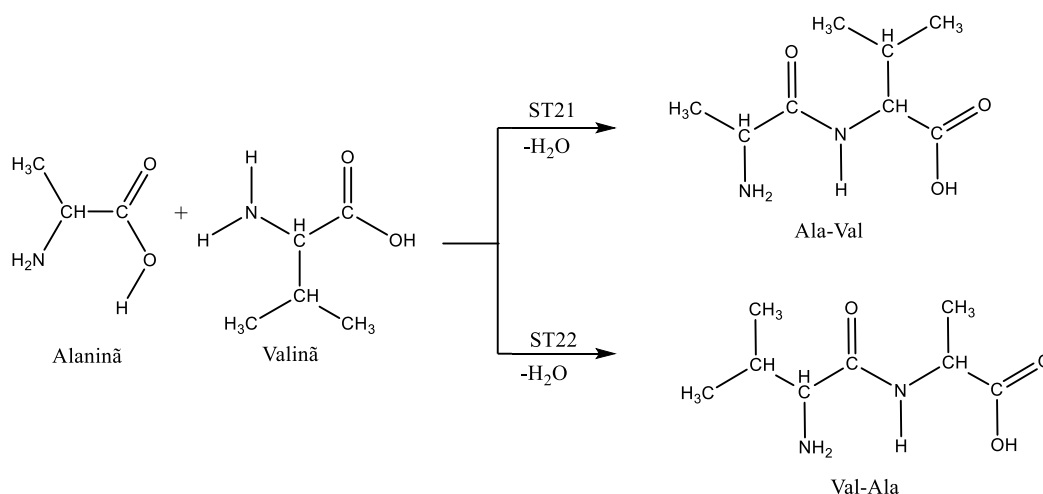


Fig. 3. Schema mecanismului de interacțiune a alaninei cu valina

S-au optimizat structurile geometrice ale reactanților (Ala și Val), stările de tranziție (ST21 și ST22) și produșii de reacție (Ala-Val (P21) și Val-Ala (P22)), cu determinarea energiilor totale a moleculelor studiate. În baza energiilor obținute a fost elaborat profilul energetic al interacțiunii valinei cu alanina. De asemenea s-a analizat teoretic două posibilități de interacțiune a acestor doi aminoacizi. În Figura 4 este prezentat profilul energetic al ambelor interacțiuni cu obținerea dimerilor finali Ala-Val și Val-Ala.

În Figura 4 este reprezentată analiza comparativă a celor două reacții descrise mai sus, din punct de vedere energetic. Energia de activare a reacției de obținere a dimerului Ala-Val are valoarea de 11,35 kcal/mol și pentru dimerul Val-Ala este de 41,41

kcal/mol. Stările de tranziție au fost localizate și verificate prin analiza vibrațională, obținându-se o frecvență imaginară, cu valoarea pentru ST21 Ala-Val de -246,88i, iar pentru ST22 Val-Ala -815,32i. În acest caz diferența energiei de stabilizare a izomerilor rezultanți este de 24,72 kcal/mol.

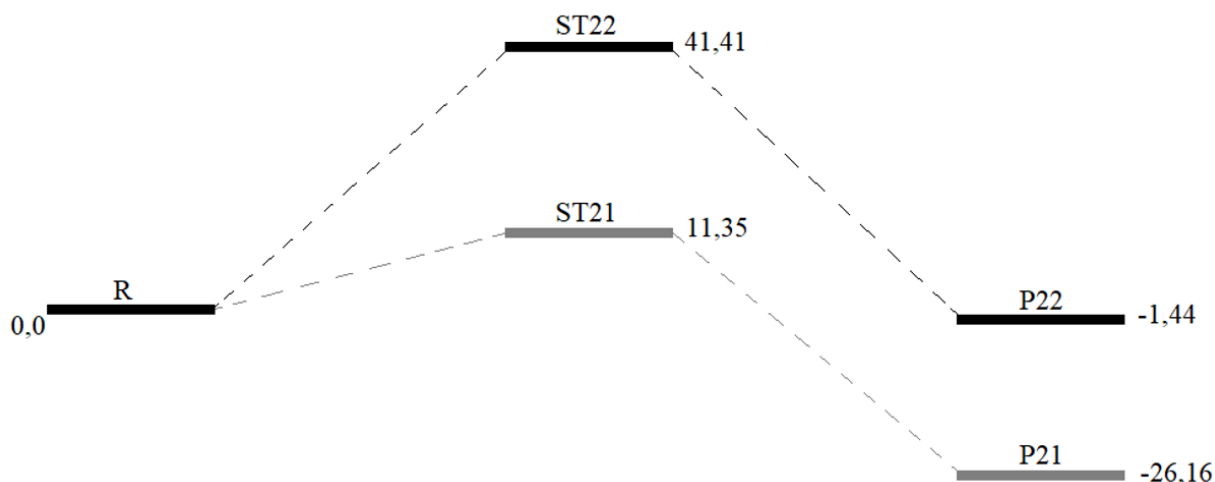


Fig. 4. Profilul energetic al reacției de obținere a dimerilor Ala-Val și Val-Ala (kcal/mol)

3. Modul de interacțiune a valinei (Val) și glicinei (Gly)

În ultima etapă au fost optimizate moleculele care participă la formarea dimerilor valil-glicină (Val-Gly), respectiv glicil-valină (Gly-Val), reactanții (R), produșii de reacție (Val-Gly (P31) și Gly-Val (P32)) și stările de tranziție (ST31 și ST32) participanți în reacțiile de condensare.

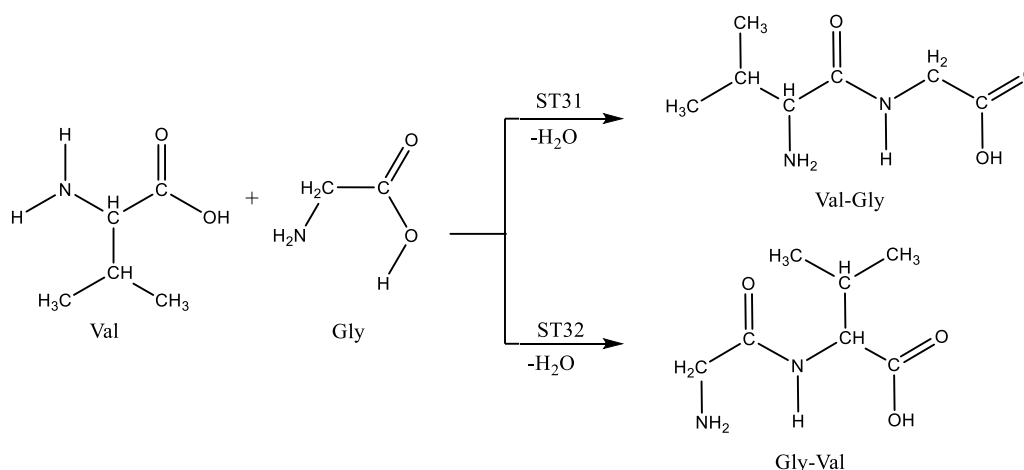


Fig. 5. Schema mecanismului de interacțiune a valinei cu glicina

S-au determinat energiile totale a speciilor participante la reacție și s-a elaborat profilul energetic de obținere a conformerilor studiați. Și în acest caz avem două

modalități de combinare a acestor monomeri. În Figura 6 este prezentat profilul energetic al ambelor interacțiuni cu obținerea izomerilor Val- Gly și Gly-Val.

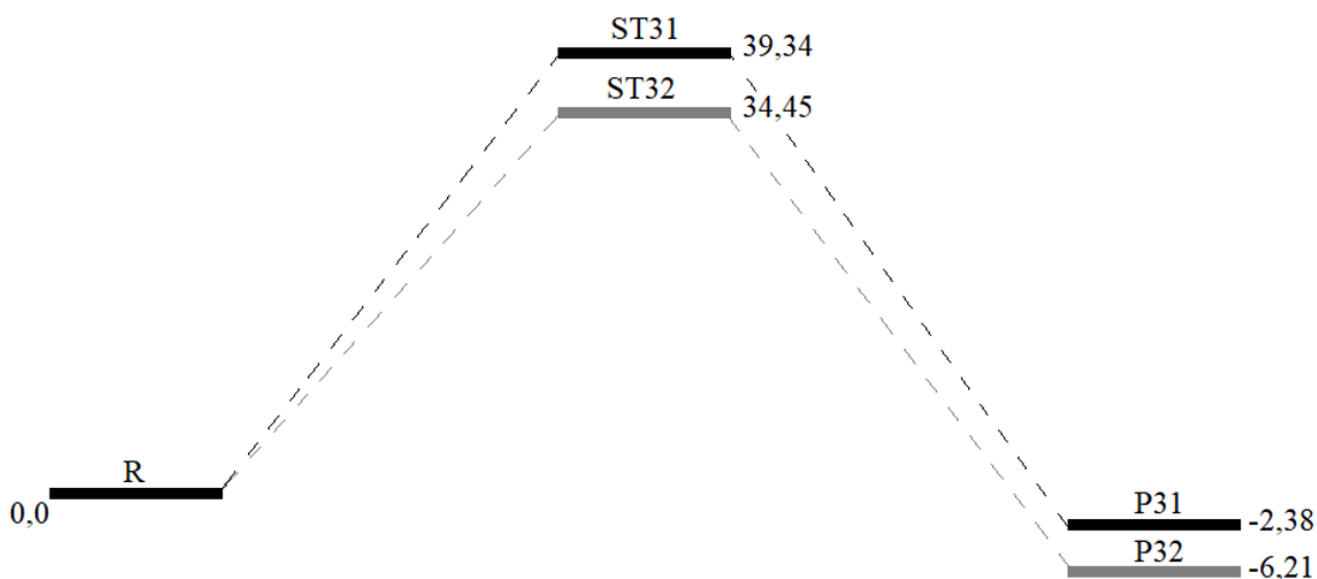


Fig. 6. Profilul energetic al reacției de obținere a dimerilor Val-Gly și Gly-Val (kcal/mol)

Studiind energetica acestor reacții de condensare, putem observa că energia de activare a reacției de obținere a dimerului Val-Gly are valoarea de 39,34 kcal/mol și a dimerul Gly-Val este de 34,45 kcal/mol. Ambele reacții sunt exoterme cu un câștig energetic în cazul dimerului Gly-Ala de 3,83 kcal/mol. Valoarea frecvenței imaginare pentru ST31 (Val-Gly) de -834,55i și pentru ST32 (Gly-Val) -1116,96i ne demonstrează prezența stării activate ale reacțiilor cercetate.

Concluzii

În cadrul studiului s-au elaborat mecanismele generale a reacției de condensare dintre monomerii unor aminoacizi (Ala, Gly, Val), cu obținerea tuturor dimerilor posibili, cu excepția dimerilor ce au în compoziție aminoacid identic. În toate cele trei perechi de aminoacid se observă diferite energii de activare, datorită modului de interacțiune. Diferența energiilor de stabilizare în toate cele trei moduri de interacțiune a monomerilor studiați este diferită. Rezultatele studiului demonstrează, că toate reacțiile analizate sunt posibile din punct de vedere termodinamic, fapt care demonstrează frecvența lor în sistemele biologice, în mod deosebit – la asamblarea lanțurilor proteice. Cunoașterea particularităților termodinamice ale acestor procese

poate oferi informații utile pentru studiul abaterilor în biosinteza proteinelor în cadrul unor maladii specifice.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectului ANCD 20.80009.5007.28 „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”

Bibliografie

1. NELSON DAVID, COX MICHAEL, Lehninger Biochemie, Springer-Verlag, 2008, ISBN: 3540686371
2. KUES THORSTEN, Visualisierung einzelner Proteinmoleküle und Analyse ihrer Trajektorien in intakten Zellkernen mittels Weitfeld-Fluoreszenzmikroskopie, GRIN Verlag, 2011, ISBN: 9783656012191
3. HAMANN BRIGITTE, Aminosäuren, Kopp Verlag, 2018, ISBN: 3864456444
4. FRISCH V. F. et al. Gaussian 09, revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. 2009.
5. BECKE A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. 1993, Vol. 98, pag. 5648-5652.

CZU:678.048:641.882

ORIGINEA PSEUDO JAHN-TELLER A BARIEREI DE ENERGIE A TRANSFERULUI DE PROTON ÎN DIMERII PROTONAȚI

¹BALAN Iolanta, ¹GORBACHEV Mikhail, ¹GORINCHOY Natalia,
^{1,2}ARSENE Ion

¹Institutul de Chimie, Chisinau, Republic of Moldova

²Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republic of Moldova

Rezumat: Originea Pseudo Jahn-Teller a barierei energetice a transferului protonului în dimerii protonați MHM^+ este dezvăluită prin calculele ab initio ale structurilor lor electronice și ale curbelor de energie a potențialului adiabetic. Parametrii vibronici din această abordare au fost estimați prin fitarea curbelor potențialului adiabetic calculate ab initio la expresia analitică. S-a demonstrat, de asemenea, că configurațiile nucleare înalt-simetrice ale dimerilor studiați sunt instabile în raport cu deplasarea protonului din poziția centrală către una din moleculele dimerului. Motivul acestei instabilități este cuplarea PJT dintre stările electronice fundamentale și excitate respective.

Cuvinte-cheie: Pseudo Efectul Jahn-Teller, transfer de proton, coordonată de instabilitate, dimeri protonați.

PSEUDO JAHN-TELLER ORIGIN OF THE PROTON-TRANSFER ENERGY BARRIER IN THE PROTON-BOUND DIMERS

Abstract: The Pseudo Jahn-Teller origin of the proton transfer energy barrier in MHM^+ proton-bound dimers is revealed by ab initio calculations of their electronic structures and energy curves of the adiabatic potential. The vibronic parameters in this approach were estimated by fitting of the ab initio calculated adiabatic potential to its analytical expression. It has also been shown that the high-symmetry nuclear configurations of the studied dimers are unstable with respect to the displacement of the proton from the central position to one of the dimer molecules. The reason for this instability is the PJT coupling between those fundamental and excited electronic states.

Keywords: Pseudo Jahn-Teller Effect, proton transfer, coordinate of instability, protonated dimers.

Introducere

Procesul de transfer de protoni stă la baza multor reacții chimice importante, cum ar fi interacțiunile de oxido-reducere, mobilitatea protonilor în soluții apoase, difuzia protonilor prin membrane etc., care joacă un rol crucial în unele fenomene ce apar în atmosferă și în sistemele vii [1, 2]. Un număr mare de lucrări experimentale și teoretice sunt dedicate studiului sistemelor moleculare legate de proton, dintre care cele mai

răspândite sunt aqua-clusterii protonați de tipul $H^+(H_2O)_n$ sau $H_3O^+(H_2O)_n$, unde n poate ajunge până la 200 molecule de apă [3, 4].

În soluțiile apoase a unor molecule M (unde M =piridina, butanona, ș.a.) are loc transferul protonului de la cationul de hidroniu la molecula M cu formarea cationului MH^+ hidratat, iar în exces de M se formează dimeri protonați de tip MHM^+ și chiar trimeri protonați. Ultimii nu sunt stabili și au o durată de viață scurtă. Mulți cercetători au raportat că dimerii legați de proton sunt rar hidratați sau hidratarea distruge acești dimeri [5,6]. Acești dimerii legați de proton sunt, de asemenea, observați în studiile privind mobilitatea ionică și spectrometria de masă.

În această lucrare, a fost studiat transferul protonului în dimerii protonați ai piridinei și butanonei prin abordarea Pseudo Efectului Jahn-Teller (PEJT).

Metode și materiale aplicate

O semnificație aparte o are determinarea naturii procesului de transfer a protonului în soluții apoase. Teoretic acest proces poate fi descris ca mișcarea protonului prin suprafața energetică a potențialului adiabatic (SEPA) dublu-curbată de-a lungul coordonatei legăturii de hidrogen [3, 7].

În abordarea PEJT [8, 9] problema stabilității sau instabilității configurației nucleare moleculare se reduce la estimarea curburii K a SEPA a sistemului în direcția Q de la configurația înalt-simetrică Q_0 pentru care derivatele prime sunt zero. În teoria perturbației de ordinul doi în ceea ce privește deplasările nucleare mici Q , expresia pentru K a oricărui sistem molecular în starea sa fundamentală $|\Psi_0\rangle$ poate fi scrisă ca

$$K = K_0 + K_v. \quad (1)$$

Primul termen din Ecuația (1),

$$K_0 = \langle \Psi_0 | (\partial^2 H / \partial Q^2)_0 | \Psi_0 \rangle, \quad (2)$$

este așa-numita constantă primară de forță, care determină forța de restabilire ce apare atunci când nucleele sunt deplasate în raport cu distribuția electronică „înghețată”.

Al doilea termen, K_v , care este întotdeauna negativ, este contribuția vibronică la curbura K a potențialului adiabatic rezultat din amestecarea stărilor electronice fundamentale $|\Psi_0\rangle$ și excitate $|\Psi_n\rangle$:

$$K_v = -2 \sum_n \frac{F_{0n}^2}{E_n - E_0} = -2 \sum_n \frac{\left| \langle \Psi_0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \right)_0 | \Psi_n \rangle \right|^2}{E_n - E_0}. \quad (3)$$

În ecuațiile (2) și (3) H este hamiltonianul electronic adiabatic al sistemului care include toate interacțiunile Coulombiene între electroni și nuclee, $|\Psi_i\rangle$ și E_i sunt,

respectiv, funcțiile de undă electronice și energiile totale ale stărilor fundamentale și excitate determinate pentru configurația nucleară înalt-simetrică. Funcția $F_{0n} = \langle \Psi_0 | (\partial H / \partial Q)_0 | \Psi_n \rangle$ în ecuația (3) sunt constantele cuplajului vibronic al stării fundamentale Ψ_0 și excitate Ψ_n . Ele sunt nenule numai dacă produsul reprezentărilor ireductibile ale funcțiilor de undă Ψ_0 și Ψ_n conține reprezentarea ireductibilă a deplasării Q .

S-a dovedit analitic și confirmat printr-o serie de calcule numerice [7-9] că pentru orice sistem molecular $K_0 > 0$. Prin urmare, o curbura negativă K și, prin urmare, instabilitățile și distorsiunile structurale pot fi realizate numai datorită componentei de cuplare vibronică negative K_v și numai dacă $|K_v| > K_0$. Astfel, valoarea lui K_0 , decalajele de energie $\Delta_{0n} = E_n - E_0$ dintre stările ce interacționează, și constantele de cuplare vibronică F_{0n} sunt principalii parametri ai PEJT.

În lucrarea de față, valorile parametrilor PEJT au fost estimate prin fitarea profilurilor energetice calculate *ab initio* ale sistemelor de tip MHM^+ de-a lungul coordonatei de instabilitate (echivalentă cu deplasarea protonului central către o moleculă M) la formula generală, obținută din teoria vibronică. În cel mai simplu caz al problemei PEJT cu două niveluri, când doar o stare excitată joasă contribuie în esență la instabilitatea stării fundamentale în configurația de referință, rădăcinile ecuației seculare corespunzătoare sunt:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_{01} + K_{02})Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2}\sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01} - K_{02})Q^2 - \Delta\right]^2 + 4F^2Q^2} \quad (4)$$

unde K_{01} și K_{02} sunt constantele de forță primară în starea fundamentală și, respectiv, starea excitată activă, iar Δ_{12} este decalajul de energie dintre stările mixate vibronic, $\Delta_{12} = E_2 - E_1$.

Optimizarea geometriei și calculele structurii electronice ale dimerilor protonați de tipul MHM^+ (unde M=piridina, butanone) în configurațiile lor nucleare înalt-simetrice: D_{2d} , D_{2h} – pentru piridină și C_{2h} – pentru butanonă, protonul fiind în centrul, la mijlocul distanței M-M, au fost efectuate în cadrul metodei RHF SCF folosind setul de bază 6-311G(p) [10]. Curbele de energie potențială de-a lungul deplasării protonilor în afara centrului au fost calculate luând în considerare interacțiunea configurațională (CI). Spațiul activ al CI includea patru orbitali moleculari ocupați și cinci inferiori neocupați. Toate calculele au fost efectuate utilizând versiunea PC GAMESS [11] a pachetului QC GAMESS (US).

Rezultate și discuții

În cadrul acestui studiu au fost determinate așa sisteme ca $(C_5H_5N)_2H^+$ și $(C_3H_8CO)_2H^+$, în care atomul de hidrogen migrează între atomii electronegativi de azot și oxigen. Optimizarea structurii geometrice și electronice ale configurațiilor nucleare înalt-simetrice prin metoda SCF-HF/6-311G(p) au indicat o frecvență imaginară negativă ω în ambele cazuri, datele sunt prezentate în Tabelele 1 și 2 de mai jos.

Tabelul 1. Valorile parametrilor geometrici și electronici optimizați pentru sistemul piridinei $(C_5H_5N)_2H^+$

	D_{2h}	D_{2d}
R _{H-N} (Å)	1,282	1,276
R _{N-N} (Å)	2,565	2,552
q _H	0,688	0,714
q _N	-0,289	-0,335
ω (cm ⁻¹)	1512,80 (b_{1u})	1451,09 (b₂)
E (u.a.)	-493,9016	-493,9058

Tabelul 2. Valorile parametrilor geometrici și electronici optimizați pentru sistemul butanonei $(C_3H_8CO)_2H^+$

	C_{2h}	C₁
R _{H-O} (Å)	1,183	0,998
R _{O-O} (Å)	2,365	2,527
q _H	0,898	0,769
q _O	-0,523	-0,514 / -0,412
ω (cm ⁻¹)	1055,43 (b_u)	-
E (u.a.)	-462,4968	-462,5007

Aceste frecvențe ω determină structurile simetrice a acestor dimeri protonați ca stări de tranziție și corespund migrării protonului de hidrogen central la una din moleculele din dimer, iar coordonata acestei deplasări este **b₂** pentru dimerul protonat al piridinei – $(C_5H_5N)_2H^+$ (Figura 1) și **b_u** pentru dimerul protonat al butanonei – $(C_3H_8CO)_2H^+$ (Figura 2).

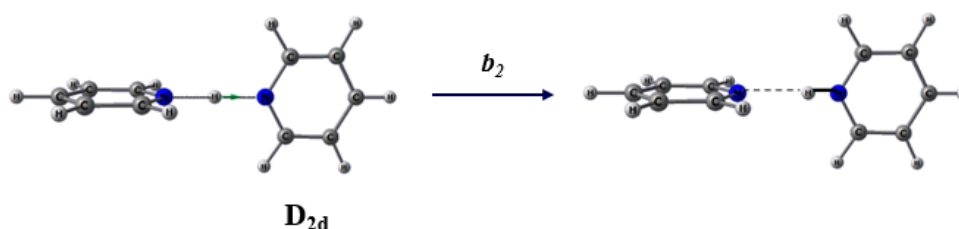


Fig. 1. Reprezentarea deformării **b₂** a configurației înalt-simetrice **D_{2d}** a sistemului $(C_5H_5N)_2H^+$ datorată problemei PEJT $(A_1+B_2)\otimes b_2$

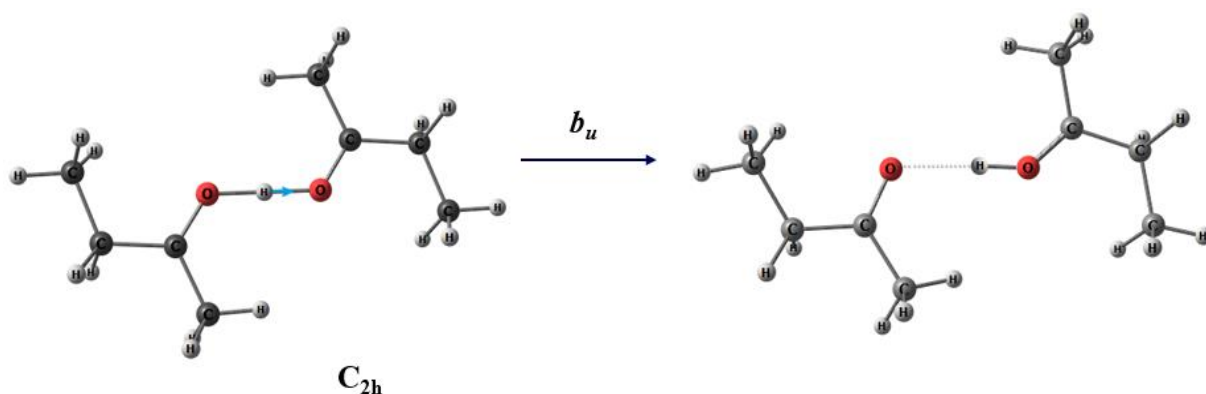


Fig. 2. Reprezentarea deformării b_u a configurației înalt-simetrice C_{2h} a sistemului $(C_3H_8CO)_2H^+$ datorată problemei PEJT $(A_g+B_u)\otimes b_u$

Calcululele *ab initio* au demonstrat că SEPA stării fundamentale descrește în direcția deplasări atomului de hidrogen din poziția centrală, cu minimumul pentru sistemul $(C_5H_5N)_2H^+$ la 0,125 Å, iar pentru sistemul $(C_3H_8CO)_2H^+$ la 0,075 Å, ceea ce determină stabilizarea dimerilor protonați atunci când protonul central este deplasat către una din moleculele dimerului.

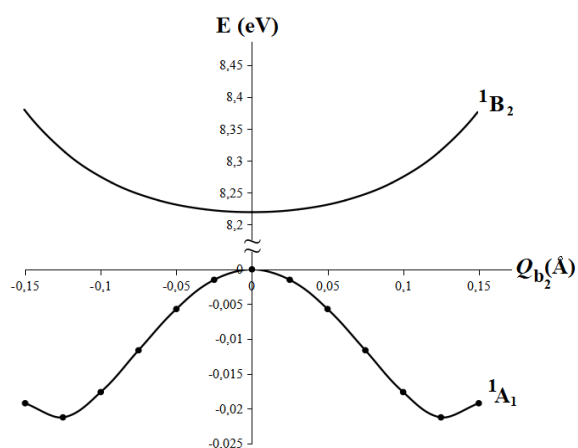


Fig. 3. Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul $(C_5H_5N)_2H^+$.

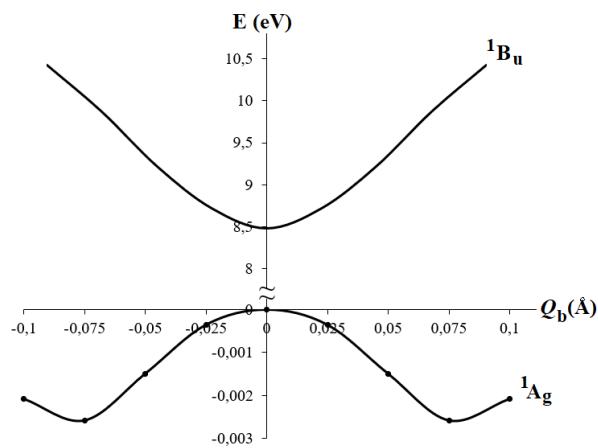


Fig. 4. Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul $(C_3H_8CO)_2H^+$.

Pentru a explica transferul protonului în starea de tranziție a dimerilor studiați, din punct de vedere a teoriei vibronice, vor fi analizate interacțiunile stării fundamentale cu stările excitate respective, B_2 și B_u , obținute prin excitații monoelectronice, și se vor soluționa problemele PEJT $(A_1+B_2)\otimes b_2$ pentru dimerul protonat al piridinei și $(A_g+B_u)\otimes b_u$ pentru dimerul protonat al butanonei. În ambele cazuri au fost estimați parametrii vibronici (Tabelul 3) prin fitarea curbelor SEPA calculate la formula generală din teoria vibronică (ecuația 4).

Tabelul 3. Valorile parametrilor vibronici: Constantele de cuplare PEJT F_{12} , decalajele de energie Δ , constantele primare de forță K_{01} și K_{02} și constantele de forță rezultate K_{gr} în configurațiile de referință D_{2d} —pentru piridină și C_{2h} —pentru butanonă

Parametrii vibronici	$(A_1+B_2) \otimes b_2$	$(A_g+B_u) \otimes b_u$
K_{01} (eV/Å ²)	17,593	18,652
K_{02} (eV/Å ²)	131,412	99,53
F (eV/Å)	9,689	9,253
Δ (eV)	8,219	8,478
$K_{gr} = K_{01} - 2F^2/\Delta$ (eV/Å ²)	-5,251	-1,546

Din Tabelul 3 se observă că constanta rezultată K_{gr} are valoare negativă în ambele cazuri, fapt datorat PEJT dintre stările fundamentale și excitate respective.

Concluzii

În această lucrare transferul de proton în toate sistemele considerate poate fi descris în cadrul Pseudo Efectului Jahn-Teller. Toate curbele de energie potențială calculate de-a lungul deplasărilor protonilor din centrul simetric coincid în întregime cu cele prezise prin teoria vibronică.

Astfel, dependența funcțională a energiei potențiale de coordonatele de instabilitate $\varepsilon(Q)$ care rezultă din teoria PEJT, cu parametrii estimați folosind calcule cuanto-chimice poate servi ca model analitic parametrizat al potențialului adiabatic. Acest model analitic poate fi utilizat pentru a simula procesul transferului de proton în astfel de sisteme.

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare (nr.: 20.80009.5007.27) „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Bibliografie

1. JACQUEMIN D., ZUNIGA J., REQUENA A., CERON-CARRASCO J.P. Assessing the importance of proton transfer reactions in DNA. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47, pp. 2467–2474.
2. CHEN CH., SHI T., CHANG W., ZHAO J. Essential roles of proton transfer in photocatalytic redox reactions. *ChemCatChem. The European Society Journal for Catalysis*, 2015, 7(5), pp. 724-731. DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/cctc.201402880>
3. GERU I.I., GORINCHOY N.N., BALAN I.I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water clusters. *Ukrainian Journal of Physics*, 2012, 57(11), pp. 1149-1155. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ukjourph_2012_57_11_9

4. KONIG S., FALES H.M. Formation and decomposition of water clusters as observed in triple quadrupole mass spectrometer. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1998, 9, pp. 814–822.
5. VALADBEIGI Y., ILBEIGI V., MICHALCZUK B., SABO M., MATEJCIK S. Effect of Basicity and Structure on the Hydration of Protonated Molecules, Proton-Bound Dimer and Cluster Formation: An Ion Mobility-Time of Flight Mass Spectrometry and Theoretical Study. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2019, 30, pp. 1242-1253. DOI: [10.1007/s13361-019-02180-z](https://doi.org/10.1007/s13361-019-02180-z)
6. VALADBEIGI Y., FARROKHPOUR H., TABRIZCHI M. Effect of hydration on the kinetics of proton-bound dimer formation: experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A.*, 2014, 118, pp. 7663–7671.
7. GORINCHOY N., BALAN I., POLINGER V., BERSUKER I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the hydrogen-bonded [FHF]⁻ system. *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, 16(1), pp. 115-120. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.834>
8. BERSUKER I.B. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, Cambridge UK, 2006, 616 p. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524769>
9. BERSUKER I.B., GORINCHOY N.N., POLINGER V.Z. On the origin of dynamic instability of molecular systems. *Theoretica Chimica Acta*, 1984, 66, pp. 161-172. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00549666>
10. HEHRE, W.J.; DITCHFIELD, R.; POPL, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, 56(5), pp. 2257-2261. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
11. GRANOVSKY, A.A. GAMESS - computational chemistry program. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

CZU:628.35

STUDIUL PROCESULUI DE EPURARE AL APELOR UZATE CU APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

BEIU Marina, MELENTIEV Eugenia

Universitatea de Stat din Tiraspol, Republica Moldova, str. Iablocikin 5, Chișinău
2069, Republica Moldova, Catedra chimie

Rezumat. Problema epurării eficiente ale apelor uzate se aduce tot mai des în societate. Efectul de poluare a apelor, insuficient epurate, asupra apelor de suprafață, se manifestă prin conținutul de materii totale în suspensie, materii organice, nutrienții organici de azot, fosfor, amoniu și microorganisme patogene. Scopul cercetării vizează aprofundarea cunoștințelor practice și teoretice întru îmbunătățirea procesului de epurare al apelor uzate. Perioada de cercetare: ianuarie-iunie 2021, obiectul de studiu este Stație de Epurare din mun. Chișinău. Pentru monitorizarea procesului tehnologic de epurare al apelor uzate, zilnic se verifică 5 indicatori principali: aciditatea (pH), temperatura (T), consumul biochimic de oxigen (CBO), consumul chimic de oxigen (CCO), materii totale în suspensie (MTS), de asemenea și conținutul nutrienților organici (N, P).

Cuvinte cheie: apă uzată, nutrienți, materii totale în suspensii, consum biochimic de oxigen, consum chimic de oxigen, stație de epurare.

STUDY OF THE WASTEWATER TREATMENT PROCESS WITH THE APPLICATION OF PHYSICO-CHEMICAL METHODS OF ANALYSIS

Abstract. The problem of efficient wastewater treatment is becoming more and more common in society. The content of suspended matter, organic matter, organic nutrients nitrogen, phosphorus, and ammonium, as well as pathogenic bacteria, illustrate the impact of poorly handled water pollution on surface water. The research aims to deepen the practical and theoretical knowledge to improve the wastewater treatment process. Research period: January-June 2021, the object of study is Wastewater Treatment Plant in Chisinau. Acidity (pH), temperature (T), biochemical oxygen consumption (BOD), chemical oxygen consumption (COD), total suspended solids (TSM), and the concentration of organic nutrients (N, P), are all evaluated daily to monitor the technological process of wastewater treatment.

Keywords: wastewater, nutrients, total suspended solids, biochemical oxygen consumption, chemical oxygen consumption, treatment plant.

Introducere

Apa se află în centrul dezvoltării durabile și este esențială pentru evoluția socio-economică, producția de energie, alimente, ecosisteme sănătoase și pentru supraviețuirea umană în sine [1].

Apele de suprafață în Republica Moldova constituie 1,32 mlrd m³/an. Apa râurilor mari în Republica Moldova este la nivelul II de calitate, iar în aval de deversările apelor reziduale orășenești (or. Otaci, Soroca - fl. Nistru; or. Ungheni - r. Prut) și la confluența cu râurile mici poluate (Bâc, Răut, etc) este de calitatea clasei III. Apa din râurile mici este de clasa III – V de calitate. Motivul poluării este numărul mic

de stații de epurare (SE) a apelor reziduale și eficiența nesatisfăcătoare a epurării acestora [2].

Epurarea apelor uzate este o necesitate vitală a societății contemporane aflate în permanentă dezvoltare [3].

Cea mai mare parte a substanțelor prezente în apele uzate sunt compuși organici iar sarcinile de tratare a apelor uzate, conținutul de contaminanți organici se măsoară prin cantitatea de oxigen consumată pentru oxidarea acestora în timpul determinărilor analitice:

- în procesul biochimic - prin valoarea CBO, se folosesc indicatori CBO_5 și CBO_{total} , determinați după 5 și, respectiv, 20 de zile de incubație. În practică, de regulă, se utilizează indicatorul CBO_5 , totuși, normalizarea se realizează în ceea ce privește CBO_{total} ;

- într-un proces chimic - prin valoarea CCO_{Cr} .

Tratamentul biologic tradițional nu oferă suficientă profunzime de îndepărtare a nutrienților. La curățarea mecanică, conținutul de azot și fosfor este redus cu 8-10%, iar la curățarea biologică, cu 35–50% [9].

Azotul se găsește în apele uzate sub formă de substanțe organice și anorganice conexe. În apele uzate urbane, cea mai mare parte a compușilor organici cu azot sunt substanțe de natură proteică - fecale și deșeuri alimentare. Compușii de azot anorganic sunt reprezentați de ionii de amoniu, nitriți și nitrați [7].

Fosforul liber nu se găsește în natură, se află aproape întotdeauna în stare complet oxidată - sub formă de fosfați. Termenul „fosfor total” înseamnă toate tipurile de fosfor conținute în apă - compuși ai fosforului solubili și insolubili, anorganici (fosfați, polifosfați) și organici (acizi nucleici, fosfolipide) [8].

Prezența compușilor de fosfor și azot provoacă degradarea biologică a conductelor, canalizării și a altor echipamente industriale. Conform viziunilor moderne asupra problemei, rolul principal în eutrofizarea corpurilor de apă aparține fosforului, prin urmare, pentru a reduce aceste procese, este necesar în primul rând eliminarea compușilor fosforului [4].

Cantitatea de componente biogene care vin odată cu apele uzate crește datorită utilizării diversilor detergenți cu ape uzate din industria ușoară și alimentară, precum și din unitățile agricole, datorită intensificării și chimizării acestora. Factorul limitator în înflorirea corpurilor de apă este conținutul de compuși ai fosforului, deoarece azotul poate fi fixat și din atmosferă [5].

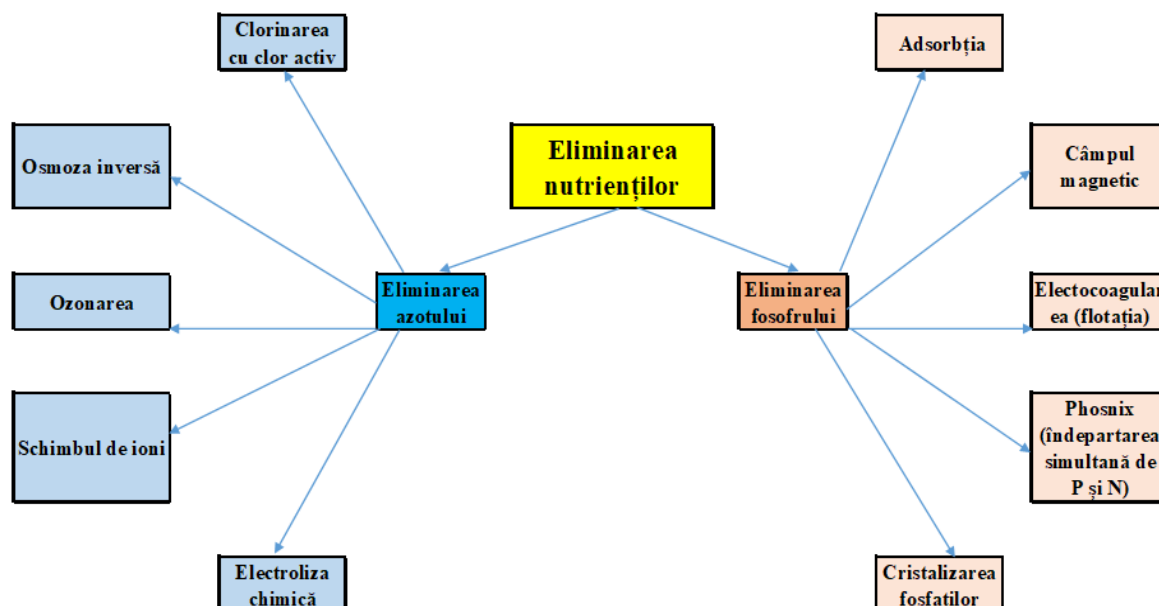


Fig. 1. Metode fizico-chimice de tratare a nutrienților din apele uzate

Eliminarea nutrienților din apele uzate poate fi efectuată prin intermediul metodelor fizico-chimice (Figura 1).

Metodele fizico-chimice de mai sus nu sunt utilizate pe scară largă în practică, deoarece utilizarea lor este asociată cu costuri ridicate necesare pentru implementarea proceselor și complexitatea operațiunilor [6].

Cea mai simplă metodă tehnologică (Figura 2) pentru îndepărtarea simultană a compușilor de azot și fosfor din apele uzate de la stațiile de epurare cu conținut major al acestor nutrienți, a fost numit procesul de oxidare anaerob [10].

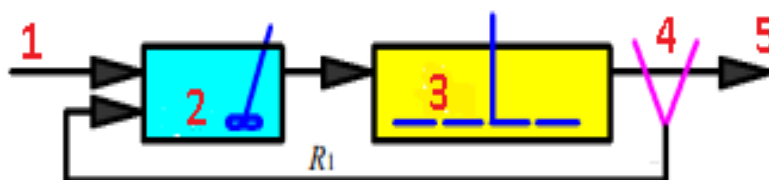


Fig. 2. Schema tehnologică de îndepărtare biologică a compușilor de azot și fosfor din apele uzate (oxidare aerobă): 1- intrarea apei uzate; 2- zona anaeroba; 3- zona de oxidare; 4- bazin secundar; 5- ieșirea apei curate

Metode și materiale

Cercetările s-au efectuat în cadrul Laboratorului Ape Uzate din cadrul S.A. „Apă-Canal Chișinău”.

Pentru realizarea cercetărilor au fost utilizate următoarele aparate: spectrofotometru Specord 210 PLUS, pH-metru Consort C3030, fotocolorimetru CFC-1 și 2, termostat ST2 PREM TOP⁺, balanță analitică, reșou electric, agitator etc.

La efectuarea studiului au fost utilizate metode fizico-chimice de analiză: spectrofotometrice, titrimetrice, gravimetrice.

Determinarea fosforului total s-a efectuat conform PS-11 (SM SR EN ISO 6878:2011); principiul metodei de analiză constă în reacția ionilor de ortofosfat cu o soluție acidulată care conține ioni de molibdat și stibiu, pentru a forma complexul de stibiu-fosfomolibdat [11].

Determinarea consumului biochimic de oxigen (CBO) s-a efectuat conform PS-07 (SM EN ISO 5815-1:2020). Principiul metodei constă în pretratarea probei de apă care urmează să fie analizată și diluarea ei cu o cantitate variabilă de apă de diluție saturată în oxigen dizolvat și ce conține microorganisme aerobe, cu suprimarea nitrificării [12].

Determinarea consumului chimic de oxigen (CCO) s-a efectuat conform SM SR ISO 6060:2006. Principiul metodei constă în fierberea cu refluxare pe o durată determinată, a probei de apă în amestec cu o cantitate cunoscută de dicromat de potasiu, în prezența unui catalizator de sulfat de argint în mediu puternic acidulat cu acid sulfuric, astfel încât o parte din dicromatul de potasiu este redus de materiile oxidabile prezente în apă. Se titrează excesul de dicromat de potasiu cu o soluție de sulfat de fier (II) și amoniu. Se calculează valoarea CCO după cantitatea de dicromat de potasiu redusă [13].

Determinarea conținutului de azot prin metoda Kjeldahl, se bazează pe mineralizarea probei la o temperatură de $(350 \pm 20)^\circ \text{C}$ cu acid sulfuric în prezența sulfatului de cupru ca catalizator și a sulfatului de sodiu ca reactiv care crește punctul de fierbere al amestecului. Din soluția rezultată conținând sulfat de amoniu (sulfură de hidrogen), amoniacul este distilat într-o soluție de acid boric [14].

Rezultate și discuții

Pentru monitorizarea procesului tehnologic de epurare al apelor uzate, zilnic se verifică 5 indicatori principali: aciditatea (pH), temperatura (T), consumul biochimic de oxigen (CBO), consumul chimic de oxigen (CCO), materii totale în suspensie (MS), de asemenea și conținutul nutrienților (N, P).

În temeiul rezultatelor analizei de ape uzate, pentru perioada ianuarie-iunie 2021, au fost obținute următoarele concentrații medii (Tabelul 1) și reprezentate în Figura 3.

Tabelul 1. Media rezultatele încercărilor de laborator în perioada studiată, la temperatura 20 °C

Parametrul	Concentrația medie la intrare SE	Normativul la intrare SE	Concentrația medie la ieșire SE	Normativul la ieșire SE
pH-ul (un.pH)	7,86	6,50 - 8,50	7,89	6,50 - 8,50
Temperatura, °C	17,66	30,00	18,45	30,00
CCO _{Cr} , (mgO ₂ /L)	563,23	500,00	201,91	125,00
CBO ₅ , (mgO ₂ /L)	237,92	225,00	52,51	25,00
Materii totale în suspensii, mg/L	351,61	350,00	106,75	35,00
Fosfor, mg/L	22,25	5,00	14,42	2,00
Azot, mg/L	63,39	30,00	42,32	10,00

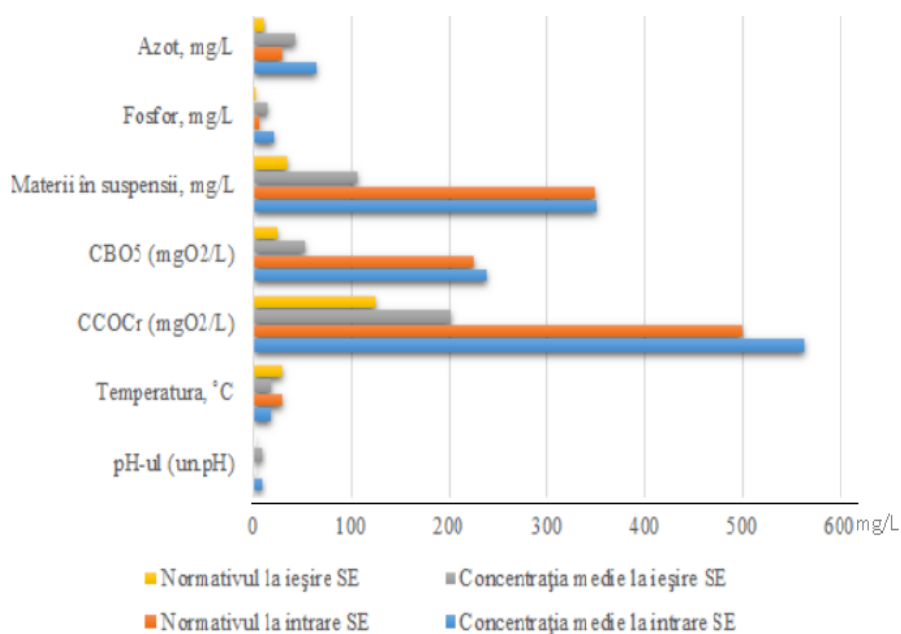


Fig. 3. Reprezentarea grafică a parametrilor analizați pentru probele de ape uzate testate

Din acești indicatorii de calitate, doar pH-ul și temperatura se încadrează în normativele de recepționare-evacuare ale apelor uzate. Având în vedere că o stație de epurare ale apelor uzate, eficient funcțională are o anumită capacitate de epurare pentru

indicatorii sus menționați care nu se încadrează în normativele prescrise: CBO-70-90 %, CCO-70%, MS-90%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ - 70-80 %, P-80%, din rezultate obținute capacitatea de epurare al stației de epurare este: CBO-78 %, CCO-64%, MS-70%. Conținutului de nutrienți din apele uzate înainte și după tratare, indică că în Stația de Epurare din mun. Chișinău sunt evacuate ape uzate cu încărcături sporite de poluanți, care depășesc normele concentrațiilor maxime admisibile, iar capacitatea de epurare fiind mai scăzută: $\text{NH}_4^+\text{-N}$ - 27-34 %, P-78 %, aceasta fiind o urmare a intrării concentrațiilor mari de poluanți care depășesc normativele de recepționare a apelor uzate: CCO - 12 %; CBO - 6 %; P - 22 %; N - 47 %.

În baza datelor din literatură [9] conținutul de azot și fosfor este redus la curățarea biologică, cu 35–50 %, ceea ce confirmă datele experimentale obținute.

Reieșind din aceste date putem concluziona că SE are o capacitate de epurare satisfăcătoare cu toate că capacitatea de epurare este redusă datorită concentrațiilor sporite de poluanți recepționați în apele uzate.

Din datele obținute, se observă cantitatea de poluanți din apele uzate, la intrarea în SE și ieșirea lor după procesul de tratare, astfel, putem afla eficiența epurării apelor uzate, exprimată prin *grad de epurare*.

Pentru parametrii prezentați, mai sus avem eficiența de epurare cuprinsă de la 33% la 88 %, pentru diferiți parametri ce confirmă datele [16] .

Concluzii

- În majoritatea țărilor din Europa de Est, epurarea apelor uzate este nesatisfăcătoare, având o capacitate de epurare puțin peste 30 %;
- Capacitatea de eliminare a fosforului și azotului este cuprinsă între 33-45%, care corespund datelor din literatură;
- Nutrienții din apele uzate influențează negativ procesul de epurare biologică dacă sunt în cantități mărite;
- În cantități moderate, nutrienții contribuie la fotosinteza vegetației și biosinteza în organismele vii;
- Este necesar de investit în construirea instalațiilor de epurare biologică și modernizarea celor existente pentru a îmbunătăți eficiența procesului biologic de trare;
- Pentru a nu admite colectarea apelor uzate cu încărcături sporite de poluanți, este necesară aplicarea legislației în vigoare;

- Pentru îmbunătățirea procesului de epurare a apelor uzate este necesar, de asemenea, de a efectua monitorizarea indicatorilor fizico-chimici pentru intrarea și ieșirea din SE, monitorizarea numărului de specii și activitatea efectivă care prelucrează materia organică.

Bibliografie

1. Organizația Națiunilor Unite, Probleme globale - apa <https://www.un.org/en/global-issues/water> (vizualizat 15.01.2022).
2. Agenția pentru Inovare și Transfer Tehnologic a Academiei de Științe a Moldovei. Buletin Informativ Analitic, 2009.
3. Tehnologii și Biotehnologii de Epurare a Apelor Uzate, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, specializarea ingineria și protecția mediului în industrie. Iași, 2013.
4. KOBELEVA Y., KIRILINA T. , GADIYEVA A., SIROTKIN A. Evaluarea comparativă a utilizării reactivilor de defosfatere tradiționali și moderni în sistemele biologice de tratare a apelor uzate. Buletinul Universității Tehnologice nr. 13. Minsk, 2015, pag.222.
5. DZYUBA I., MARKEVICH R., SIGINEVICH T. Studiul procesului de acumulare a fosforului de către bacteriile acumuloare de fosfor. Proceedings of BSTU nr . 4. Minsk, 2011, pag 182.
6. PETUKHOVA E., RUCHKINOVA O. Defosfaterea apelor uzate. Buletinul Universității Naționale Politehnice de Cercetare din Perm nr. 2. Perm, 2017, pag. 123.
7. NOVIKOVA O. Tratarea apei uzate menajere de elementele biogene, Gomel, 2019.
8. MIȘUKOV B. Tehnologia de îndepărtare a azotului și a fosforului în procesele de tratare a apelor uzate. Apa: tehnologie și ecologie. Sankt Petersburg, 2008, pag . 144.
9. Proiectarea instalațiilor de tratament. Ape uzate. Minsk, 2019, pag. 204.
10. ZHMUR N. Procese tehnologice și biochimice de tratare a apelor uzate, apă la structuri cu aerotancuri. Moscova, 2003, pag. 512.
11. SM SR EN ISO 6878:2011
12. SM EN ISO 5815-1:2020
13. SM SR ISO 6060:2006
14. Analiza chimică cantitativă a apei. Tehnica de măsurare a masei concentrației de azot organic prin metoda Kjeldahl în apa potabilă, naturală și uzată. PND-F 14.1:2:4.277-201314.1:2:4.277-2013. Moscova, 2013.
15. PANAINTESCU M. Tehnici de epurare ape uzate. Îndrumar de proiectare Stație de Epurare. Editura Nautica, Constanța, 2011.
16. BEIU M., MELENTIEV E. Dinamica modificărilor nutrienților în procesul de epurare a apelor uzate, Conferința științifico-practică cu participare internațională "Cercetarea și inovarea educației din perspectiva exigențelor actuale ale pieții muncii", Vol 1, Chișinău 2021, pag. 48.

CZU:539.261:537.874.6

INVESTIGAȚIA STRUCTURALĂ ȘI ANALIZA SUPRAFEȚEI HIRSHFELD A COMPUSULUI MULTI-COMPONENT AL $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ CU LIGANDUL 3-PIRIDINSULFONIC

BELEAEV Ecaterina

Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, Chișinău, Moldova

Universitatea de Stat din Tiraspol, str. Drumul Viilor 26A, Chișinău, Moldova

Rezumat. A fost sintetizat un nou solid multi-component care conține cation hexaamincobalt(III) și anion 3-piridin sulfonat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{pys})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**1**) (unde Hpys = acidul 3-piridinsulfonic). Studiul difracției cu raze X pe monocristal arată că cationii $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ în **1** sunt implicați în rețele extinse de legături de hidrogen asistate de sarcină și alte interacțiuni precum C–H...N și N–H...Cl. Este de asemenea prezentată relația dintre interacțiunile necovalente derivate din analiza suprafeței Hirshfeld și diagramele bidimensionale ale ampretei digitale.

Cuvinte cheie: difracția cu raze X, compus coordinativ multi-component, analiza suprafeței Hirshfeld.

STRUCTURAL INVESTIGATION AND ANALYSIS OF THE HIRSHFELD SURFACE OF THE MULTI-COMPONENT COMPOUND OF $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ WITH 3-PYRIDINSULFONIC LIGAND

Abstract. A new multi-component solid containing hexaaminecobalt(III) cation and 3-pyridinesulfonate anions, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{pys})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**1**) (where Hpys = 3-pyridinesulfonic acid), has been synthesized. A single crystal X-ray diffraction study shows that the $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations in **1** are involved in extended charge-assisted hydrogen bonds networks and other interactions such as C–H...N and N–H...Cl. The relationship between the noncovalent interactions derived from Hirshfeld surface analysis and two-dimensional fingerprint plots is also presented.

Keywords: X-ray diffraction analysis, multi-component coordination compound, Hirshfeld surface analysis.

Introducere

Recent, s-a constatat că compușii pe bază de triclorig de hexaamină cobalt(III) și 1,10-fenantrolina poate fi aplicată în diferite procese chimice și biotehnologice ca un inhibitor al dezvoltării cancerului bacterian la plante [1]. Complecșii cu gradul de oxidare +3 joacă un rol semnificativ în dezvoltarea microbienilor, caracteristic fiind pentru complecșii ce denotă în special prezența cationului complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. În ultimele decenii compușii complecși în baza metalelor din seria *d* care implică liganzi cu atomi donori N, S, O reprezintă o clasă de interes în chimia compușilor coordinativi și pot servi drept modele potențiale în sistemele biologice [2]. În sistemele biologice sunt evidențiați diverși complecși pe bază de Co(III), spre exemplu la determinarea structurii tridimensionale a metioninei aminopeptidaza din *Escherichia coli*, complexe $[\text{Co}(\text{L}^1)_3]$, (unde HL^1 – 2-(N-(2-piridyl)carbamoil)pyridine) și

$\text{Na}[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, (unde H_2L^2 – 2,6-bis(N-(2-pyridyl)carbamoil)pyridine), au prezentat o activitate puternică împotriva tulpinilor rezistente de *Pseudomonas*, *E. coli* și tulpinilor standard de *Shigella*, *Klebsiella* [3]. Acest studiu investighează rolul acidului 3-piridin sulfonic în formarea structurii noului nou complex de Co(III) - compus multi-component cu potențială activitate biologică.

Rezultate și discuții

Noul compus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{pys})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**1**) a fost obținut în urma interacțiunii dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ cu acidul 3-piridin sulfonic (Hpys) în prezența trietanolaminei (H_3tea) în amestecul de solvenți: MeOH/MeCN (1:1) (Figura 1). Compusul sintetizat este solubil în H_2O și EtOH.

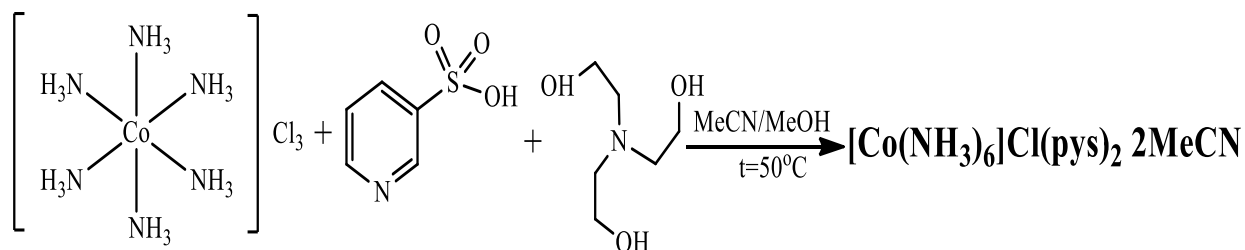


Fig. 1. Reprezentarea schematică a sintezei complexului obținut

Compusul **1** cristalizează în grupul spațial triclinic centrosimetric $P-1$, parametrii celulei elementare fiind $a = 7.4363(6)$, $b = 8.2733(6)$, $c = 11.5594(14)$ Å, $\alpha = 110.849(9)$, $\beta = 94.918(11)$, $\gamma = 90.864(6)^\circ$, $V = 660.76(11)$ Å³ (Tabelul 1). S-a format un compus ionic ce conține un cation complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, sarcina cărui este compensată de cea a doi anioni organici pys^- și a unui anion Cl^- , acesta la fel mai conținând două molecule de cristalizare de MeCN.

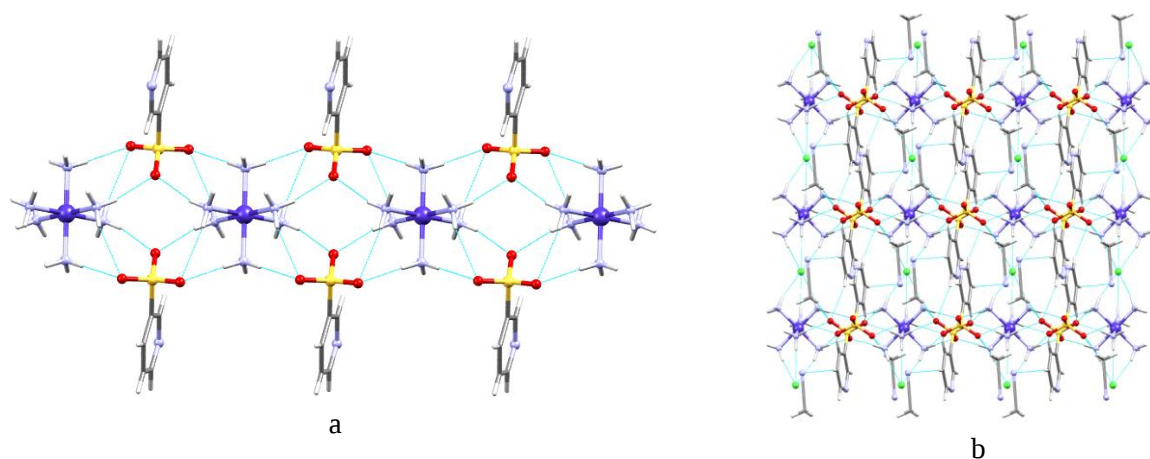


Fig. 2. Lanțuri supramoleculare în **1** (a), rețea supramoleculară formată prin intermediul clorului și a acetonitrilului de-a lungul axei c (b)

Cele trei distanțele interatomice Co–N din poliedrul de coordinare al Co(III) sunt în intervalul 1,962(2) – 1,966(2) Å. Analiza de difracție cu raze X pe monocristal indică faptul că compusul este unul ionic și componentele sale din cristal sunt asociate prin legături extinse de hidrogen asistate de sarcină între cationii $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și anionii pys^- (N–H...O cu distanțele 2,993 – 3,214 Å) în lanțuri supramoleculare (Figura 1a, Tabelul 2). Moleculele de acetonitril (N–H...N cu distanțele 3,194 și 3,156 Å) și anionii de Cl^- (N–H...Cl fiind de 3,366 și 3,411 Å) conectează aceste lanțuri în rețele supramoleculare 3D (Figura 1b).

Tabelul 1. Datele cristalografice și parametri de structură pentru compusul **1**

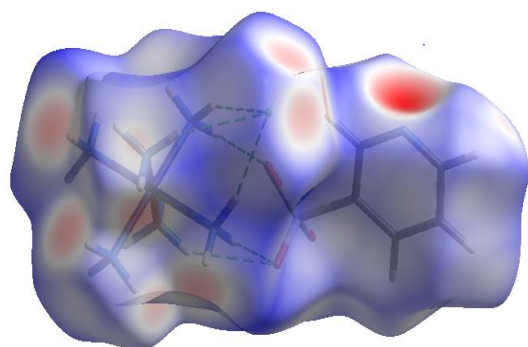
Formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Cl}_1\text{Co}_1\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$
M_r	594,99
Singonia	Triclinică
Grupul spațial	P-1 (2)
a (Å)	7,4363(6)
b (Å)	8,2733(6)
c (Å)	11,5594(9)
α (grad)	110,849(9)
β (grad)	94,899(8)
γ (grad)	90,864(6)
V (Å ³)	660,76(11)
Z	1
ρ (calc.)(Mg/m ³)	1,495
Nr. de reflecții colectate	4446
Reflecții $[I > 2\sigma(I)]$	1957
Parametrii fitați	161
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$ (%)	3,50
R_1 (nr. total) (%)	4,45

Utilizarea analizei suprafeței Hirshfeld (Figura 3) în combinație cu graficele de amprentă (Figura 4) demonstrează că aceste interacțiuni sunt importante atât pentru împachetarea locală, cât și pentru împachetarea cristalelor: contactele apropiate sunt asociate prin legături H...H (35,6%), H...O/O...H relativ slabe (30,8%), C...H/H...C (7,7%) și prin interacțiuni Cl...H/H...Cl (12,1%). Suprafața totală a d_{norm} (cuprinzând de la -0,4791 (roșu) la 1,3073 (albastru) Å) este prezentată în Figura 3a, în care punctele roșii (punctele de depresiune sferică) corespund interacțiunilor N–H...Cl, N–H...O și

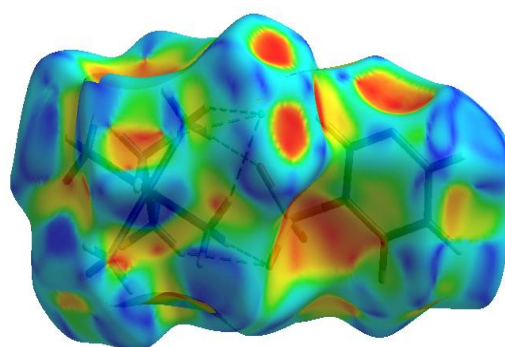
N–H...N în cristal. A a fost făcută o analiză a suprafeței Hirshfeld mapată asupra proprietăților indicelui de formă reprezentată în Figura 3b.

Tabelul 2. Parametrii legaturilor de hidrogen pentru compusul **1**

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(DHA) (grad)	Transformările de simetrie pentru A
N(1)-H(1A)...Cl(2)	0.89	2.499	3.366	164.85	x, y-1, z
N(1)-H(1B)...O(2)	0.89	2.134	3.023	176.38	x, y-1, z
N(1)-H(1C)...O(3)	0.89	2.106	2.993	174.50	x+1, y-1, z
N(2)-H(2A)...O(2)	0.89	2.410	3.214	150.43	-x+1, -y+1, -z+1
N(2)-H(2A)...N(10)	0.89	2.694	3.194	116.70	-x+1, -y, -z+1
N(2)-H(2B)...Cl(2)	0.89	2.510	3.359	159.75	x, y-1, z
N(2)-H(2C)...O(1)	0.89	2.135	3.013	168.97	x+1, y-1, z
N(3)-H(3A)...O(1)	0.89	2.151	3.027	167.97	-x+1, -y+1, -z+1
N(3)-H(3B)...O(3)	0.89	2.527	3.314	147.78	x+1, y-1, z
N(3)-H(3B)...N(10)	0.89	2.626	3.156	119.11	
N(3)-H(3C)...Cl(2)	0.89	2.561	3.411	160.06	
C(3)-H(3)...O(2)	0.93	2.616	3.467	152.42	x, y-1, z
C(9)-H(9B)...O(2)	0.96	2.466	3.408	166.74	-x+1, -y+2, -z+2



a



b

Fig. 3. Suprafața Hirshfeld pentru **1** reprezentată pe d_{norm} (a) și indicele de formă (b)

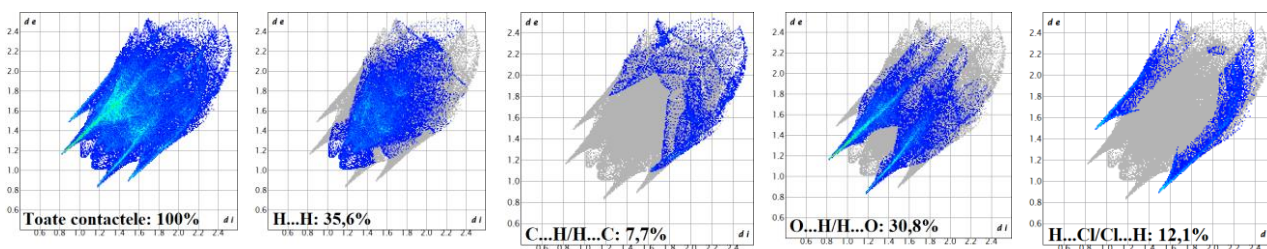


Fig. 4. Diagrame de amprentă 2D calculate din analiza Hirshfeld

Concluzii

Compusul cu structura $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{pys})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ a fost sintetizat prin metodă blândă, agitare la temperatură joasă, utilizând ca materie primă clorura de hexaaminacobalt(III), Hpys și H_3tea . Caracteristicile structurale pentru compusul sintetizat au fost primite, utilizând difracția razelor X pe monocristal. În structura compusului obținut se evidențiază interacțiuni necovalente de tipul N–H...Cl, N–H...O ori N–H...N. Suprafața Hirshfeld și diagramele de amprentă 2D au fost folosite pentru a arăta aceste interacțiuni și prioritatea lor.

Lucrarea au fost executată în cadrul Proiectului Programe de Stat: ANCD 20.80009.5007.15.

Bibliografie

1. BACA, S.; SULTANOVA, O.; DARII, M.; BOUROȘ, P. Patent MD 4725 C1 2021.06.30.
2. CHANG, E. L., SIMMERS, C., & KNIGHT, D. A. (2010). Cobalt Complexes as Antiviral and Antibacterial Agents. *Pharmaceuticals*, 3(6), 1711–1728. doi:10.3390/ph3061711.
3. MISHRA, A., KAUSHIK, N. K., VERMA, A. K., & GUPTA, R. (2008). Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt(III) complexes with pyridine–amide ligands. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43(10), 2189–2196. doi:10.1016/j.ejmech.2007.08.015.

CZU:547:547.7+542.913

4,4'-DIAMINODIFENILMETAN ȘI 4,4'-DIAMINODIFENILETAN ÎN COMPUȘII COORDINATIVI. SINTEZĂ, STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

CAIMAC Nicoleta^{1,2}, CHIȘCA Diana^{1,2}

¹Laboratorul de cercetări interdisciplinare CPPUBI, UST

²Institutul de Fizică Aplicată

Rezumat: Descoperite un secol în urmă, cristalele sunt în continuare creștere, cunoscându-se diverse metode de obținere și importanța lor chimică cât și biologică. În acest articol este descrisă: sinteza, structura și proprietățile liganzilor 4,4'-diaminodifenilmetan și 4,4'-diaminodifeniletan cât și a compușilor obținuți în baza lor, informațiile fiind obținute analizând rezultatele din Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC).

Cuvinte cheie: compuși coordinativi, diaminodifenilmetan, diaminodifeniletan, metode de sinteză, tipuri de polimeri coordinativi.

4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE AND 4,4'-DIAMINODYPHENYLETHANE IN COORDINATIVE COMPOUNDS. SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

Abstract: Recently discovered a century ago, crystals are still growing, following various methods of obtaining and their very chemical and biological importance. This article describes: the synthesis, structure and properties of the 4,4'-diaminodiphenylmethane and 4,4'-diaminodiphenylethane ligands as well as the compounds obtained from them, the information being obtained by analyzing the results from the Cambridge Structural Database (BDSC).

Keywords: coordinating compounds, diaminodiphenylmethane, diaminodiphenylethane, methods of synthesis, types of coordinating polymers.

În ultima perioadă, domeniul de studiere al cristalelor a fost dezvoltat semnificativ, având la bază diverse studii fizico-chimice, s-a pus accent pe modul de coordinare a ligandului central. Gruparea benzofenonă carbonil pare să sporească probabilitatea ca un compus să cristalizeze cu unul care are celule unitare acentrice și mulți derivați de benzofenonă, cum ar fi liganzii: 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) și 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*) [1].

Compușii coordinativi, prezintă interes deosebit datorită aplicațiilor practice ale acestora, fiind răspândite în procese catalitice omogene și eterogene, adsorbția gazelor, în electronică și electrotehnică în calitate de generatori de oxizi complecși, pentru îmbogățirea sortimentului de pigmenți ceramici, obținerea de suporturi fizice pentru stocarea și prelucrarea informației, transportarea medicamentelor în interiorul organismelor etc. De regulă, utilizarea polimerilor coordinativi în astfel de domenii

necesită o puritate sporită, rețele cristaline stabile și prezența porilor de o anumită dimensiune [2].

Compușii care descriu natura legăturii chimice, structura complexilor ionici, moleculari și supramoleculari, polimerici, fac posibilă modelarea unor substanțe biologice active naturale importante, cum sunt vitamina B12, hemoglobina, metallo-proteinele etc. Caracterul aplicativ al compușilor coordinativi se manifestă prin utilizarea lor în diferite ramuri ale activității științifico-economice: în analiza chimică, în tehnică în calitate de catalizatori, în medicină în calitate de preparate antihipoxice și preparate cu proprietăți de antidot, în agricultură, în industria ușoară, alimentară etc. [3].

Liganzii *dadpm* și *dadpe* conțin legăturile aromatice cu grupări donore NH₂, având o legătură de o anumită instabilitate a liganzilor, adică capacitatea de coordonare a grupei amino față de centrele metalice fiind mai slabă, iar instabilitatea interacțiunilor metal-ligand permit autoasamblarea compusului [4].

Însăși ingineria cristalului poate fi considerată o abordare modernă a sintezei necovalente în vederea proiectării și sintezei noilor compuși și proprietăți fizico-chimice dorite [5]. Compușii ce conțin liganzi cu atomi de azot sunt cei mai studiați, deoarece atomul de azot (1s²2s²2p³) are la bază un cuplu de electroni neimplicat la formarea legăturilor covalente (2s²) și manifestă proprietăți de donor [6]. Interacțiunile dintre grupările N-H și grupa carbonil, sunt acele interacțiuni unde au fost detaliat studiate legăturile de hidrogen la heterociclurile aromatice. Distribuțiile de frecvență ale distanțelor clasice ale legăturilor de hidrogen dau naștere la structuri noi cu vârfuri ascuțite, ceea ce permite distincții mici și distincții mediane [7].

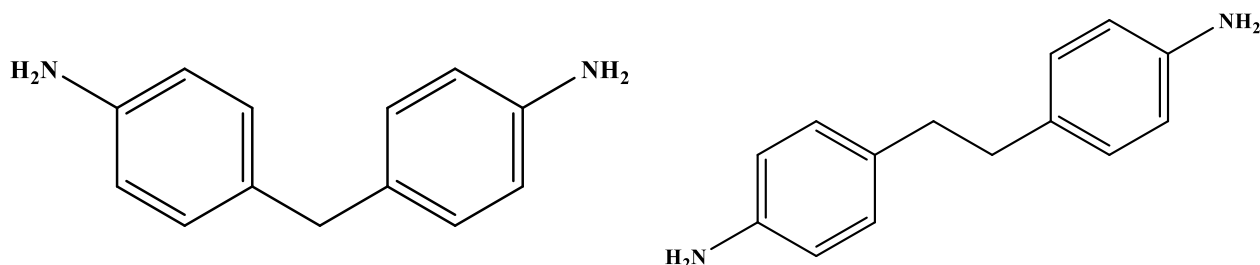


Fig. 1. Formulele de structură liganzilor: 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) și 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*)

Acești doi liganzi, 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) și 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*) mai sunt numiți și compuși macrociclici deoarece au inele aromatice și sunt recunoscute drept materiale importante deoarece au o cavitate intrinsecă pentru

recunoașterea oaspeților. În special, moleculele macrociclice au o formă cilindrică bazată pe pereții aromatici, prezentând structuri unice și caracteristici electronice. Majoritatea moleculelor aromatice cilindrice, conțin legătura simplă C-C, ceea ce permite deformarea pereților aromatici, în timp ce există forme persistente în formă de centură de compuși macrociclici [8].

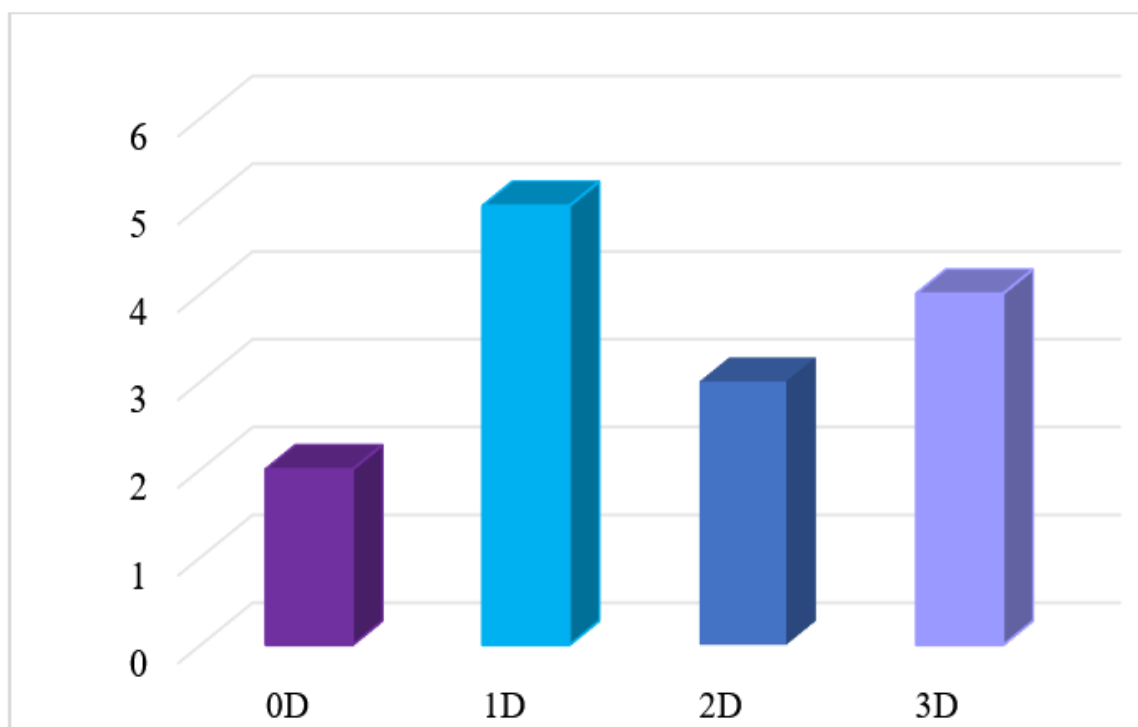


Fig. 2. Rezultatele căutării BDSC în baza ligandului *dadpm*

Analizând structurile din Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC), observăm că compușii coordinativi în baza ligandului 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) au fost obținuți și studiați în special, ultimele decenii, iar ligandul 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*) nu are structuri coordintative metalice în baza de date, doar două structuri organice. Cercetările recente legate de liganzii dați s-au axat pe elucidarea structurii cristaline și a mecanismelor de legare a moleculelor, iar metoda de sinteză fundamentală fiind evaporare lentă. În Figura 2, sunt reprezentați compușii coordinativi în baza ligandului *dadpm*, evidențiind dimensionalitatea acestora. Pentru obținerea compușilor cu acest ligand, în mare parte s-au folosit solvenții: CH₃OH, C₂H₅OH, C₂H₃N, DMF, SCN etc.

Pentru a face o vizibilitate asupra structurilor precăutate, în Figura 3 am reprezentat tipurile de polimeri coordinativi care se pot obține, utilizând acești liganzi.

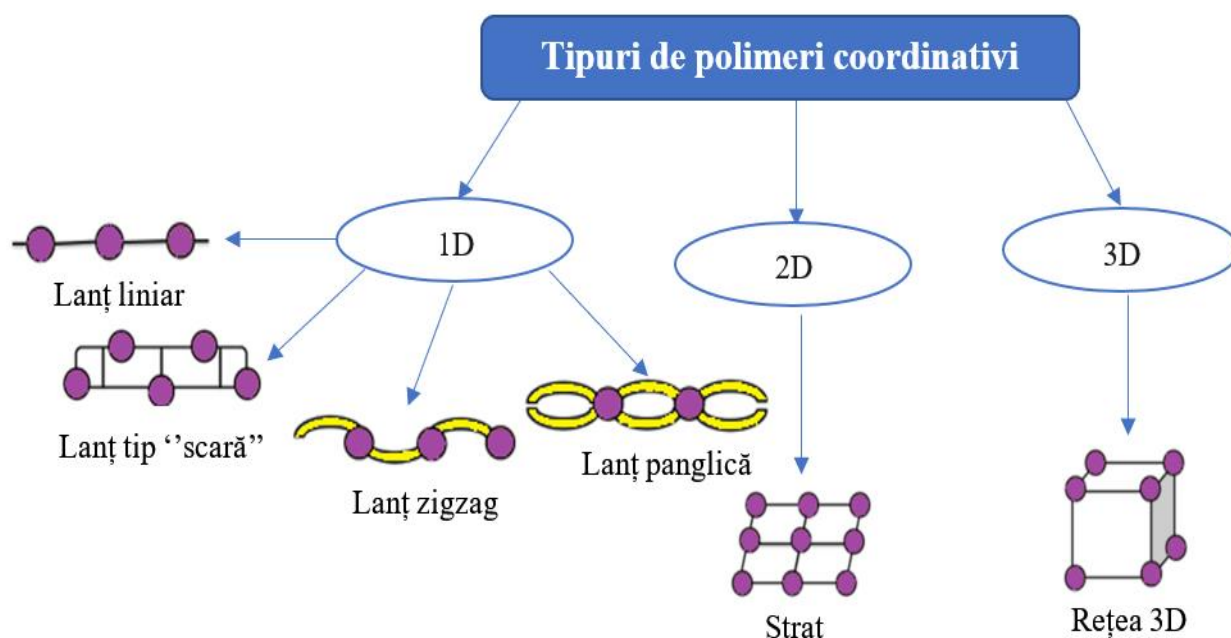


Fig. 3. Dimensionalitatea și geometria compușilor coordinativi formați în baza ligandului *dadpm*

Un exemplu de compus 0D ce formează prin intermediul legăturilor de hidrogen lanțuri de tip panglică este compusul $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{dadpm})_2]$ (Figura 4). Compusul dat este un complex octaedric mononuclear și are coordinat la atomul de metal: doi liganzi *dadpm trans* monodentați, două molecule de apă *trans* și două molecule *trans* NO_3^- . În acest compus grupările NH_2 necoordonate ale celor doi liganzi *dadpm* formează legături de hidrogen cu molecule de apă din complexi adiacenți [4].

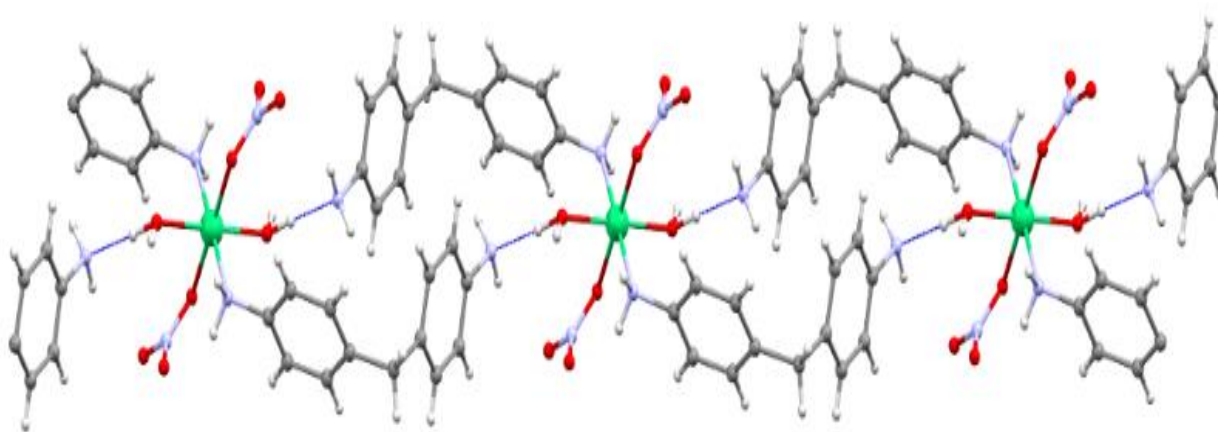


Fig. 4. Compus 0D, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{dadpm})_2]$ cu ligandul *dadpm* [DENVAU]

Compusul 1D, $[\text{CoCl}_2(\text{dadpm})]$ conține lanțuri paralele simple 1D, cu atomii de metal conectați prin liganzi *dadpm* unici. Acest compus prezintă o coordonare

tetraedrică ușor aplatizată. Legăturile de hidrogen implică atomii de Cl^- într-un lanț și grupările NH_2 ale unei catene adiacente [4] (Figura 5).



Fig. 5. Compus 1D, $[\text{CoCl}_2(\text{dadpm})]$ cu ligandul *dadpm* [DENTAS]

Un alt compus al ligandului *dadpm*, este compusul 2D, $[\{\text{Cd}(\text{dadpm})_2(\text{Cl})\}(\text{dca})]_n$ care are centrele metalice legate prin ligandul central și generează un lanț dublu catenar $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ care conține metacicluri $[\text{Cd}_2(\text{dadpm})_2]$, iar anioni de Cl^- leagă lanțurile adiacente în straturi 2D [9].

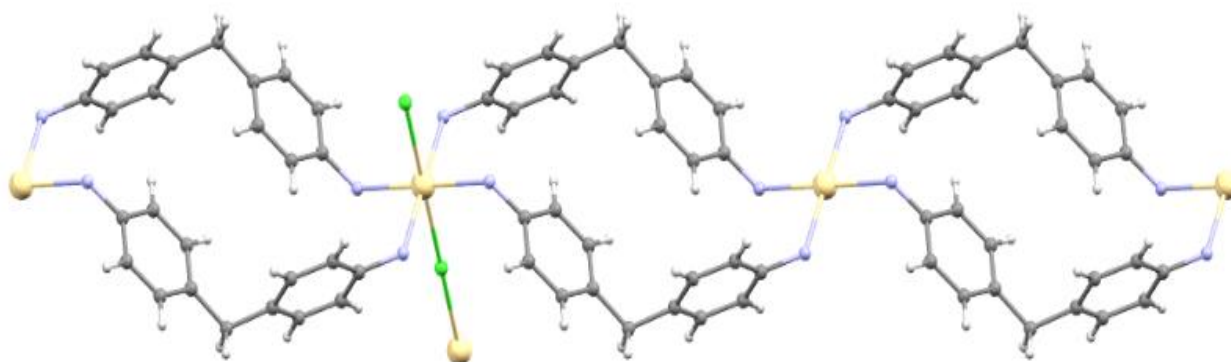


Fig.6. Compus 2D, $[\{\text{Cd}(\text{dadpm})_2(\text{Cl})\}(\text{dca})]_n$ cu ligandul *dadpm* [VALFEU]

În compusul $[\text{Cd}(\text{dadpm})(\text{SCN})_2]_n$, centrele metalice sunt legate de anionii tiocianat și formează lanțuri duble catenare care sunt legate prin dadpm, rezultând o structură 3D. Fiecare atom de cadmiu este situat în centru de inversie și este coordonat de doi atomi de azot ai anionului tiocianat și doi atomi de sulf tiocianat într-o geometrie trans ecuatorială, rezultând o structură de tip lanț care conține inele aromatice [9].

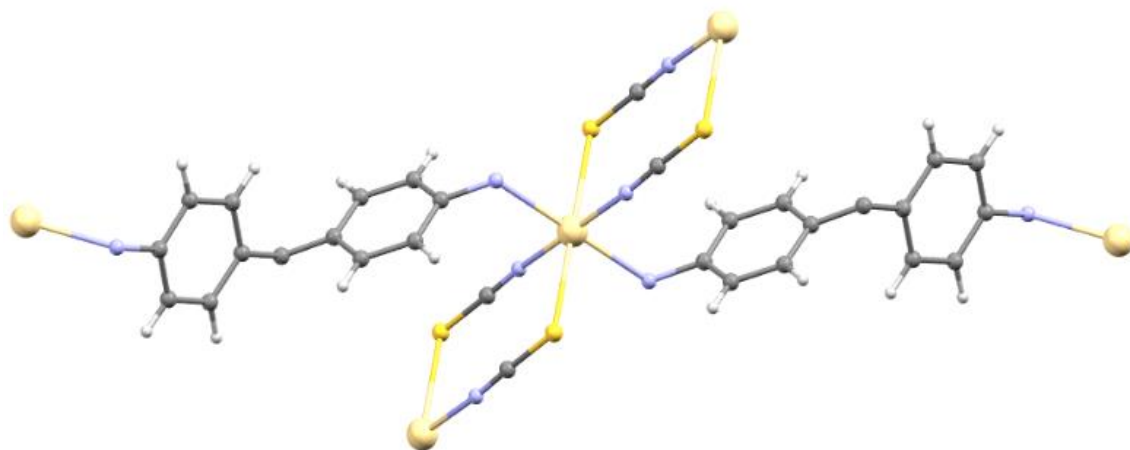


Fig. 7. Compus 3D, $[Cd(dadpm)(SCN)_2]_n$ cu ligandul *dadpm* [VALDUI]

În sinteza compușilor coordinativi, pe lângă liganzii centrali deseori sunt utilizați și o gamă largă de liganzi auxiliari, care au aproximativ aceeași structură, dar cu posibilitate de coordonare mai mare. În Figura 8 sunt reprezentați unii liganzi auxiliari, utilizați în sinteza compușilor coordinați împreună cu liganzii *dadpm* și *dadpe*.

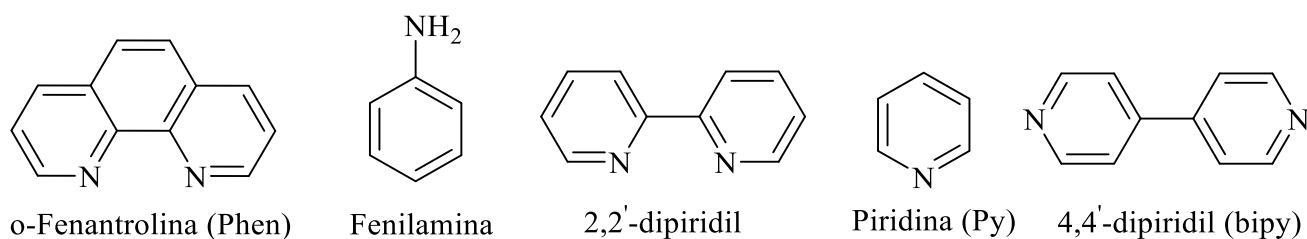


Fig. 8. Liganzii auxiliari utilizați pentru obținerea CC în baza *dadpm* și *dadpe*

Cercetările echipei noastre realizate până în prezent au soldat cu obținerea câtorva compuși coordinativi în baza liganzilor *dadpm* și *dadpe* având la bază și liganzi auxiliari. Polimerul 2D, $\{[Cd(bipy)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2(bipy)_{0.5}(dadpm) \cdot 2C_2H_5OH\}_n$, este unul dintre compușii obținuți de echipa noastră (Figura 9). În acest compus ligandul *dadpm* formează legături de hidrogen prin intermediul grupărilor amino terminale. Compusul obținut este rezultatul reacției $Cd(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, *dadpm* și ligandul *bipy* în C_2H_5OH . Structura cristalină a compusului a fost determinată prin difracția razelor X pe monocristal. Spectrul IR al compusului cât și a liganzilor utilizați sunt prezentate în Figura 10.

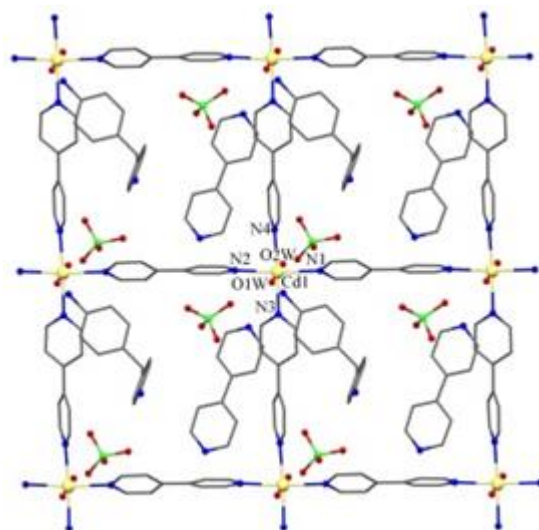


Fig. 9. Împachetarea în cristal a compusului
 $\{[\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{bipy})_{0.5}(\text{dadpm}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$, cu ligandul *dadpm*

Semnalele intense și medii din regiunile 3442 și 3414 cm^{-1} din spectrul IR al ligandului *dadpm*, precum și semnalele din spectrul compusului din regiunile 3450 și 3373 cm^{-1} , aparțin vibrațiilor de alungire ale grupelor NH_2 , ceea ce este în corespundere cu valorile înregistrate în literatura de specialitate pentru grupurile NH_2 coordonate și necoordonate.

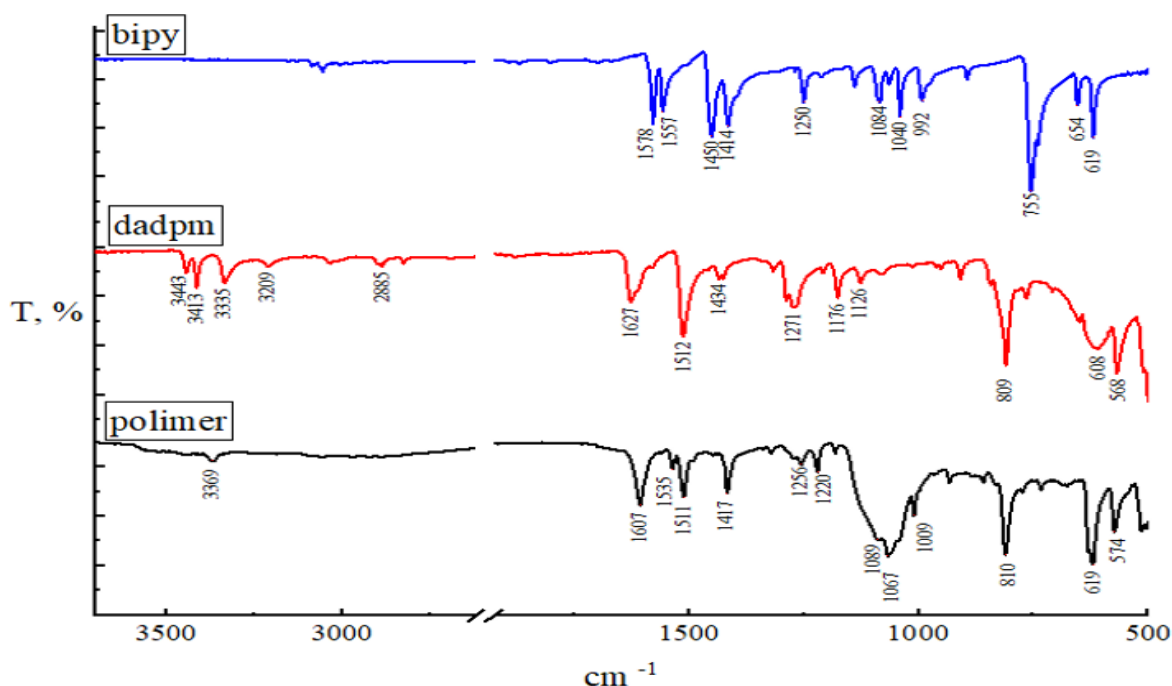


Fig. 10. Spectrul IR a polimerului
 $\{[\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{bipy})_{0.5}(\text{dadpm}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$

Pentru vibrațiile de îndoire $\delta(\text{NH})$ se observă un semnal puternic în regiunea 1625 cm^{-1} în spectrul ligandului și 1600 cm^{-1} în spectrul compusului obținut. Benzele de întindere din regiunea 2889 și 2825 cm^{-1} din spectrul ligandului și 2896 și 2849 cm^{-1} în spectrul compusului pot fi atribuite vibrațiilor $\nu_s(\text{CH}_2)$ și $\nu_{as}(\text{CH}_2)$. Oscilațiile de deformare ale grupărilor CH_2 alifatică și aromatică sunt prezente în regiunile $810 - 619\text{ cm}^{-1}$.

După cum am menționat mai sus, compușii cordinativi cu ligandul *dadpe* în BDSC, nu sunt, sunt doar două cocristale organice (Figura 11). Până în prezent echipa noastră a reușit obținerea a doi polimeri coordinativi cu ligandul *dadpe*, structura cărora a fost determinată, însă urmează a fi studiate proprietățile acestor compuși, în special, proprietățile adsorbitive.

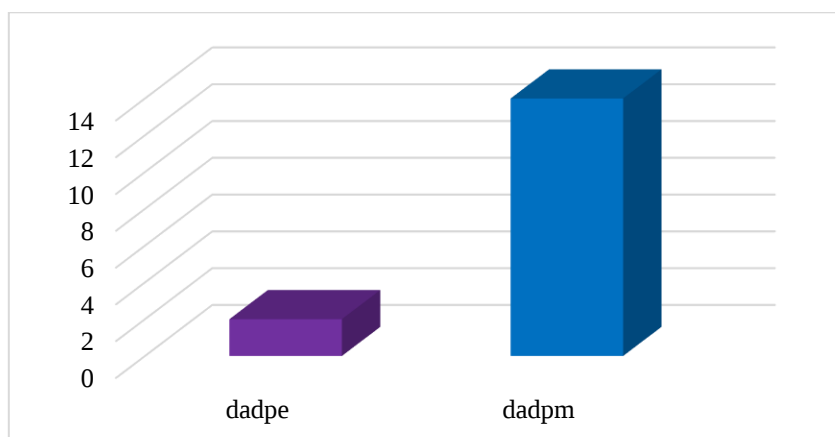


Fig. 11. Rezultatele căutării BDSC în baza liganzilor: 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) și 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*)

Compușii coordinativi au o importanță deosebită în industria chimică și în viața cotidiană. Însă, pe lângă toate acestea este bine cunoscut rolul deosebit de important al combinațiilor complexe în dezvoltarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă. Folosirea combinațiilor complexe în acest domeniu oferă posibilități multiple care favorizează lucrul în aceste direcții [13].

Concluzii

Totalizarea informației analizate în BDSC pentru liganzii: diaminodifenilmetan și diaminodifeniletan și sărurile folosite în obținerea compuşilor, se bazează pe cunoașterea și informarea pentru obținerea noilor monomeri și polimeri. Acest studiu deasemenea aduce și informații despre posibilitatea de combinare cu alți liganzi chelați, pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice a compuşilor noi obținuți.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectelor: ANCD 20.80009.5007.28 și ANCD 20.80009.5007.15

Bibliografie

1. GENBO, S., SHOUWU, G., FENG, P., YOUPING, H., & ZHENG DONG, L. Investigation of the crystal structure and NLO properties of 4-aminobenzophenone derivatives. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1993, 26(8B), B236–B237.
2. OLIVERI V. et al. Glycosylated copper (II) ionophores as prodrugs for b-glucosidase activation in targeted cancer therapy. In: *Dalton Trans.* 2013, Vol. 42, p. 2023–34.
3. CHEETHAM A. K., FERE, G., LOISEAU T. Open-framework inorganic materials. In: *Angew. Chem.Int.Ed.* 1999, Vol. 38, p. 3268-3292.
4. CARLUCCI, L., CIANI, G., PROSERPIO, D. M., & PORTA, F. New metal–organic frameworks and supramolecular arrays assembled with the bent ditopic ligand 4,4-diaminodiphenylmethane. *CrystEngComm*, 2006 8(9), 696–706.
5. BHATTACHARYA, S., & SAHA, B. K. Guest-Induced Isomerization of Net and Polymorphism in Trimesic Acid–Arylamine Complexes. *Crystal Growth & Design*. 2011 11(6), 2194–2204.
6. MELENTIEV E., PARA T., Unele aspecte ale chimiei compușilor complecși. Chișinău, 2013. 144 p.
7. BISSANTZ, C., KUHN, B., & STAHL, M. A Medicinal Chemist's Guide to Molecular Interactions. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2010, 53(14), 5061–5084.
8. SAKATA, Y., YAMAMOTO, R., SAITO, D., TAMURA, Y., MARUYAMA, K., OGOSHI, T., & AKINE, S. Metallonanobelt: A Kinetically Stable Shape-Persistent Molecular Belt Prepared by Reversible Self-Assembly Processes. *Inorganic Chemistry*. 2018.
9. LUO, J., HONG, M., WANG, R., CAO, R., SHI, Q., & WENG, J. Self-Assembly of Five Cadmium (II) Coordination Polymers from 4,4'-Diaminodiphenylmethane. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(9), 1778–1784.
10. CHILDS, S. L., WOOD, P. A., RODRÍGUEZ-HORNEDO, N., REDDY, L. S., & HARDCASTLE, K. I. Analysis of 50 Crystal Structures Containing Carbamazepine Using the Materials Module of Mercury CSD. *Crystal Growth & Design*, 2009 9(4), 1869–1888.
11. C. J. CARMALT, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4055.
12. D. CHISCA et al., *Polyhedron*, 2020, 192, 114844.
13. CHILDS, S. L., WOOD, P. A., RODRÍGUEZ-HORNEDO, N., REDDY, L. S., & HARDCASTLE, K. I. Analysis of 50 Crystal Structures Containing Carbamazepine Using theMaterialsModule ofMercury CSD. *Crystal Growth & Design*, 2009 9(4), 1869–1888

CZU:547.7:542.913

COMPUȘI COORDINATIVI CU ACIDUL 3(M)-AMINO BENZOIC: ANALIZA LITERATURII PRIVIND SINTEZA, STRUCTURA ȘI APLICARE

CAZACIOC Nadejda¹, CHIȘCA Diana^{1,2}

¹Laboratorul de cercetări interdisciplinare CPPUBI, UST

²Institutul de Fizică Aplicată

Rezumat. Compușii coordinativi și rețelele metal-organice sunt direcții de cercetare cu perspective glorioase în lumea chimiei organice și anorganice. Un interes sporit în această categorie prezintă compușii coordinativi ai acidului aminobenzoic pentru proprietățile biologice pe care le posedă: activitatea antifungică, antiinflamatoare, antibacteriană, proliferativă și anticancerigenă. Scopul acestei lucrări este de a analiza Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC) pentru anii 2013-2018, de a cerceta proprietățile compușilor coordinativi ai acidului (M-aba) cu metalele în special accentuându-se căutările compușilor coordinativi cu microelementele care au un rol vital important. Pentru compuși dați au fost studiate metodele de sinteză, modurile de coordinare ale metalului la ligand, proprietățile biologice cunoscute și alte domenii de utilizare studiate ale acestora.

Cuvinte cheie: compus coordinativ, acidul 3(M)-aminobenzoic, proprietăți biologice.

3(M)-AMINO BENZOIC ACID COORDINATING COMPOUNDS: LITERATURE REVIEW ON SYNTHESIS, STRUCTURE AND APPLICATION

Abstract. Co-ordinating compounds and metal-organic networks are exciting research directions in the world of organic and inorganic chemistry. Of particular interest in this category are aminobenzoic acid coordination compounds for the biological properties they possess: antifungal, anti-inflammatory, antibacterial, proliferative and anticancer activity. The aim of this paper is to analyze the Cambridge Structural Database (BDSC) for the years 2013-2018, to investigate the properties of the acid (M-aba) coordinative compounds with metals especially emphasizing the search for coordinative compounds with microelements that have an important vital role. For the given compounds the methods of synthesis, the modes of coordination of metal to ligand, known biological properties and other studied areas of their use were studied.

Keywords: coordinating compound, 3 (M) -aminobenzoic acid, biological properties.

Introducere

În ultimele decenii, proiectarea și construcția polimerilor coordinativi supramoleculari obținuți prin coordinarea ionilor metalici cu liganzi organici multifuncționali a primit atenție extinsă datorită topologiilor lor fascinante, proprietăților electrostatice, optice și magnetice și altele aplicații potențiale [29]. Identificarea domeniilor de aplicare practică a noilor compuși chimici este una dintre obiectivele importante ale științei contemporane axate pe transferul cunoștințelor din sfera cercetării în cea a elaborării tehnologiilor moderne în baza noilor materiale [5]. Compușii coordinativi reprezintă un domeniu al chimiei, a cărei importanță

actuală cuprinde atât partea fundamentală, cât și cea aplicativă a acestora [3]. Datorită gamei lor largi de moduri de coordonare și conformațiilor versatile atunci când se leagă de atomii de metal, liganzii multicarboxilați sunt de interes în proiectarea cadrelor metal-organice (MOFs) [33]. Cu un spectru larg de utilizare compușii coordinativi cuceresc vizibil domeniile științifice de cercetare, potențialul de implementare fiind multilateral, permite ancorarea compușilor în diverse domenii.

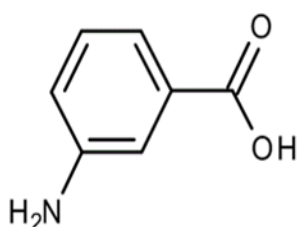
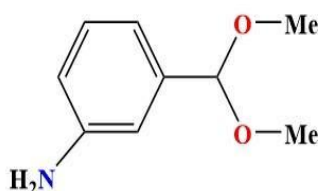


Fig. 1. Formula de structură a acidului 3(M) aminobenzoic (M-aba)

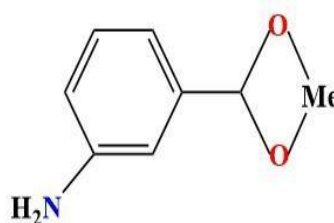
Sunt considerate materiale promițătoare pentru gamă diversă de aplicații pe care o posedă, cum ar fi stocarea gazelor [9, 16], cataliză eterogenă [8], magnetism [6] și conductibilitate [7], medicină [34, 36], agricultură [17], industria ușoară [37], industria alimentară [35] ș.a.

Rezultate și discuții

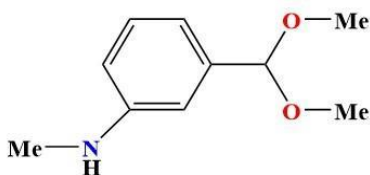
În seria de aminoacizi benzoici, un ligand important este acidul 3(M) aminobenzoic (M-aba) care are aplicații imense în biologie [30]. Molecula M-aba are o importanță considerabilă în industria farmaceutică pentru sinteza de analgezice, antihipertensive și vasodilatatoare, dar este și un model fascinant pentru cercetarea polimorfă datorită capacității sale de a cristaliza în cinci forme cristaline diferite, a căror nucleare depinde în principal de solvent [27].



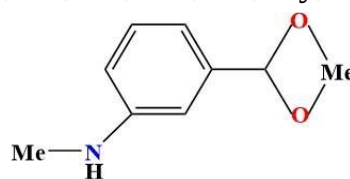
Me: Ca, Sn, Mn, Zn, Nd.



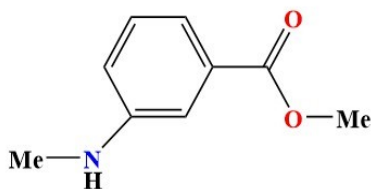
Me: Pb, Zn, Mn, Pr, Nd, Gd, Y, Er, Lu, La, Tb, Ce, Sm, Eu, Dy, Ho, Tm



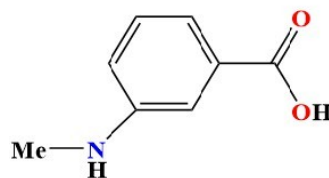
Me: Mn, Ag, Cd, Ni.



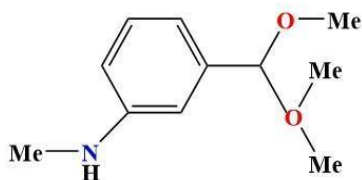
Me: Ag, Zn, Hg.



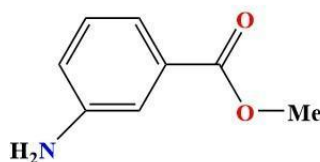
Me: Cd, Zn.



Me: Ag, Hg, Cd.



Me: Ag.



Me: Cd, Zn.

Fig. 2. Moduri de coordonare a metalelor cu ligandul acid M-aba

Acidul m-aminobenzoic (M-aba) este un derivat popular al monomerului extrem de conductiv al anilinei, care conține o grupare carboxil (-COOH) în scheletul său, care este benefică pentru diferite interfețe și bioanalize [23]. Moleculele dintre acești acizi sunt capabili să formeze polimeri sau să fie legați de moleculele de polimer prin grupările amină în timp ce sunt, de asemenea coordonate de ionul metalic prin grupările carboxilat sau ambii [13]. Distribuția sarcinii într-o moleculă este crucială în determinarea proprietăților sale fizice și chimice. Derivații acidului aminobenzoic sunt molecule mici biologic active, care au două situsuri posibile de protonare: amina (*N*-protonația) și oxigenul carbonil (*O*-protonația) [15].

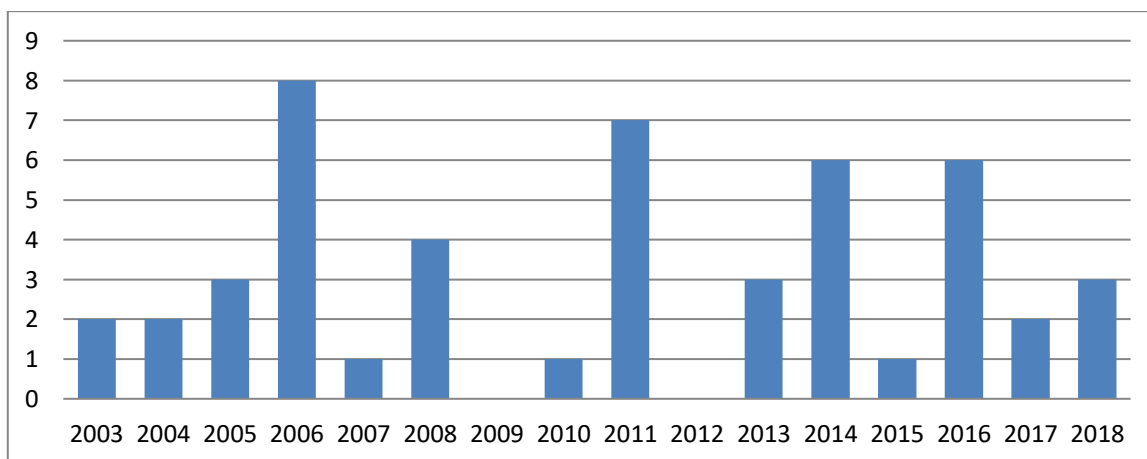


Fig. 3. Compuși coordinativi cu ligandul acidul M-aba sintetizați în perioada 2013-2018

Studiul Bazei de Date Structurale Cambridge (BDSC) a scos în evidență 49 compuși cu metalele care au fost sintetizați pe parcursul anilor 2003 - 2018 (vezi Figura 3). Din Figura 4 observăm că cercetătorii internaționali au pus un accent deosebit pe sinteza și studiul compușilor coordinativi ai ligandului M-aba cu metalele care sunt parte a microelementelor cu o vitalitate reală: Zn [1, 12, 13, 25 , 32], Mn [4, 8, 10, 14, 24, 26] și în același timp prioritar pentru ei a fost studiul compușilor coordinativi cu Ag [11, 18, 28] care este un microelement cu rol biologic neglijabil sau necunoscut.

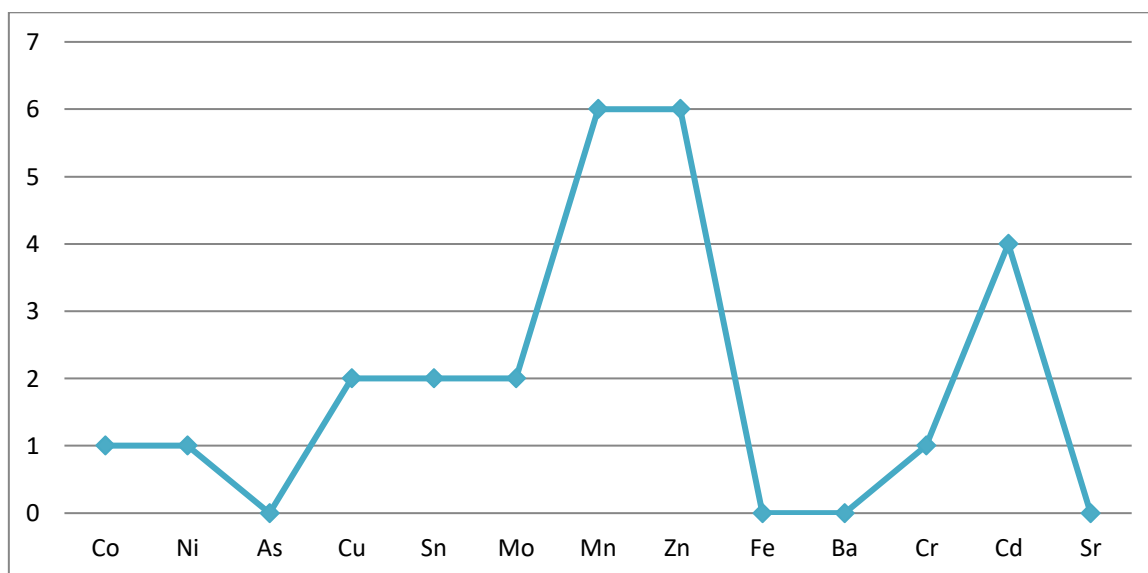


Fig. 4. Compuși coordinativi ai ligandului M-aba cu microelemente

Nestudiați până la moment rămân compușii coordinativi ai ligandului M-aba cu microelemente cu o vitalitate reală precum: As și Fe și microelemente cu o vitalitate potențială: Ba, Sr. În același timp găsim doar câte unul - doi compuși pentru: Ni, Co, Cu metale al căror rol biologic este destul de important pornind de la faptul că sunt esențiale în procesele de formare a sângelui. Cuprul face parte din multe metaloenzyme și joacă un rol crucial în procesul biologic de asemenea compușii cuprului își găsesc diverse aplicații farmacologice datorită sa anti-ulcer, antiinflamator, anticonvulsivant, anti-tremor [2] dar constatăm cu regret că domeniul cercetării compușilor coordinativi cu cupru nu este explorat.

Din cei 20 compuși ai ligandului cu microelemente în BDSC observăm că 7 sunt compuși formați în urma sintezei directe dintre Metal și M-aba (vezi Figura 5) 5 sunt compușii cu ligandul M-aba și 1,10-fenantrolină – PHEN și câte 4 compuși pentru liganzii: 4,4'-Bipiridină – 4,4'-BPY și 2,2'-Bipiridină – 2,2'-BPY.

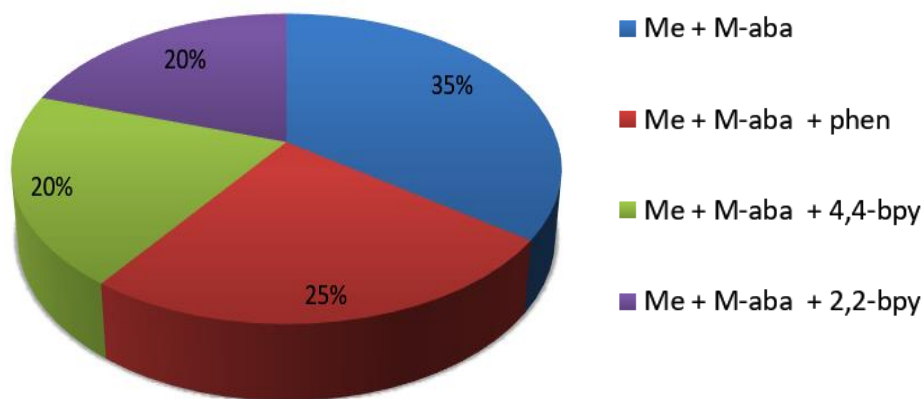


Fig. 5. Numărul compușilor coordinativi sintetizați ai ligandului M-aba cu indicarea ligandului piridinic utilizat

Din analiza literaturii de specialitate desprindem 4 tipuri de sinteze a compușilor coordinativi ai metalelor cu ligandul M-aba și alți liganzii punte: (4,4-BPY), (2,2-BPY) și (PHEN). Majoritatea compușilor sintetizați au fost obținuți prin metode de sinteză precum: evaporare lentă [33], refluxare [2], hidro/solvotermală la temperaturi de 150 °C, timp de 48 h [8], în majoritatea cazurilor utilizându-se în calitate de solvenți apa și metanolul.

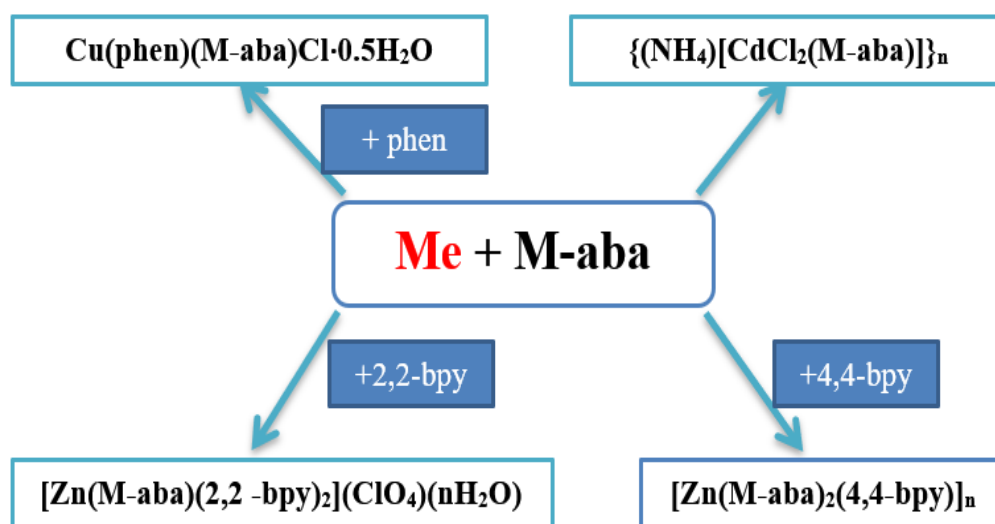


Fig. 6. Tipuri de interacțiuni evidențiate din studiul BDSC

Detalii despre unii compuși regăsiți în BDSC despre metodele de sinteză și solvenții utilizați în sinteza compușilor coordinativi ce conțin ligandul M-aba sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Compuși coordinativi în baza ligandului M-aba regăsiți în BDSC

Nr.	Formula compusului	Metode de sinteză	Culoarea cristalelor	Codul BDSC
1.	$[\text{Cd}(-\text{SCN})_2(\text{M-aba})_2]_n$	Agitare simplă Solvent apă Filtrare, evaporare lentă	Galbene	WABDAF
2.	$[\text{Zn}(\text{BPY})(\text{M-aba})\text{Cl}]_2$	Solvent: apă, metanol Evaporarea lentă	Galbene	TARWOZ
3.	$[\text{Mn}(\text{M-aba})_2]_n$	Solvent apă, etanol Evaporare lentă	Galbene	UCUQEP
4.	$[\text{Mn}(\text{PHEN})_2(\text{M-aba})(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{M-aba} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	Agitare simplă Solventa apă Filtrare, evaporare lentă	Incolore	UDAMAO
5.	$[\text{Zn}(\text{M-aba})(\text{BPY})](\text{ClO}_4)$	Solvotermală Solvent etanol $T=150\text{ }^\circ\text{C}$, timp 48 ore	Incolore	ETANOD
6.	$[\text{Mn}(\text{BPY})_5(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ $2(\text{M-aba}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	Agitare simplă Solvent etanol $T=80\text{ }^\circ\text{C}$, timp 30 minute	Incolore	ETANUJ
7.	$[\text{Cd}_2(\text{BPY})_5(\text{H}_2\text{O})_6]-$ $(\text{M-aba})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Agitare Solvent etanol $T=80^\circ\text{C}$, timp 30 min	Incolore	ISAVEE
8.	$[\text{Zn}(\text{M-aba})$ $(\text{BPY})_2](\text{ClO}_4)(n\text{H}_2\text{O})$	Agitare simplă Solvent metanol, timp 15 min	Nu este indicat	FIKCAF
9.	$[\text{Mn}(\text{M-aba})_2(\text{BPY})]_n \cdot n(\text{BPY})$	Solvotermală $T=140\text{ }^\circ\text{C}$, timp 72 ore	Roz deschis	FIRQAA
10.	$[\text{ZnM-ABA}_2(\text{BPY})]_n$	Solvotermală $T=140\text{ }^\circ\text{C}$	Galbene	XUJGIU
11.	$\{(\text{NH}_4)[\text{CdCl}_2(\text{M-aba})]\}_n$	Solvotermală Solvent: apă $T=135^\circ\text{C}$, timp 72 ore	Roșie	HUMPIQ
12.	$\text{Cu}(\text{PHEN})(\text{M-aba})\text{Cl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Agitare Solvent methanol $T=50^\circ\text{C}$, timp 30 min	Verde	GALFIL

Analiza literaturii de specialitate ne vorbește despre o mare varietate de aplicații a compușilor coordinativi cu acidul aminobenzoic, spre exemplu compușii coordinativi ai Ag sunt utilizați ca materiale funcționale, nanotehnologii pentru recunoașterea biologică [21]. Compușii Mn și Cu posedă proprietăți ferimagnetice și metamagnetice

[17, 20], astfel ele prezintă un subiect important în cercetările din domeniul magnetismului molecular și al chimiei materialelor, precum și noilor tipuri de materiale magnetice bazate pe molecule. Compușii coordinativi ai lantanidelor La, Nd, Er, Yb pe lângă luminiscenta mai au și capacitatea de a acționa ca inhibitori de coroziune în acest domeniu fiind chiar mai eficienți decât compușii cromului [6]. Cunoscuți în lumea medicinei ca compuși importanți prin activitatea lor antiproliferativă compușii coordinativi ai Sn [19] sunt încă insuficient cercetați. S-a constatat că compușii coordinativi ai Zn cu M-aba inhibă agentul cancerigen [31]. Compușii coordinativi ai acestor metale cu ligandul M-aba pot deveni ținta unor cercetări complexe deoarece acești compuși tind să suprimă în special creșterea celulelor maligne în țesutul înconjurător, fapt pentru care prezintă un interes sporit pentru societate.

Concluzii

Cercetarea și analiza compușilor coordinativi ai metalelor tranziționale cu molecule biochimice prezintă un interes sporit deoarece acești compuși posedă proprietăți fizico-chimice cu potențial sporit de aplicare în sistemele biologice și medicale. Pe baza datelor din literatura de specialitate putem concluziona că compușii coordinativi ai acidului M-aba deși au un potențial biologic sporit, din păcate rămân încă necercetați la moment, fapt ce ne permite continuarea studiilor privind sinteza și studiul compușilor noi cu ligandul M-aba.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectului ANCD 20.80009.5007.28 „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexelor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”

Bibliografie

1. AN-ZHI TAN, YOU-HUAN WEI, ZI-LU CHEN, FU-PEI LIANG, RUI-XIANG HU (2006) Wuji Huaxue Xuebao(Chin.)(Chin.J.Inorg.Chem.), 22,394
2. BATOOL S. S., GILANI S. R., TAHIR M.N., HARRISON W. T. A. (2016) Zh.Strukt.Khim.(Russ.)(J.Struct.Chem.) ,57,991
3. BULHAC, I.; ȘTEFÎRȚĂ, A.; COROPCEANU, E. Compuși coordinativi și compoziții cu proprietăți utile pentru biotehnologii agricole. In: Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii). 2015, nr. 1(81), pp. 193-209. ISSN 1814-3237.
4. CHAO-JUN HE, WEI-YANG WANG, YU-FANG WANG (2014) Synth.React. Inorg., Met.-Org.,Nano-Met.Chem. ,44,492
5. COROPCEANU, E. Proprietăți utile ale unor compuși coordinativi în baza liganzilor dioximici. In: Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii). 2013, nr. 6(66), pp. 183-189. ISSN 1814-3237.

6. DIETZEL P. D., JOHNSEN R. E., BLOM R. and FJELLVAG H., *Chem.–Eur. J.*, 2008, 14, 2389–2397.
7. GIVAJA G., AMO-OCHOA P. , GO'MEZ-GARCI'A J. and ZAMORA F., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 115.
8. LEE J., FARHA O.K., ROBERTS J., SCHEIDT K.A., NGUYEN S.T. and HUPP J.T., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1450.
9. LI J.-R., KUPPLER R. J. and ZHOU H.-C. , *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1477.
10. LI YAN, JIA LI (2017) *Inorg.Nano-Metal Chem.* ,47,897
11. MING-XIU DU, MING-SHENG WANG, GUO-CONG GUO (2018) *Inorg.Chem.Comm.* ,92,22
12. PALANISAMI N., RAJAKANNU P., MURUGAVEL R. (2013) *Inorg.Chim.Acta* ,405,522
13. RONG-GUANG LIN (2015) *Inorg.Chim.Acta* ,432,46
14. RUIHU WANG, DAQIANG YUAN, FEILONG JIANG, LEI HAN, SONG GAO, MAOCHUN HONG (2006) *Eur.J.Inorg.Chem.* ,1649
15. SEO, J., WARNKE, S., GEWINNER, S., SCHÖLLKOPF, W., BOWERS, M; PAGEL, K., VON HELDEN, G. (2016). The impact of environment and resonance effects on the site of protonation of aminobenzoic acid derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (), 10.1039/C6CP04941A–. doi:10.1039/C6CP04941A
16. SUH M. P., PARK H. J., PRASAD T. K. and LIM D.W., *Chem. Rev.*, 2012, 112, 782–835.
17. ŚWISŁOCKA, R., KALINOWSKA, M., FERENC, W., SARZYŃSKI, J. and LEWANDOWSKI, W. "Spectroscopic and magnetic properties of Cu(II) complexes with selected biologically important ligands" *Open Chemistry*, vol. 10, no. 4, 2012, pp. 1095-1105. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0026-1>
18. ȘTEFÎRȚĂ, A., BRÎNZĂ, L., TOMA, S. ș.a. Opțiuni fiziologice de fortificare a performanțelor biologice a plantelor în condiții de umiditate insuficientă. În: *Diminuarea impactului factorilor pedoclimatici extremali asupra plantelor de cultură. Monografie. Chișinău: Știința*, 2008, p.166-203. ISBN 978-9975-62-231-8
19. TZIMOPOULOS D., GDANIEC M., BAKAS T., AKRIVOS P.D., Structural elucidation for triorganotin derivatives of 3-amino, 4-amino and 3,5-diaminobenzoate. Crystal structures of triphenyltin 4-aminobenzoate and trimethyl and triphenyltin 3,5-diaminobenzoate, *J. Coord. Chem.* 62 (2009) 1218–1231.
20. WANG R., HONG M., LUO J., JIANG F., HAN L., LIN Z., CAO R., Syntheses and characterizations of six hydrogen-bonded silver(I) complexes from assembly of silver(I) nitrate and aminobenzoic acid, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 103–114.
21. WANG R., YUAN D., JIANG F., HAN L., GAO S., HONG M., Syntheses, structures, and characterization of two manganese(II)-aminobenzoic complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 8 (2006) 1649–1656.
22. WANG RUIHU, MAO CHUN HONG, JUNHUA LUO, FEILONG JIANG, LEI HAN, ZHENZHONG LIN, RONG CAO (2004) *Inorg.Chim.Acta* ,357,103
23. WANG S, MA Y, WANG Y, JIAO M, LUO X, CUI M, One-step electrodeposition of poly(m-aminobenzoic acid) membrane decorated with peptide for antifouling biosensing of

- Immunoglobulin E, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110706>
24. WANG Y. F., SUN X. Y., GENG J. L. (2016) *Koord.Khim.(Russ.) (Coord.Chem.)*, 42,143
 25. WANG Y., OKABE N. (2005) *Chem.Pharm.Bull.* ,53,645
 26. WEN-ZHI ZHANG (2006) *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* ,62,m857
 27. WILLIAMS P. A., HUGHES C. E., KEAT LIM G., KARIUKI B. M. AND HARRIS K. D. M., "Discovery of a new system exhibiting abundant polymorphism: m-aminobenzoic acid", *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12, 3104-3113.
 28. XIAO-LI LU, HUA WU, JIAN-FANG MA, JIN YANG (2011) *Polyhedron* ,30,1579
 29. YAGHI, O. M., O'KEEFFE, M., OCKWIG, N. W., CHAE, H. K., EDDAOUDI, M. & KIM, J. (2003). *Nature*, 423, 705–714.
 30. YAMAMOTO A., SAKANE T., SHIBUKAWA M., HASHIDA M., SEZAKI H., *J. Pharm. Sci.* 80 (1991) 1067
 31. ZHILI FANG, QIXIANG NIE (2011) *J.Coord.Chem.* ,64,2573
 32. ZHOU D.-M., ZHAO X.-L., LIU F.-Y., KOU J.-F. (2015) *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Chem.* ,71,673
 33. ВОЛОШИН, Я.З., ВАРЗАТСКИЙ, О.А., БУБНОВ, Ю.Н. Клеточные комплексы переходных металлов в биохимии и медицине. В: *Известия АН. Серия „Химия”*, 2007, №4, с.555-582. ISSN 0002-3353
 34. ДЕСЯТНИК, А.А., ТЮРИНА, Ж.П., КЛАПКО, С.Ф. и др. Некоторые аспекты биосинтеза внеклеточных гидролаз микромицетов из родов *Rhizopus* и *Aspergillus* в присутствии комплексных соединений кобальта(III) с фторсодержащими анионами. В: *Buletinul AŞM. Seria „Ştiinţele vieţii”*, 2010, nr.1, p.121-128. ISSN 1857-064X
 35. ДЯТЛОВА, Н.М. Теоретические основы действия комплексонов и их применение в народном хозяйстве и медицине. В: *Журнал ВХОИМ Д.И. Менделеева*, 1984, XXX, №.3, с.247-260. ISSN 0373-0247
 36. ЕГОРОВА, З.Н., ПРОСКИНА, Н.Н., ХОРОШУН, И.В., БУЛУШЕВА, И.Е. Исследование взаимодействия диоксиминов кобальта(III) с восстановителями кубовых красителей. В: *Известие ВУЗов. Химия и химическая технология*, 1984, т.27, №4, с.393-396. ISSN 0579-2991

CZU:54.057:543.645.4+632.4

SINTEZA ORIENTATĂ A ENZIMELOR LIPOLITICE LA TULPINA FUNGICĂ *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03 ÎN CULTURĂ SUBMERSĂ

¹CILOCI Alexandra, ²BULHAC Ion, ¹CLAPCO Steliana, ²URECHE Dumitru,
¹DVORNINA Elena, ¹LABLIUC Svetlana, ¹MATROI Alexandra

¹Institutul de Microbiologie și Biotehnologie

²Institutul de Chimie

Rezumat. A fost stabilit efectul stimulator al complexului heterometalic în bază de piridin-2,6-dicarbonil diclorurei și sărurile de Sr(II) asupra sintezei lipazelor exocelulare la micromiceta *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03. În baza rezultatelor obținute a fost elaborat un procedeu de sinteză orientată a lipazelor ce prezintă un șir de avantaje precum, majorarea activității lipolitice cu 79,5% și reducerea duratei de cultivare cu 24 ore, fapt ce asigură obținerea în termeni restrânși (1 zi) și cu cheltuieli diminuate a preparatelor enzimactice lipolitice cu activitate sporită.

Cuvinte cheie: lipaze, compuși coordinativi, fungi miceliali, sinteză orientată, procedee de cultivare.

ORGANIZED SYNTHESIS OF LIPOLYTIC ENZYMES IN FUNGIC STEM *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03 IN SUBMERSED CULTURE

Abstract. The stimulatory effect of the heterometallic complex based on pyridine-2,6-dicarbonyl dichloride and Sr(II) salts on the exocellular lipases synthesis in *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03 fungal strain was established. Based on the obtained results, a method of lipase synthesis was developed. The proposed method is characterized by some advantages, such as increase of lipolytic activity by 79.5% and reduction of the cultivation duration by 24 hours, which ensures the obtaining in short terms (1 day) and with reduced costs of high-activity lipolytic enzyme preparations.

Keywords: lipases, coordinative compounds, mycelial fungi, oriented synthesis, methods of cultivation.

Lipazele (3-acil-glicerol-hidrolaze) reprezintă catalizatori biologici multifuncționali caracterizați prin capacitatea de a realiza atât hidroliza acilgliceridelor până la glicerină și acizi grași liberi, cât și reacții de liză a alcoolilor, acizilor, reacții de esterificare, prezentând importanță majoră pentru procesele biotehnologice. Lipazele microbiene atrag atenția prin specificitatea înaltă față de substrat și stabilitate în condiții chimice și fizice variate [3], fiind pe larg utilizate în industria alimentară, chimică, farmaceutică, medicină, producerea detergenților biodegradabili, fabricarea articolelor din piele etc. Printre microorganismele producătoare de lipaze preferință se acordă fungilor miceliali, capabili să producă un spectru extins de enzime extracelulare care pot fi recuperate ușor din mediul de cultivare, fără costuri excesive [2].

În ultimele decenii în scopul sporirii biosintezei enzimelor la micromicete sunt intens studiați compușii coordinativi ai elementelor 3d, unii manifestându-se promițător în calitate de biostimulatori ai biosintezei lipazelor. Astfel, includerea în

mediul nutritiv a compușilor coordinativi ai cobaltului(III) – $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{ZnF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{TiF}_6]$ (DH – monoanion de dimetilglioximă, An – anilină), în calitate de biostimulatori, asigură creșterea capacității biosintetice a micromicetei *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03 producătoare de lipaze și reducerea duratei de cultivare [4, 5].

Studiul prezent a avut drept scop elaborarea unui procedeu de sinteză orientată a lipazelor la micromiceta *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03 cu aplicarea în calitate de stimulator a unui complex heterometalic în bază de piridin-2,6-dicarbonil diclorură și săruri de Sr(II), selectat în cadrul unor experiențe de screening anterioare.

Rezultatele cercetărilor (Tabelul 1) demonstrează că pe mediul cu biostimulatorul $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$, în concentrațiile de 0,0025; 0,005; 0,010 și 0,015 g/L, sporirea activității lipolitice a fost de 13,1-79,5% față de martor, maxima de biosinteză a lipazelor la tulpina producătoare la cultivare în condiții clasice constituind 34167 U/mL, față de 28413-61321 U/mL în variantele experimentale, concentrația optimă fiind de 0,005 g/L. S-a relevat inclusiv faptul că activitatea variantelor experimentale deja în prima zi de cultivare prezintă valori ale activității lipolitice superioare nivelului probei de referință manifestat în a 2-a zi – perioada de acumulare maximală a lipazelor exocelulare caracteristică pentru producător.

Tabelul 1. Influența diferitor concentrații a stimulatorului ($[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$) asupra activității lipolitice a tulpinii *Rhizopus arrhizus* CNMN FD 03 la cultivarea submersă

Variante	Conc. stimulator, g/L	1-a zi		a 2-a zi	
		Activitatea, U/mL	%, de referință*	Activitatea, U/mL	%, față de martor
$[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{SCN})_4]$	0,0025	39233	124,5/114,8	40678	119,1
	0,005	61321	194,6/179,5	35397	103,6
	0,010	38634	122,6/113,1/	33723	98,7
	0,015	28413	90,2	27334	80,0
martor	-	31500	100,0	34167	100,0

*194,6/179,5/105,6 – față de martorul zilei/ față de valoarea maximă a martorului (ziua a 2-a).

Cea mai favorabilă concentrație a compusului coordinativ este cea de 0,005 g/L care asigură în prima zi de cultivare un spor al activității lipolitice cu 94,6% față de martorul din aceeași zi și 79,5% față de valoarea maximă relevată la proba martor (34167 U/mL) din ziua a 2-a de cultivare. Datele obținute au servit drept bază în

elaborarea unui procedeu de sinteză orientată a lipazelor la micromiceta *Rh. arrhizus* (Figura 1).

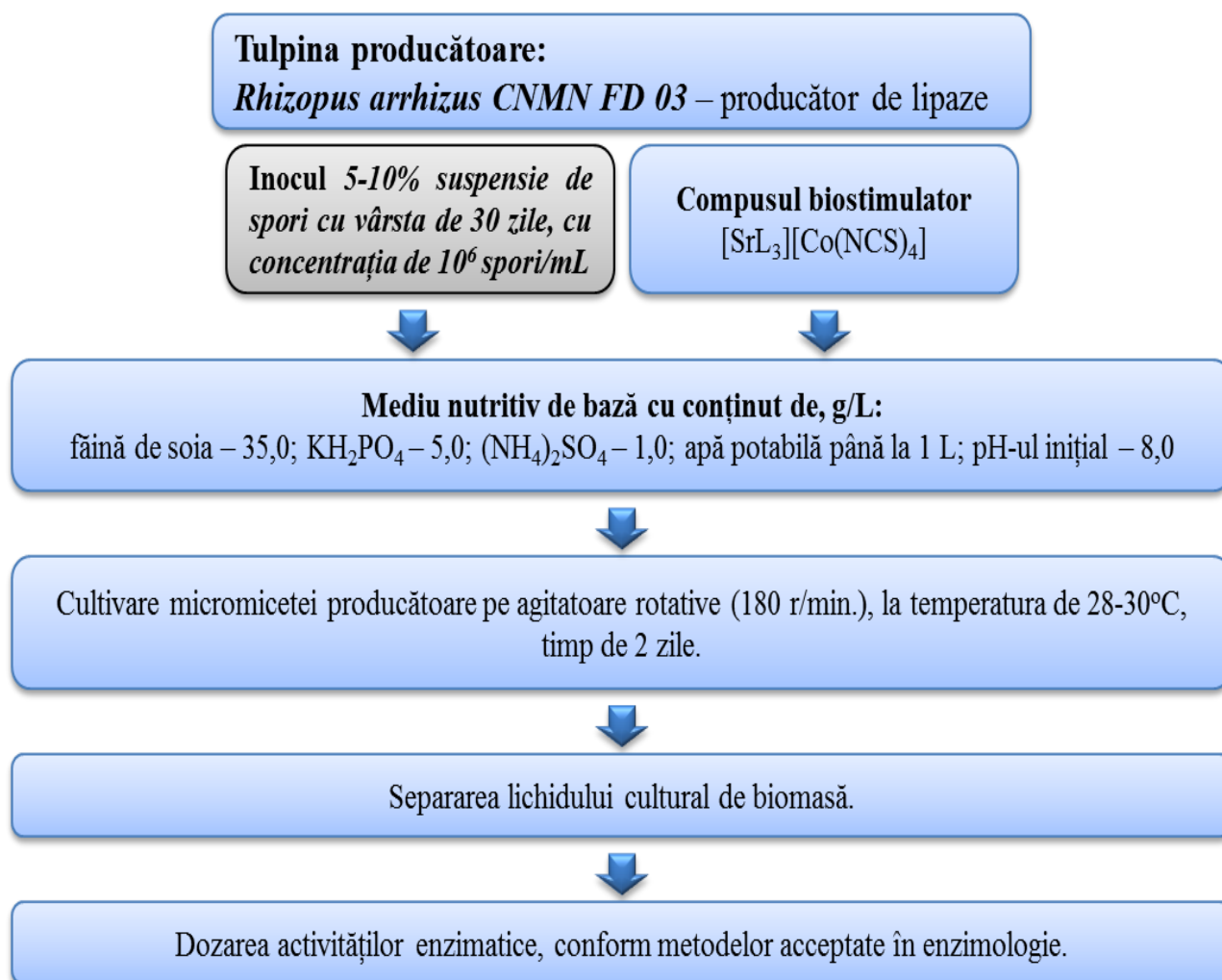


Fig. 1. Schema de realizare a procedurii de sinteză orientată a lipazelor la micromiceta *Rh. arrhizus* CNMN FD 03 cu utilizarea complexului Sr(II)

Concluzii

A fost stabilit efectul stimulator al complexului heterometalic în bază de piridin-2,6-dicarbonil diclorură și săruri de Sr(II) asupra sintezei lipazelor exocelulare la micromiceta *Rh. arrhizus* CNMN FD 03. Rezultatele au fost valorificate în elaborarea unui procedeu de sinteză orientată a lipazelor ce prezintă un șir de avantaje: majorarea activității lipolitice cu 79,5% și reducerea duratei de cultivare cu 24 ore, fapt ce asigură obținerea preparatelor enzimactice cu activitate sporită în termeni restrânși.

Cercetările au fost efectuate în cadrul PS 2020-2023 a Republicii Moldova prin proiectul 20.80009.5007.28 „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexșilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentafi” cu finanțare de către ANCD.

Bibliografie

1. DESEATNIC, A.; SÎRBU, T.; TIURINA, J.; LABLIUC, S. Tulpină de fungi *Rhizopus arrhizus* Fisher 67, producător de enzime lipolitice. Brevet de invenție MD 2458 2004.07.23.
2. SINGH, A.K.; MUKHOPADHYAY, M. Overview of fungal lipase: A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2012, 166(2), 486-520.
3. АЛЬМЯШЕВА Н.Р.; ГОЛЫШКИН А.В. Закономерности биосинтеза липолитических ферментов ксилотрофным базидиомицетом *Fomes fomentarius*, Современные проблемы науки и образования. 2016. № 6, <https://science-education.ru/ru/article/view?id=25835>
4. ДЕСЯТНИК, А.А. и др. Некоторые аспекты биосинтеза внеклеточных гидролаз микромицетов из родов *Rhizopus* и *Aspergillus* в присутствии комплексных соединений кобальта(III) с фторосодержащими анионами. *Buletinul AȘM, Științele vieții*. 2010, 1(310), p. 121-128.

CZU:577:628.511.135+549.51

TESTAREA ELECTROCHIMICĂ A MATERIALELOR ANODICE PENTRU PILELE DE COMBUSTIE CERAMICE

CIOATERĂ Nicoleta¹, SPÎNU Cezar-Ionuț¹

¹Universitatea din Craiova, Departamentul de Chimie, Calea București 107I, Craiova,
România

Rezumat. Creșterea eficienței pilelor de combustie ceramice constituie o importantă direcție de cercetare în domeniul surselor de energie nepoluante. Acest deziderat poate fi atins prin identificarea de noi materiale pentru componentele lor. În acest studiu au fost sintetizate materiale compozite de tip cermet cu un conținut ridicat de Ni (20 % m) utilizând două metode diferite, morfologia acestora fiind evidențiată prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM). Pulberea obținută prin sinteză directă a fost procesată și testată electrochimic în celule simetrice, fiind efectuate măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică în hidrogen, în domeniul de temperatură 500-800°C, observându-se o scădere a rezistenței odată cu creșterea temperaturii.

Cuvinte cheie: compozite; oxizi solizi; sol-gel; spectroscopie de impedanță electrochimică; pile de combustie.

ELECTROCHEMICAL TESTING OF SOFC ANODE MATERIALS

Abstract. Nowadays, an area of active research in the field of clean power sources is the increase in Solid Oxide Fuel Cell efficiency. This goal can be achieved through the development of new materials for their components. In this study, two synthesis procedures were used in order to obtain cermet composites with a nickel content as high as 20 wt%. Their morphology was evidenced by Scanning Electron Microscopy (SEM). The powder prepared by direct synthesis was processed and electrochemically tested in symmetrical cells by EIS measurements under H₂ atmosphere, in the temperature range 500-800°C. A decrease in resistance with the increase in temperature was evidenced.

Keywords: composites; solid oxides; sol-gel; electrochemical impedance spectroscopy; fuel cells.

Introducere

Pilele de combustie ceramice (SOFCs) sunt surse alternative de energie, cu eficiență ridicată în obținerea energiei electrice din hidrocarburi și combustibili fosili. O componentă importantă a pilei de combustie ceramice este anodul, acesta având rolul de a cataliza reacția combustibilului cu ionii de oxid din electrolit și de a conduce electronii rezultați din reacția electrochimică de oxidare în circuitul extern. Materialul utilizat pe scară largă la confecționarea anodului SOFC este reprezentat de compozitul de tip cermet Ni-YSZ [1, 2]. Principalele dezavantaje ale acestui material sunt reprezentate de dilatarea termică diferită de cea a electrolitului și de aglomerarea Ni pe parcursul funcționării pe termen lung, dezavantaje datorate conținutului ridicat de Ni (uzual aprox. 50% vol) [3]. Studiul își propune dezvoltarea de noi materiale anodice prin utilizarea unor componente ceramice cu conductivitate superioară celei a YSZ.

Rezultate și discuții

A fost sintetizat un nou material compozit NiO – ceramică prin 2 metode: (i) sinteză directă prin metoda Pechini și (ii) impregnare, ale căror etape sunt prezentate în Figura 1. Componenta ceramică are structură cristalină de tip cuspidină, cu stoichiometria $\text{La}_4\text{Ti}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{10\pm\delta}$, prin calcinare la 950°C timp de 5h prin metoda Pechini modificată.

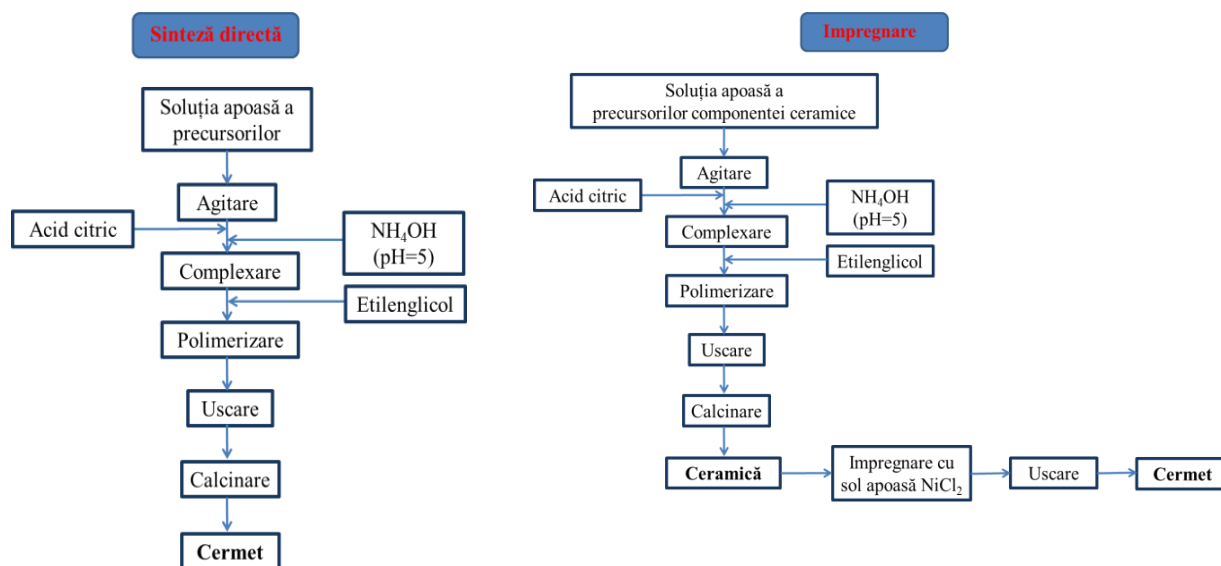


Fig. 1. Etapele metodelor de sinteză ale pulberilor compozite cermet

Morfologia pulberilor cu compoziția 50% NiO-50% $\text{La}_4\text{Ti}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{10\pm\delta}$, sintetizate prin cele două procedee și calcinate la 900°C timp de 5 h a fost evidențiată cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj (SEM) (Figura 2), observându-se faptul că pulberea obținută prin impregnare prezintă o porozitate mai mare decât cea preparată prin sinteză directă.

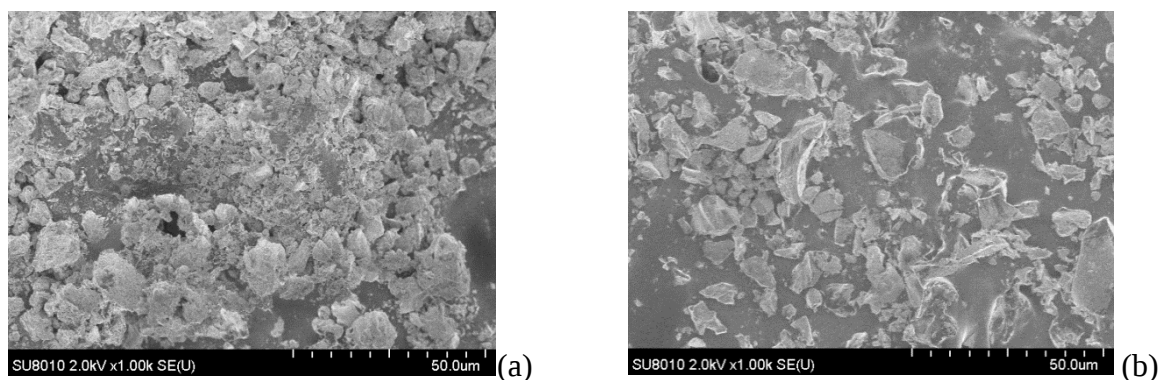


Fig. 2. Imaginile SEM ale pulberilor cu compoziția 50% NiO-50% $\text{La}_4\text{Ti}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{10\pm\delta}$ obținute prin: (a) impregnare și (b) sinteză directă

Celulele simetrice au fost obținute prin depunerea unor straturi subțiri din pasta realizată din pulberea compozită obținută prin sinteză directă pe ambele fețe ale unei pastile sinterizate de YSZ. Ansamblul astfel obținut a fost tratat termic la 1300°C timp de 5h. Au fost efectuate măsurători EIS la OCV, în hidrogen. Reprezentările Nyquist ale spectrelor EI astfel obținute pentru materialul anodic cu compoziția 50%NiO-50%La₄Ti_{1,8}V_{0,2}O_{10±δ} sunt prezentate în Figura 3. Măsurătorile au arătat o scădere a rezistenței odată cu creșterea temperaturii.

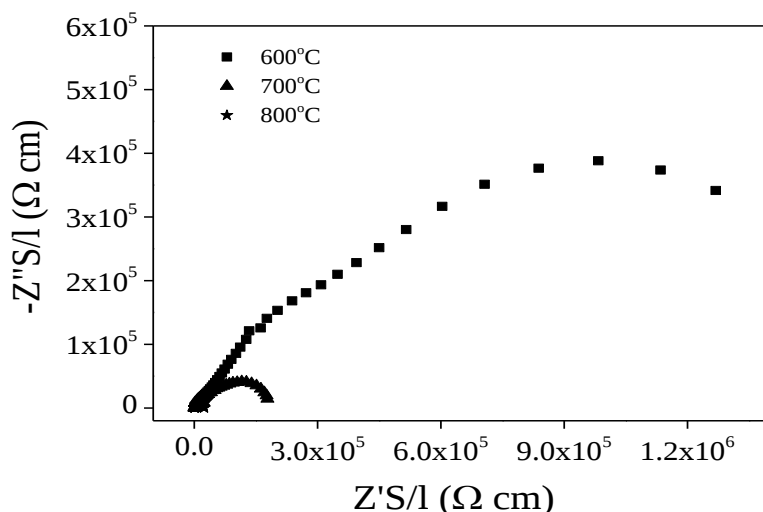


Fig. 3. Reprezentările Nyquist ale spectrelor EI pentru celulele simetrice
50%NiO-50%La₄Ti_{1,8}V_{0,2}O_{10±δ}/YSZ/50%NiO-50%La₄Ti_{1,8}V_{0,2}O_{10±δ}

Concluzii

A fost sintetizat un nou material compozit NiO-La₄Ti_{1,8}V_{0,2}O_{10±δ}. Pulberea policristalină a fost procesată și testată electrochimic utilizând spectroscopia de impedanță electrochimică, tehnică ce a relevat o creștere a conductivității odată cu creșterea temperaturii.

Bibliografie

1. KOIDE, H.; SOMEYA, Y.; YOSHIDA, T.; MARUYAMA, T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. *Solid State Ionics*. 2000, 132, 253-260. (IF: 3.785).
2. WILSON, J.R.; BARNETT, S.A.. Solid oxide fuel cell Ni-YSZ anodes: effect of composition on microstructure and performance. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2008, 11, B181-B185. (IF: 2.321).
3. CHEN-WIEGART, Y.C.K.; KENNOUCHE, D.; CRONIN, J.S.; BARNETT, S.A.; WANG, J. Effect of Ni content on the morphological evolution of Ni-YSZ solid oxide fuel cell electrodes. *Applied Physics Letters*. 2016, 108, 083903. (IF: 3.791)

CZU:546:541.49+66.095.34

NOI COMPLECȘI AI Co(II), Ni(II), Cu(II) ȘI Zn(II) CU BAZE SCHIFF CA POTENȚIALI INHIBITORI AI VIRUSULUI CUCUMBER MOSAIC (CMV). METODA „MOLECULAR DOCKING”

CIOLAN Florina Ramona¹, BETERINGHE Adrian², SBÎRNĂ Liana Simona¹

¹University of Craiova, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Calea
București 107i, Craiova, Romania

²Institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy, Laboratory of
Coordination and Supramolecular Chemistry, Splaiul Independenței 202, 060021,
Bucharest, Romania

Rezumat. În scopul testării combinațiilor complexe ale Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu o nouă bază Schiff, ca inhibitori potențiali ai virusului cucumber mosaic (CMV), a fost realizat un studiu utilizând tehnica "Molecular docking". Complexul $[Zn_2L(OH)_2(H_2O)_4]$ – CMV, având energia totală cea mai mică (-1396.0 KJ/mol), a fost selectat ca un posibil inhibitor al virusului cucumber mosaic.

Cuvinte cheie: virusul cucumber mosaic, bază Schiff, complecși, metoda "Molecular docking", programul Hex.

NEW SCHIFF BASE COMPLEXES OF Co(II), Ni(II), Cu(II) AND Zn(II) AS POTENTIAL INHIBITORS OF CUCUMBER MOSAIC VIRUS (CMV). „MOLECULAR DOCKING” STUDIES

Abstract. Was achieved a study involving Molecular docking method for selection of new Schiff Base complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) as potential inhibitors of Cucumber Mosaic Virus (CMV). $[Zn_2L(OH)_2(H_2O)_4]$ – CMV complex with the lowest total energy (-1396.0 KJ/mol) was selected as a possible inhibitor of CMV.

Keywords: Cucumber mosaic virus, Schiff base, complexes, molecular docking, Hex program.

Introduction

One of the most studied families of plant viruses that infects a wide range of plants, tree or shrubs is the family Bromoviridae.¹ This family includes the genera *Bromovirus*,^{1,2} *Cucumovirus*,^{1,3} *Ilarvirus*,^{1,4} *Alfamovirus*,¹ and *Oleavirus*^{1,5} containing spherical icosahedral or bacilliform viruses with a tripartite positive-sense RNA genome.^{1, 2, 5}

The most important members of each gender are cucumber mosaic virus (CMV), brome mosaic virus (BMV) and alfalfa mosaic virus (AMV).

Cucumber mosaic virus (CMV) is the most studied member of the genus *Cucumovirus*, first information on this disease of cucurbits occurring since 1916 in Doolittle's research⁶ in Michigan and Jagger's research⁷ in New York.

Important results were obtained in 1934 when CMV was found in cucumbers (*Cucumis sativus*) causing mosaic symptoms, hence the name *Cucumber mosaic*.⁸

CMV is hosted by a wide variety of species and can attach many plants, vegetables and ornamentals (as many as 191 host species in 40 families).^{1, 2, 9}

Among vegetables affected by CMV are mentioned peppers (*Capsicum annum* L.), tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.), bananas (*Musa L. spp.*), muskmelon, squash, spinach and many other vegetables.^{1, 2, 9}

Among the most important ornamental hosts for CMV are: chrysanthemum, salvia, geranium, morning glory, petunia, tulip and many other ornamental hosts.^{1, 2, 9}

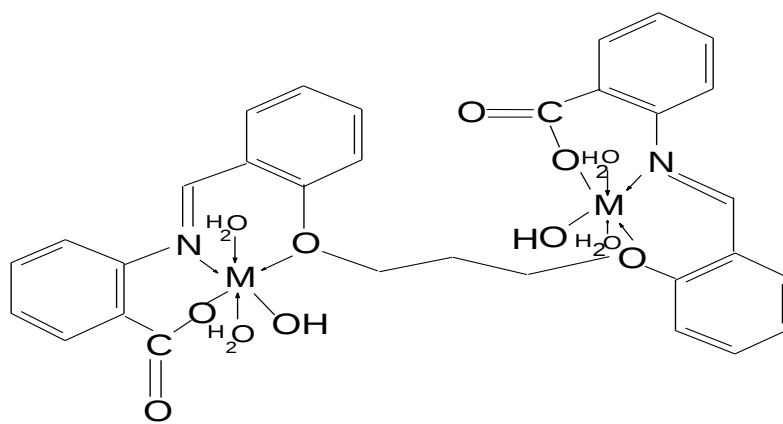
Symptoms caused by this virus are leaf mosaic or mottling, yellowing, ringspots, stunting, leaf, flower and fruit distortion.² CMV determine the "Shoestring" effect of young leaves with subsequent narrow and the entire plant to be stunted.²

The structure of cucumber mosaic virus (CMV) has been obtained by X-ray crystallography¹⁰ (code 1F15 – Protein Data Bank).

In the present paper we report a study involving Molecular docking method for selection of new Schiff Base complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) as potential inhibitors of Cucumber Mosaic Virus (CMV).

Results and Discussion

Motivated by the results obtained by Meng et al.¹¹, in our laboratory were synthesized and characterized four transition metal complexes (Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)) with the ligand, a new Schiff Base derived from 1, 3-bis(2'-formylphenyl)-1,3-dioxopropane and 2-aminobenzoic acid.¹² The complexes will be tested as potential inhibitors of CMV using "Molecular docking" technique. The structure of complexes is presented in Figure 1.



M: Cu(II), Ni(II), Co(II) or Zn(II)

Fig. 1. The structure for the complexes with new Schiff base

Both CMV structure (Protein Data Bank code-1F15) and new complexes structures were prepared for „molecular docking” process using the Hex 5.0 program.¹³

Table 1. Total energy values of Schiff base-metal-CMV complexes

Complex	E _{total} (KJ/mol)
[Co ₂ L(OH) ₂ (H ₂ O) ₄]	-678.4
[Ni ₂ L(OH) ₂ (H ₂ O) ₄]	-660.6
[Cu ₂ L(OH) ₂ (H ₂ O) ₄]	-684.5
[Zn ₂ L(OH) ₂ (H ₂ O) ₄]	-1396.0

Structures are modeled using 3D parametric functions which encode both surface shape, electrostatic charge and potential distribution. These parametric functions are based on orthogonal spherical or polar basis functions.

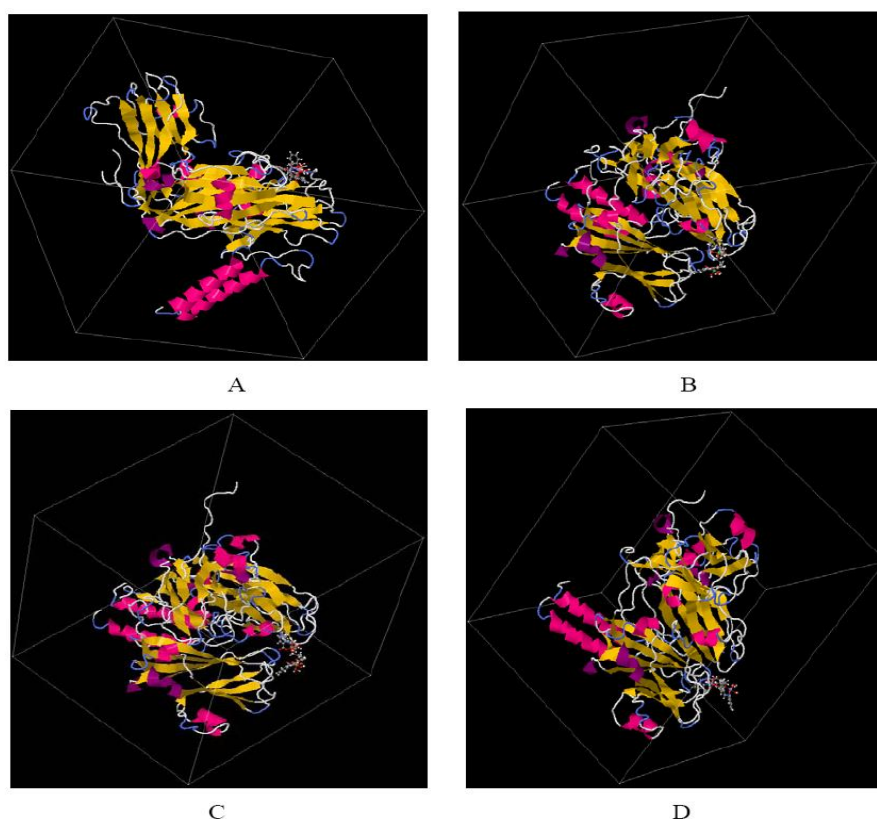


Fig. 2. The structure of Schiff base-metal-CMV complexes (Metal: Co(II)(A), Ni(II)(B), Cu(II)(C), Zn(II)(D))

To obtain of some effective results was used Fourier algorithm allowing accelerated search of the most favorable orientations of the ligand in receptor molecule, with a translation of ligand and, the other hand, has been used the spherical polar

approximation allowing both translation and rotation of the ligand to generate and evaluate optimal orientations.^{14, 15}

Because by translation and rotation of the ligand, the docking process is more complete, in Table 1 will be presented the values of total energies for Schiff Base-metal-CMV complexes involved in this study.

The structure of Schiff base-metal-CMV complexes with Jmol program is presented in Figure 2.

Conclusions

„Molecular docking” technique is an effective tool in selecting of potential inhibitor agents. When the synthesis of chemical compounds involves high financial costs, researchers used this technique to have a verdict.

For the complexes synthesized in our laboratory, data presented in Table 1 show that the $[Zn_2L(OH)_2(H_2O)_4]$ – CMV complex has the lowest total energy and therefore may present a potential inhibitory activity of CMV.

References

1. RYBICKI, E.P.; MURPHY, F.A.; FAUQUET, C.M.; BISHOP, D.H.L.; GHABRIAL, S.A.; JARVIS, A.W.; MARTELLI, G.P.; MAYO, M.A.; SUMMERS, M.D. Bromoviridae. In The sixth report of the International Committee on Taxonomy of Viruses. Eds. Springer – Verlag, Vienna, Austria, 1995, pp. 450-457.
2. BUJARSKI, J.J.; MAHY, B.W.J.; VAN REGENMORTEL, M.H.V. Bromoviruses. In Desk Encyclopedia of Plant and Fungal Virology. Eds. Academic Press, 2009.
3. PALUKAITIS, P.; GARCIA-ARENAL, F. Cucumoviruses. *Advanced in Virus Research*. 2003, 62, 241-323. (IF: 9.937).
4. TZANETAKIS, I.E.; MARTIN, R.R. New features in the genus Ilarvirus revealed by the nucleotide sequence of *Fragaria chiloensis* latent virus. *Virus Research*. 2005, 112(1-2), 32-37. (IF: 3.303).
5. PRINGLE, C.R. The universal system of virus taxonomy of the International Committee on Virus Taxonomy (ICTV), including new proposals ratified since publication of the Sixth ICTV Report in 1995. *Archives of Virology*. 1998, 143(1), 203-210. (IF: 2.574).
6. DOOLITTLE, S.P. A new infectious mosaic disease of cucumber. *Phytopathology*. 1916, 6, 145-147. (IF: 13.078).
7. JAGGER, I.C. Experiments with the cucumber mosaic disease. *Phytopathology*. 1916, 6, 149-151. (IF: 13.078).
8. PRICE, W.C. Isolation and study of same yellow strains of cucumber mosaic virus. *Phytopathology*. 1934, 24, 743-761. (IF: 13.078).

9. DESBIEZ, C.; LECOQ, H. Zucchini yellow mosaic virus. *Plant Pathology*. 1997, 46(6), 809-829. (IF: 2.59).
10. SMITH, T.J.; CHASE, E.; SCHMIDT, T.; PERRY, K. The structure of cucumber mosaic virus and comparison to cowpea chlorotic mottle virus. *Journal of Virology*. 2000, 74(16), 7578-7586. (IF: 4.501).
11. MENG, F.; ZHAO, Q.; LI, M.; XIN, Y. *Chinese Journal of Applied Chemistry*. 2002, 19, 1183-1185. (IF: 6.0)
12. CIOLAN, F.; PATRON, L.; MURESEANU, M; ROTARU, P.; GEORGESCU, I. Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II) and Co(II) binuclear complexes with a new Schiff base (1,3-bis[ortho-(2-carboxy-phenyliminomethyl)-phenoxy]propane). *Revista de Chimie (Bucharest)*. 2012, 63(1), 34-39. (IF: 1.755).
13. RITCHIE, D.W.; VENKATRAMAN, V. Ultra-fast FFT protein docking on graphics processors. *Bioinformatics*. 2010, 26(19), 2398-2405. (IF: 6.937).
14. KITCHEN, D.B.; DECORNEZ, H.; FURR, J.R.; BAJORATH, J. Docking and scoring in virtual screening for drug discovery: methods and applications. *Nature Reviews Drug Discovery*. 2004, 3(11), 935-949. (IF: 84.694).
15. CAI, W.; SHAO, X.; MAIGRET, B. Protein-ligand recognition using spherical harmonic molecular surfaces: towards a fast and efficient filter for large virtual throughput screening. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2002, 20, 313-328. (IF: 2.518).

CZU:544.6:677.017+628.3

ELIMINAREA COLORANTULUI ANIONIC CONGO-RED DIN APE UZATE SINTETICE PRIN PROCESUL DE COMPLEXARE-ULTRAFILTRARE: STUDII EXPERIMENTALE ȘI COMPUTAȚIONALE

COJOCARU Corneliu¹, CIORNEA Victor²

¹ Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, Romania

² Universitatea de Stat din Tiraspol, Facultatea Biologie și Chimie, Chișinău

Rezumat. În cadrul acestei lucrări sunt raportate rezultatele unui studiu referitor la eliminarea colorantului anionic Congo-Red (CR) din soluții apoase prin procesul hibrid de complexare-ultrafiltrare utilizând polietilenimină (PEI) ca agent de legare (polimer solubil). Procesul de complexare-ultrafiltrare a fost optimizat aplicând programarea activă a experimentelor și metodologia suprafeței de răspuns. Condițiile optime stabilite în acest studiu au implicat un raport polimer/colorant egal cu $r=2$ și un pH al soluției inițiale de 6,5. În aceste condiții optime, eficiența maximă de eliminare a culorii (randamentul de separare) a fost egală cu 99,1% (valoare observată experimental). În plus, studiul computațional de simulare prin dinamică moleculară a elucidat câteva aspecte importante privind mecanismul de interacțiune dintre poluantul organic CR și polielectrolitul PEI (oligomer).

Cuvinte cheie: complexare-ultrafiltrare; colorant anionic; polielectrolit PEI; dinamică moleculară.

REMOVAL OF CONGO-RED ANIONIC DYE FROM SYNTHETIC WASTEWATER BY THE COMPLEXATION-ULTRAFILTRATION PROCESS: EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL APPROACHES

Abstract. This work reports the results of a study dealing with removal of Congo-Red (CR) anionic dye from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using polyethylenimine (PEI) as binding agent (soluble polymer). The complexation-ultrafiltration process was optimized using design of experiments and response surface methodology. The optimal conditions established in this study implied a polymer to dye ratio equal to $r=2$ and solution pH 6.5. Under these optimal conditions the maximum rejection efficiency (99.1%) was observed experimentally. Additionally, the molecular dynamics simulation shed light on the interaction mechanism between CR dye and PEI polyelectrolyte (oligomer).

Keywords: complexation-ultrafiltration; anionic dye; polyelectrolyte PEI; molecular dynamics.

Introducere

Coloranții sintetici reprezintă compuși organici rezistenți concepuți pentru a avea stabilitate chimică în diverse medii de expunere [1]. Atât coloranții sintetici, cât și cei naturali sunt, în general, recalcitranți la biodegradare. Prin urmare, poluarea apelor naturale cu coloranți chimici reprezintă o problemă de mediu esențială datorită toxicității și persistenței acestor contaminanți organici. În mod curent, apele uzate provenite din industria textilă sunt purificate prin diferite metode fizico-chimice, cum ar fi coagularea-flocularea, adsorbția, separarea prin membrane și oxidarea avansată [1,2]. Toate aceste metode au avantaje și limitări specifice. Aplicarea unor metode

hibride pentru combaterea poluărilor cum ar fi adsorbția-ultrafiltrarea sau complexarea-ultrafiltrarea au demonstrat o eficiență relevantă în eliminarea coloranților din apele uzate sintetice [2]. Obiectivul prezentei lucrări a vizat studiul procesului hibrid de complexare-ultrafiltrare în vederea eliminării poluantului organic anionic *Congo-Red* (CR) din ape uzate sintetice utilizând *polietilenimina* (PEI) ca agent de legare („*adsorbant polimeric*”).

Rezultate și discuții

Studiile de experimentale pentru optimizarea procesului de complexare-ultrafiltrare s-au realizat folosind membrane polimere plane de origine comercială, și anume, membrane pe bază de celuloză regenerată de tip Ultracel (Merck-Millipore) 30kDa (MWCO). Testele de complexare-ultrafiltrare au fost efectuate prin prisma programării active a experimentelor utilizând un sistem de filtrare (UF) de tip AMICON. În acest sens, s-a adoptat un plan central compozițional de experimentare cu două variabile de decizie (factorii procesului) și anume: (1) r (PEI/CR) – raportul cantitativ dintre polimerul de complexare (PEI) și colorant (CR); și (2) pH-ul inițial al soluției sintetice (ajustat prin adaos de cantități mici de 0,05M NaOH și/sau 0,05M H₂SO₄). Concentrația colorantului CR în soluții apoase a fost monitorizată prin spectrometrie UV-Vis ($\lambda_{\max} = 497$ nm). În baza planului de experimentare și aplicând metodologia suprafeței de răspuns s-au determinat condițiile optime complexare-ultrafiltrare, și anume, r^* (PEI/CR) = 2,0 și pH* 6,5. În aceste condiții optime eficiența maximă de separare (randamentul de eliminare a culorii) a fost de 99,1%. În vederea elucidării mecanismului de interacție dintre colorantul CR și polimerul funcțional PEI s-au efectuat calcule de modelare moleculară utilizând o stație grafică avansată (Dell Precision Tower 7910) pentru simulări computaționale. Structurile moleculare ale speciilor moleculare au fost proiectate și optimizate la nivelul teoriei semiempirice PM3, utilizând programul HyperChem. Ulterior, structurile moleculare au fost exportate în programul YASARA-Structure și supuse simulărilor de interacțiune, aplicând metode de *dinamică moleculară*. Potrivit rezultatelor simulărilor prin dinamică moleculară (Figura 1), entitățile moleculare CR și PEI, poziționate inițial la o distanță de 4 nm, se apropie în timp datorită fluctuațiilor atomice și atracțiilor electrostatice, formând după 25 ns un complex stabil CR-PEI. Analiza datelor computaționale au pus în evidență formarea unor *legături de hidrogen* (legături-H), dintre CR și PEI. Aceste legături-H sunt dinamice în timp, adică sunt fluctuante după principiul *asociere-disociere-asociere*. Numărul minim și maxim de legături de

hidrogen formate în decursul simulărilor a fost de 1 și respectiv 6. Energia totală minimă și maximă a legăturilor de hidrogen a fost de 2,1 kcal/mol și respectiv 31,2 kcal/mol.

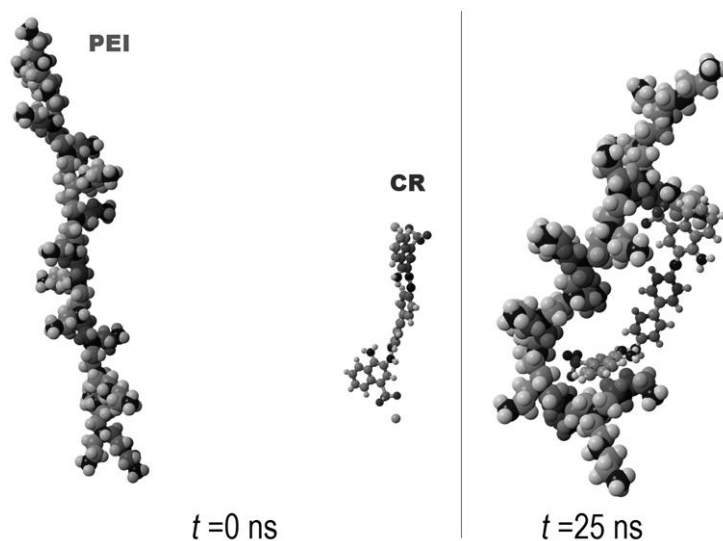


Fig. 1. Conformația inițială și finală pentru sistemul studiat (CR / PEI) prin tehnica computațională de dinamică moleculară.

Concluzii

Prin tehnica computațională de dinamică moleculară au fost estimate interacțiunile dintre poluantul organic CR și polimerul funcțional PEI. Rezultatele computaționale au sugerat faptul că stabilitatea complexului CR-PEI se datorează prezenței legăturilor de hidrogen intermoleculare în structura supramoleculară a complexului. Studiul computațional a fost validat experimental, indicând o eficiență maximă de separare de 99,1% în condițiile optime de complexare-ultrafiltrare.

Bibliografie

1. YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014, 209, 172-184, (IF: 12.984).
2. COJOCARU, C.; CLIMA, L. Polymer assisted ultrafiltration of AO7 anionic dye from aqueous solutions: Experimental design, multivariate optimization, and molecular docking insights, *Journal of Membrane Science*. 2020, 604, 118054 / 1-11, (IF: 8.742).

CZU:664.644.5:547.1+669.892/.3:577.151.5

INFLUENȚA COMPUȘILOR COORDINATIVI AI BARIULUI ȘI STRONȚIULUI ASUPRA BIOSINTEZEI AMILAZELOR EXTRACELULARE LA MICROMICETA *Aspergillus niger* CNMN FD 06

CONDRUC Viorica¹, CILOCI Alexandra¹, BULHAC Ion², CLAPCO Steliana¹,
COCU Maria², BOUROS Polina², DVORNINA Elena¹, LABLIUC Svetlana¹,
URECHE Dumitru²

¹Institutul de Microbiologie și Biotehnologie, str. Academiei 1, Chișinău, R. Moldova

²Institutul de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, R. Moldova

Rezumat. Prezentul studiu a avut drept scop stabilirea condițiilor optime de aplicare a compușilor coordinativi heterometalici ai bariului și stronțului în tehnologia cultivării micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06 ca strategie de sporire a biosintezei amilazelor exocelulare. S-a constatat că complexii heterometalici $[\text{Ba}(\text{L})_3-\mu_2-(\text{NCS})_2-\text{Co}(\text{NCS})_2]$, $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ obținuți în bază de piridin-2,6-dicarbonil diclorură și săruri de Sr(II), Ba(II) și Co(II) manifestă proprietăți biostimulatoare și de intensificare a biosintezei amilazelor. În concentrațiile optime selectate - 1 mg/L – pentru $[\text{Ba}(\text{L})_3-\mu_2-(\text{NCS})_2-\text{Co}(\text{NCS})_2]$ și 5 mg/L – pentru $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$, compușii asigură atât sporul activității enzimatic (cu 39,2 și, respectiv 42,9%), cât și modificarea termenului de manifestare a maximei de biosinteză. Maxima activității enzimatic s-a înregistrat la pH-ul inițial al mediului de cultivare 5,0, stabilit anterior drept optim pentru sinteza amilazelor exocelulare la cultivare clasică.

Cuvinte cheie: amilaze, *Aspergillus niger*, cultivare submersă, producerea amilazelor, compuși coordinativi.

INFLUENCE OF COORDINATIVE COMPOUNDS OF BARIUM AND STRONTIUM ON EXTRACELLULAR AMYLASE BIOSYNTHESIS IN MICROMICET *Aspergillus niger* CNMN FD 06

Abstract. The aim of this study was to establish the optimal conditions for the application of barium and strontium heterometallic coordinating compounds in the technology of *Aspergillus niger* CNMN FD 06 micromycete cultivation as a strategy of exocellular amylase biosynthesis enhancing. Heterometallic $[\text{Ba}(\text{L})_3-\mu_2-(\text{NCS})_2-\text{Co}(\text{NCS})_2]$, $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ complexes obtained from pyridine-2,6-dicarbonyl dichloride and Sr(II), Ba(II) and Co(II) salts have been found to exhibit biostimulating and enhancing properties on amylase biosynthesis. The compounds, applied in optimal selected concentrations - 1 mg /L - for $[\text{Ba}(\text{L})_3-\mu_2-(\text{NCS})_2-\text{Co}(\text{NCS})_2]$ and 5 mg /L - for $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$, ensure both the increase of the enzymatic activity (by 39.2 and, respectively 42.9%), as well as the modification of the term of manifestation of the maximum of biosynthesis. The peak of enzymatic activity was recorded at the initial pH of the culture medium 5.0, previously established as optimal for the synthesis of exocellular amylases in classical conditions of cultivation.

Keywords: amylase, *Aspergillus niger*, submerged cultivation, amylase production, coordination compounds.

Introducere

Amilazele (EC 3.2.11, 3.2.12, 3.2.13) reprezintă o clasă de enzime care scindează amidonul, catalizând hidroliza legăturilor glicozidice în poziția α -1,4 prezente în

molecula de amidon [1], cu producerea diferitor polizaharide, precum dextrina, maltoza și glucoza [18].

În scopuri industriale prioritate se acordă amilazelor microbiene [2, 17]. Avantajele deosebite pentru care sunt apreciate amilazele microbiene prezintă activitatea lor înaltă, specificitatea largă de substrat, proprietățile de termo- și acidstabilitate care asigură capacitatea de a activa la temperaturi extrem de înalte (până la 100°C) și valori joase de pH (2.0-2.5) [20, 22].

Principalele surse microbiene pentru producerea amilazelor sunt speciile de *Bacillus* [11, 12, 16] și *Aspergillus* [2, 13-15]. *Aspergillii* produc o varietate mare de enzime extracelulare dintre care amilazele, după diversitatea și volumul de aplicare, ocupă poziția lider. Acestea sunt pe larg utilizate în majoritatea ramurilor industriei alimentare (fabricarea băuturilor, coacerea pâinii), cât și în industriile textilă, farmaceutică, în producerea hârtiei și detergenților [3, 14, 19], substituind complet hidroliza chimică a amidonului în procesele tehnologice [2, 17].

Extinderea domeniilor de aplicare a amilazelor argumentează necesitatea realizării unor studii de evidențiere a noilor posibilități de intensificare a proceselor de biosinteză microbială.

Din acest punct de vedere prezintă interes utilizarea în calitate de stimulatori a compușilor coordinativi ai metalelor de tranziție. În cercetările de ultima oră compușii coordinativi ai elementelor „d” și „s” marchează rezultate promițătoare în sinteza microbială orientată [4-10, 21].

Studiul prezent a avut drept scop stabilirea condițiilor optime de aplicare a compușilor coordinativi heterometalici ai bariului și stronțului în tehnologia cultivării micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06 ca strategie de sporire a biosintezei amilazelor exocelulare.

Rezultate și discuții

Selectarea concentrațiilor optime de compuși coordinativi ai bariului și stronțului ce asigură sinteza maximală a amilazelor exocelulare la micromiceta Aspergillus niger CNMN FD 06

În cercetări anterioare complexii heterometalici $[\text{Ba}(\text{L})_3-\mu_2-(\text{NCS})_2-\text{Co}(\text{NCS})_2]$, $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ obținuți în bază de piridin-2,6-dicarbonil diclorură și săruri de Sr(II), Ba(II) și Co(II) au fost evaluate ca perspectivi biostimulatori ai biosintezei amilazelor exocelulare la tulpina de micromicete *A. niger* CNMN FD 06, asigurând un spor al activității enzimatică (cu cca 35-50%).

În scopul stabilirii condițiilor optime de cultivare a micromicetei *A. niger* CNMN FD 06 – producătoare de amilaze exocelulare a fost extins diapazonul de concentrații ale bariului și stronțului cu ligandul L. Ținând cont de faptul că ambii compuși au exercitat influență benefică asupra productivității tulpinii de *A. niger* în concentrația minimă testată (5 mg/L), concentrațiile mai mari având efect neutru sau chiar inhibitor, în cadrul studiilor curente accentul a fost plasat pe analiza influenței concentrațiilor mici: 1, 5 și 10 mg/L. Experiențele au fost realizate în dinamică pe parcursul a 5 și 6 zile de cultivare – perioada de sinteză maximală a enzimelor amilolitice la tulpina în studiu. Compușii au fost adăunați la mediul de cultivare optimizat anterior. În calitate de probă de referință a servit activitatea variantei cultivate în absența metalocomplexilor.

În baza rezultatelor obținute se constată că compusul bariului, în concentrație de 1 și 5 mg/L, influențează pozitiv acumularea amilazelor la micromiceta *A. niger* pe parcursul ambelor zile de cultivare, activitatea variind între 96,68-110,08 u/mL în ziua a 5-a și respectiv 132,15-143,94 u/mL în ziua a 6-a, comparativ cu nivelul de 72,86 și 79,09 u/mL marcat la proba martor în zilele respective. Sporul activității enzimatică asigurat de suplimentarea mediului cu compusul bariului a variat între 32,7-82,0% (Figura 1)

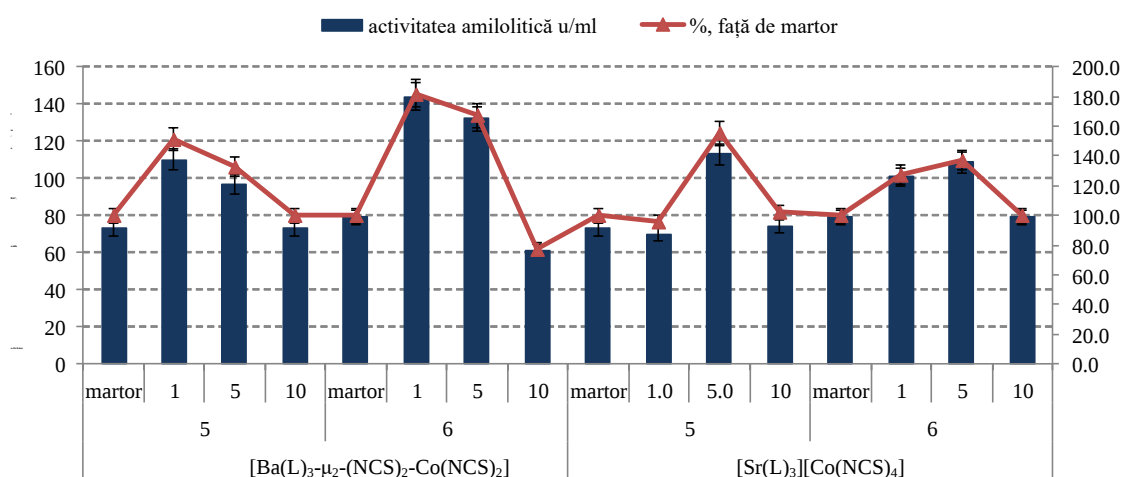


Fig. 1. Influența diferitor concentrații a compușilor coordinativi ai Ba și Sr asupra activității amilolitice a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06.

În ambele zile de cultivare valorile maxime ale activității enzimatică se remarcă la concentrația minimă testată (1 mg/L), sporul activității constituind 51,1% în ziua a 5-a și 82,0% în ziua a 6-a. La cultivarea micromicetei în prezența metalocomplexului

în concentrație de 5 mg/L activitatea a depășit nivelul martorului cu 32,7 și respectiv 67,1%. De menționat că la ambele concentrații activitatea amilolitică relevată în ziua a 5-a de cultivare depășește inclusiv nivelul maximal al activității probei martor marcat în ziua a 6-a, sporul activității în raport cu acesta constituind 39,2% la concentrația de 1 mg/L și 22,2% la 5 mg/L.

În aceleași condiții, în cazul compusului coordinativ al stronțului, activitatea a variat în limitele de 69,88-113,06 u/mL și 79,09-108,57 u/mL, în ziua a 5-a și a 6-a, corespunzător. Similar compusului bariului, efectul pozitiv a fost înregistrat doar în cazul concentrației de 1 (în ziua a 6-a de cultivare) și 5 mg/L. Adăugarea la mediul de cultivare a compusului $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ în concentrație de 5 mg/L asigură intensificarea procesului de biosinteză, maxima activității enzimatică fiind marcată în a 5-a zi de cultivare, valoarea dată depășind nivelul maximal al probei martor cu 42,9% și, mai puțin semnificativ (în medie cu 8%) nivelul probei cultivate în prezența compusului coordinativ timp de 6 zile.

În a 6-a zi de cultivare activitatea se menține la cote superioare, fiind mai înaltă față de cea prezentată de varianta martor cu 27,3 și 37,3% la concentrația de 1 și respectiv 5 mg/L.

Reieșind din rezultatele obținute se constată că concentrațiile optime ale compusului bariului și stronțului cu ligandul polidentat în bază de piridin-2,6-dicarbonil diclorură, care exercită efect stimulator maximal (39,2 și respectiv 42,9%) asupra activității amilazelor exocelulare a tulpinii de interes biotehnologic *Aspergillus niger* CNMN FD 06 și intensificarea procesului de biosinteză este 1 mg/L – pentru $[\text{Ba}(\text{L})_3-\mu_2-(\text{NCS})_2-\text{Co}(\text{NCS})_4]$ și 5 mg/L – în cazul metalocomplexului $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$.

Selectarea pH-ului inițial al mediului de cultivare ce asigură sinteza maximală a amilazelor exocelulare la micromiceta Aspergillus niger CNMN FD 06 la cultivarea în prezența compușilor coordinativi ai bariului și stronțului

La faza ulterioară a investigațiilor compușii coordinativi ai bariului și stronțului cu liganzi polidentati au fost adăunați în concentrațiile optime selectate în mediul nutritiv cu diferite valori ale pH-ului – 4,0; 5,0; 6,0 și 7,0. În calitate de probă de referință a servit activitatea enzimatică a variantei cultivate în absența compușilor coordinativi, pe mediu cu pH inițial 5,0, selectat anterior drept optim pentru asigurarea creșterii și dezvoltării tulpinii fungice *A. niger* CNMN FD 06, precum și sintezei enzimelor amilolitice.

Conform rezultatelor prezentate în Figura 2 se constată că pH-ul inițial al mediului nutritiv optim pentru biosinteza amilazelor exocelulare este plasat în mediul acid, la valoarea 5,0. În baza datelor experimentale s-a stabilit că în cazul cultivării micromicetei producătoare în prezența compușilor coordinativi cu proprietăți biostimulatoare pH-ul optim ce asigură sinteza maximală a enzimelor amilolitice este similar celui determinat anterior pentru cultivarea în condiții clasice. Astfel, activitatea enzimatică în variantele cultivate în medii cu pH-ul 5,0, în prezența metalocomplecșilor Ba și Sr constituie 114,46 u/mL (a 5-a zi) și respectiv 148,06 u/mL (a 6-a zi) – în cazul I-ui compus, 116,43 (a 5-a zi) și 120,02 u/mL (a 6-a zi) – în cazul celui de-al II-lea compus, față de valoarea de 76,23 u/mL și 92,02 u/mL, corespunzător, marcată în proba martor. Efectul stimulator înregistrat în experiențele anterioare se menține, sporul activității constituind 50,2 și 60,9%, față de martorul din aceeași zi – pentru compusul bariului și 52,7, respectiv, 30,4% – pentru metalocomplexul ce conține stronțiu. Comparând valorile relevate în a 5-a zi de cultivare în probele cultivate în prezența stimulatorilor cu valoarea maximală a activității probei de referință prezentată în ziua a 6-a se constată sporul activității amilazelor cu 24,4 și 26,5%, respectiv, în cazul compusului Ba și Sr, diferența dintre activitatea relevată în ziua a 5-a și a 6-a în varianta cultivată pe medii ce conțin complexul stronțiului fiind neesențială.

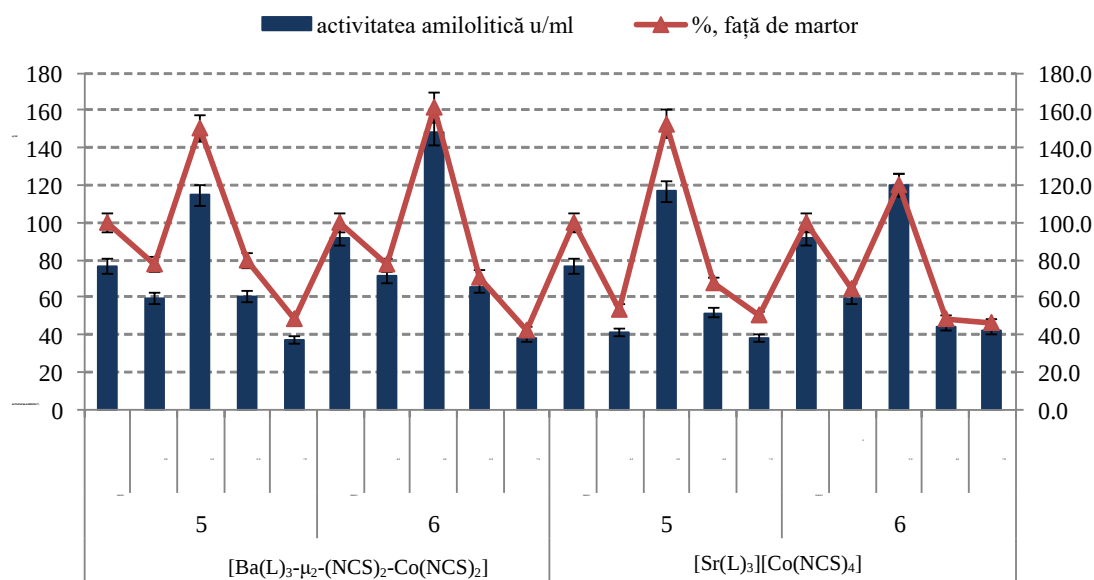


Fig. 2. Influența compușilor Ba(II) și Sr(II) în concentrațiile optime selectate (Ba – 1 mg/L; Sr – 5 mg/L) asupra activității amilolitice a micromicetei *Aspergillus niger* CNMN FD 06, în funcție de diferite valori ale pH-ului mediului de cultivare.

La valorile acide de pH (4,0) activitatea amilolitică este cu cca 24% (I-ul compus) și respectiv 40-60% (al II-lea compus) mai redusă față de activitatea probei martor cultivată pe mediu cu pH optim, în absența compușilor coordinativi. O diminuare de cca 20-60% se marchează și în cazul variantelor cultivate pe medii cu pH 6,0 și 7,0.

În baza rezultatele obținute se constată că picul activității enzimatică în probele cultivate în prezența compușilor coordinativi ai Ba și Sr cu liganzi polidentati este înregistrat la pH-ul inițial al mediului de cultivare 5,0 – valoare stabilită anterior drept optimă pentru sinteza amilazelor exocelulare la micromiceta producătoare *Aspergillus niger* CNMN FD 06.

Concluzii

- Compleșii heterometalici $[\text{Ba}(\text{L})_3-\mu_2-(\text{NCS})_2-\text{Co}(\text{NCS})_2]$, $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ obținuți în bază de piridin-2,6-dicarbonil diclorură și săruri de Sr(II), Ba(II) și Co(II) noi sintetizați au manifestat proprietăți biostimulatoare și de intensificare a biosintezei amilazelor, asigurând atât sporul activității enzimatică (cu cca 30-80%), cât și modificarea termenului de manifestare a maximei de biosinteză a enzimelor de interes;
- Concentrațiile de 1 mg/L – pentru $[\text{Ba}(\text{L})_3-\mu_2-(\text{NCS})_2-\text{Co}(\text{NCS})_2]$ și 5 mg/L – în cazul metalocomplexului $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ asigură reducerea ciclului tehnologic cu 24 ore și exercită efect stimulator maximal (39,2 și respectiv 42,9%) asupra activității amilazelor exocelulare ale tulpinii *Aspergillus niger* CNMN FD 06;
- Maxima activității enzimatică în variantele experimentale se înregistrează la pH-ul inițial al mediului de cultivare 5,0 – valoare stabilită anterior drept optimă pentru sinteza amilazelor exocelulare pentru micromiceta dată la cultivare clasică.

Cercetările au fost efectuate în cadrul PS 2020-2023 a Republicii Moldova prin proiectele 20.80009.5007.28 „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexelor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati ”cu finanțare de către ANCD.

Bibliografie

1. AJAYI, A.E; FAGADE, O.E. Growth pattern and structural nature of amylases produced by some *Bacillus* species in starchy substrates. *African Journal of Biotechnology*. 2006, 5, 440-444.

2. ALVA, S.; ANUMPAMA, J.; SAVLA, J. et al. Production and characterization of fungal amylase enzyme isolated from *Aspergillus* sp. JGI 12 in solid state culture. *Afr. J. Biotechnol.* 2007, 6, 576-581.
3. BANU, C. et al. *Biotehnologii în industria alimentara*, București: Ed. Tehnica, 2000. p. 467 – 506.
4. BULHAC, I.; URECHE, D.; BOUROȘ, P.; COCU, M.; CILOCI, A.; CONDRUC, V.; DVORNINA, E. *Tris(2,6-dimetil piridincarboxilat-1kONO)-di-μ-(izotiocianato-1,2kN)-(diizotiocianato-2kN)bariu(II) cobalt(II) cu proprietăți de biostimulator al sintezei principiilor bioactive la fungi*. Cerere de brevet de invenție nr. 6910 din 09.09.2021.
5. CILOCI, A.; TIURINA, J.; BULHAC, I.; CLAPCO, S.; DANILESCU, O.; LABLIUC, S.; DVORNINA, E. *Nutrient medium for cultivation of fungal strain Fusarium gibbosum* CNMN FD 12. Brevet de invenție MD 4645, 2020.03.31.
6. CONDRUC, V. Methods for oriented synthesis of exocellular amylases using fungal strain *Aspergillus niger* CNMN 06. In: *XIth International congress of geneticists and breeders from the Republic of Moldova*, 2021, 15-16 June, Chișinău, Republic of Moldova, p.152.
7. COROPCEANU, E.; DESEATNIC, A.; RIJA, A.; BOLOGA, O.; TIURIN, J.; LABLIUC, S.; CLAPCO, S.; CONDRUC, V.; STRATAN, M.; BULHAC I. Studiul comparativ al proprietăților biostimulatoare ale unor dimetilglioximați ai Co(III) cu anioni polifluorurați. *Studia Universitatis, științe ale naturii*. 2008, nr. 2, 212-216.
8. DESEATNIC, A.; COROBCEANU, E.; TIURIN, J.; LABLIUC, S.; ROTARU, V.; BOLOGA, O.; GARABĂLĂU, N. Co (III) dioximates which contain fluorine- stimulators of the biosynthesis of microorganisms' enzymes. In: „*SICHEM-2000. International Chemistry Show*”. 3-6 october, 2000. București: Univ. „Politehnica”. p. 388-393.
9. DESEATNIC, A.; TIURIN, J.; LABLIUC, S. et al. Effect of coordinative compounds of Zn (II) on biosynthesis capacity of microscopic fungi-hydrolases producers. In: *Fiziologia și biochimia plantelor la început de mileniu: realizări și perspective*. Chișinău, 2002. p.228-231.
10. DESEATNIC, A.; TIURIN, J.; ROTARU, V. et al. Procedee avansate de sinteză orientată a enzimelor hidrolitice microbiene. In: *Conferința științifico-practică „Tehnologiile avansate în pragul secolului 21”*, Chișinău, 2000. p. 121-123.
11. DEUTCH, C.E. Characterization of salttolerant extracellular alpha–amylase from *Bacillus dipsosauri*. *Letters in Applied Microbiology*. 2002, 35, 78–84.
12. DEY, G.; PALIT, S.; BANERJEE, R.; MAITI, B.R. Purification and characterization of malto-oligosaccharide forming amylase from *Bacillus circulans* GRS 313. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2002, 28, 193–200.
13. HERNANDEZ, M.S.; RODRIGUEZ, M.R.; PEREZ GUERRA, N.; PEREZ ROSES, R. Amylase production by *Aspergillus niger* in submerged cultivation on two wastes from food industries. *Journal of Food Engineering*. 2006, 73, 93–100.
14. MABEL, S.H.; RODRÍGUEZ, M.R.; GUERRA, N.P.; ROSÉS, R.P. Amylase production by *Aspergillus niger* in submerged cultivation on two wastes from food industries. *Journal of Food Engineering*. 2006, 73, 93-100.

15. MONGA, M.; GOYAL, M.; KALRA, K.L.; SONI, G. Production and stabilization of amylases from *Aspergillus niger*. *Mycosphere*. 2011, 2(2), 129–134.
16. NURMATOV, S.K.; AKHMEDOVA, Z.R.; RAKHIMOV, D.A. Isolation, purification and properties of alpha amylase from *Bacillus subtilis* – 7A. *Chemistry of Natural Compounds*. 2001, 37, 364–368.
17. PANDEY, A.; NIGAM, P.; SOCCOL, C. R. et al. Advances in microbial amylases. *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 2000, 31, 135–152.
18. RIAZ, N.; HAQ, I.U.; QADEER, M.A. Characterization of α -amylase by *Bacillus subtilis*. *Int J Agr Biol*. 2003, 5(3), 249–252.
19. SINDHU, R.; BINOD, P.; UMMALYMA, S.B. et al. Applications of Microbial Enzymes in Food Industry. *Food Technol. Biotechnol*. 2018, 56, 16-30.
20. ГАЛИЧ, И.П. *Амилазы микроорганизмов*. Киев: Наукова Думка, 1987, 191 с.
21. ДЕСЯТНИК, А.; ТЮРИН, Ж.; ТУРТА, К.; ЛАБЛЮК, С.; КОНДРУК, В.; СЫРБУ, Т.; ДЬЯКОН, И.; ЧАПУРИНА, О. Использование комплекса меди (3) с серином и треонином в качестве биостимулятора ферментов активности штампов *Aspergillus niger* 33 CNMN FD 06A и *Rhizopus arrhizus* CMNN FD 03. *Buletinul AŞM. Ştiinţe biologice şi chimice*. 2004, 3, 74-79.
22. КВЕСИТАДЗЕ, Г.И. *Грибные и бактериальные амилазы*. Тбилиси, 1984, с. 8.

CZU:547.7:371.385.1

COMPUȘI COORDINATIVI CU LIGANZI PIRIDINDICARBOXILICI. ANALIZA LITERATURII. STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

COȘCODAN Elena¹, CHIȘCA Diana^{1,2}

¹Laboratorul de cercetări interdisciplinare CPPUBI, UST

²Institutul de Fizică Aplicată a MEC

Rezumat. *Sinteza și studiul compușilor coordinativi cu liganzi piridincarboxilici prezintă interes datorită arhitecturilor fascinante pe care le formează, dar și proprietăților sorbtive, luminescente, magnetice și biologice. În articolul dat prezentăm o analiză a literaturii de specialitate cu privire la compușii coordinativi deja existenți în perioada anilor 2015-2022 cu acizii piridin dicarboxilici precum: 2,3-piridindicarboxilic (2,3-pydc), 2,5-piridindicarboxilic (2,5-pydc) 2,6-piridindicarboxilic (2,6-pydc), și 3,5-piridindicarboxilic (3,5-pydc), metodele de sinteză, modurile de coordonare, metodele de analiză și proprietățile specifice.*

Cuvinte cheie: *compus coordinativ, acizi piridindicarboxilici, moduri de coordonare, proprietăți luminescente.*

COORDINATIVE COMPOUNDS WITH PYRIDINDICARBOXYLIC LIGANDS. LITERATURE OVERVIEW. STRUCTURE AND PROPERTIES

Abstract: *The synthesis and study of coordinating compounds with pyridinecarboxylic ligands is of interest due to the fascinating architectures they form, but also to the sorbent, luminescent, magnetic and biological properties. In this article we present a literature overview on the coordinating compounds already existing during the years 2015-2022 with pyridine dicarboxylic acids such as: 2,3-pyridindicarboxylic acid (2,3-pydc), 2,5-pyridindicarboxylic acid (2, 5-pydc) 2,6-pyridindicarboxylic (2,6-pydc), and 3,5-pyridindicarboxylic (3,5-pydc), synthesis methods, coordination modes, methods of analysis and specific properties.*

Keywords: *coordinating compound, pyridindicarboxylic acids, coordination modes, luminescent properties.*

Introducere

Acizii piridindicarboxilici sunt un grup de compuși organici derivați dicarboxilici ai piridinei. Acidul piridindicarboxilic se prezintă în mai mulți izomeri: acid chinolinic (acid 2,3-pydc), acid izocincomeronic (acid 2,5-pydc), acid dipicolinic (acid 2,6-pydc), acid dinicotinic (acid 3,5-pydc) etc [1]. Acești liganzi polidentati se pot chela cu ioni ai metalelor pământoase rare prin atomi de azot și atomi de oxigen. În plus, atomii de oxigen de la grupa carboxil se pot coordona și cu ionii metalelor alcalino-pământoase. Prin urmare, acizii piridindicarboxilici pot fi utilizați ca ligazi pentru sinteza complexelor heterometalici Me-L (metal-ligand) [2].

Compușii formați cu acești liganzi au potențialul de a fi utilizați în calitate de: catalizatori, senzori, substanțe cu proprietăți magnetice, conductori, în biochimie etc. Utilizarea lor pe scară largă se datorează avantajelor precum disponibilitatea,

accesibilitatea ca preț și existența unor moduri variate de coordinare, rezultând compuși cu structuri diferite [3].

Din trecut, compușii pe bază de metal au fost folosiți pentru potențialul lor terapeutic și în acest sens, complexii metalici au atras mult interes în principal datorită caracteristicilor unice, cum ar fi moduri de coordinare variate, reactivitate față de substratul organic, activitatea redox și efecte anticancerigene. Afinitatea electronică mare a metalelor și capacitatea lor de a forma ioni încărcăți pozitiv sunt caracteristici semnificative care sporesc rolul complexilor metalici ca agenți antitumorali. Studiile au arătat că complexii metalici pot acționa selectiv pentru a se lega de țintele biomoleculare și pot provoca o modificare rezultată a mecanismului celular de proliferare [4]. Analizând literatura de specialitate am observat că pentru a sintetiza structuri supramoleculare care pot avea efecte diferite asupra produsului final, au fost utilizate diverse metode precum solvotermală, hidrotermală, mecanochimică, microunde, electrochimică și sonochimică. Metoda sonochimică în literatură este considerată una dintre cele mai potrivite metode pentru sinteza compușilor nanodimensionali, fiind valoroasă din punct de vedere economic și ecologic.

Rezultate și discuții

Analiza statistică a compușilor coordinativi (CC) ai Cd(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) cu acizii dicarboxilici aromatici, cum ar fi 2,3-; 2,5-; 2,6-; și 3,5-piridindicarboxilici, a fost întreprinsă pe baza datelor extrase din Cambridge Structural Database (Figura 1). Din rezultatele obținute putem concluziona că sunt cca 455 rețelele coordinative cu metalele și liganzii menționați mai sus, obținuți în perioada anilor 2015-2022.

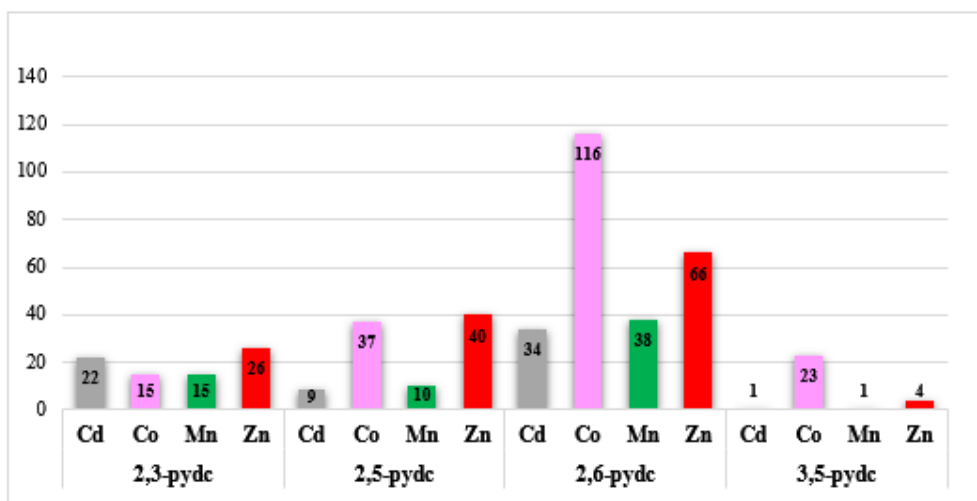


Fig. 1. Distribuția CC ai Cd(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) cu liganzi piridindicarboxilici

Acest interes se bazează pe faptul că structura polimerică a unor complecși poate fi realizată prin utilizarea liganzilor polidentati piridindicarboxilici, ce realizează o saturare mai eficientă a orbitalilor atomului central cu electroni, ceea ce permite o luminiscentă mai pronunțată. Este de remarcat că acizii piridindicarboxilici reprezintă o varietate de moduri de coordonare atât prin grupele carboxil COOH cât și prin grupa piridin N de la inelul benzenic.

În lucrarea [5] au fost obținuți compuși noi cu ligandul 2,5-piridindicarboxilic care are capacitatea de coordonare atât a dicarboxilatului cât și a liganzilor de piridil și se așteaptă să producă un grup nou de topologii în virtutea flexibilității sale coordinative. Ca ligand multifuncțional, 2,5-pydc se coordonează cu atomii metalelor Zn, Mn, Nd, K în moduri de chelare-punte folosind cei cinci atomi donatori. Figura 2 prezintă toate modurile de coordonare ale ligandului 2,5-pydc în complecși $[\text{Mn}(\text{phen})(2,5\text{-pydc})]_n$ (1) (phen = 1,10-fenantrolină), $[\text{K}_2\text{Mn}(2,5\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (2), $[\{\text{Zn}(2,5\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (3) și $[\{\text{Nd}_2(2,5\text{-pydc})_2(2,5\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (4). Merită să explicăm că ligandul 2,5-pydc acționează ca o punte 1-3, 1-4 sau 1-7 pentru a lega 3-7 atomi de metal în compuși (Figura 2).

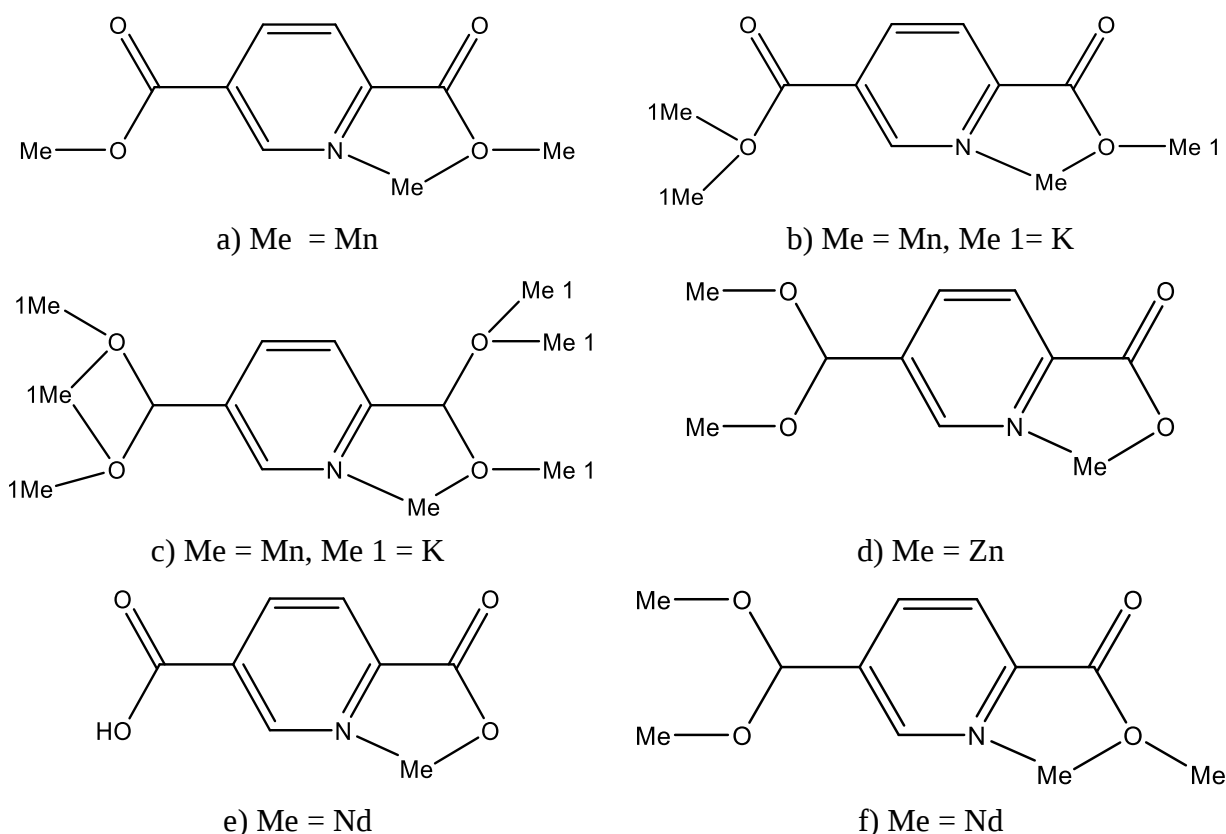


Fig. 2. Moduri de coordonare ale ligandului 2,5-piridindicarboxilic la ionilor de metale

Comparativ cu alți acizi piridin-dicarboxilici, acidul piridin-2,3-dicarboxilic (2,3-pydc) este rar folosit ca ligand de legătură. Probabil se datorează următoarele motive:

- ✓ se comportă adesea ca acidul picolinic, acționând ca un ligand bidentat chelat prin atomul de azot și un atom de oxigen al grupării carboxilice în poziție orto, iar a doua grupare carboxil rămâne inactivă;
- ✓ preferă decarboxilarea grupării carboxilice în poziția orto și se transformă în acid nicotinic.

Tabelul 1. Unii compuși coordinativi ai 2,3-pydc; 2,5-pydc; 2,6-pydc și 3,5-pydc existenți în CSD în anii 2015-2022

Nr.	Formula moleculară	Studii realizate	MS	Condiții	Solvent	Codul din CSD
2,3-pydc = 2,3-Pyridindicarboxylic acid						
1.	[Cd(2,3-pydc)(H ₂ O) ₂] _n	X-ray, IR, TGA, AM	A, H	agitare 5 min, 120 °C 3 zile	10 ml H ₂ O	PEPXOY [6]
2.	Gd(H ₂ O) ₃ Co[2,3-pydc] ₃ ,	PXRD, IR, TGA, UV-Vis, AM, AF	H	T=140 °C 72 h	14 ml H ₂ O	VAZZIG [7]
3.	[Mn(H ₂ O) ₃ (2,3-pydc)] _n	X-ray, IR, TGA/DTG AM	A	Agitare 5 ore	H ₂ O	HAZSIK01 [8]
4.	{(NH ₄) ₂ [Zn(2,3-pydc) ₂]*2H ₂ O} _n	X-ray, IR, TGA/DTG, DTA, AF	A, H	Agitare la T=cam 60 min, T=160°C 4 zile	10 ml H ₂ O, 2 ml de % 25 NH ₄ OH, 10 ml C ₂ H ₅ OH	ICUDAN [9]
5.	[Zn ₂ (2,3-pydc) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	X-ray, IR, TGA/DTG, DTA, AF	H	4h -160°C 60h - 160°C 60h - 80°C 12h	6ml H ₂ O	TEDFOY [10]
2,5-pydc = 2,5-Pyridindicarboxylic acid						
1.	[Cd(phen)(2,5-pydc)] _∞	X-ray, TGA, DTA, AM	H	160 °C 36 h	6ml H ₂ O	QARZOZ [11]
2.	Co(2,5-pydc) ₃	X-ray, AM, DTA	H	160 °C 3 zile	5 ml H ₂ O	BOKRID [12]

3.	[CuMn(2,5-pydc) ₂]	X-ray, IR, UV/Vis, AM	A, H	200 °C 17 h	KOH 1M 2,0 cm ³ H ₂ O 7,0 cm ³	XINKIP [13]
4.	{[ZnNdCl(2,5-pydc) ₂ (H ₂ O) ₆] ·3H ₂ O} _n	X-ray, IR, UV–Vis–NIR, AL	A, H	170 °C 5 zile	HCl _{exces} 36– 38%, 5 mL, H ₂ O 15 ml, NaOH 5 mL	KUFLUT [14]
5.	[K ₂ Mn (2,5-pydc) ₂ (H ₂ O) ₅] _n	X-ray AM	H	53 K 72 h	MeOH:H ₂ O (1:1) 15 ml	FEBMOP [15]
2,6-pydc = 2,6-Pyridindicarboxylic acid						
1.	[Cd ₂ Cl(2,6-pydc) ₂ (H ₂ O) ₄] ₂ · 2H ₂ O	X-ray, TGA, DSC	A, H	60° C 10 zile	3ml H ₂ O	BEBTOT [16]
2.	[Zn(2,6-pydc)(H ₂ O) ₂] _n	X-ray, DTA, AL	H	120 °C 3 zile	4 ml H ₂ O	CAYCUB [17]
3.	[Co(bpt)(2,6-pydc)] _n · 2n CHCl ₃ · nH ₂ O	X-ray, PXRD, DTA, AL	D	T = cam, cîteva luni	15 ml H ₂ O, 30 ml CH ₃ OH, 15 ml sol. mixtă CH ₃ OH:CHCl ₃	MOYWU T [18]
4.	[Mn(2,6-pydc)(phen) ₂] · CH ₃ OH	X-ray, IR, UV	H	120°C 3 zile	8 mL CH ₃ OH	BEFSEM [19]
5.	(dmpH)(H ₅ O ₂) [Mn(2,6-pydc) ₂] ·0.5H ₂ O	X-ray, IR, ¹ H NMR, ¹³ C NMR,	A	T = cam	H ₂ O 10 ml, 1ml CH ₃ OH	XOWLIF [20]
3,5-pydc = 3,5-Pyridindicarboxylic acid						
1.	[Co(3,5-pydc) (H ₂ O) ₂] _n	X-ray, PXRD, TGA, IR, UV-vis	D	T = cam, 3 săptămâini	1ml CH ₃ OH, 2 ml soluție mixtă DMF:H ₂ O	SOJTEQ0 3 [21]
2.	[Zn(3,5-pydc) (dma)]	X-ray, IR, AG	S	100 °C 48 h	DMF: H ₂ O	BUKMU Q [22]
3.	[Ba ₂ Co(3,5-pydc) ₂ (HCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₄]	X-ray, PXRD, IR, AL	S	100 °C 48 h	DMF:H ₂ O	FILSOK [23]

4.	$\{[\text{Co}_2(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-NO}_3)(\text{bib})(3,5\text{-pydc})] \cdot \text{solvents}\}_n$	X-ray, PXRD, TGA, AM	S	160 °C 36 h	5 mL DMF:H ₂ O 4:1	GECKUX [24]
5.	$\{[\text{Mn}(1,4\text{-bib})(3,5\text{-pydc})](2\text{H}_2\text{O})\}_n$	X-ray, PXRD, IR, TGA, AG, CHNS	D	T=cam	CH ₃ OH: H ₂ O (1:1)	UZAJP01 [25]

Abrevieri: H-hidrotermal; S- solvotermală; D- difuzie; A-agitare; U-ultrasonare; MS-metoda de sinteză; X-ray – difracția cu raze X pe monocristal, PXRD - difracția cu raze X pe pulbere, IR- spectroscopia în infra roșu, TGA-analiza termogravimetrică, DTA- analiza termică diferențiată, DSC- calorimetrie diferențială dinamică, DTG- termogravimetria derivată, UV-Vis-spectrofotometria ultraviolet-vizibil, UV-Vis-NIR spectrofotometria ultraviolet-vizibil-infraroșu, ¹H NMR- rezonanța magnetică nucleară pe bază de hidrogen 1, ¹³C NMR- rezonanța magnetică nucleară pe bază de carbon 13, CHNS- analiza carbonului, hidrogenului și nitrogenului, AM- analiza magnetică, AG- adsorbția gazelor, AL- analiza luminiscentei, AF- analiza fotocatalitică, bpt- 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole, (1,4-bib)- 1-(4-(1H-imidazole-1-yl)butyl)-1H-imidazole, (bib)- 1,3-bis(1- imidazolyl)benzene, dma- N,N0 – dimethylacetamide, dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, phen = 1,10-phenanthroline

Acidul dipicolinic este un ligand chelator versatil care poate interacționa cu ionii metalici atât în formă complet deprotonată (dipic) și parțial deprotonată (dipicH). Afișează un număr mare de moduri de coordonare datorită poziției grupărilor sale carboxilat și a atomului său de azot, cu potențialul de a acționa ca un ligand bidentat, tridentat și/sau de legătură.

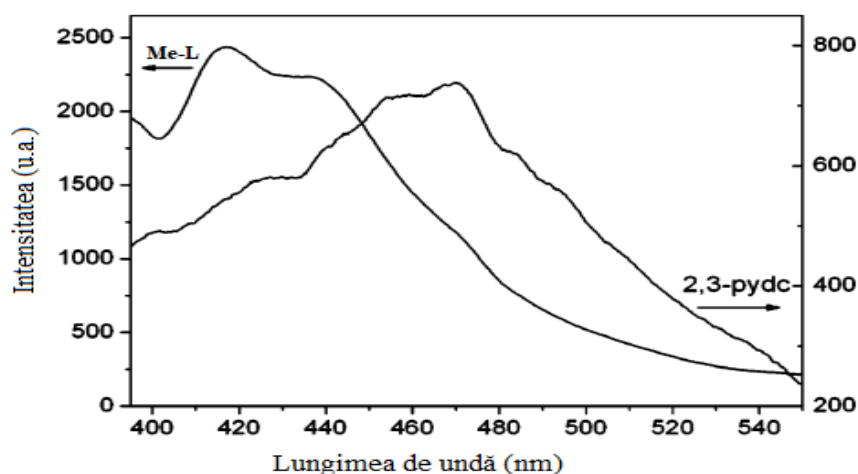


Fig. 3. Spectrele de emisie ale complexului Me-L și ale ligandului liber 2,3-Pydc în stare solidă la temperatura camerei (λ_{ex} = 363 și 370 nm) [26]

Ligandul 3,5- pydc posedă două moduri potențiale de coordonare la grupele carboxilice, care pot fi fiecare deprotonate, rezultând un anion divalent și un al treilea mod de coordonare neutru prin azotul aromatic. În general, acest ligand acționează ca un nod tri-conectat care își stabilește echilibrul când este coordonat corespunzător de cationi divalenți metalici.

Un mare interes prezintă proprietățile variate ale compușilor coordinativi. Autorii lucrării [26] au identificat și analizat proprietățile fotoluminiscente ale ligandului 2,3-pydc și a compusului (Me-L), $[\text{Zn}(2,3\text{-Pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ care sunt reprezentate în Figura 3. Din Figura 3 observăm că ligandul 2,3-piridindicarboxilic liber prezintă luminiscentă cu o emisie maximă de 470nm (λ) 370 nm), care este atribuită tranziției $\pi^* \rightarrow n$. Comparativ cu ligandul liber, compusul $[\text{Zn}(2,3\text{-Pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ prezintă proprietăți luminiscente diferite și prezintă o emisie largă la 417 nm, când este excitat la 363 nm. Această emisie poate fi atribuită transferului de sarcină de la ligand la metal (LMCT), mai degrabă decât tranziția ligandului $\pi^* \rightarrow n$. LMCT similar a fost raportat în mulți polimeri coordinativi de tipul metal-ligand organic. Proprietățile luminiscente ale compușilor asemănători metal- ligand piridindicarboxilic au mai studiate de autorii lucrărilor [27, 28, 29] etc.

Proprietățile magnetice au fost studiate de Yongli W. [30], Agnieszka J.W.[31] și Chen C. [32]. În [30] au fost investigate proprietățile în intervalul de temperatură 5-300K la 500 G. Din punct de vedere magnetic, este important de punctat unele caracteristici structurale:

- sistemul 1D, $\text{Mn}_2(2,6\text{-pyd})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$ este construit din ligandul 2,6-pydc, care leagă doi ioni de Mn situați la distanțe scurte (3,357, 3,696 Å), Figura 4;
- cuplajul de schimb este condus în principal prin două tipuri de punți, cel $\mu_2\text{-O}$ monoatomic este provenit din grupări carboxilate și atomi de oxigen deprotonați;
- interacțiunea $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ ar putea fi afectată de mai mulți factori: distanța Mn-O, unghiul $\text{O}_{\text{syn}}\text{-Mn-O}_{\text{syn}}$, unghiul $\text{Mn-O}_{\text{syn}}\text{-C}$.

Modificarea acestor parametri ar putea conduce la interacțiuni $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ diferite. Pentru compusul $[\text{Mn}_2(2,6\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$ distanțele Mn-O variază de la 2,185(4) la 2,500(4) Å, iar lungimile punților sunt de aproximativ 4,6 Å, ceea ce este o distanță de transmisie foarte scurtă, utilă pentru cuplaj magnetic.

Examinând structura compusului $[\text{Mn}_2(2,6\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$, observăm că va fi activă magnetic doar puntea carboxilat syn-syn. Cele aproximativ 136° pentru unghiul $\text{O}_{\text{syn}}\text{-Mn-O}_{\text{syn}}$ sunt antiferomagnetice.

O altă proprietate a compușilor Me-Ligand piridindicarboxilic des întâlnită în literatură este proprietatea de absorbție a gazelor. Mai mulți cercetători susțin ideea de utilizare a acestor materiale pentru aplicații practice, cum ar fi captarea, purificarea sau stocarea diferitelor gaze. De exemplu, separarea eficientă a CO_2 din aer sub presiune atmosferică a devenit o problemă importantă atât pentru știință cât și industrie, și de aceea MOF-urile care prezintă un comportament selectiv de sorbție pentru CO_2 pot fi

utilizate în astfel de scopuri. În lucrarea [33] este reprezentat un astfel compus coordinativ pe bază de ioni de Zn^{2+} și ligandul 3,5-pydc care formează rețea noninterpenetrată (10,3) și posedă proprietăți absorbitive a gazului extrem de neobișnuite, iar deschiderea porilor pentru gazele ușoare este în funcție de temperatură. Izotermele de adsorbție-desorbție a gazelor obținute pentru compusul $[\text{Zn}(3,5\text{-pydc})(\text{dma})]$, ($\text{dma} = \text{N,N}'$ - dimethylacetamide) la diferite temperaturi sunt reprezentate în Figura 5.

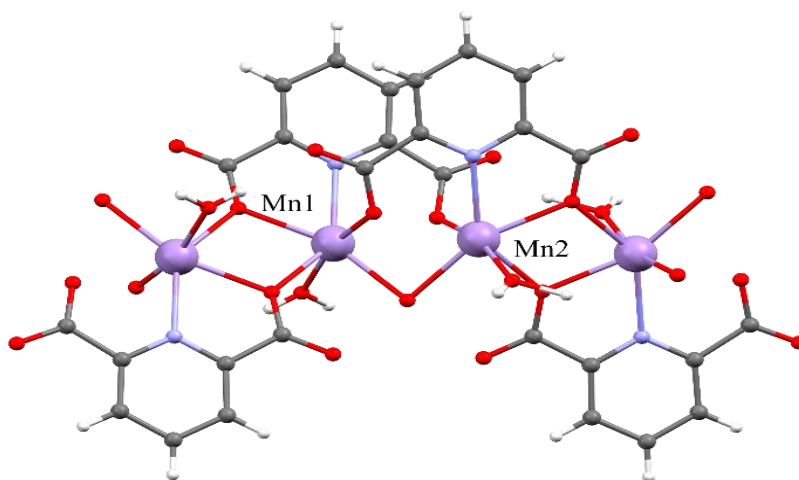


Fig. 4. Structura compusului $[\text{Mn}_2(2,6\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$ cu numerotarea parțială a atomilor

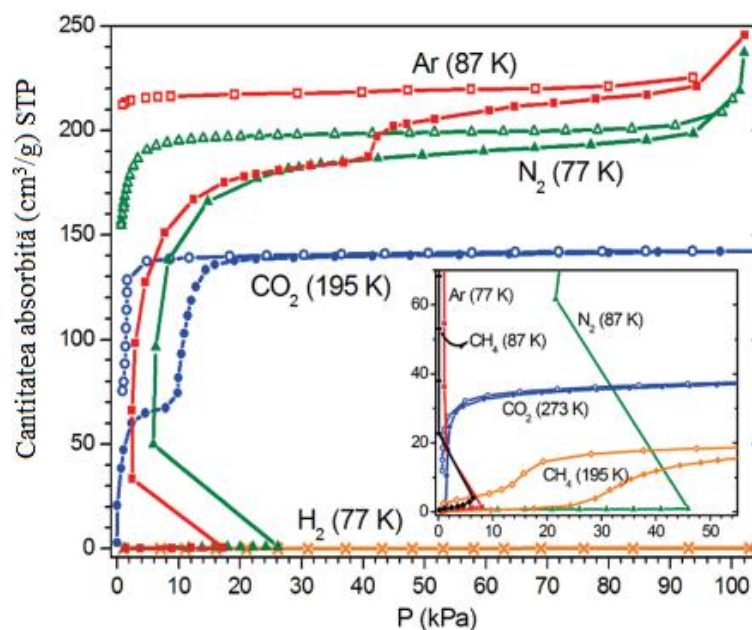


Fig. 5. Izoterme de adsorbție-desorbție pentru compusul $[\text{Zn}(3,5\text{-pydc})(\text{dma})]$ la diferite temperaturi [33]

Au fost analizate izotermele de adsorbție ale H₂, N₂ (77 K), Ar (87 K) la presiuni cuprinse între 17 și 26 kPa, care arată o curbă de tip I tipică pentru materiale microporoase cu o histerază semnificativă. La 195 K, doar CO₂ este adsorbit selectiv de [Zn(3,5-pydc)(dma)]. În cazul desorbției de N₂ la 87 K și Ar la 77 K. presiunile de străpungere sunt mai scăzute la temperaturi mai joase. O străpungere asemănătoare se observă la izotermele pentru CH₄ măsurat la 87 și 195 K dar nu pentru CO₂ la 195 și 273 K. Prin urmare, noile proprietăți de adsorbție a gazului ale compusului oferă principiile de lucru ale proceselor de adsorbție prin schimbarea presiunii și/sau a temperaturii pentru separarea eficientă a CO₂ atmosferic sau purificarea H₂ folosind MOF-uri poroase.

Concluzii

Au fost efectuate cercetări ample despre compușii corodinativi (CC) pe bază de metale d și liganzii 2,3-; 2,5-; 2,6- și 3,5-pyridindicarboxylic, metode de sinteză, moduri de coordonare, metode de analiză și proprietățile specifice. Acizii piridindicarboxilici posedă o varietate de moduri de coordonare la grupele carboxil COOH și la N piridic, acționând ca liganzi bidentați, tridentați și/sau de legătură. Cele mai întâlnite metode în obținerea CC cu liganzii dați sunt solvothermală, hidrotermală, ultrasonare, difuzie și agitare la temperatură. Compușii rezultați sunt analizați printr-un șir de măsurări și anume X-ray, PXRD, IR, TGA, DTA, DTG, DSC, NMR, UV-Vis, AM, AG, AL, AF etc. În rezultatul acestor analize sunt cercetate o varietate de proprietăți fizice pe care le dețin compușii, cum ar fi proprietăți magnetice, de adsorbție a gazelor, luminiscente, fotocatalitice ș.a. Proprietățile biologice sunt mai puțin întâlnite în literatură de aceea ne propunem pe viitor obținerea structurilor noi și studierea proprietăților biologice ale acestora.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectelor: ANCD 20.80009.5007.28 și ANCD 20.80009.5007.15

Bibliografie

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Pyridinedicarboxylic_acid
2. CHEN, Y., LI, L., ZHANG, Q., LIU, S., TIAN, Z., & JU, Z. Effects of calcium ions on crystal structure and luminescence properties of six rare earth metal complexes. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 121053. doi:10.1016/j.jssc.2019.121053
3. SOLTANI, S., AKHBARI, K., & WHITE, J. Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Activity of a Homonuclear Nickel(II) Metal-Organic Nano Supramolecular Architecture. *Polyhedron*, 2019, 114301. doi:10.1016/j.poly.2019.114301

4. HEYDARI, R., MOTIEIYAN, E., ALIABADI, A., ABDOLMALEKI, S., GHADERMAZI, M., & YARMOHAMMADI, N. Synthesis, crystallographic studies, electrochemical and in vitro cytotoxicity properties of two Mn(II) and U(IV) complexes containing dipicolinic acid and 4-dimethylaminopyridine. *Polyhedron*, 2020, 114477. doi:10.1016/j.poly.2020.114477
5. ZHANG, X., HUANG, D., CHEN, C., LIU, Q., LIAO, D., & LI, L. Synthesis, structural characterization and magnetic property of metal 2,5-pyridine dicarboxylate complex. *Inorganic Chemistry Communications*, 8(1), 2005, 22–26. doi:10.1016/j.inoche.2004.10.014
6. LI, M., XIANG, J., YUAN, L., WU, S., CHEN, S., & SUN, J. Syntheses, Structures, and Photoluminescence of Three Novel Coordination Polymers Constructed from Dimeric d¹⁰Metal Units. *Crystal Growth & Design*, 6(9), 2006, 2036–2040. doi:10.1021/cg060042k
7. MAHATA, P., MADRAS, G., & NATARAJAN, S. New photocatalysts based on mixed-metal pyridine dicarboxylates. *Catalysis Letters*, 115(1-2), 2007, 27–32. doi:10.1007/s10562-007-9067-z
8. JABŁOŃSKA-WAWRZYCKA, A., ZIENKIEWICZ, M., HODOROWICZ, M., ROGALA, P., & BARSZCZ, B. Thermal behavior of manganese(II) complexes with pyridine-2,3-dicarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 2011, 1367–1376. doi:10.1007/s10973-011-1971-1
9. ÇOLAK, A. T., PAMUK, G., YEŞİLEL, O. Z., & YÜKSEL, F. Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn(II)- and Cd(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate 2D coordination polymers, $\{(NH_4)_2[M(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 2H_2O\}_n$. *Solid State Sciences*, 13(12), 2011, 2100–2104. doi:10.1016/j.solidstatesciences
10. Kang, Y., Zhang, J., Li, Z.-J., Cheng, J.-K., & Yao, Y.-G. Syntheses, structures, and photoluminescent properties of four d¹⁰ metal-quinolinato coordination polymers with similar rod-like SBUs. *Inorganica Chimica Acta*, 359(7), 2006, 2201–2209. doi:10.1016/j.ica.2006.02.018
11. Wei, Y., Hou, H., Li, L., Fan, Y., & Zhu, Y. From Dicarboxylic Acid to Tetranuclear Metallamacrocyclic Complex and 1D and 2D Polymers. *Crystal Growth & Design*, 5(4), 2005, 1405–1413. doi:10.1021/cg049596i
12. HUANG, Y.-G., WANG, X.-T., JIANG, F.-L., GAO, S., WU, M.-Y., GAO, Q., HONG, M.-C. Cobalt-Lanthanide Coordination Polymers Constructed with Metalloligands: A Ferromagnetic Coupled Quasi-1D Dy³⁺ Chain Showing Slow Relaxation. *Chemistry - A European Journal*, 14(33), 2008, 10340–10347. doi:10.1002/chem.200800344
13. HUMPHREY, S. M., ANGLISS, T. J. P., ARANSAY, M., CAVE, D., GERRARD, L. A., WELDON, G. F., & WOOD, P. T. Bimetallic Metal-Organic Frameworks Containing the (M = Cu, Pd, Pt; x = 4, 5) Building Block – Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 633(13-14), 2007, 2342–2353. doi:10.1002/zaac.200700235
14. CHI, Y.-X., NIU, S.-Y., & JIN, J. Syntheses, structures and photophysical properties of a series of Zn–Ln coordination polymers (Ln=Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy). *Inorganica Chimica Acta*, 362(10), 2009, 3821–3828. doi:10.1016/j.ica.2009.05.001

15. MING LI, et. al. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan UniVersity, Wuhan 430072, 2006, 2006.
16. KUKOVEC, B.-M., & OLIVER, C. L. Unique cadmium(II) dipicolinate coordination tetramers with different Cd(II) coordination environments and number of halide ions (Cl, Br). *Polyhedron*, 34(1), 2012, 46–55. doi:10.1016/j.poly.2011.12.010
17. WEN, L.-L., DANG, D.-B., DUAN, C.-Y., LI, Y.-Z., TIAN, Z.-F., & MENG, Q.-J. 1D Helix, 2D Brick-Wall and Herringbone, and 3D Interpenetration d10 Metal-Organic Framework Structures Assembled from Pyridine-2,6-dicarboxylic AcidN-Oxide. *Inorganic Chemistry*, 44(20), 2005, 7161–7170. doi:10.1021/ic0509985
18. WEN, G.-L. et. al. A series of 1-D to 3-D metal–organic coordination architectures assembled with V-shaped bis(pyridyl)thiadiazole under co-ligand intervention. *Inorganica Chimica Acta*, 362(6), 2009, 1730–1738. doi:10.1016/j.ica.2008.08.028
19. HU, X., LI, Y., WANG, Y., DU, W., & GUO, J. Synthesis, spectroscopic properties, and structures of copper(II) and manganese(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxylate and 1,10-phenanthroline. *Journal of Coordination Chemistry*, 62(21), 2009, 3438–3445. doi:10.1080/00958970903093686
20. AGHABOZORG, H., et. al. Synthesis, characterization, crystal structures, and solution studies of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes obtained from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6(1), 2009, 55–70. doi:10.1007/bf03246502
21. CHEANSIRISOMBOON, A., PAKAWATCHAI, C., YOUNGME, S. 2D–1D structural phase transformation of Co(II) 3,5-pyridinedicarboxylate frameworks with chromotropism. *Dalton Transactions*, 41(35), 2012, 10698. doi:10.1039/c2dt31183f
22. CHUN, H., SEO, J. Discrimination of Small Gas Molecules through Adsorption: Reverse Selectivity for Hydrogen in a Flexible Metal–Organic Framework. *Inorganic Chemistry*, 48(21), 2009, 9980–9982. doi:10.1021/ic901456k
23. ZHANG, D.-J. et. al. Assembly of a heterometallic organic framework with a fluorite network incorporating 8-connected metalloligands and 4-connected tetrahedral units. *Inorganic Chemistry Communications*, 32, 2013, 47–50. doi:10.1016/j.inoche.2013.03.007
24. CAO, C. et. al. Spin-Canted Antiferromagnetic Ordering in Transition Metal–Organic Frameworks Based on Tetranuclear Clusters with Mixed V- and Y-Shaped Ligands. *Crystal Growth & Design*, 17(9), 2017, 4757–4765. doi:10.1021/acs.cgd.7b00682
25. HAQUE, F., HALDER, A., & GHOSHAL, D. Crystalline to Crystalline Phase Transformations in Six Two-Dimensional Dynamic Metal–Organic Frameworks: Syntheses, Characterizations, and Sorption Studies. *Crystal Growth & Design*, 2018, doi:10.1021/acs.cgd.8b00664
26. KUKOVEC, B.-M., & OLIVER, C. L. Unique cadmium(II) dipicolinate coordination tetramers with different Cd(II) coordination environments and number of halide ions (Cl, Br). *Polyhedron*, 34(1), 2012, 46–55. doi:10.1016/j.poly.2011.12.010
27. ZHANG, D.-J., ZHANG, R.-C., WANG, J.-J., QIAO, W.-Z., & JING, X.-M. Assembly of a heterometallic organic framework with a fluorite network incorporating 8-connected

- metalloligands and 4-connected tetrahedral units. *Inorganic Chemistry Communications*, 32, 2013, 47–50. doi:10.1016/j.inoche.2013.03.007
28. CHI, Y.-X., NIU, S.-Y., & JIN, J. Syntheses, structures and photophysical properties of a series of Zn–Ln coordination polymers (Ln=Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy). *Inorganica Chimica Acta*, 362(10), 2009, 3821–3828. doi:10.1016/j.ica.2009.05.001
29. WEI, Y., HOU, H., LI, L., FAN, Y., & ZHU, Y. From Dicarboxylic Acid to Tetranuclear Metallamacrocyclic Complex and 1D and 2D Polymers. *Crystal Growth & Design*, 5(4), 2005, 1405–1413. doi:10.1021/cg049596i
30. JABŁOŃSKA–W. et. al. Thermal behavior of manganese(II) complexes with pyridine-2,3-dicarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 2017, 1367–1376. doi:10.1007/s10973-011-1971-1
31. CHUN, H., & SEO, J. Discrimination of Small Gas Molecules through Adsorption: Reverse Selectivity for Hydrogen in a Flexible Metal–Organic Framework. *Inorganic Chemistry*, 48(21), 2009, 9980–9982. doi:10.1021/ic901456k

CZU:54-386:546.72

ARHITECTURA COMPUȘILOR COORDINATIVI IONICI AI Fe(III) CU HIDRAZONE ÎN BAZA 2,6-DIACETILPIRIDINEI

DANILESCU Olga^{1,2}, CROITOR Lilia³, BULHAC Ion¹,
BOUROȘ Pavlina³, COCU Maria¹

¹Institutul de Chimie

²Universitatea Agrară de Stat din Moldova

³Institutul de Fizică Aplicată

Rezumat. Acest material constituie un studiu generalizat a patru compuși coordinativi mononucleari ai Fe(III) în baza 2,6-diacetilpiridinei și hidrazidelor acizilor izonicotinic/nicotinic: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) [1], $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,5}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ (3) și $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) [2], (H_2L^1 = 2,6-diacetilpiridină bis(isonicotinoilhidrazona) și H_2L^2 = 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona)). Complecșii au fost investigați cu spectroscopia IR și metoda difracției razelor X pe monocristal. S-a stabilit că metalul adoptă configurație de bipiramidă pentagonală. Compușii 1-4 reprezintă structuri ionice, formate din cationi complecși, anioni $\text{NO}_3^-/\text{ClO}_4^-$ și molecule de apă de cristalizare. Liganzii organici pentadentați (N_3O_2) adoptă o formă tautomeră de dublu zwitterion și coordonează ca liganzi neutri. Împachetările cristaline ale compușilor 1-4 prezintă unele tipuri de interacțiuni necovalente intermoleculare ce duc la formarea diverselor arhitecturi structurale.

Cuvinte cheie: Compus coordinativ, bază Schiff, Fe(III), anion, zwitterion, arhitectură supramoleculară.

THE ARCHITECTURE OF Fe(III) IONIC COORDINATION COMPOUNDS BASED ON 2,6-DIACETYLPIRIDINE HYDRAZONES

Abstract. This paper represents a generalize investigation about four mononuclear coordination compounds of Fe(III) based on 2,6-diacetylpyridine and isonicotinic/nicotinic hydrazides were prepared and investigated, using different synthetic methods and conditions: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) [1], $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,5}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ (3) and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) [2], (where H_2L^1 = 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazone) and H_2L^2 = 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone)). The complexes were investigated using IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction. It was established that metal adopts a pentagonal bipyramid configuration. Compounds 1-4 constitute ionic crystalline structures, formed by complex cations, $\text{NO}_3^-/\text{ClO}_4^-$ anions and solvated water molecules. The pentadentated organic ligands (N_3O_2), adopt a double zwitterion tautomeric form and coordinate as neutral ligands. The crystal packings of compounds 1-4 show some types of non-covalent intermolecular interactions that lead to the formation of different structural architectures.

Keywords: Coordination compound, Schiff base, Fe(III), anion, zwitterion, supramolecular architecture.

Introducere

În obținerea compușilor coordinativi un factor important constituie atât metoda de sinteză utilizată, condițiile de reacție, cât și natura solventului și substanțelor reactante. În studiile noastre recente am demonstrat rolul solventului în sinteza compușilor coordinativi cu nuclearitate variată. Astfel, în condiții solvotermale

prezența *dmf* (N,N'-dimetilformamidă) generează compuși coordinativi cu structură polimerică, în care liganzii dihidrazonici coordonează dublu deprotonați în formă cetonică [3-5]. Este cunoscut faptul că natura liganzilor utilizați în procesul de complexare este un factor decisiv în sinteza complexelor cu structuri autentice. Bazele Schiff aromatice afirmate prin flexibilitate, versatilitate, capacitate precum și modalitate înaltă și variată de coordinare la ionii metalici, generează complecși cu arhitectură și geometrie moleculară deosebite.

Un rol semnificativ în construcția diversilor compuși coordinativi îl joacă anionul [6]. Uneori anionii sunt aleși exclusiv datorită capacității sale de coordinare inocentă, negând influența lor asupra produsului final. În timp ce unii anioni cu capacitate de coordinare puternică pot coordina la ionii metalici, generând unități polinucleare sau compuși de dimensiuni mari, alți anioni cu capacitate de coordinare slabă acționează ca contraioni și/sau șabloane (engl. "template") în prepararea structurilor supramoleculare [7]. Astfel, anionii, indiferent de capacitatea lor de coordinare, pot juca un rol important în construcția moleculelor, deoarece sunt „saturați” electronic, au o gamă largă de forme și geometrii de coordinare, energii mari de solvatare și depind adesea de valoarea pH-ului.

La refluxarea reactanților a fost sintetizată o serie de compuși coordinativi, utilizând ca precursori compuși carbonilici aromatici și hidrazide ale acizilor piridincarboxilici și săruri ale Fe(III). Aplicarea metodelor de cercetare contemporane a permis stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline ale complexelor noi sintetizați.

Rezultate și discuții

Refluxarea soluțiilor alcoolice a nitratului și/sau percloratului de fier(III) și liganzilor 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) (H_2L^1) și/sau 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) (H_2L^2) la temperatura de 50°C, a avut drept rezultat obținerea probelor cristaline a patru compuși coordinativi mononucleari cu structură ionică (Figura 1). Toți compușii obținuți reprezintă cristale cromofore colorați în brun-negru. Pentru determinarea și confirmarea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline au fost utilizate spectroscopia în IR și metoda difracției razelor X pe monocristal.

În spectrele IR ale agenților de coordinare de tip baze Schiff (H_2L^1/H_2L^2) pot fi ușor identificate benzile de absorbție la 3186/3187 cm^{-1} , care sunt caracteristice oscilațiilor de valență ale grupelor NH, iar benzile de absorbție la 1672/1668 cm^{-1}

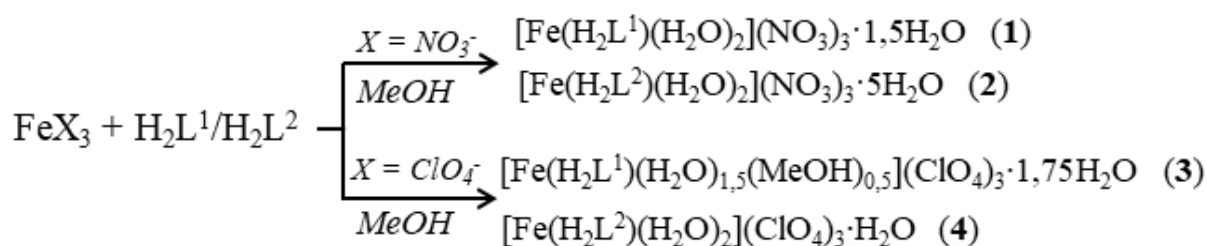


Fig. 1. Schema sintezei complexelor Fe(III) 1-4

sunt atribuite oscilațiilor de valență ale grupelor carbonilice ($\nu(\text{C}=\text{O})$, amid I). Caracteristic acestor compuși organici este și prezența benzilor de intensitate mare, la $1569/1568 \text{ cm}^{-1}$, care corespund oscilațiilor amid II ($\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$), iar cele de o intensitate medie la 1258 cm^{-1} – oscilațiilor amid III (Figura 2) [8].

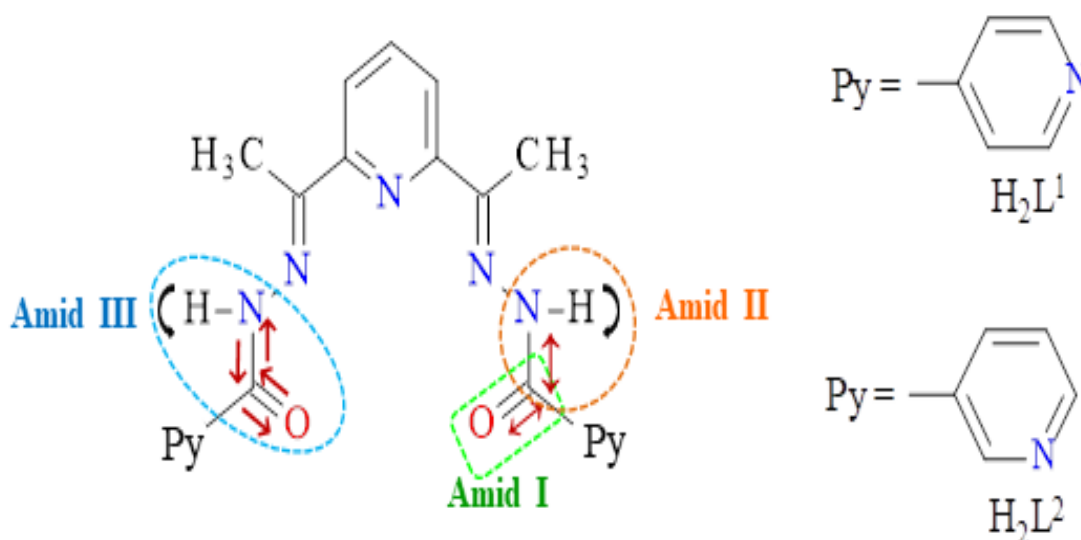


Fig. 2. Prezentarea schematică a oscilațiilor amid I, amid II și amid III

În spectrele compușilor fierului(III) 1-4 se manifestă vizibil benzile de absorbție $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}-\text{O})+\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{NO}_3^-)$, $\nu(\text{ClO}_4^-)$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{azometin}}$ (Tabelul 1), dar și dispariția benzilor de absorbție $\nu(\text{NH})$ și $\nu(\text{C}=\text{O})$, ca rezultat al coordinării $\text{H}_2\text{L}^1/\text{H}_2\text{L}^2$ la ionii metalici cu migrarea ulterioară a protonilor la atomii de azot ai heterociclicilor piridinice terminale, fiind confirmată de prezența benzilor caracteristice $\nu(\text{C}-\text{O})+\delta(\text{OH})$, dar și al formării metalociclorilor de către liganzii respectivi.

În spectrele complexelor examinați poate fi observat intervalul destul de larg al $\nu(\text{NO}_3^-)$ și $\nu(\text{ClO}_4^-)$ cauzat de multifuncționalitatea acestor anioni, care se manifestă prin participarea lor la formarea unei rețele variate de legături de hidrogen.

Tabelul 1. Unele frecvențe de oscilație în spectrele IR ale complexelor **1-4**

Compusul	1	2	3	4
$\nu(\text{OH})$	3534 ^a , 3250 ^b	3380 ^a , 3182 ^b	3508 ^a , 3248 ^c	3559 ^a , 3259 ^b
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1292	1296	—	—
$\nu(\text{ClO}_4^-)$	—	—	1041	1053
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{azometin}}$	1614	1639	1617	1634
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH})$	1365	1387	1364	1385
$\nu(\text{PyH}^+)$	2400	2435, 2127	2812	2936, 2827
$\nu(\text{Fe}-\text{N})$	534	532	532	553
$\nu(\text{Fe}-\text{O})$	486	487	486	485

^a H₂O de cristalizare, ^b H₂O coordnată, ^c MeOH coordnat

Studiul cristalografic confirmă că în cationii complexelor analizați liganzii coordonează pentadentat cu setul de atomi donori N₃O₂, formând baza bipiramidei pentagonale, iar în pozițiile apicale coordonează monodentat două molecule de solvent, apă în **1**, **2** și **4**, pe când în compusul **3** aceste poziții sunt împărțite de moleculele de apă și metanol (1,5:0,5 părți). Deoarece cationii complecși sunt asemănători, mai jos prezentăm doar cationii compușilor **1** și **2** (Figura 3).

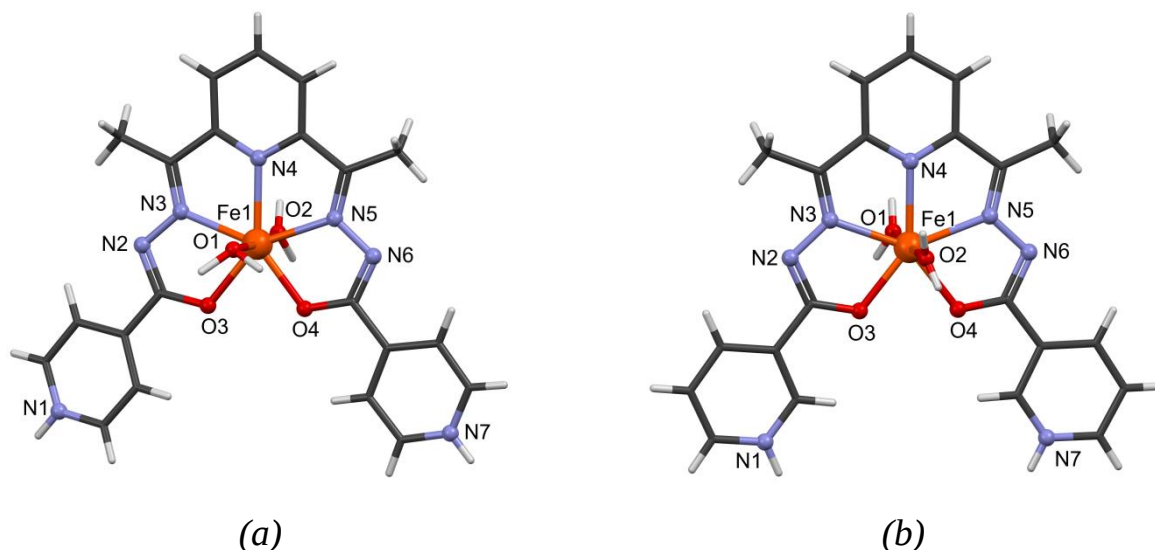


Fig. 3. Poliedrele de coordinare ale Fe(III) în compușii **1** (a) și **2** (b)

Analiza geometriei liganzilor de tip bază Schiff din complexii **1-4** demonstrează că H₂L¹ și H₂L² sunt planari și în rezultatul coordinării la ionii metalici formează patru cicluri metalice conjugate planare din câte cinci atomi, două dintre acestea fiind

constituite din setul de atomi OCNNFe, iar celelalte două - din NCCNFe.

Datele structurale referitor la poziționarea atomilor de hidrogen din H_2L^1/H_2L^2 au evidențiat transferul de protoni de la grupele NH la atomii de azot heterociclici terminali, demonstrând formarea zwitterionilor. Acest fapt este confirmat de unghiurile CNC din inelele piridinice de origine hidrazidică. Valoarea unghiului CNC constituie: 121,97 și 123,03° în **1**, 122,38 în **2**, 123,11 și 122,80° în **3**, precum și 123,40 și 123,25° în **4**.

Cationii complecși în **1**, **3** și **4** sunt uniți în dimeri centrosimetrice prin intermediul legăturilor de hidrogen cu formarea sintonului $R^2_2(8)$ (Figura 4a), iar cationii complecși din **2** sunt uniți prin legături de hidrogen în fragmente nesimetrice cu generarea sintonilor $R^3_2(16)$, $R^6_5(22)$ și $R^7_6(24)$ (Figura 4b). Dacă la organizarea sintonului $R^2_2(8)$ participă doar cationii complecși, atunci în **2** la formarea fragmentelor nesimetrice iau parte atât cationii complecși, cât și anionii NO_3^- și moleculele de apă solvate.

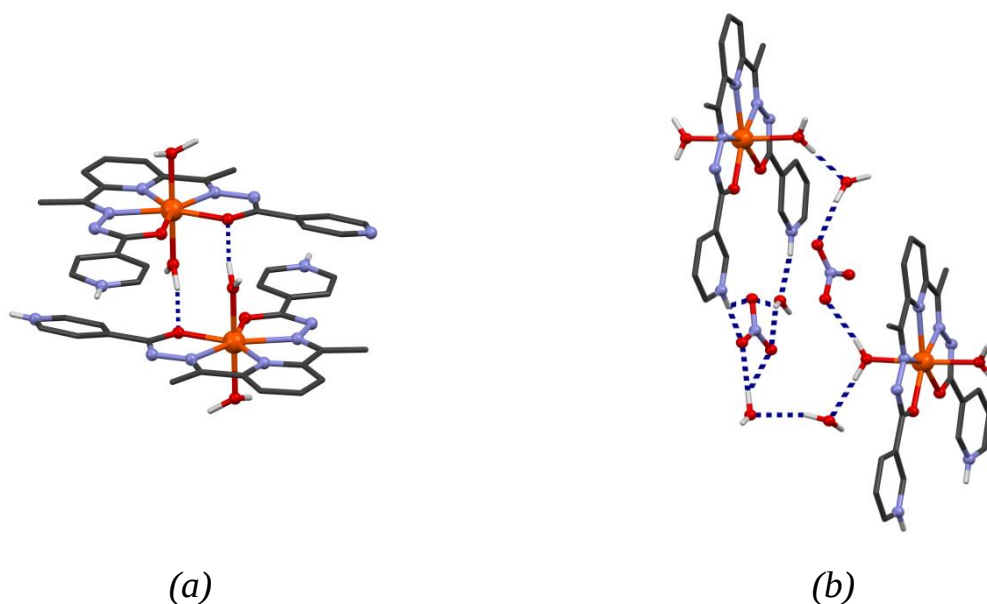


Fig. 4. Reprezentarea fragmentelor simetrice în **1** (a) și nesimetrice în **2** (b) formate în baza legăturilor de hidrogen

Componentele compusului **1** sunt legate într-un strat supramolecular 2D via legăturilor de hidrogen, stabilizat prin interacțiuni puternice $\pi \cdots \pi$ și anion $\cdots\pi$, în timp ce **2** formează o rețea supramoleculară 3D datorită legăturilor puternice de hidrogen și interacțiunilor anion $\cdots\pi$. În **3** dimerii centrosimetrice sunt uniți în lanțuri polimerice supramoleculare. În plus, sunt de asemenea observate interacțiunile anion $\cdots\pi$ formate între un anion perclorat și un inel piridinic al complexului cationic, generând un lanț supramolecular 1D (Figura 5a). În cristalul compusului **4**, cationii complecși și anionii

perclorat sunt legați prin legături multiple de hidrogen în care doi cationi mononucleari și doi anioni perclorat legați prin simetrie inversă. Analog cu ceilalți compuși, au fost găsite și în **4** interacțiuni de tipul anion $\cdots\pi$, combinând astfel doi cationi și doi anioni într-un fragment simetric (Figura 5b).

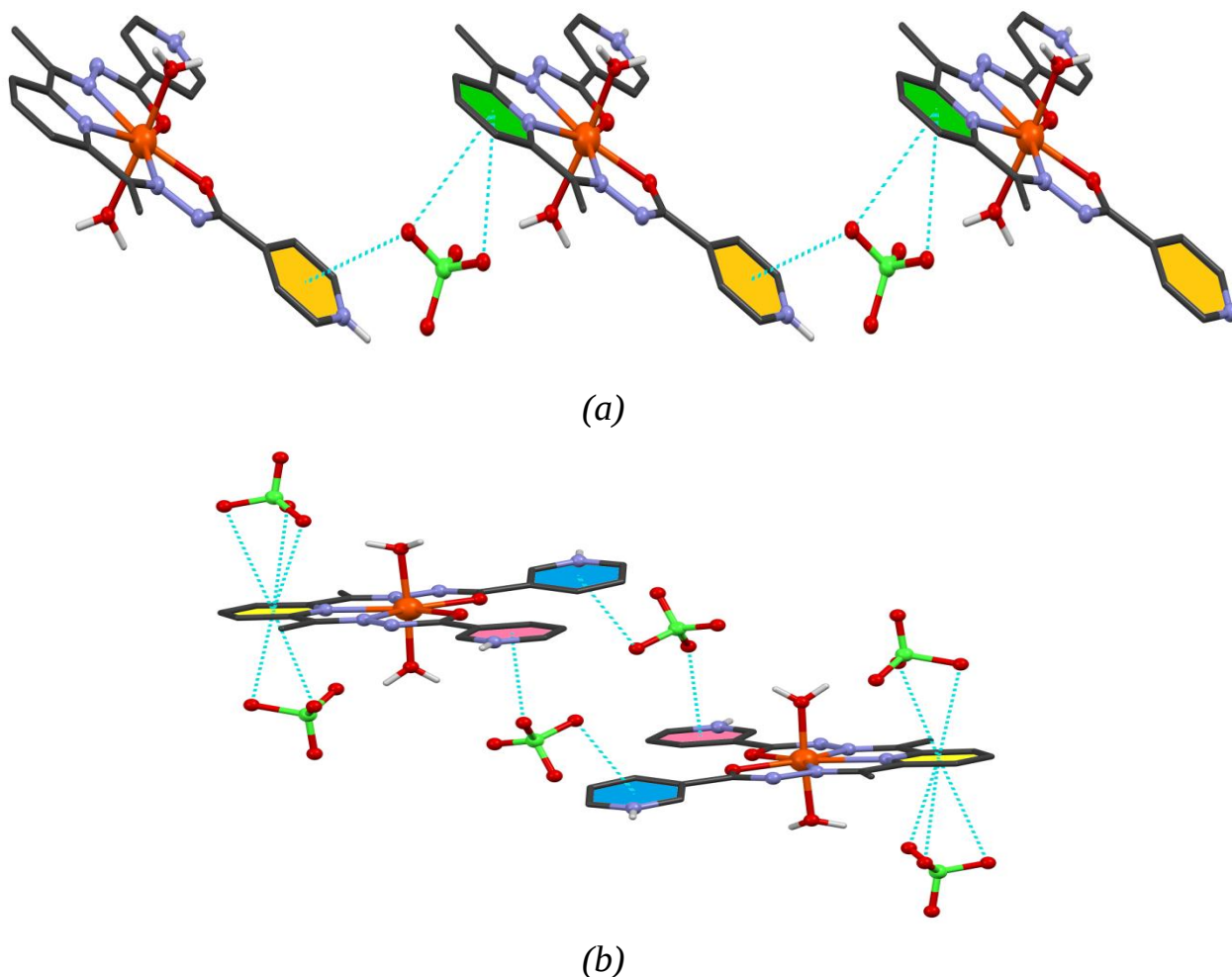


Fig. 5. Lanțul supramolecular 1D în **3** (a) și fragmentul simetric în **4** formate în baza interacțiunilor de tip anion $\cdots\pi$ (b)

Concluzii

1. În rezultatul asamblării nitraților și/sau percloraților de Fe(III) cu două hidrazone ale 2,6-diacetilpiridinei este favorizată formarea compuşilor coordinativi mononucleari ai Fe(III) **1-4**, cu structură ionică și configurație bipiramidal-pentagonală;
2. În compuşii coordinativi descriși, liganzii de tip bază Schiff (H_2L^1 și H_2L^2) coordonează pentadentat (N_3O_2), în formă neutră cu transferul protonilor de la

grupele NH la atomii de azot heterociclici terminali, demonstrând formarea zwitterionilor.

3. Anionii azotat și perclorat se comportă ca ioni slabi de coordinare, dând naștere unor structuri ionice, în care cationii complecși mononucleari sunt legați de anioni electrostatic, prin legături de hidrogen clasice, precum și prin interacțiuni anion... π cu generarea diferitor arhitecturi supramoleculare.

Rezultatele incluse în materialul științific au fost realizate în cadrul a două proiecte din "Programul de stat (2020-2023)", finanțate de ANCD: 20.80009.5007.28 cu titlul: Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complecșilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati” și 20.80009.5007.15 cu titlul "Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologic active funcționale”.

Bibliografie

1. BULHAC I., DESEATNIC-CILOCI A., BOUROSH P., TIURINA J., BOLOGA O., BIVOL C., CLAPCO S., VEREJAN A., LABLIUC S., DANILESCU O. Structure and some biological properties of Fe(III) complexes with nitrogen-containing ligands. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, vol. 11(1), pp. 39-49.
2. DANILESCU O., BULHAC I., BOUROSH P.N. , CROITOR L. Anion-assisted Fe(III)-coordination supramolecular systems based on 2,6-diacetylpyridine dihydrazone. *Polyhedron*. 2022, vol. 215, p. 115679.
3. DANILESCU O., BULHAC I., SHOVA S., NOVITCHI G., BOUROSH P. Coordination compound of copper(II) with Schiff bases based on aromatic carbonyl compounds and hydrazides of carboxylic acids: Synthesis, structures, and properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2020, 46(12), pp. 838-849.
4. DANILESCU O., BOUROSH P.N., PETUHOV O., KULIKOVA O.V., BULHAC I., CHUMAKOV YU.M., CROITOR L. Crystal Engineering of Schiff Base Zn(II) and Cd(II) Homo- and Zn(II)M(II) (M = Mn or Cd) Heterometallic Coordination Polymers and Their Ability to Accommodate Solvent Guest Molecules. *Molecules*. 2021, vol. 26(8), pp. 23171-231715.
5. CROITOR L., COCU M., BULHAC I., BOUROSH P.N., KRAVTSOV V.CR., PETUHOV O., DANILESCU O. Evolution from discrete mononuclear complexes to trinuclear linear cluster and 2D coordination polymers of Mn(II) with dihydrazone Schiff bases: preparation, structure and thermal behavior. *Polyhedron*. 2021, 206, 115329.
6. ALVAREZ S. Coordinating Ability of Anions, Solvents, Amino Acids, and Gases towards Alkaline and Alkaline-Earth Elements, Transition Metals, and Lanthanides. *Chem. Eur. J*. 2020, vol. 26(19), pp. 4350-4377.

7. DIAZ-TORRES R., ALVAREZ S. Coordinating ability of anions and solvents towards transition metals and lanthanides. *Dalton Trans.* 2011, vol. 40, pp. 10742-10750.
8. MAZZA P., ZANI F., ORCESI M., PELIZZI C., PELIZZI G., PREDIERI G. Synthesis, structure, antimicrobial, and genotoxic activities of oganotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. *Journal of Inorganic Biochemistry.* 1992, vol. 48(4), pp. 251-270.

CZU:615:631.463

APLICAȚIILE CROMATOGRAFIEI ÎN PRACTICA FARMACEUTICĂ. IDENTIFICAREA RAPIDĂ A TETRACICLINELOR

GANESCU Anca¹, DUMITRU Mihaela Gabriela¹, CHIRIGIU Larisa Marina
Elisabeth², CARTANA Daniela², CHIRIGIU Liviu ³

¹Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe, Departamentul de Chimie, Calea
București 1071 Craiova

²Universitatea Constantin Brancuși Târgu Jiu, Facultatea de Științe Medicale și
Comportamentale

³Universitatea de Medicină și Farmacie Craiova

Rezumat. *Un caracter esențial al farmaciei moderne este cel al controlului calității produsului elaborat. Îmbinarea controlului curent al medicamentului care se prepară cu urmărirea calității sale în timpul conservării precum și cu încercarea de a-i îmbunătăți calitățile respective, acestea sunt principalele obiective urmărite în realizarea cercetării noastre. O măsură generală pentru a asigura medicamentului o calitate corespunzătoare cu cerințele terapiei a fost și introducerea masei de analiză la nivelul farmaciei.*

Cuvinte cheie: *cromatografie, tetraciclina, clortetracilină, cloramfenicol.*

APPLICATIONS OF CHROMATOGRAPHY IN PHARMACEUTICAL PRACTICE. FAST IDENTIFICATION OF TETRACYCLINE

Abstract. *An essential aspect of modern pharmacy is the quality control of the products. Combining the current drug control with tracing its quality during conservation, as well as improving its quality are the main objectives of our research. A general measure to ensure an adequate quality of the drug according to the therapeutic requirements was the insertion of analysis table in the pharmacy.*

Keywords: *chromatography, tetracycline, chlorotetracycline, chloramphenicol.*

Introducere

Tetraciclina, în special clortetraciclina și cloramfenicolul, sunt antibiotice care intră în compoziția unui număr mare de formule magistrale destul de frecvent întâlnite în activitatea unor unități farmaceutice și mai cu seamă în farmaciile de spital.

Se știe că structura unor substanțe, cum sunt tetraciclina și cloramfenicolul, este suficient de labilă ca să permită inactivarea lor în anumite condiții de preparare sau conservare (1-5). Ca metodă de lucru, în realizarea scopului urmărit, am ales cromatografia pe hârtie și în strat subțire.

Rezultate și discuții

Materialul de studiu a fost constituit din următoarele produse și prescripții magistrale.

1. Unguent cu aureociclina..... 3%
2. Aureociclina..... 0,30g
Lanolina..... 2,5 g
Vaselina..... 2,5g
3. Aureociclina..... 0,20 g
Albastru de metilen..... 0,03g
Borax..... 0,20g
Lanolina..... 2,5g
Vaselina..... 2,5 g
4. Aureociclina..... 0,10g
Borax..... 0,10g
Ser fiziologic..... 10 mL
5. Aureociclina..... 0,10g
Borax..... 0,10g
Acid Boric..... 0.10g
Apa distilata..... 10 mL

Cromatogramele au fost dezvoltate într-un sistem de solvenți alcătuit din metanol-acid, acetic-apă(3:0,25:7), în cutii Petri de 10 cm diametru, dezvoltarea desfășurându-se în cca 20 minute.

În practica curentă, recent utilizată pentru cromatografia tetraciclinelor sunt amestecurile pe baza de nitrometan.(6) În acest sistem, folosind irigarea ascendentă, se produce o bună separare a tetraciclinelor. Revelarea se face prin înregistrarea fluorescenței în lumina UV a cromatogramelor supuse la vapori de amoniac.

Pe scară largă se folosește pentru revelare soluția de clorură ferică 2%. Se obțin spoturi de culoare brună, vizibile pe cromatogramă (7-9). În cazul unguentelor, aureociclina a fost extrasă din masa de unguent cu ajutorul alcoolului metilic, care nu dizolvă excipientul. Deoarece în ultimul timp cromatografia în strat subțire a căpătat o extindere mare am încercat identificarea aureociclinei din formulele amintite.

Am adoptat cromatografia pe strat de gel de siliciu la procedeul de cromatografie circulara pe hârtie, folosind plăci de sticlă cu latura de 15 cm și având în centru un orificiu.

Irigarea s-a făcut cu ajutorul sistemului de solvenți butanol-metanol-acid citric 10% care a fost adus prin intermediul unui fitil de vată în orificiul din centrul plăcii. Revelarea s-a făcut de asemenea cu clorură ferică 2%.

Am identificat cloramfenicolul dintr-o soluție injectabilă, dintr-un unguent în care era asociat cu albastru de metilen și dintr-o soluție uleioasă 1%.

- Cloramfenicol0,20g
- Albastru de metilen.....0,05g

- Lanolină.....2,5 g
- Vaseline.....2,5 g

Concluzii

Metoda cromatografică aleasă s-a dovedit deosebit de utilă pentru identificarea aureociclinei din preparatele studiate.

Urmărind starea aureomicinei din unguente de-a lungul a 3 luni de conservare am constatat cu ajutorul cromatografiei pe hârtie că spotul corespunzător antibioticului rămâne invariabil cu același aspect și același Rf, de-a lungul întregii perioade, fără nici o modificare. Atât unguentul fabricat, cât și cel preparat au avut aceeași comportare:

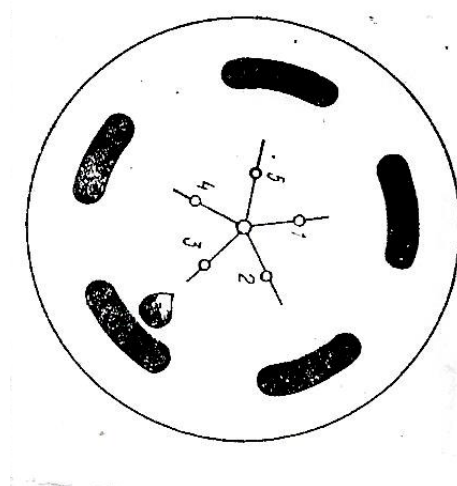


Fig. 1. 1–Unguent nr. 1; 2–Unguent nr. 2; 3–Unguent nr. 3; 4–Unguent nr. 4;
5–Unguent nr. 2 după 3 luni de conservare

Bibliografie

1. CRETEANU, A., OCHIUZ, L., VASILE, C., PADURARU, O.M., POPESCU, C. , VIERIU, M., PANAINTE, A.D., TANTARU, G., Farmacia, 64, no. 6, 2016, p. 940.
2. CRETEANU, A., OCHIUZ, L., VASILE, C., VIERIU, M., TANTARU, G., Farmacia, 65, no. 4, 2017, p. 545.
3. CALIN, A.M., DEBITA, M., DRAGOMIR, R., STEFANESCU, O.M., BUDACU, C., SZALONTAY, A.S., Rev. Chim. (Bucharest), 68, no. 11, 2017, p. 2618.
4. HORTOLOMEI, M., POPOVICI, I., OCHIUZ, L., Farmacia, 60, no. 4, 2012, p. 484.
5. THAPA, P., GHIMIRE, M., MULLEN, A.B., STEVENS, H., J. Sci. Engin. Techn., 1, 2005, p. 28.
6. GIBSON, M., Pharmaceutical Preformulation and Formulation: A Practical Guide from Candidate Drug Selection to Commercial Dosage Form. CRC Press, Boca Raton, 2001. 27.
7. ***Supliment - Farmacopeea Romana, X, Editura Medicala, Bucuresti, 2009.
7. POPOVICI, I., LUPULEASA, D., Tehnologie Farmaceutica., Editura Polirom, Iasi, 2009.

8. ROWE, R.C., SHESKEY, P.J., QUINN, M.E., Handbook of Pharmaceutical Excipients, . American Pharmacists Association, Washington DC, 2009.
9. SIEPMANN, F., HOFFMANN, A., LECLERCQ, B., CARLIN, B., SIEPMANN, J., J. Control Release., 119, 2007, p. 182.
10. TRANDAFIR, L.M., ANTON-PADURARU, D.T., MIRON, I., INDREI, L.L., Revista de Cercetare si Interventie Sociala, 49, 2015, p. 205.
11. ROMILA, A., MOCANU, I.D., CHETRONE, M., LUNGU, M., TUTUNARU, D., CALIN, A., Acta Medica Mediterranea, 34, no. 2, 2018, p. 449.

CZU:544.431.133:66.095.261.42+52-724

CONFIRMAREA DFT A FORMĂRII COMPLECȘILOR CU TRANSFER DE SARCINĂ ÎN REACȚII ALE ACIZILOR ORGANICI ANTIOXIDANȚI CU RADICALII DPPH[•] ȘI ABTS^{•+}: ROLUL CRUCIAL AL SOLVENȚILOR

GORBACHEV Mikhail¹, GORINCHOY Natalia¹, BALAN Iolanta¹,
ARSENE Ion^{1,2}

¹Institute of Chemistry, Chisinau, Republic of Moldova

²Tiraspol State University, Chișinău, Republic of Moldova

Rezumat: Pe baza calculelor DFT s-a demonstrat că formarea complexelor cu transfer de sarcină în reacțiile acizilor organici antioxidanți cu radicalii DPPH[•] și ABTS^{•+} se poate realiza în două etape. La prima etapă are loc transferul primar de protoni de la moleculele acizilor antioxidanți neutri la moleculele de solvent, ceea ce duce la formarea anionilor acizilor corespunzători. A doua etapă a reacțiilor de oxidoreducere studiate include formarea complexelor corespunzătoare cu transfer de sarcină, care implică anioni acizi și transferul de electroni de la aceștia la radicalii protonați (DPPH[•]) sau încărcăți pozitiv (ABTS^{•+}), transformând astfel acești radicali în derivații lor diamagnetici.

Cuvinte cheie: antioxidanți, acizi alimentari, DPPH[•], ABTS^{•+}, complex cu transfer de sarcină, calcule DFT.

DFT EVIDENCE OF CHARGE TRANSFER COMPLEXES FORMATION IN REACTIONS OF ORGANIC ANTIOXIDANT ACIDS WITH THE DPPH[•] AND ABTS^{•+} RADICALS: THE CRUCIAL ROLE OF SOLVENTS

Abstract: Basing on the DFT calculations it was shown that the formation of the charge transfer complexes in reactions of organic antioxidant acids with the DPPH[•] and ABTS^{•+} radicals can be realized in two stages. At the first step, the primary proton transfer from molecules of neutral antioxidant acids to solvent molecules occurs, which leads to the formation of anions of the corresponding acids. The second stage of the studied redox reactions includes the formation of the corresponding charge-transfer complexes involving acid anions and electron transfer from them to protonated (DPPH[•]) or positively charged (ABTS^{•+}) radicals, thereby converting these radicals into their diamagnetic derivatives.

Keywords: antioxidants, food acids, DPPH[•], ABTS^{•+}, charge transfer complex, DFT calculations.

Introduction

The classical SPLET mechanism of antioxidant action of chemical compounds is based on the supposition that the proton transfer from an antioxidant molecule to an oxidant free radical particle is its first stage. The second stage of the given mechanism includes the following electron transfer which occurs between the two newly formed ions (the former antioxidant and the former oxidant molecules). Thus, the presence of active hydrogen atoms, which can abandon (at experimental conditions) the studied antioxidant molecules in the form of the corresponding protons, can indicate on

possibility of the SPLET mechanism. However, as it was shown in our recent [1] and previous [2] works, in the reactions of the certain antioxidant food acids with the radical $\text{ABTS}^{+\bullet}$ along with the reaction of dihydroxyfumaric acid (DHFA) with the radical $\text{DPPH}^\bullet$ (see [2]) there is not any direct transfer of protons from molecules of the given acids to the above radicals.

In both these cases the corresponding redox reactions begin from the dissociation of these acids in the ethanol–water medium (see [1, 2]) and the formation of their anions in the studied solutions. Their former protons are bonded with molecules of solvents. Then, for the phenolic food acids their anions form charge transfer complexes with the radical cation $\text{ABTS}^{+\bullet}$ and transform it in its diamagnetic derivative. In the case of dihydroxyfumaric acid the protonation of the radical $\text{DPPH}^\bullet$ occurs due to the passing of needed protons from protonated molecules of the solvents (ethanol and water) to the given radical [2].

In this work, we will demonstrate that such a two-step mechanism of antioxidant action can be called “quasi-SPLET” one, which is characterized by the following features: firstly, the absence of direct proton transfer from antioxidant acid molecules to the studied radicals, and secondly, the active participation of solvent molecules in both considered processes.

Computational details

All the electronic and geometry characteristics of the molecules of the studied acids and their complexes with $\text{DPPH}^\bullet$ and $\text{ABTS}^{+\bullet}$ have been calculated by means of the DFT method using the Becke’s three-parameter nonlocal-exchange functional [3] with the corresponding correlation functional proposed by Lee, Yang and Parr (B3LYP) in [4]. The full geometry optimization of the investigated compounds was carried out with the 6-31G* basis sets [5] which include polarization functions for all the atoms in the systems under consideration. All the studied molecular systems possessing unpaired electrons have been calculated by means of the unrestricted B3LYP method (UB3LYP). The calculations were performed by using of the GAUSSIAN09 program package [6].

Results and discussion

In the work [2] we have shown that the reaction between $\text{DPPH}^\bullet$ and DHFA begins from the protonation of one of the heteroatoms of $\text{DPPH}^\bullet$ by means of one of the free protons existing in the water-methanol solution of DHFA due to the electrolytic

dissociation of one of its carboxyl groups. In Figure 1 the calculated charges of some heteroatoms in the molecule DPPH[•] are presented.

The comparison of these charges indicates that the protonation of the DPPH[•] molecule will most likely be realized through its oxygen atom O4 (but not by means of the nitrogen atom N2). Besides, the atom N2 is spatially shielded by the bulk phenyl groups connected with N1. Preference for the protonation way via O4 as compared with that via N2 follows also from comparison of calculated values of the total energies of the two cation-radical systems: -1418.2152 a.u. and -1418.0283 a.u., respectively.

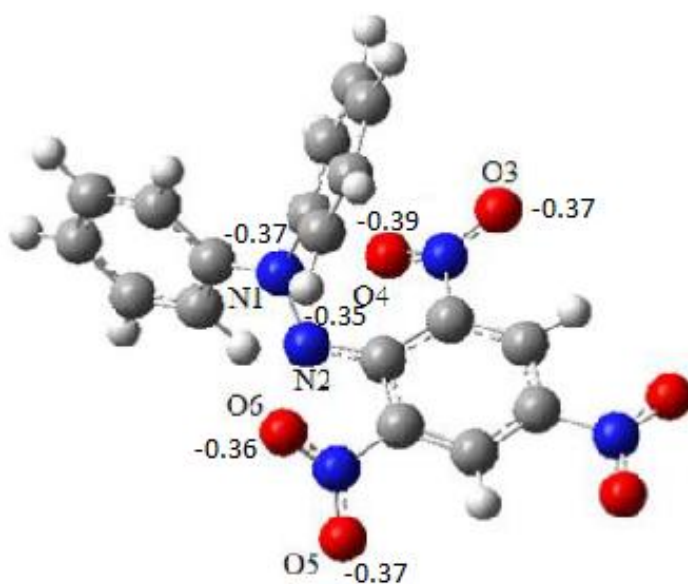


Fig. 1. The calculated charge values on some heteroatoms in the DPPH[•] molecule

Note also that calculations of the cation [DPPH-H]^{•+} whose additional proton is bonded with O4 allow one to understand the above mentioned color changes of DPPH[•] solutions. Indeed, in the DPPH[•] molecule the spin density of its unshared electron is mainly localized on the atom N2, while in the above [DPPH-H]^{•+} system it is mainly shared between the atom O3 and the nitrogen atom connected with O3 (Figure 1). One can expect that the ionic interaction between the cation-radical [DPPH-H]^{•+} and the anion of DHFA (hereafter [AH]⁻) formed due to electrolytic dissociation of the latter will be realized without any energy barrier at the room temperature. The quantum-chemical calculations of the whole system ([DPPH-H]^{•+}...[AH]) indicate the formation of the charge-transfer complex (CTC) presented in Figure 2.

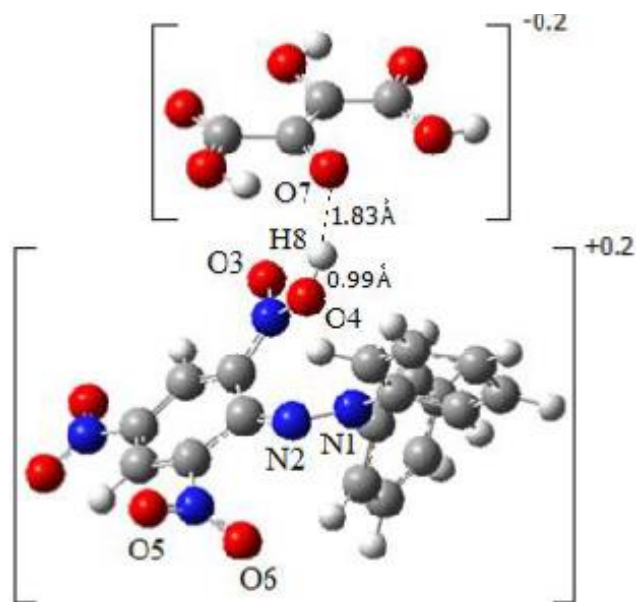


Fig. 2. The mutual geometry orientation and the summarized charges in the CTC between $[AH]^-$ and $[DPPH-H]^+$

Here it is to be noted (see Figure 2) that the formation of this CTC is accompanied by the transfer of the negative charge $0.8e$ from $[AH]^-$ to $[DPPH-H]^+$. The unshared spin density of the CTC is mainly localized on the carbon atoms belonging to the double $C=C$ bond of $[AH]^-$. The similar situation also takes place in the case, when the cation-radical $ABTS^{\bullet+}$ interacts with phenolic food acids. The neutral molecules of these acids do not react with the cation-radical $ABTS^{\bullet+}$ (see Figure 3 below).

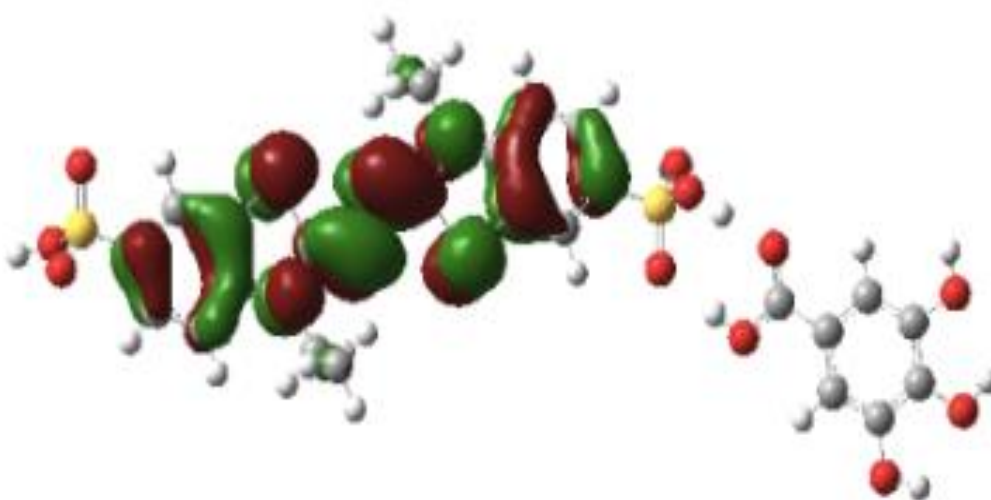


Fig. 3. The absence of the reaction between a neutral molecule of gallic acid and $ABTS^{\bullet+}$

However, after their dissociation in the ethanol–water medium, the corresponding anions of these acids easily interact with $\text{ABTS}^{\bullet+}$ (see Figure 4 below and the work [1]).

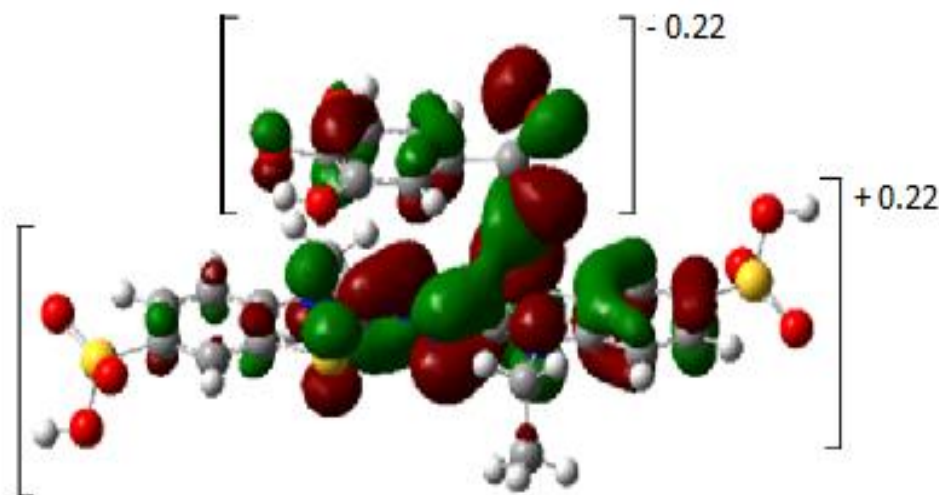


Fig. 4. The electronic density transition from an anion of gallic acid to $\text{ABTS}^{\bullet+}$ as a result of the formation of the CTC between the reacting particles

It can be seen that in this case the formation of this charge transfer complex is also accompanied by the transfer of the negative charge $0.78e$ from $[\text{AH}]^-$ to $\text{ABTS}^{\bullet+}$.

Conclusions

Basing on the DFT calculations it was shown that in both the cases considered, the primary proton transfer proceeds from neutral antioxidant acids molecules to solvent ones. At the same time, the second stages of the studied redox reactions include the formation of the corresponding charge transfer (electron transfer) complexes with the participation of the anions arising during their first stages. In this connection it seems to us reasonable that one can call such the type of antioxidant mechanism as „quasi-SPLET” one. I.e. the quasi-SPLET mechanism can be characterized by the following particularities: firstly, the absence of the direct transfer of protons from antioxidant molecules of the acids to the studied radicals; secondly, the active participation of solvents' molecules in both the processes: the passing of protons to the studied radicals (their protonation) and the formation of anions of acids, which, in their turn, take part (via the formation of the charge transfer complexes) in the process of donating of their electrons to the protonated ($\text{DPPH}^{\bullet}$) or positively charged ($\text{ABTS}^{\bullet+}$) radicals and, therefore, transform these radicals in their diamagnetic derivatives.

This work was carried out within the project (no.: 20.80009.5007.27) "Physico-chemical mechanisms of redox processes with electron transfer involved in vital, technological and environmental systems".

References

1. GORBACHEV, M.YU.; GORINCHOY, N.N.; BALAN, I. Some particularities of the reaction between antioxidant phenolic acids and the free radical ABTS^{•+}: a comparative DFT study for the gas phase and ethanol. *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.919>
2. GORBACHEV, M.YU.; GORINCHOY, N.N.; ARSENE, I. Antioxidant properties of dihydroxyfumaric acid and its dimethyl ether: a comparative DFT study of their reactions with the stable radical DPPH[•]. *Chemistry Journal of Moldova*, 2015, 10, 1, 89-94. DOI: [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2015.10\(1\).13](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2015.10(1).13)
3. KOHN, W.; BECKE, A.D.; PARR, R.G. Density functional theory of electronic structure. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100, 12974–12980.
4. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 1988, 37, 785-789.
5. HEHRE, W.J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P.V.R.; POPLE, J.A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986, 548 p.
6. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B. et al. *Gaussian 09, Revision B.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

CZU: 574.5:628.193(478)

CARACTERIZAREA MATERIEI ORGANICE DIZOLVATE ÎN HIDROECOSISTEMUL VALEA MORILOR, MUN. CHIȘINĂU CU UTILIZAREA ANALIZEI ^1H RMN

GORINCIOI Elena^{1,2}, TRIFĂUȚAN Viorica³

¹Institutul de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, Republica Moldova;

²Universitatea de Stat Tiraspol, Catedra Chimie, str. Gh. Iablochin, 5, Chișinău,
Republica Moldova.

³Centrul Național de Expertize Judiciare, Ministerul Justiției,
Str. M. Cebotari 2, Chișinău, Republica Moldova.

Rezumat. *Lucrarea prezintă rezultatele preliminare ale cercetărilor, vizând caracterizarea materiei organice dizolvate (DOM) în hidroecosistemul Valea Morilor din municipiul Chișinău, cu aplicarea spectroscopiei ^1H RMN. Cercetarea a fost focalizată pe identificarea particularităților DOM pe baza spectrelor ^1H RMN, fiind propusă în completarea metodelor aplicate pe moment în țară pentru confirmarea caracteristicilor fizico-chimice ale apelor naturale. Din datele experiențelor ^1H RMN pe diferite mostre de apă din lac prelevate la finele lunii octombrie 2021, a fost stabilit profilul chimic al DOM în hidroecosistemul Valea Morilor, care include: hidrocarburi alifatice nesubstituite, hidrați de carbon, precum și compuși aromatici.*

Cuvinte cheie: hidroecosistem, poluarea apei, analiza ^1H RMN, materie organică dizolvată.

CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER DISSOLVED IN VALEA MORILOR HYDROECOSYSTEM OF CHISINAU CITY WITH THE USE OF ^1H NMR ANALYSIS

Abstract. *This work present the preliminary results of investigations aimed at the characterization of dissolved organic matter (DOM) in the Valea Morilor hydroecosystem (Chisinau muni), with the application of ^1H NMR spectroscopy. The research was focused on identifying the particularities of DOM based on ^1H NMR spectra, being proposed in addition to the currently applied in our country methods to confirm the physico-chemical characteristics of natural waters. From the data of ^1H NMR experiments on various lake water samples taken at the end of October 2021, the chemical profile of the DOM in the Valea Morilor hydroecosystem was established, which includes: unsubstituted aliphatic hydrocarbons, carbohydrates and aromatic compounds.*

Keywords: hydro-ecosystem, water pollution, ^1H NMR analysis, dissolved organic matter.

Introducere

Materia organică dizolvată (DOM) este un constituent ubicuitar al apelor naturale. Aceasta reprezintă un amestec chimic eterogen, conținând diverse structuri moleculare (implicit, grupe funcționale), format din produsele degradării biomasei în mediu acvatic și terestru. Concentrațiile acesteia pot fi uneori foarte scăzute, de exemplu, în apele de primăvară și de topire. Pe lângă sursele naturale- resturile în descompunere

ale organismelor de origine vegetală și animală-, există și surse artificiale de substanțe organice: întreprinderi de transport (produse petroliere), fabrici de prelucrare a celulozei/hârtiei și a lemnului (lignine), fabrici de prelucrare a cărnii (compuși proteici), ape uzate agricole etc. Poluanții organici pătrund în corpul de apă în diferite moduri, în principal prin spălarea suprafeței cu apă uzată și ploaie din sol. Se știe, că DOM joacă un rol important în mobilitatea, biodisponibilitatea, soarta și toxicitatea contaminanților organici și anorganici [1].

Spectroscopia de Rezonanță Magnetică Nucleară (RMN) și oportunitățile oferite de această metodă analitică, de a aplica datele măsurătorilor atât la scară moleculară, cât și la scară macroscopică, facilitează avansarea ei rapidă în studiile privind știința mediului. Versatilitatea spectroscopiei RMN a condus la dezvoltarea și implementarea variilor tipuri de tehnici RMN, destinate examinării structurii diferitelor tipuri de probe de mediu, vii și nevii, precum și studiului proceselor critice de mediu. Spectroscopia RMN joacă un rol esențial în înțelegerea naturii diferite a tipurilor de componente ale mediului și proceselor asociate, inclusiv diferitele forme de materie organică găsite în sol, apă și aer, fiind utilizată pentru elucidarea soartei apei, substanțelor organice, poluanților și metalelor din mediu [2].

Folosirea spectroscopiei de RMN pentru caracterizarea DOM este limitată, în principal, de discrepanța dintre concentrația mică a DOM în apele naturale ($0.5-30 \text{ mg C L}^{-1}$) [3] și necesitatea unei cantități sporite de material pentru analiză (cca $75-100 \text{ mg}$ pentru RMN în stare solidă), ceea ce presupune ca etapa indispensabilă a determinărilor, aplicarea tehnicilor de pre-concentrare, pentru izolarea cantităților suficiente de material. Aceste proceduri pot fi destul de laborioase, iar unele tratamente utilizate, care cuprind, de ex., acidefiere și neutralizare, pot altera compoziția structurală a DOM [4]. Iată de ce opțiunea mai rațională și atractivă pentru studiul DOM rămâne a fi aplicarea RMN în stare lichidă, care este favorizată și de buna hidrosolubilitate a materialului organic. Spectroscopia ^{13}C RMN în stare lichidă își poate găsi o întrebuințare apreciabilă pentru identificarea grupelor funcționale ale DOM, dar abundența naturală joasă a nucleelor ^{13}C (de cca 90 de ori mai mică decât abundența naturală a nucleelor ^1H) este totuși o barieră semnificativă în calea realizării unui asemenea fel de analize. Pe când spectroscopia ^1H RMN în stare lichidă oferă două avantaje incontestabile: abundența naturală și sensibilitatea relativă pentru nucleele ^1H înalte, care fiind sprijinite de hidrosolubilitatea mare a DOM, permit caracterizarea DOM cu o pregătire minimală a probelor. Savanții canadieni au descris o tehnică îmbunătățită ^1H RMN de analiza DOM la abundență naturală prin suprimarea

semnalului apei, care permite obținerea directă a spectrelor RMN ale DOM, pentru mostre de apă din râuri, lacuri și ocean fără pre-concentrare [5]. Tehnica dată a fost cu succes utilizată și de alți savanți în caracterizarea structurală și optică a DOM din r. Athabasca, Canada [6]. În lucrarea prezentă comunicăm unele rezultate inițiale vizând caracterizarea DOM în hidroecosistemul Valea Morilor din municipiul Chișinău, pe baza protocolului experimental ^1H RMN, propus de Lam și Simpson [5].

Materiale și metode

Pentru realizarea experiențelor ^1H RMN mostrele de apă au fost diluate cu 10% D_2O (v/v) (99.9%, Sigma-Aldrich), fiind ulterior transferate direct în fiola RMN (5 mm). Măsurătorile au fost realizate la 25°C pe spectrometrul RMN Bruker AVANCE III 400, frecvența de operare – 400 MHz, echipat cu capul de probă 5 mm PABBO BB-1H/D Z-GRD Z108618/0071. Pentru suprimarea rezonanței apei [5] a fost utilizată secvența de pulsuri "Water suppression using 3-9-19 pulse sequence with gradients" (eng.). Analiza ^1H RMN directă a DOM a durat o oră per mostră. Acest timp de achiziție a spectrului ^1H , care a implicat înregistrarea a 1024 scanări, a permis efectuarea studiului calitativ de analiză funcțională a DOM. După înregistrare, spectrele RMN au fost supuse transformării Fourier, utilizând LB 0.3 Hz (LB- line broadening, eng) și procedurilor uzuale de post-procesare automata a spectrului (inclusiv linia de baza și ajustarea fazei).

Rezultate și discuții

Probele de apă din lacul Valea Morilor din municipiul Chișinău au fost prelevate la finele lunii octombrie 2021, din trei sectoare distincte ale lacului, cu acumulare diferită de alge verzi, așa cum cercetarea dată se încadrează într-un studiu mai amplu de perspectivă, vizând și implicarea algelor în indicația ecobiologică a calității apei [7].

Spectrele ^1H RMN ale DOM în toate probele analizate au demonstrat cele mai numeroase rezonanțe în regiunea tipică pentru hidrocarburi alifatice nesubstituite (0.5-2.05 ppm) (Figura 1). Semnale caracteristice protonilor adiacenți la grupe funcționale, precum cea carbonică, esterică sau amidică în regiunea 2.1-3.10 ppm a spectrelor ^1H lipsesc, dar în schimb, sunt prezente rezonanțele în regiunea 3.1-3.90 ppm, care identifică C-H legat cu atomul de oxygen, adică hydrogen din hidrați de carbon. Cele mai puternice semnale în spectre sunt acele ale solventului (apei reziduale) în regiunea 4.40-5.40 ppm. Regiunea tipică pentru derivații conținând grupe

alchenil (5.60-6.10 ppm) este în spectre lipsită de semnale, pe când în regiunea corespunzătoare protonilor aromatici, la 8.30 ppm sunt prezente semnalele respective.

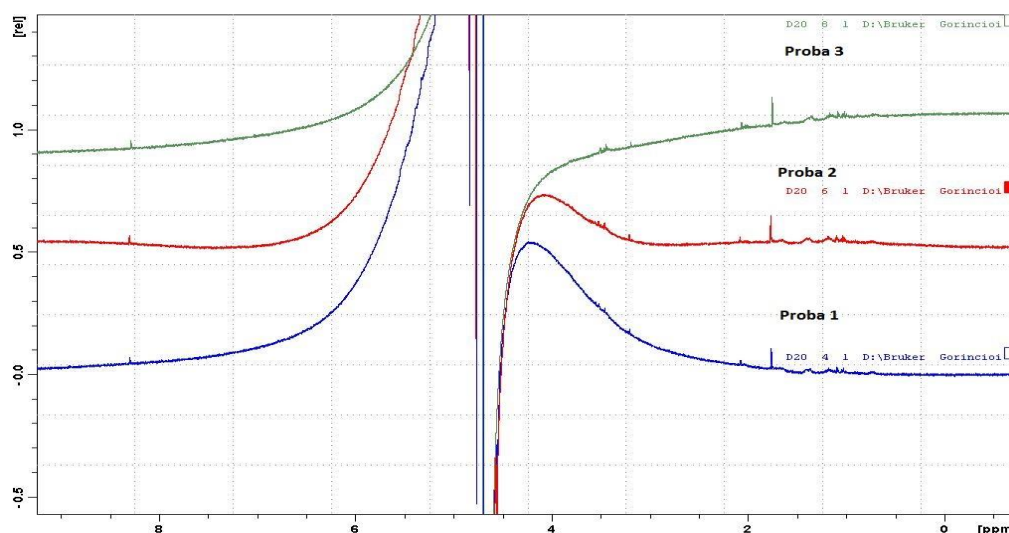


Fig. 1. Spectrele ^1H RMN ale DOM în probele de apă din lacul Valea Morilor, or. Chișinău

Concluzii

Datele experimentale prezentate în lucrare, privind cercetarea DOM în apele naturale cu aplicarea spectroscopiei ^1H RMN sunt de pionierat în Republica Moldova. Materia organică dizolvată în hidroecosistemul Valea Morilor din or. Chișinău constă dintr-un amestec complex de structuri alifactice și carbohidrate, cu o contribuție minoră de compus aromatic. Rezultatele acestui studiu incipient de analiză funcțională calitativă urmează a fi completate prin studii de analiză cantitativă, pe baza aceleiași metode și prin comparație cu metodele aplicate pe moment. În contextul prevenirii perturbărilor ireversibile ale echilibrului ecologic în lac, este preconizată evaluarea sezonieră a stării lacului și aprecierea nivelului de poluare al acestuia, inclusiv prin utilizarea tehnicii spectrale ^1H RMN, dar și prin studii biologice vizând componența algoflorei în hidroecosistemul numit.

Bibliografie

1. CAMPBELL, P.G.C. Interaction between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier, A., Turner, D.R. (Eds.), *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. John Wiley & Sons LTD., Chichester, England, pp. 45–102.
2. SIMPSON, M.J., SIMPSON, A.J. *NMR Spectroscopy: A Versatile Tool for Environmental Research*, Wiley, 2014, 480 Pages.
3. THURMAN, E.M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff & Dr. W. Junk Publishers, 1985.

4. THURMAN, E.M., MALCOLM, R.L. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15, 463–466.
5. LAM, B., SIMPSON, A.J. Direct ¹H NMR spectroscopy of dissolved organic matter in natural waters. *The Analyst*, 2008, 133(2), 263-269.
6. GUÉGUEN, C., BURNS, D.C, McDONALD, A., RING, B. Structural and optical characterization of dissolved organic matter from the lower Athabasca River, Canada. *Chemosphere*, 2012, 87, 932–937.
7. NEDBALIUC, B., CHIRIAC, E., CÂRLIG, V., COADĂ, V., NEDBALIUC, R. Studiul saprobiologic al algoflorei râului Ichel. *Mediul Ambiant*, 2012, nr. 5(65), 41-44.

CZU:546:544.23+546.4

POLIMER COORDINATIV 2D AL Zn(II) ÎN BAZA ACIDULUI DICARBOXILIC 4,4'-(HIDRAZIN-1,2-DIILIDENBIS(METANILILIDEN)) DIBENZOIC

LOZOVAN Vasile^{1,3}, KRAVȚOV Victor², FONARI Marina²

¹Institutul de Chimie, MD-2028;

²Institutul de Fizică Aplicată, MD-2028;

³Universitatea de Stat din Tiraspol, MD-2069.

Rezumat. A fost sintetizat un polimer coordinativ 2D $\{[Zn(4\text{-dbahz})(dmsO)] \cdot 0.5(dmsO \cdot dmf)\}_n$ în baza acidului dicarboxilic cromofor 4,4'-(hidrazin-1,2-diilidenbis(metanililiden)) dibenzoic, ($H_2(4\text{-dbahz})$). Structura compusului coordinativ și a cromoforului $H_2(4\text{-dbahz})$ a fost determinată prin metoda difracției cu raze X.

Cuvinte cheie: ligand azinic dicarboxilic; polimer coordinativ, structură cristalină

2D COORDINATION POLYMER OF Zn(II) BASED ON 4,4'-(HYDRAZINE- 1,2-DIYLIDENE BIS(METHANYLYLIDENE)) DIBENZOIC ACID

Abstract. A 2D coordination grid $\{[Zn(4\text{-dbahz})(dmsO)] \cdot 0.5(dmsO \cdot dmf)\}_n$ was obtained based on dicarboxylic azine chromophore, 4,4'-(hydrazine-1,2-diylidenebis(methanylylidene))dibenzoic acid ($H_2(4\text{-dbahz})$). The structure of the coordination compound and $H_2(4\text{-dbahz})$ chromophore were determined following X-ray diffraction methods of analysis.

Keywords: dicarboxylic azine ligand; coordination polymers; crystal structure

Rețelele metal-organice extinse (RMOe) cu noduri metalice și liganzi organici punte au atras o atenție sporită în ultimii ani. Acest lucru se datorează faptului că aceste materiale pot fi poroase, cu suprafață mare, cu dimensiuni și topologii ale porilor reglabile, ce pot avea aplicații promițătoare precum schimbul de ioni, adsorbție, stocarea gazelor, procese de separare, cataliză eterogenă, luminiscență ș.a. [1,2].

În această lucrare prezentăm un polimer coordinativ 2D al Zn(II) $\{[Zn(4\text{-dbahz})(dmsO)] \cdot 0.5(dmsO \cdot dmf)\}_n$ ce are la bază ligandul punte azinic dicarboxilic puțin studiat, acidul 4,4'-(hidrazin-1,2-diilidenbis(metanililiden)) dibenzoic ($H_2(4\text{-dbahz})$). Compusul cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $P2_1/c$. Dimensiunile celulei elementare: $a = 17.1417(5)$, $b = 9.0059(3)$, $c = 29.9973(9)$ Å; $\beta = 90.136(3)^\circ$, $V = 4630.86$ Å³. Rețeaua cristalină este formată din unități binucleare centrosimetrice $[M_2(CO_2)_4]$ de tip roată cu palete, cationii Zn(II) adoptă geometrii piramidal-tetragonale O_5 ce derivă de la patru grupe carboxilat coordonate în mod bidentat punte, asigurând formarea unităților binucleare. Distanța dintre centrele metalice în unitatea

binucleară constituie 2.987 Å. În poziție apicală coordinează o moleculă de dimetilsulfoxidă (Figura, a). Liganzii punte 4-dbahz asigură formarea rețelei cu celule pătrate cu distanțele dintre centrele metalice $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ de 19.333 – 19.600 Å (Figura, b). Rețelele 2D se împachetează în cristal în mod încrucișat cu formarea canalelor în care sunt localizate molecule de dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă.

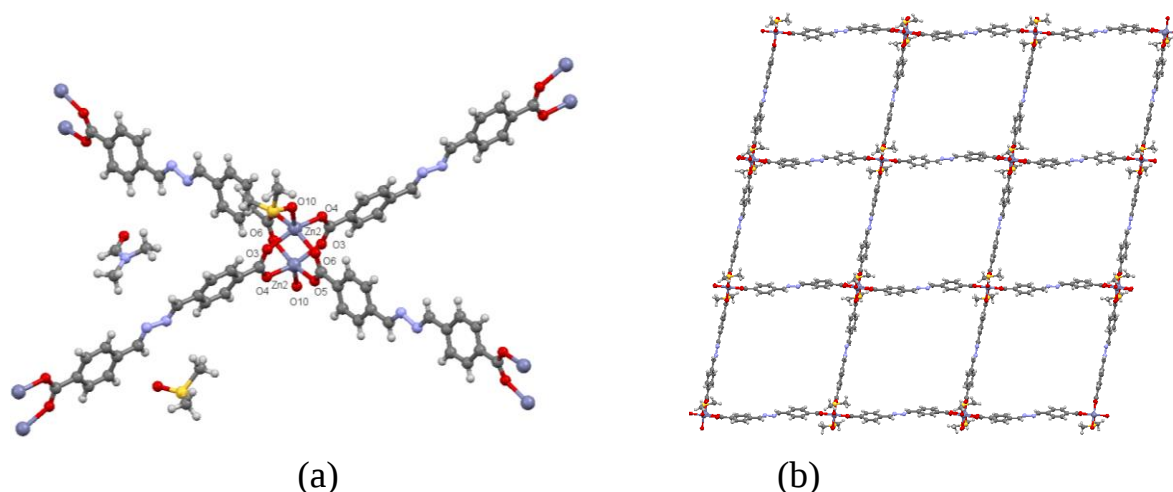


Fig. 1. (a) Fragment al polimerului coordinativ 2D $\{[\text{Zn}(4\text{-dbahz})(\text{dmsO})] \cdot 0.5(\text{dmsO} \cdot \text{dmf})\}_n$; (b) imaginea rețelei coordinative 2D.

Mulțumiri pentru suport. *V.Ch.K și M.S.F – proiectul ANCD 20.80009.5007.15, V.N.L – proiectul ANCD 20.80009.5007.28.*

Bibliografie

1. LIU, Jian, THALLAPALLY, P.K., MCGRIL, B.P., BROWN, D.R., LIU, Jun. Progress in adsorption-based CO_2 capture by metal–organic frameworks. În: *Chemical Society Reviews*, 2012.vol. 41, nr. 6, pp. 2308-2322. ISSN 1460-4744.
2. LI, J.-R., SCULLEY, J., ZHOU, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. În: *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, nr. 2, pp. 869-932. ISSN 0009-2665.

CZU: 577:632.952

UTILIZAREA UNOR DERIVAȚI VINIL-TRIAZOLICI CA REMEDII ANTIFUNGICE ÎMPOTRIVA FUNGULUI *FUSARIUM OXYSPORUM*

LUPASCU Lucian¹, LUPASCU Galina², STINGACI Eugenia¹, GAVZER
Svetlana², CRISTEA Nicolae², ZVEAGHINTSEVA Marina¹, MACAEV Fliur¹

¹Institutul de Chimie; ²Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor

Rezumat. *Articolul prezintă date despre acțiunea derivaților vinil-triazolici asupra fungului Fusarium oxysporum - unul dintre agenții cauzali ai putregaiului de rădăcină la grâul comun de toamnă. Au fost identificate concentrații eficiente – 0.005, 0.01% la compușii care inhibă creșterea agentului patogen cu 32.1... 49.9% (comparativ cu martorul). Soluțiile acestor compuși oferă premise reale pentru utilizarea lor în măsurile de protecție a grâului comun de toamnă de putregaiul de rădăcină.*

Cuvinte-cheie: vinil-triazol, *Fusarium oxysporum*, putregai de rădăcină, grâu comun de toamnă, antifungic.

USE OF SOME VINYL-TRIAZOLIC DERIVATIVES AS ANTIFUNGAL REMEDIES AGAINST *FUSARIUM OXYSPORUM* FUNGUS

Abstract. *The article presents data on the action of vinyl-triazole derivatives on the fungus Fusarium oxysporum - one of the causative agents of root rot in common winter wheat. Efficient concentrations -0.005, 0.01% of compounds that inhibit the growth of the pathogen by 32.1... 49.9% (compared to the control) were identified. The solutions of these compounds offer real premises for their use in the measures of protection of the common wheat from the root rot.*

Keywords: vinyl-triazole, *Fusarium oxysporum*, root rot, common winter wheat, antifungal.

Introducere

Putregaiul de rădăcină la plante, inclusiv la culturile cerealiere paioase, este una dintre cele mai răspândite și severe boli și are manifestări destul de diverse. De exemplu, la grâu, putregaiul de rădăcină se manifestă prin putrezirea cariopselor, a rădăcinilor primare și secundare, coleoptilului, nodului de înfrățire etc. [1, 2].

În condițiile Republicii Moldova, la grâul comun de iarnă putregaiul de rădăcină este produs de un ansamblu larg de ciuperci ubicuitar răspândite în sol, cu patogeneză opțională sau obligatorie, care fac parte din mai multe genuri: *Fusarium*, *Helminthosporium* (*Bipolaris/Drechslera*), *Pythium*, *Aphanomyces*, *Rhizoctonia*, *Alternaria*, *Nigrospora*. Deoarece patogenii menționați ușor se adaptează la fungicidele administrate manifestând rezistență, este imperios necesară identificarea noilor compuși cu activitate antifungică.

Pornind de la cele menționate, scopul prezentelor cercetări a constat în elucidarea activității unor derivați vinil-triazolici împotriva fitopatogenului *Fusarium oxysporum*.

Materiale și metode

În calitate de material pentru cercetare au servit: 1) filtrat de cultură *F. oxysporum*; 2) derivați vinil-triazolici - MF-MZ 16-10, MF-EPS-853 în concentrațiile: 0.00125, 0.0025, 0.005 și 0.01%.

Derivații vinil-triazolici au fost suplimentați la mediul nutritiv *Potato Dextrose Agar* (PDA) în concentrațiile 0.01, 0.005, 0.0025, 0.00125%, aseptizat prin autoclavare la presiunea de 0.5 atm timp de 30 min și turnat fierbinte în cutii Petri, câte 10 ml în fiecare. După solidificarea mediului, fungii au fost însămânțați – un disc PDA cu miceliul fungului de 4 mm în diametru în centrul cutiei Petri. Cutiile au fost menținute în termostat la temperatura de 24°C. Înregistrarea diametrului coloniilor (2 diametre perpendiculare, a căror medie a servit ca indice biometric) s-a făcut în zilele 3-6 după însămânțare, în funcție de viteza de creștere a ciupercii. Experiențele au fost efectuate în 4 repetiții.

Rezultate și discuții

S-a constatat că în majoritatea cazurilor, derivații vinil-triazolici inhibă creșterea coloniilor, cele mai semnificative efecte fiind înregistrate în concentrațiile 0,01 și 0,005 % (Tab. 1).

Tabelul 1. Acțiunea derivaților vinil-triazolici asupra creșterii fungului *F. oxysporum*

Nr.	Variante	Concen- trații, %	Diametrul coloniilor, mm				
			Ziua 3	Ziua 4	Ziua 5	Ziua 6	Raport la martor în ziua 6, %
1	Martor (PDA)	-	26.3±3.5	37.9±4.7	48.6±4.5	63.3±5.5	-
2	MF-MZ-16- 10	0.01	9.5±1.0*	15.2±1.6*	24.3±2.2*	31.9±3.9*	50.4
3		0.005	15.0±0.8*	23.4±1.1*	33.6±2.1*	43.0±2.8*	67.9
4		0.0025	18.4±1.0*	28.0±1.3*	39.0±1.6*	49.3±1.2*	77.9
5		0.00125	23.4±1.2*	35.9±1.9	50.2±2.4	66.1±2.9	104.4
6	MF- EPS-165	0.01	14.1±1.2*	17.7±0.6*	23.6±0.6*	31.7±1.2*	50.1
7		0.005	13.5±0.7*	19.3±1.9*	27.3±0.4*	33.5±1.6*	52.9
8		0.0025	21.0±1.2*	31.3±0.9*	41.2±1.6*	51.8±1.4*	81.8
9		0.00125	20.7±1.2*	28.5±2.3*	38.2±2.4*	50.1±2.8*	79.2

*– diferența de martor cu suport statistic $p \leq 0.05$.

Astfel, derivații vinil-triazolici testați au demonstrat efecte inhibitorii diferite – funcție de entitatea chimică și concentrația compusului asupra creșterii fungului *F. oxysporum* – unul dintre agenții cauzali ai putregaiului de rădăcină la grâu.

Concluzie

În condiții controlate, soluțiile de derivați vinil- triazolici - MF-MZ 16-10, MF-EPS-165 în concentrațiile 0.005, 0.01% au inhibat creșterea ciupercii *F. oxysporum* cu 32,1 ... 49,9% (în raport cu martorul), ceea ce oferă premise reale de utilizare a compuşilor în măsurile de protecție a grâului comun de putregaiul de rădăcină.

Cercetările au fost efectuate în cadrul Programelor de stat 20.80009.7007.04 "Biotehnologii și procedee genetice de evaluare, conservare și valorificare a agrobiodiversității" și 20.80009.5007.17 „Materiale hibride funcționalizate cu grupări carboxil pe bază metaboliților vegetali cu acțiune contra patogenilor umani și agricoli” finanțate de Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare a Republicii Moldova (2020-2023).

Bibliografie

12. TUNALI B. et al. Root and crown rot fungi associated with spring, facultative, and winter wheat in Turkey. In: Plant Disease, 2008, vol. 92, nr 9, p. 1299-1306.
13. XU X. et al. Relationship between the fungal complex causing Fusarium head blight of wheat and enviromental conditions. In: Phytopathology, 2008, vol. 98, p. 69-78.

CZU:661.183.2:561.231+631.414.3

ADSORBȚIA BACTERIILOR BACILLUS CEREUS, BACILLUS SUBTILIS ȘI PSEUDOMONAS FLUORESCENS ÎN DIFERITE CONDIȚII FIZICO- CHIMICE PE CĂRBUNI ACTIVI OBTINUȚI DIN COJI DE CAISE

LUPASCU Lucian, PETUHOV Oleg, LUPASCU Tudor

Institute of Chemistry, Ministry of Education and Research, 3 Academiei str.,
Chisinau 2028, Republic of Moldova

Rezumat: *Articolul prezintă date despre proprietățile de adsorbție ale cărbunelui activ obținut din coji de caise în strat fluidizat față de bacteriile Bacillus cereus, Bacillus subtilis și Pseudomonas fluorescens la diferite condiții fizico-chimice. A fost stabilită valoarea maximă a adsorbției ($\text{McF} \cdot 10^8/\text{g}$) a bacteriilor pe adsorbanții carbonici la temperaturile 27°C și 37°C la timpul de contact de 30-120 minute între faze. De asemenea, s-au stabilit valori de adsorbție la pH acid -1,9 pentru toate bacteriile testate.*

Cuvinte-cheie: *cărbune activ, bacterii, adsorbție, condiții fizico-chimice.*

ADSORPTION OF BACILLUS CEREUS, BACILLUS SUBTILIS AND PSEUDOMONAS FLUORESCENS BACTERIA AT DIFFERENT PHYSICO- CHEMICAL CONDITIONS ON ACTIVATED CHARCOAL OBTAINED FROM APRICOT HUSKS

Summary: *The article presents data on the adsorption properties of activated charcoal obtained from apricot peels in a fluidized layer against the bacteria Bacillus cereus, Bacillus subtilis and Pseudomonas fluorescens under different physico-chemical conditions. The maximum value of adsorption ($\text{McF} \cdot 10^8/\text{g}$) of bacteria on carbon adsorbents was set at 27°C and 37°C at the contact time of 30-120 minutes between phases. Acid pH adsorption values were also set at -1.9 for all bacteria tested.*

Keywords: *activated carbon, bacteria, adsorption, physicochemical conditions.*

Introduction

The pollution with microorganisms is a dangerous condition of the water and solving this situation is very beneficial to human and animal health. Adsorption is often used at the end of a treatment sequence for pollution control due to a high degree of purification that can be achieved. Activated carbon is one the most used adsorbent for this kind of application and is favored for water supplies because adsorbs a wide range of microorganisms [1]. This material can be obtained from different vegetal sources with its adsorptive properties mainly influenced by the porous, surface area and chemical structure of the surface. Granular activated carbon has an extremely large amount of adsorption surface area, that offers an exceptional ability to adsorb many kinds of materials on to its surface.

The present study was conducted to test the ability of activated charcoal obtained from apricot husks to adsorb bacteria from gram-positive and gram-negative groups at different physico-chemical conditions.

Materials and methods

For the evaluating of the bacterial adsorption properties of the activated carbons the bacteria from 3 different species (*Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas fluorescens*) were cultivated on peptone agar solid medium. Subsequently were prepared 3 different bacterial solutions with the initial optical densities of 1,5 after McFarland. It was made the dilution of the tested bacteria in 10 different flasks, so in the end it were obtained 10 solutions with different concentrations of bacteria, so that the calibration curve was possible to be established. In each solution was put the same amount of activated carbon-100 mg. The contact time of carbon and bacteria varied from 30-120 min. The experiments were performed at 2 different temperatures (27 and 37°C degrees) and at the acid pH of 1.9. After each measurement the adsorption isotherms for each selected bacteria were established.

Results and conclusions

The activated carbons used have a specific area of about 1500 m²/g and a total sorption volume of the pores equal to 1,05 cm³/g. The study of the kinetics of the adsorption processes of the bacteria within the above mentioned species showed that the value of the maximum adsorption of the bacteria is established within 2-2,5 hours, depending of the bacteria used in the sorption.

After 2-2,5 hours of mechanical stirring, the concentration of bacteria begins to increase exponentially. After 12-13,5 hours of contact, the concentration of bacteria increases so rapidly that the bacteria coagulate forming microfuges in solution. The obtained results allow us to conclude that the bacteria in the first 2-2,5 hours are adsorbed in the macropores of the activated carbon.

After the saturation of the macropores, the activated carbon has the role of mechanical surface, which allows the rapid multiplication of bacteria. This fact is also confirmed by the research results, which are related to the study of the behavior of bacteria when stirring in aqueous solutions in the absence of activated carbon, especially the linear decrease in the concentration of bacteria depending on the contact time.

The influence of temperature on the adsorption processes of different species of bacteria on activated carbons obtained from plant sources was studied. The adsorption processes were studied at 27°C and 37°C temperatures. The results are presented below.

Table 1. The maximum value of adsorption of different species of bacteria on activated carbon at different temperatures, determined according to the stirring time

Bacterial species	The maximum value of the adsorption of bacteria on carbon adsorbents at the temperature of 27°C established at different contact time between phases (McF*10 ⁸ /g)				The maximum value of the adsorption of bacteria on carbon adsorbents at the temperature of 37°C established at different contact time between phases (McF*10 ⁸ /g)			
	30 min	60 min	90 min	120 min	30 min	60 min	90 min	120 min
<i>B. cereus</i>	0,225	0,330	0,450	0,46	0,075	0,100	0,145	0,165
<i>Ps. fluorescens</i>	0,290	0,555	0,560	0,660	0,300	0,540	0,560	0,625
<i>B.subtilis</i>	0,325	0,375	0,385	0,460	0,225	0,250	0,260	0,275

The analysis of the results presented in the table allow us to conclude that temperature influences the adsorption process differently. With the increase of the temperature by 10°C the value of adsorption for the bacterial species *B.cereus* decreases on average 3 times. In the case of *Ps.fluorescens*, the increase in temperature practically does not influence the adsorption process. Increasing the temperature in the case of *B.subtilis* species leads to a decrease of the adsorption value on average by 1.5 times.

For the evaluation of the bacterial adsorption at 1.9 acid pH was used the contact time of the carbon and bacteria from 30 to 120 min. After each measurement, the adsorption isotherms were established for each selected bacterium. The obtained results are shown in the table bellow.

The results in the table show that the adsorption process at acid pH has a specific character, the strongest adsorption being manifested for *B. subtilis* bacteria at the value of 0,470 McF*10⁸/g at the contact time of 120 min.

Table 2. The maximum value of the adsorption of bacteria on carbon adsorbents at acid pH 1,97

Bacterial species	The maximum value of the adsorption of bacteria on carbon adsorbents at acid pH 1,97 (McF*10 ⁸ /g)			
<i>B.cereus</i>	30 min	60 min	90 min	120 min
	0,095	0,112	0,19	0,26
<i>Ps.fluorescens</i>	0,075	0,14	0,17	0,20
<i>B.subtilis</i>	0,330	0,340	0,450	0,470

Conclusions

1. Temperature specifically influences the adsorption process of bacteria on activated carbon. In the case of *Ps. fluorescens* temperature practically does not influence the adsorption process, while in the case of *B.subtilis* and *B.cereus* the increase in temperature leads to a decrease in the value of adsorption of bacteria on charcoal of vegetal origin.
2. The results in the table show that the adsorption process at acid pH of 1.9 has also a specific character, the strongest adsorption being manifested for *B. subtilis* bacteria.

Acknowledgement: *This research was carried out with the financial support of the institutional project "The reduction of the environmental and health impact of toxic chemicals through use of adsorbents and catalysts obtained from local raw material" DISTOX, No 20.80009.7007.21.*

Reference

1. MAGIC-KNEZEV A., WULLINGS B., and VAN DER KOOIJ D. Polaromonas and Hydrogenophaga species are the predominant bacteria cultured from granular activated carbon filters in water treatment. J. Appl. Microbiol., 107(5), 2009, 1457-1467.

CZU: 546:581.192+551.577.38:58

EFECTUL PREPARATULUI TIOGALMET ASUPRA ACTIVITĂȚII SISTEMULUI ENZIMATIC DE PROTECȚIE ANTIOXIDANTĂ A PLANTELOR ÎN CONDIȚII DE STRES OXIDATIV

ȘTEFÎRȚĂ Anastasia^{1,2}, BULHAC Ion¹, COCU Maria¹,
BRÎNZĂ Lilia¹, ZUBAREV Vera¹

¹Institutul de Chimie

²Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor

Rezumat. În experiențe de vegetație cu umiditatea dirijată a solului a fost studiat efectul Tioureei(Tu), Galmetului și Tiogalmetului asupra activității sistemului enzimatic de protecție antioxidantă a plantelor expuse acțiunii secetei. Tiogalmet-ul reprezintă un preparat nou care conține tiouree și galați de potasiu, amoniu, magneziu, molibdat de potasiu și paramolibdat de amoniu. Ca obiecte de studiu au servit plantele de Glycine max (Merr) L soiul Nadejda și Zea mays L cultivarul P480, crescute în containere Mitcherlih cu volum de 40 kg sol și expuse în condiții de secetă la fazele critice pentru apă. S-a stabilit, că pre-tratarea plantelor cu Tu, Galmet și, în deosebi, cu Tiogalmet condiționează majorarea activității superoxid dismutazei (SOD), catalazei (CAT), ascorbat peroxidazei (APX), glutationreductazei (GLR) și glutation peroxidazei (GLPX). Activitatea înaltă a enzimelor antioxidante este asociată cu diminuarea conținutului di-aldehidei malonice (DAM). Majorarea capacității de protecție antioxidantă a plantelor pre-tratate cu Tiogalmet s-a înregistrat atât în condiții optime, cât și în condiții de stres oxidativ indus de acțiunea secetei. Proprietățile antioxidante ale preparatului Tiogalmet sunt veridic mai bine exprimate comparativ cu Tioureea și preparatul Galmet și poate fi utilizat pentru a reduce impactul negativ al stresului oxidativ cauzat de speciile reactive de oxigen (SRO).

Cuvinte cheie: specii reactive de oxigen, sistem enzimatic de protecție antioxidantă, secetă, plante, rezistență.

EFFECT OF TIOGALMET ON THE ACTIVITY OF THE ENZYMATIC ANTIOXIDANT SYSTEM PROTECTION OF PLANTS UNDER OXIDATIVE STRESS CONDITIONS

Abstract. The effect of Thiourea, Galmet and Thiogalmet on the activity of enzymatic system of antioxidant protection of plants exposed to moderate drought conditions was studied. Thiogalmet is a new chemical composition that contains thiourea and gallates of potassium, ammonium, magnesium, potassium molybdate and ammonium paramolybdate. As subjects of investigations served the plants Glycine max (Merr) L variety Nadejda and Zea mays L cultivar P480, grown in the Mitcherlih vegetation pots with volume of 40 kg soil and exposed to the drought stress at the critical stages for water. It has been established that pre-treatment of plants with Thiourea, Galmet and, in particular, with Thiogalmet increases the activity of superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT), ascorbate peroxidase (APX), glutathione reductase (GLR) and glutathione peroxidase (GLPX). The high activity of antioxidant enzymes is associated with a decrease in the content of malonic di-aldehyde (MDA). The increase in antioxidant protection capacity of plants pre-treated with Thiogalmet was recorded both in optimal conditions and in conditions of oxidative stress induced by drought. Thiogalmet has been shown to be one of the newest chemicals with stronger antioxidant properties compared to Thiourea and Galmet, and can be used to reduce the negative impact of oxidative stress caused by reactive oxygen species (ROS).

Keywords: reactive oxygen species, enzyme antioxidant protection system, drought, plants, resistance.

Introducere

Pe durata vieții plantele permanent sau periodic sunt expuse acțiunii factorilor nefavorabili, în special, influenței secetei. Una dintre reacțiile de răspuns a plantelor la acțiunea stres-factorilor, inclusiv la secetă, este intensificarea formării speciilor reactive de oxigen (SRO), care în funcție de concentrația acestora, au rol de semnalizare și activare a mecanismelor de protecție sau de inducție a stresului oxidativ și distrucție a structurilor celulare. Evitarea supraacumulării SRO în celule este asigurată de sistemele enzimatic și non-enzimatic de protecție antioxidantă, care include enzimele antioxidante și compuși cu masa moleculară mică. În ultimii ani s-a demonstrat că antioxidanții pot fi utilizați pentru majorarea toleranței plantelor la factorii de stres. Efectul benefic al utilizării exogene a antioxidanților cu masa moleculară mică se datorează proprietății acestora de reglare a activității sistemelor de protecție antioxidantă. Sunt bine cunoscute proprietățile antioxidante ale tioureei [Wahid, A., S.M.A. Basra, M. Farooq, 2017]. Principalele grupări funcționale în molecula tioureei sunt grupele tiol (-SH) și amino (-NH₂), care sunt implicate în stabilizarea structurii proteinelor și la captarea și eliminarea SRO în celulele vii. Totodată se cunoaște, că acidul galic, răspândit pe scară largă în multe specii de plante, are caracteristici de antioxidant puternic și activități de eliminare a radicalilor liberi și poate proteja celulele de daunele cauzate de stresul oxidativ. A fost demonstrată posibilitatea de optimizare a creșterii și productivității plantelor prin tratarea semințelor pentru semănat și aparatului foliar pe parcursul vegetației cu soluție apoasă de Galmet –preparat ce conține galați de K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺ și săruri de molibdat de potasiu și paramolibdat de amoniu [Ștefîrță A., Brînză L., Toma S., și al., 2008; Coropceanu E., Ciloci, A., Ștefîrță A., Bulhac, I., 2020]. Dar nu se cunoaște efectul acestui preparat, precum și al acidului galic și derivaților săi asupra sistemelor de protecție antioxidantă a plantelor.

Reieșind din cele relatate mai sus unul dintre **obiectivele specifice** ale lucrării a constat în evaluarea proprietăților antioxidante ale Tioureei, Galmetului și Tiogalmetului și efectului utilizării exogene al acestor preparate asupra mecanismelor nespecifice, corelate cu gradul de manifestare a potențialului de rezistență al plantelor la stresul oxidativ condiționat de secetă.

Materiale și metode

În calitate de obiecte de studiu au servit plante de porumb *Zea mays*, L., cultivar P 458 și plante de soia *Glycine max* (Merr), L., soiul Nadejda, cultivate în containere

Mitcherlii cu un volum de 40 kg sol. Experiențele și investigațiile s-au realizat în Complexul de vegetație și laboratoarele Institutului de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor.

Experiențele s-au realizat conform *schemei*: I variantă - plante din semințe tratate cu apă (martor); II variantă – tratarea semințelor înainte de semănat și plantelor în timpul creșterii vegetative cu soluție apoasă de Tiouree; III variantă – tratarea semințelor înainte de semănat și plantelor în timpul creșterii vegetative cu soluție apoasă de Galmet în concentrație de 0,005%; IV variantă – tratarea semințelor înainte de semănat și plantelor în timpul creșterii vegetative cu soluție apoasă de Tiogalmet de aceeași concentrație. Pe variante paralele s-a studiat efectul pre-tratării plantelor cu soluțiile apoase ale preparatelor indicate mai sus asupra particularităților de protecție antioxidantă a plantelor în condiții de stres oxidativ, creat prin reducerea umidității solului. Condiții de secetă s-au creat în perioadele critice pentru apă a plantelor: la porumb – în timpul paniculării - înfloririi; la soia – în timpul înfloririi – începutul formării păstăilor. Durata stresului hidric – 7 zile, urmată de o perioadă de recuperare.

S-a studiat efectul pre-tratării plantelor de porumb cu Tiouree, Galmet și Tiogalmet asupra indicilor care caracterizează intensitatea destrucțiilor oxidative în frunzele plantelor.

Rezultate și discuții

S-a stabilit, că în condiții favorabile de umiditate în sol plantele martor de porumb și soia se caracterizează prin conținut de di-aldehidă malonică aproximativ egal, dar care indică existența unui conținut relativ înalt de SRO și stres oxidativ moderat, generat de temperatura ridicată și umiditatea relativă a aerului scăzută din timpul vegetației. Pre-tratarea plantelor cu Tiouree, Galmet și, în deosebi, cu Tiogalmet condiționează majorarea activității (SOD), catalazei (CAT), (APX), (GR) și (GPX) și o diminuare a conținutului DAM la reprezentanții ambelor culturi. La plantele de porumb și soia, pre-tratate cu Tu s-a înregistrat o scădere a conținutului DAM cu 6,59 și respectiv cu 22,79%. Utilizarea soluției de Galmet pentru pre-tratarea semințelor înainte de semănat și plantelor pe parcursul creșterii vegetative a asigurat o diminuare a proceselor de oxidare peroxidică a lipidelor și reducerea conținutului di-aldehidei malonice cu 20,32% comparativ cu valoarea indicelui în frunzele plantelor martor la ambele culturi (Figura 1).

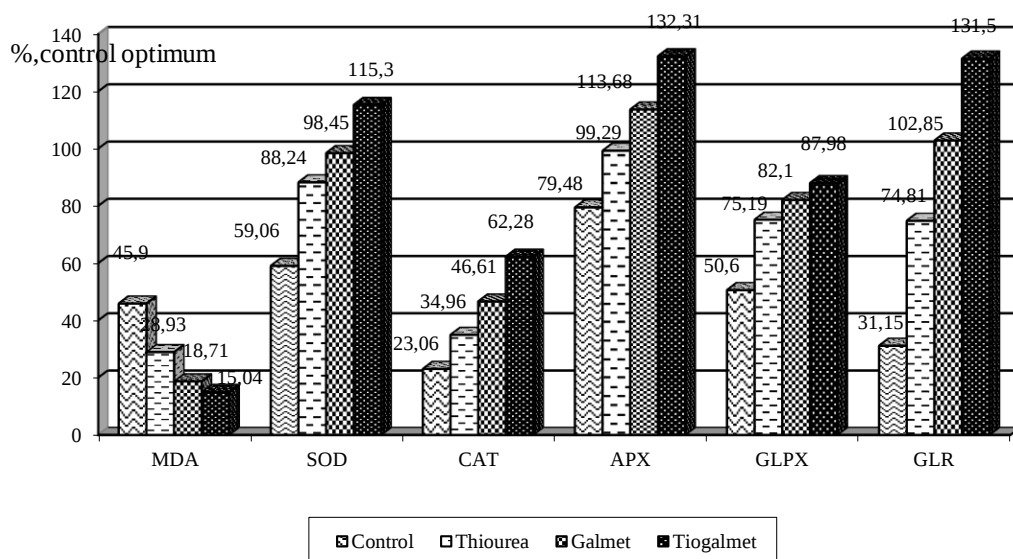


Fig. 1. Gradul de modificare al DAM și activității enzimelor de protecție antioxidantă (% de la valoarea indicelui la plantele martor optim) în frunzele plantelor de porumb P 458 sub influența pre-tratării plantelor cu Tiogalmet și expuse acțiunii secetei

Utilizarea soluției de Tiogalmet în condiții normale de umiditate a asigurat o reducere a stresului oxidativ la plantele de porumb și soia cu 20,77 și 2,79% comparativ cu gradul de diminuare asigurat de pre-tratarea plantelor cu Tu și cu 7,12 și 5,8% comparativ cu utilizarea Galmet-ului.

Conținutul DAM la plantele pre-tratate cu Tu, Galmet și Tiogalmet în condiții de secetă moderată se menținea la un nivel mai mic cu 7,79; 18,63 și 15,31% la porumb și cu 14,40; 13,08 și 22,02% la soia, comparativ cu valorile indicelui plantelor martor netratate și expuse secetei. Conținutul DAM la plantele pre-tratate cu Tu și Tiogalmet pe fond de insuficiență de umiditate a depășit nivelul DAM al plantelor martor din condiții optime de umiditate cu 28,93 și 18,42% la porumb și cu 29,93 și 15,36% - la plantele de soia, ceea ce reprezintă un grad de modificare al DAM semnificativ mai mic decât la plantele netratate dar expuse acțiunii stresului oxidativ cauzat de secetă. Rezultatele analizelor au demonstrat, că seceta provoacă o majorare a conținutului DAM în frunzele plantelor netratate de porumb și soia – cu 39,84 și 51,81% de la valoarea indicelui plantelor martor neexpuse acțiunii secetei. Conținutul DAM la plantele pre-tratate cu Tu, Galmet și Tiogalmet în condiții de secetă moderată s-a menținut la un nivel mai mic, respectiv cu 7,79; 18,63 și 15,31% la porumb și cu 14,40; 13,08 și 22,024% la soia, comparativ cu valorile indicelui plantelor martor netratate și expuse secetei. Conținutul DAM la plantele pre-tratate cu tiouree și Tiogalmet pe fond

de insuficiență de umiditate a depășit nivelul DAM al plantelor martor din condiții optime de umiditate cu 28,93 și 18,42% la porumb și cu 29,93 și 15,36% - la plantele de soia, ceea ce reprezintă un grad de modificare al DAM semnificativ mai mic decât la plantele netratate dar expuse acțiunii stresului oxidativ cauzat de secetă. Efectul de menținere a stării red-ox a plantelor pre-tratate se datorează activizării sistemului enzimatic de protecție antioxidantă a plantelor atât în condiții optime, cât și de stres oxidativ (Figura 1; tabelul 1).

Tabelul 1. Conținutul DAM și activitatea sumară a enzimelor antioxidante în frunzele plantelor de porumb și soia pre-tratate cu Tiogalmet în condiții optime și secetă moderată

Variante Indici		Martor		Tiouree		Galmet		Tiogalmet	
		M ± m	Δ, % M*	M ± m	Δ, % M*	M ± m	Δ, % M*	M ± m	Δ, % M*
Zea mays, L. cv. P458									
Conținutul DAM, μM/g. s. p.	optim	33,7±0,2		31,4±0,09	-6,59	26,8±0,1	-20,3	24,9±0,1	-25,99
	secetă	47,1±0,9	39,84	43,4±0,16	-7,79	39,9±0,2	-18,63	39,8±0,1	-15,31
Activitatea enzimatică sumară	optim	145,4±8,4		158,9±6,77	9,31	180,5±6,7	24,1	185,4±9,9	27,51
	secetă	210,2±6,6	44,50	249,0±6,71	18,44	280,5±6,7	33,4	300,3±5,0	42,85
Glycine max (Merr), L., soiul Nadejda									
Conținutul DAM, μM/g. s. p.	optim	32,9±0,1		25,4±0,06	-22,78	26,2±0,1	-20,4	24,7±0,7	-24,95
	secetă	49,9±0,4	51,81	42,7±0,04	-14,40	43,4±0,1	-13,1	37,9±0,1	-24,00
Activitatea enzimatică sumară	optim	203,7±6,5		221,9±6,52	8,89	232,5±6,6	14,14	238,1±6,8	16,87
	secetă	291,2±5,3		326,4±6,87	12,13	339,4±6,9	16,55	356,2±9,6	18,89

Δ, %M** - comparativ cu plantele martor în condițiile corespunzătoare

În condiții optime de umiditate, activitatea enzimelor antioxidante se majorează la plantele de porumb și soia cu 9,31 și 8,89 la sută sub influența tioureei și respectiv cu 24,1 și 14,4 la pre-tratarea cu soluția de Galmet. În aceste condiții activitatea enzimatică sumară la plantele de porumb și soia pre-tratate cu Tiogalmet s-a majorat corespunzător cu 27,5 și 16,9% comparativ cu valoarea indicelui plantelor martor (tab.; Figura 1). Prin urmare, pre-tratarea plantelor cu Tu, Galmet și, în deosebi, cu Tiogalmet, condiționează majorarea activității enzimelor de protecție antioxidantă și diminuarea conținutului di-aldehidei malonice (DAM), ceea ce demonstrează reducerea stresului oxidativ.

Concluzii

1. Preparatele Galmet și Tiogalmet posedă proprietăți antioxidante.
2. Pre-tratarea plantelor cu Tu, Galmet și, în deosebi, cu Tiogalmet, condiționează majorarea activității sistemului enzimatic de protecție antioxidantă SOD, CAT, APX, GLR, GLPXși, în consecință, reducând intensitatea stresului oxidativ în celule.

Rezultatele incluse în materialul științific au fost realizate în cadrul proiectului din "Programul de stat (2020-2023)", finanțat de ANCD: 20.80009.5007.28 cu titlul: "Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexelor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”.

Bibliografie

1. COROPCEANU, E.; CILOCI, A.; ȘTEFÎRȚĂ, A.; BULHAC, I. Study of useful properties of some coordination compounds containing oxime ligands. Published in: *Academica Greifswald*, Germany. 2020, 266 p.
2. ȘTEFÎRȚĂ, A.; BRÎNZĂ, L.; TOMA S.; BULHAC I. și al. Opțiuni fiziologice de fortificare a plantelor în condiții de insuficiență de umiditate. Diminuarea impactului factorilor pedoclimatici extremali asupra plantelor de cultură. Chișinău. 2008, p. 166-203.
3. WAHID, A.; BASRA, S.M.A.; FAROOQ,M. Thiourea: a molecule with immense biological significance for plants. *Int. J. Agric. Biol.* 2017, vol. 19, p. 911–920.
<http://www.fspublishers.org>.

CZU: 543.632.514.3:546.42+546.73

SINTEZA ȘI STRUCTURA COMPLEXULUI BIMETALIC [Sr(L)₃][Co^{II}(NCS)₄]

URECHE Dumitru¹, BULHAC Ion¹, BOUROȘ Pavlina²

¹Institutul de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, R. Moldova

²Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, Chișinău, R. Moldova

Rezumat. A fost obținut un compus nou heterometalic de tip ionic, format din cationul complex [SrL₃]²⁺ și anionul complex [Co(NCS)₄]²⁻, care a fost studiat cu ajutorul spectroscopiei IR și difracției razelor X pe monocristal. La ionul Sr(II) coordinează tridentat prin setul de atomi donori ONO trei molecule de ligand neutru L, deci numărul de coordinare (NC) al metalului este 9, poliedrul de coordinare având o geometrie de tip prismă trigonală tricapată. În cristal componentele ionice sunt asociate atât prin interacțiuni electrostatice, cât și prin legături de hidrogen fine C–H...S.

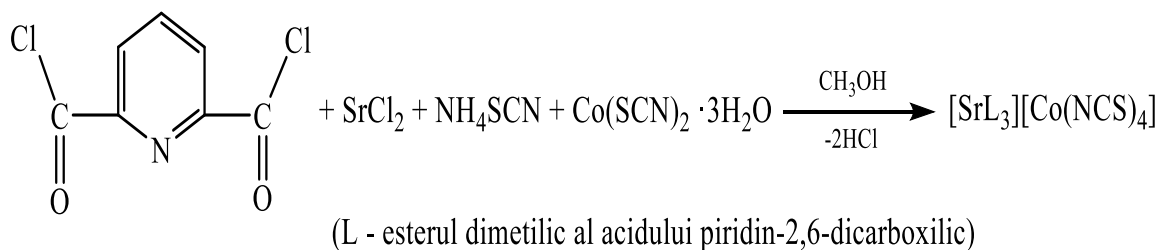
Cuvinte cheie: Esteri dicarboxilici, Sr(II), Co(II), complex heterometalic.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE BIMETALLIC COMPLEX [Sr(L)₃][Co^{II}(NCS)₄]

Summary. A new ionic heterometallic compound consisting of the complex cation [SrL₃]²⁺ and the complex anion [Co(NCS)₄]²⁻ was obtained, which was studied using IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. At the Sr(II) ion, the tridentate coordinates through the set of ONO donor atoms three neutral molecules of ligand L, so the CN of the metal is 9, the coordination polyhedron having a three-layer trigonal prism geometry. In the crystal, ionic components are associated both by electrostatic interactions and by fine hydrogen bonds C – H... S.

Keywords: Dicarboxylic esters, Sr(II), Co(II), heterometallic complex.

Complecșii metalici în baza liganzilor heterociclici ce conțin ca atomi donori N și O [1] sunt importanți datorită aplicațiilor lor în biologie și farmacologie [2, 3]. Din punct de vedere chimic, astfel de liganzi atrag o atenție semnificativă datorită caracteristicilor lor structurale ce formează cu ionii metalici o gamă largă de complecși cu diferită arhitectură de coordinare [4]. La liganzii cu asemenea set de atomi donori și astfel de proprietăți pot fi atribuiți și esterii piridin-2,6-dicarboxilici, care de obicei sunt sintetizați prin intermediul acidului dipicolinic [5]. În baza unui astfel de ligand a fost sintetizat un complex heterometalic, folosind sărurile de Sr(II) și Co(II), într-un raport molar ligand:Sr(II):Co(II) de 3:1:1. Ecuația reacției a decurs conform schemei:



Din schema reacției se observă că în calitate de precursor a fost folosit piridin-2,6-dicarbonil diclorura, care în rezultatul reacției de condensare cu metanolul a condus la formarea esterului L. Compusul obținut a fost studiat cu ajutorul spectroscopiei IR și difracției razelor X pe monocristal.

Spectrul IR al complexului $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ este unul foarte informativ prin manifestarea unei serii de benzi de absorbție caracteristice și foarte intensive cum sunt: $\nu(\text{N}\equiv\text{C})_{\text{NCS}^-}$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{ester}}$ (numita în literatura de specialitate „banda 1250 cm^{-1} ”, $\delta_{\text{nepl.}}\text{CH}_{\text{arom.}}$, $\delta(\text{NCS})$ și a.

Spectrul IR se caracterizează prin prezența benzilor oscilațiilor: 2990 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$, 2958 și 2902, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3}$; $\nu(\text{N}\equiv\text{C})_{\text{NCS}^-}$, 2056 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1709 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{ester}}$, 1268 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{ester}}$, 993 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1460/ respectiv 1490 cm^{-1} ; $\delta_{\text{pl.}}/\delta_{\text{nepl.}}\text{CH}_{\text{arom.}}$ (3 atomi de hidrogen alăturați, 1,2,3-sibstituiți), 1083 și 951/ cm^{-1} ; 756 și 693 cm^{-1} ; $\delta(\text{NCS})$ în compuși cu legături Co-NCS, 478 cm^{-1} [6-8]. Datele spectrale sunt în concordanță deplină cu datele studiului difracției razelor X pe monocristal.

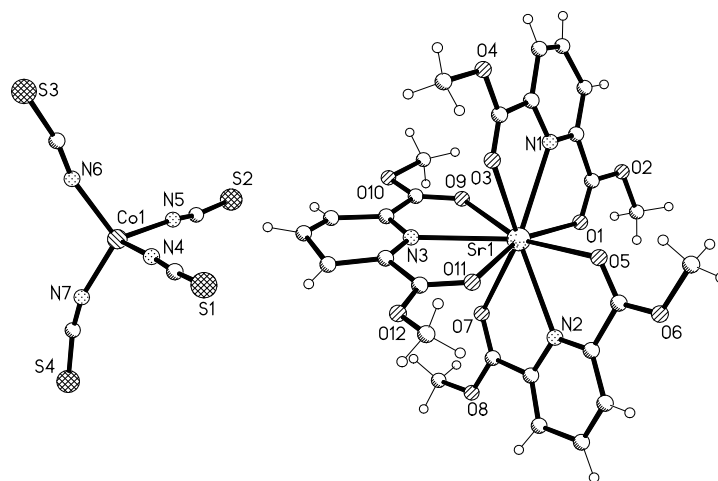


Fig. 1. Structura moleculară a compusului $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$

Compusul $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ cristalizează în singonia monoclinică, grupul spațial asimetric Cc, având în partea asimetrică a celulei elementare un cation complex $[\text{SrL}_3]^{2+}$, sarcina cărui este compensată de anionul complex $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (Figura 1).

Ca urmare compusul obținut este unul ionic. Cationul complex $[\text{SrL}_3]^{2+}$ este de tip tris, deci la ionul de metal Sr(II) coordonează similar tridentat prin setul de atomi donori ONO trei molecule de ligand L. Numărul de coordinare al Sr(II) este 9, poliedrul de coordinare având o geometrie de tip prismă trigonală tricapată. Distanțele interatomice Sr–N și Sr–O din poliedrul de coordinare sunt cuprinse în intervalele 2,710(10) – 2,726(9) Å și respectiv 2,61(2) – 2,68(1) Å. În anionul complex

[Co(NCS)₄]²⁻ distanțele interatomice Co–N din poliedrul de coordinare tetraedric sunt cuprinse în intervalul 1,91(2) – 1,98(2) Å. Aceste componente ionice în cristal sunt asociate atât prin interacțiuni electrostatice, cât și prin legături de hidrogen fine C–H...S, donori de proton fiind grupările CH atât din ciclurile piridinice ale ligandului L din cationul complex, cât și din substituenții metilici, distanțele donor...acceptor fiind în intervalul 3,54(2) – 3,85(3) Å.

Cercetările au fost efectuate în cadrul Programei de Stat 2020-2023 a R. Moldova prin proiectele 20.80009.5007.28 "Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexelor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati” și 20.80009.5007.15 "Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologic active funcționale” cu finanțarea de către ANCD.

Bibliografie

1. SASTRI, C.V.; ESWARAMOORTHY, D.; GIRIBABU, L.; BHASKAR, G.M. DNA interactions of new mixed-ligand complexes of cobalt(III) and nickel(II) that incorporate modified phenanthroline ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2003, 94(1-2), 138-145. (IF: 4.155).
2. ABDOLMALEKI, S.; GHADERMAZI, M.; FATTAHI, A.; SHESHMANI, S. Synthesis, characterization, spectral studies and cytotoxic effects of mixed-ligand mono and binuclear copper(II) complexes and their amide ligands. *Inorganica Chimica Acta*. 2016, 443, 284-298. (IF: 2.545).
3. ABDOLMALEKI, S.; GHADERMAZI, M.; FATTAHI, A.; SHOKRAI, S.; ALIMORADI, M.; SHAHBAZI, B.; AZAR, A.R.J. Synthesis, crystallographic and spectroscopic studies, evaluation as antimicrobial and cytotoxic agents of a novel mixed-ligand nickel(II) complex. *Journal of Coordination Chemistry*. 2017, 70(8), 1406-1423. (IF: 1.435).
4. ABDOLMALEKI, S.; GHADERMAZI, M.; ASHENGROH, M.; SAFFARI, A.; SABZKOHI, S.M. Cobalt(II), zirconium(IV), calcium(II) complexes with dipicolinic acid and imidazole derivatives: X-ray studies, thermal analysis, evaluation as in vitro antibacterial and cytotoxic agents. *Inorganica Chimica Acta*. 2018, 480, 70-82. (IF: 2.545).
5. BUTSCH, K.; SANDLEBEN, A.; DOKOOHAKI, M.M.; ZOLGHADR, A.R.; KLEIN, A. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid esters (pydicR₂) as O, N, O – pincer ligands in C^{II} complexes. *Inorganics*. 2019, 7(4), 53-71. (IF: 2.66).
6. БЕЛЛАМИ, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 590 с.
7. НАКАНИСИ, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Изд-во "Мир", 1965. 216 с.
8. НАКАМОТО, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Изд-во "Мир", 1991. 536 с.

CZU: 54.057:615.281.934

СИНТЕЗ СПИРООКСИНДОЛОВ С АНТИВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

СУКМАН Наталия

Институт Химии, Республика Молдова

Комратский Государственный Университет, Республика Молдова

natalia_sucman@yahoo.com

Rezumat. În această lucrare sunt prezentate unele rezultate privind obținerea spiro-[ciclopropan-oxindolilor] optic activi și studierea activității lor anti-HIV. În urma testării a mai multor metode de sinteză, au fost propuse condițiile reacției, care au permis obținerea compușilor țintă cu enantioselectivitatea mai mult de 95% ee. Pentru unii derivați s-a efectuat și separarea diastereoselectivă a enantiomerilor. A fost studiată capacitatea de inhibare a enzimelor Hiv, care sunt responsabile pentru replicarea virusului, de către compușii sintetizați. A fost demonstrate, că substanțele-hit sunt active la concentrații comparabile cu concentrațiile medicamentelor utilizate la tratarea HIV.

Cuvinte cheie: sinteză, spiro[ciclopropan-oxinol], citotoxicitate, activitatea antiretrovirală.

SYNTHESIS OF SPIROOXINDOLES WITH ANTIVIRAL ACTIVITY

Abstract. This paper presents the results of obtaining optically active spiro- [cyclopropane-oxindoles] and studying their anti-HIV activity. Following the testing of many synthesis methods, conditions have been proposed that have allowed to obtain the target compounds with enantioselectivity more than 95% ee. Diastereoselective separation of enantiomers was also performed for some derivatives. The ability of synthesized compounds to inhibit HIV enzymes that are responsible for the replication of the virus has been studied and it has been shown that the hit substances are active at concentrations comparable to the concentrations of drugs used to treat HIV.

Keywords: synthesis, spiro[cyclopropane-oxinol], cytotoxicity, antiretroviral activity.

Введение

Уникальные структурные характеристики спирооксиндолов в совокупности с различной биологической активностью делают их привлекательными соединениями для органического синтеза. Согласно большому количеству публикаций, такие спиросоединения обладают широким спектром биологических активностей, среди которых также упоминается анти-ВИЧ активность [1,2]. Эта способность проявляется при концентрациях близких к концентрациям используемых в настоящее время в терапии ВИЧ препаратов ($EC_{50} = 50$ nM). При этом тестирование проводилось на рацемических смесях. Принимая во внимание тот факт, что часто биологической активностью обладает только один энантиомер, можно предположить, что использование энантиомерно чистых производных позволит понизить концентрацию активного вещества вдвое, и как следствие уменьшить токсичность препарата. Целью

данной работы было подобрать условия для получения оптически активных спироциклопропаноксидолов и изучить их анти-Вич активность.

Обсуждение результатов

Известно, что основные методы построения спиро[оксиндол-циклопропанового] фрагмента основаны на циклопропанировании, катализируемом переходным металлом, с использованием диазооксиндолов с подходящим алкеновым реагентом [1,3], либо на добавлении карбеноидных частиц к ненасыщенным оксиндолам [1,2,4]. Обе стратегии приводят к различной степени диастереоселективности, но не обеспечивают энантиоселективности. Основная проблема в синтезе соединений **1** состоит в том, чтобы обеспечить строгий контроль при формировании трех смежных стереоцентров, которые теоретически могут давать до восьми стереоизомеров (четыре диастереомерные пары энантиомеров). С этой целью был осуществлен поиск условий для проведения энантиоселективного синтеза спиро[оксиндол-циклопропанов].

В реакции циклоприсоединения по Михаэлю между олефинами **2** и 2-хлорацетоуксусным эфиром в качестве катализаторов использовались различные соединения основного характера. Так при использовании K_2CO_3 в растворе CH_2Cl_2 при комнатной температуре реакция проходила за 30 мин с образованием диастереомеров **1** с общим выходом 71% (схема).

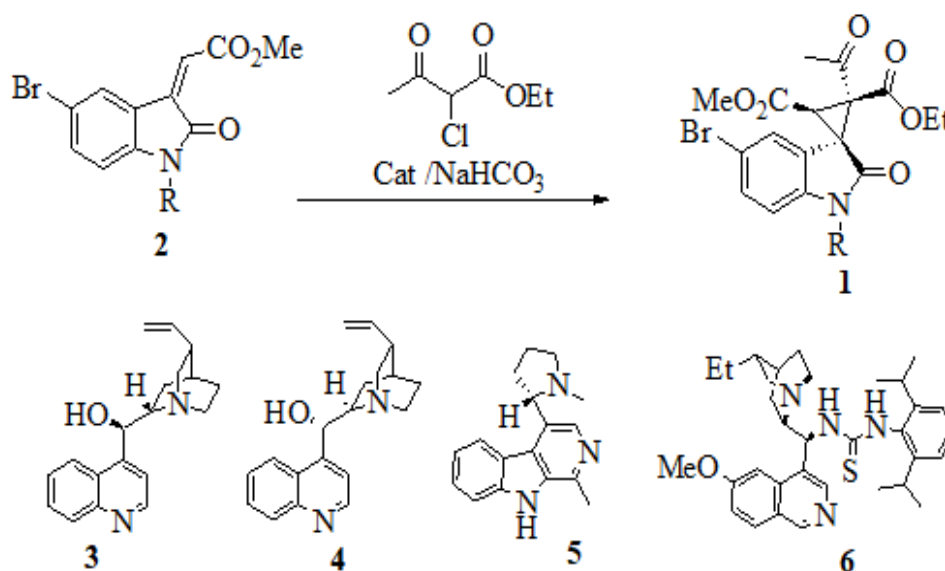


Рис. 1. Схема получения соединений **1**

Использование Et₃N и DABCO направляло реакцию в сторону образования смеси побочных продуктов, из которой не удалось выделить необходимые спироциклопропаны. В реакциях, катализируемых алкалоидами цинхонином **3** и цинхонином **4**, полная конверсия реагентов достигалась за 15-25 мин, а целевые продукты **1** образовывались с общим выходом 80-95% и энантиоселективностью до 26%. Далее исследовали влияние пониженной температуры (от -76 до -60°C) на ход реакции циклопропанирования, катализируемой алкалоидами **3**, **4** и бревиколлином **5**. Установлено, что при пониженной температуре бревиколлин не катализирует реакцию, тогда как при комнатной температуре продукты реакции представляют собой рацематы. Наибольший выход соединений **1** (83%) при энантиоселективности 19-56%*ee* достигался в случае цинхонидина, тогда как при использовании цинхонина выход не превышал 78% при энантиоселективности 15-39%*ee*.

Самая высокая энантио- и диастереоселективность циклопропанирования оксиндола **2** (97% и 98% *ee* соответственно) имела место в присутствии тиомочевины **6** в случае N-Вос-замещенного олефина.

Было показано, что производные спиро[оксиндол- циклопропанов] наряду со способностью ингибировать обратную транскриптазу вируса также подавляют и действие другого фермента - интегразы при относительно низкой цитотоксичности.

Выводы

В результате данной работы был синтезирован ряд спиро[оксиндол-циклопропанов] различными методами, подобраны условия для проведения реакций энантио- и диастереоселективного спиро-циклопропанирования алкилиденоксиндолов с образованием трех асимметричных центров. Структура катализаторов была оптимизирована для обеспечения высокой стереоселективности, при использовании которых циклопропанирование алкилиденоксиндолов с этил-2-хлорацетоацетатом дает только один из восьми возможных стереоизомеров. Для некоторых производных в рацемической форме проведено диастереоселективное разделение, а, также, изучена анти-ВИЧ активность полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАИР Республики Молдова в рамках проекта № 0.80009.5007.17.

Библиография

1. JIANG, T.; KUHEN, K.L.; WOLFF, K.; YIN, H.; BIEZA, K.; CALDWELL, J.; BURSULAYA, B.; WUB, T. Y.-H.; HE, Y. Design, synthesis and biological evaluations of novel oxindoles as HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors. Part I. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006, 16, 2105–2108.
2. JIANG, T.; KUHEN, K.L.; WOLFF, K.; YIN, H.; BIEZA, K.; CALDWELL, J.; BURSULAYA, B.; TUNTLAND, T.; ZHANG, K.; KARANEWSKY, D.; Y. He. HE, Y. Design, synthesis and biological evaluations of novel oxindoles as HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors. Part II. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006, 16, 2109–2112.
3. KUMARI, G.; NUTAN, N.; MODI, M.; GUPTA, S. K. SINGH, R. Rhodium(II) acetate-catalyzed stereoselective synthesis, SAR and anti-HIV activity of novel oxindoles bearing cyclopropane ring. *Eur. J. Med.Chem.* 2011, 46, 1181 –1188.
4. IVASHKIN, P. ; COUVE-BONNAIRE, S. ; JUBAULT, P.; PANNECOUCKE X. *Org.Lett.* 2012, 14, 2270 –2273.

TENDINȚE ACTUALE ALE DIDACTICII (Științe exacte)

CZU:159.947.5:37.016+54

STRATEGII DE STIMULARE A MOTIVAȚIEI ELEVILOR LA ORELE DE CHIMIE

BOSTAN Diana¹, MELENTIEV Eugenia¹, PERNAI Alexandra²

¹Catedra Chimie, Universitatea de Stat din Tiraspol

²L.T. „Andrei Vartic”

Rezumat: Motivația este un factor determinant în obținerea succesului în orice domeniu de activitate. Aceasta devine o sursă importantă de optimizare a procesului didactic, o provocare pentru toate personajele din procesul educațional: elevi, profesori, părinți. Noile tendințe în didactica chimiei promovează instruirea centrată pe elev și dezvoltarea personalității acestuia, ce reprezintă subiectul actului de învățare calitativă. Observăm frecvent o lipsă de interes pentru învățarea chimiei la majoritatea elevilor sau o motivație insuficientă pentru a obține performanțe. În lucrare sa examinează strategiile și metodele de stimulare a motivației elevilor. Actual, prin utilizarea metodelor motivaționale putem deschide elevilor calea de însușire mai productivă a obiectului chimie.

Cuvinte-chei: motivație, metode, motive educaționale, motivele cognitive și sociale, strategie didactică, tehnici, aspecte de organizare.

STRATEGIES TO STIMULATE STUDENTS' MOTIVATION IN CHEMISTRY CLASSES

Abstract: An essential factor for success in any field of activity is motivation. This is becoming an important source for optimizing the teaching process, a challenge for all educational participants: students, teachers, parents. New approaches in chemistry teaching promote student-centered learning and personal development, which in its turn contribute to the qualitative learning. We often see a lack of interest in most students while learning chemistry or insufficient motivation to perform on the lesson. In his paper he examines the strategies and methods of stimulating students' motivation. Currently, by using motivational methods, we can open the way for students to learn more about the subject of chemistry.

Keywords: motivation, methods, educational motives, cognitive and social motives, teaching strategy, techniques, organizational aspects.

Introducere

Conform cercetărilor științifico-metodice o problemă ce progresa la viitoarele generații este lipsa motivației care nu corelează cu viziune personale: trebuințe, interese, pasiuni, dorințe. Este imposibil să ajungem la activitatea de învățare motivând doar interesele sociale ale elevilor, deoarece e cunoscut faptul, că elevii percep, în general, activitățile școlare ca activități obligatorii, în care nu se antrenează cu plăcere. Astfel deducem, că pentru a-i motiva pe elevi pentru procesul de instruire, este necesar de a-i atrage în rezolvarea unei probleme din domeniul lor de interes, care poate fi

soluționată prin corelarea obiectivelor educaționale cu realitățile vieții, anturajul familial și social, dar mai ales cu propriile interese cognitive [1].

Deseori elevii demonstrează o lipsă de interes față de materialul studiat, însă uneori se arată interesați de unele experimente sau alte activități. Este importantă strategia de abordare a subiectului. Educația trebuie să fie de folos, să formeze personalități echilibrate și motivate spre schimbare și acțiune.

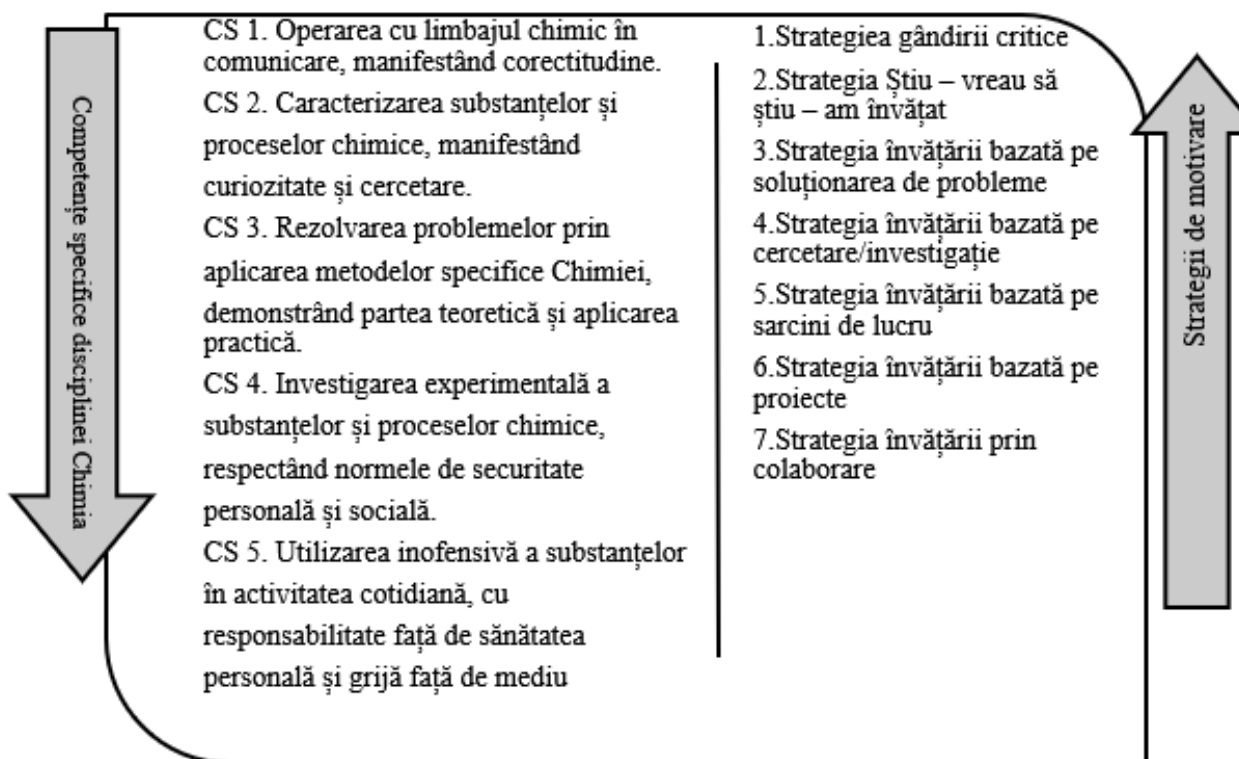


Fig. 1. Strategii de motivare eficiente în dezvoltarea competențelor specifice disciplinei Chimia

Motivele pentru dobândirea cunoștințelor pot fi diferite dar acestea se bazează pe **două tipuri principale de motive educaționale**, care au origini și conținut diferit de subiect:

- ✓ **cognitive** „generate în principal de activitatea de învățare în sine, sunt direct legate de conținutul și procesul de învățare”
- ✓ **sociali** „generați de întregul sistem de relații existente între copil și realitatea înconjurătoare”, se află, parcă, în afara procesului educațional.

Cu toate acestea, studiile arată că, printre toate motivele învățării, cel mai eficient este **interesul cognitiv** pentru subiect ce este recunoscut de elevi mai devreme decât alte motive de învățare, este mai semnificativ pentru ei (*are valoare personală*), prin

urmare este un motiv eficient, real, deoarece este una dintre condițiile principale pentru o învățare reușită [2].

Cadrul didactic trebuie să cunoască factorii care ar putea influența stimulativ asupra fiecărui. În cadrul orelor se observă că, unii elevi sunt pasionați, interesați, însă alții având capacități înalte sunt demotivați în activitatea de învățare. Pentru a spori nivelul de motivare a elevilor la subiectele disciplinei chimiei, pentru a transforma procesul de instruire în unul captivant, profesorul trebuie să aplice cele mai eficiente tehnologii didactice, care să sporească randamentul însușirii (Figura 1) [3].

Strategia trebuie să se axeze pe traseul metodologic cel mai potrivit, pentru a sigura calitatea procesului de predare-învățare-evaluare, dar și pentru a spori motivarea pentru învățare.

Scopul lucrării s-a axat pe aplicarea diferitor **strategii și metode** moderne de stimulare a motivației a elevilor la orele de chimie.

Metode și materiale

Activitatea didactică motivantă trebuie să-i atragă pe elevi în mod activ și conștient în activitate. În acest scop începem predarea printr-o curiozitate, o istorioară, o demonstrație legată de conținutul ce urmează, propunând o situație de problematizare și îndemnând să găsească soluționarea. Aceste momente pot provoca curiozitatea elevilor, crează unele conflicte cognitive, care contribuie la concentrarea pe subiectul studiat. Un motiv important pentru a determina elevii să studieze chimia presupune și revizuirea relației de comunicare profesor-elev. Dezvoltarea abilităților de comunicare între profesor și elev depinde de stilul profesorului de a se face înțeles, de îmbinarea adecvată a metodelor și tehnicilor de predare de lucru în clasă. Aprecierea evoluției elevilor și analizarea lacunelor se realizează în termeni pozitivi, laudă sau încurajare, dezaprobarea fiind mai puțin eficientă în stimularea motivației învățării.

În procesul studiului evaluat referitor la motivația pentru elevi am formulat ideea că dacă dorim ca evaluarea să fie cu adevărat motivantă pentru elevi, în sensul de a-i determina să se implice mai mult în activitățile de învățare. În activitatea de predare am folosit o multitudine de procedee, prin care captează atenția și interesul elevilor pentru o lecție sau altă.

Motivația la orele de predare poate fi realizată cu succes cu ajutorul tehnicilor și condițiilor care favorizează motivația elevilor [5].

Pentru motivarea elevilor și obținerea rezultatelor scontate s-a ținut cont de următoarele aspecte (Figura 2) [4]:

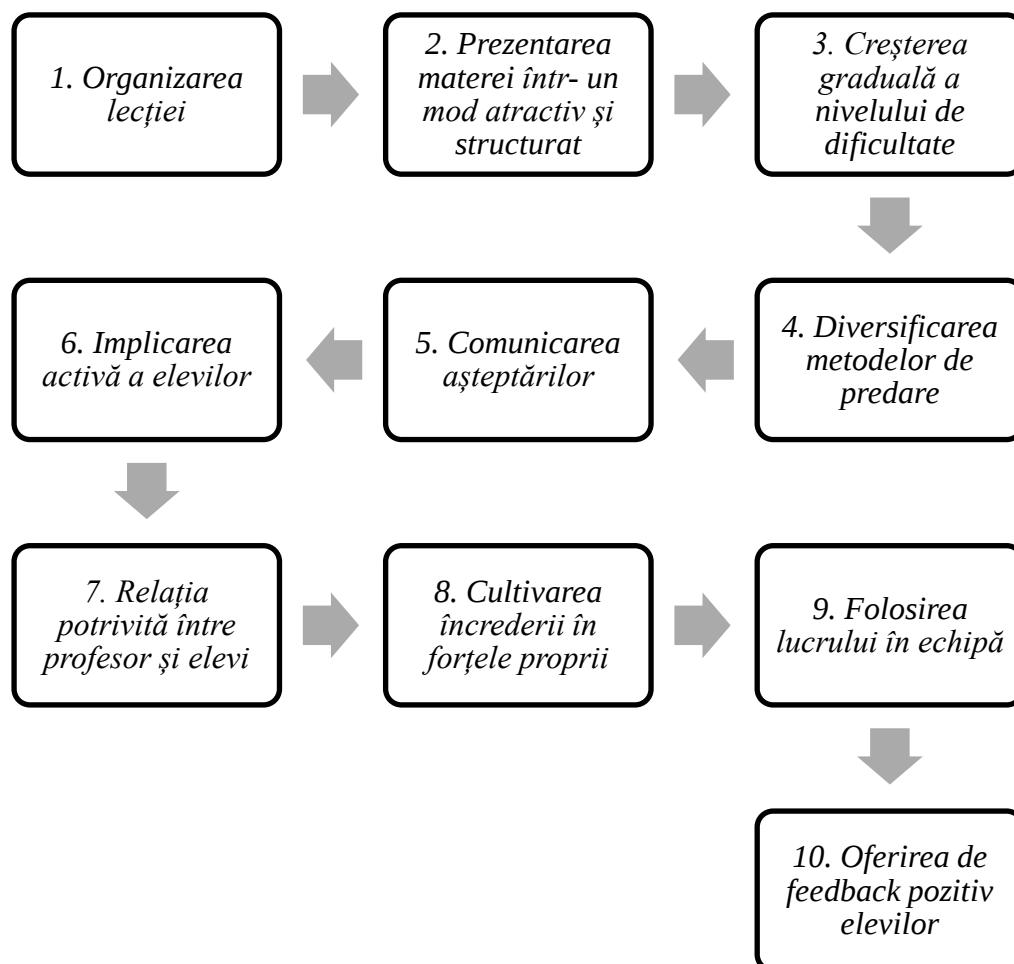


Fig. 2. Aspectele de organizare și motivare la orele de Chimie

Tehnicile de motivare a elevilor la ore de chimie sunt:

- se începe cu o curiozitate sau cu o problemă de soluționat, care vor trezi interesul și interesul elevilor;
- se prezintă planul expunerii (sub formă de întrebări sau de obiective);
- înainte de a explica un concept sau un fenomen se face apel la cunoștințele lor anterioare, întrebându-i cum și-l explică;
- se ilustrează relațiile dintre concepte cu ajutorul schemelor, al tabelelor, al desenelor, intereselor personale;
- li se cere elevilor să dea ei înșiși asemenea exemple din viața cotidiană;
- se fac analogii sau se folosesc metafore din domeniile care-i interesează;
- pentru fiecare etapă profesorul le oferă un model, arătându-le cum se procedează;
- se utilizează diferite mijloace de învățare (suporturi audiovizuale, afișe etc.).

Condiții pentru o activitate de învățare și stimulare a motivație elevilor [6]:

- să fie semnificativă, adică să corespundă intereselor, preocupărilor și să se armonizeze cu proiectele personale ale elevilor;
- să fie diversificată și integrată altor activități;
- să reprezinte o provocare pentru elev;
- să fie autentică;
- să solicite angajamentul cognitiv al elevului;
- să-l responsabilizeze pe elev permițându-i să facă alegeri;
- să-i permită elevului să interacționeze și să colaboreze cu ceilalți (pentru atingerea unui scop comun).

Spre exemplu, în clasa a VII-a la subiectul „Atomul. Structura atomului” elementul de motivare ce a provocat clasa să înțeleagă importanța studierii acestei teme: Casa o construim din caramidă, dacă o să scoatem o cărămidă, va dispărea baza. Dar la subiectul „Învelișul electronic al atomului și repartizarea electronilor pe straturi”, am format o asocierie cu sistemul planetar unde electroni sunt planetele.

Rezultate și discuții

Rezultatele procesului instructiv-educativ pot fi măsurate, verificate și apreciate, prin intermediul metodelor motivaționale și a obiectivelor didactice (Tabelul 1).

La subiectul „Hidrații de carbon. Glucoza” în clasa a XII-a, o reflecție la subiectul „Hidrații de carbon. Glucoza” în clasa a XII-a a fost *dezbaterea* ca o metodă de predare-învățare, care a fost ca o provocare pentru elevi, unde s-a permis elevului să interacționeze și să colaboreze în colectiv (Figura 3).

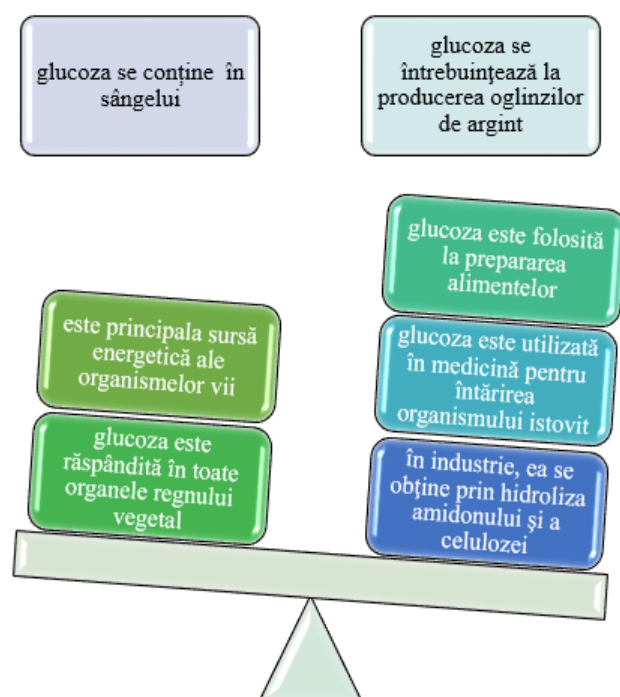


Fig. 3. Motivarea prin dezbatere la rolul biologic și importanța industrială a glucozei

În baza prelucrării rezultatelor privitor la răspunsurile elevilor prin metoda dezbaterii la subiectul „Rolul biologic și importanța industrială a glucozei” s-au obținut următoarele calificative (Figura 4).

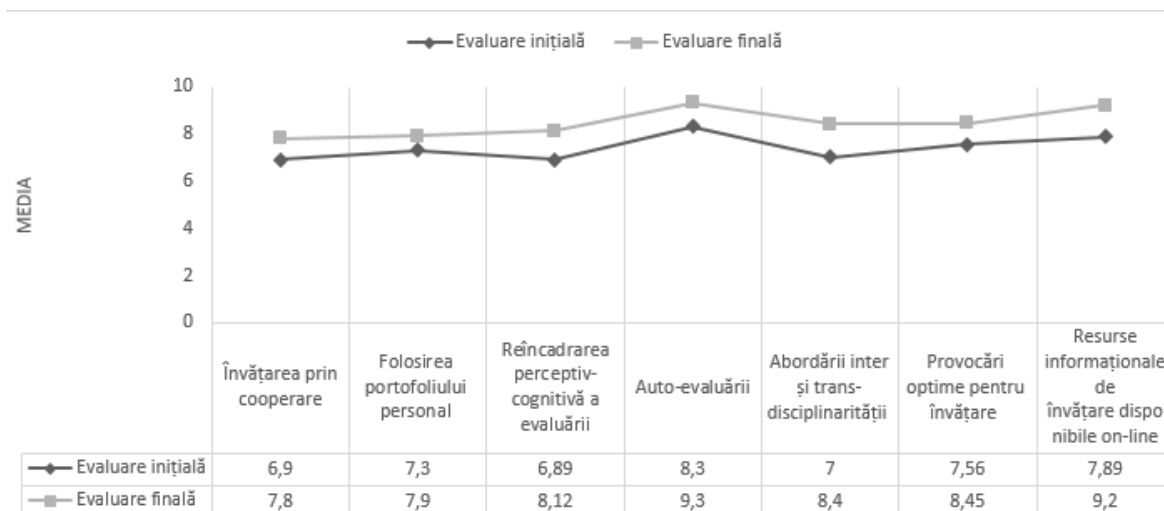


Fig. 4. Graficul evaluării răspunsurilor elevilor la întrebări, clasa a XII

Tabelul 1. Rezultatele progresului în urma aplicării metodelor de motivare

Metode de motivare Tipuri de evaluare	Învățarea prin cooperare	Folosirea portofoliului personal	Reîncadrarea perceptiv-cognitivă a evaluării	Auto-evaluării	Abordării inter și trans-disciplinarității	Provocări optime pentru învățare	Resurse informaționale de învățare disponibile on-line
<i>Evaluare Inițială(media)</i>	7,8	7,3	7,12	7,43	7	7,23	7,59
<i>Evaluare Finală(media)</i>	8,2	8	7,9	8,15	8,3	8,03	8,9

Concluzii

- Efectuând o evaluare a competențelor la elevii după aplicarea metodelor motivaționale în clasa VII și XII, s-a constatat, că elevii mai ușor își dezvoltă gândirea logică și creativă, ușor caută soluționarea problemelor în cauză.

- Conform datelor analizate referitor la reușita elevilor și comparând rezultatele obținute a elevilor, s-a observat un nivel semnificativ al cunoștințelor în cazul unde s-au utilizat metodele experimentale la începutul etapei de predare a disciplinei chimia pentru clasa a VII-a și pentru finalul clasei a XII-a.

- Utilizarea metodelor motivaționale de învățare aplicate pe parcursul experimentului au demonstrat cu plenitudine aplicabilitatea și eficacitatea, asigurând o dezvoltare suficientă a abilităților creative și a gândiri de cercetare.

- Metodele de motivare bazate pe relația profesor-elev, provoacă profesorul să aplice competențe profesionale ca elevul să se încadreze mai activ în rezolvarea problemelor propuse de cadrul didactic.

Bibliografie

1. LUNGU, A. Strategii de dezvoltare a competenței de lectură. Conferința "Materialele Conferinței Republicane a Cadrelor Didactice" Volumul 3, UST, Chișinău, Moldova, 2019, p. 91.
2. СЕНЦОВ, Н. Повышение уровня учебной мотивации учащихся при обучении технологии посредством применения проектных и информационных технологий. Черемыш, 2011, p. 23.
3. CHIȘCA, D., COROPCEANU, E. Evaluarea sumativă în procesul de determinare a progresului școlar. Materialele conferinței republicane a cadrelor didactice. Volumul II. Didctica științelor naturii. UST, Chișinău, 2019, p. 220-227.
4. COROPCEANU, E., NEDBALIUC, R., NEDBALIUC, B. Motivarea pentru instruire: Biologie și chimie. UST, Chișinău, 2011, 214 pag.
5. DOROGAN, E. Experiențe de eficientizare a motivației la elevi de a învăța chimia. Materialele conferinței republicane a cadrelor didactice. Volumul II. Didctica științelor naturii. UST, Chișinău, 2019, p. 234-237.
6. LISENCO, S. Învățarea prin colaborare. Metoda Zig-Zag. Didactica Pro, 2000.

CZU:371.3:37.016+001.2

ABORDĂRI CONCEPTUALE STE(A)M AXATE PE PROBLEME INTERDISCIPLINARE

CAZACIOC Nadejda^{1,2}, ȘEREMET Ileana-Simona³, COROPCEANU Eduard¹

¹UST; ²IP LT „Ștefan cel Mare și Sfânt”, Căușeni, Taraclia;

³Liceul Teoretic „Mihai Eminescu”, Căușeni

Rezumat: Educația STEAM este un imperativ al timpului pe care îl trăim, puntea de legătură dintre conținuturile curriculare și realitatea trăită de elev. Interdisciplinaritatea reprezintă acele „cărămizi” din care este zidită această punte. În lucrare sunt descrise elemente conceptuale care vizează învățarea bazată pe probleme cu caracter interdisciplinar aplicativ.

Cuvinte cheie: învățarea bazată pe probleme, interdisciplinaritate, educație STEAM.

CONCEPTUAL APPROACHES STE(A)M FOCUSED ON INTERDISCIPLINARY PROBLEMS

Abstract: STEAM education is an imperative of the time we live in, the point of connection between the curricular contents and the reality experienced by the student. Interdisciplinarity in the field of bricks is built in this category. The article contains conceptual elements aimed at learning based on applied interdisciplinary issues.

Keywords: problem-based learning, interdisciplinarity, STEAM education.

Introducere

Necesitatea racordării prevederilor curriculare la necesitățile socio-economice și așteptările angajatorilor prezintă un obiectiv comun cu perspectiva soluționării unei serii de probleme ce țin de asigurarea competenței profesionale a specialiștilor [6]. Această abordare previzionară, care are totodată misiunea de a prognoza evoluția cunoașterii, tehnologiilor etc. se poate baza doar pe o viziune inovativă privind capacitățile unui ansamblu întreg de factori care determină dezvoltarea civilizației (resurse, cercetare, geopolitică, tendințe în domeniul diferitor tehnologii etc.). Inovația educațională este o evoluție a metodelor și tehnicilor de predare-învățare, care sunt conduse de noile tendințe sociale, politice, culturale și tehnologice. Nu este suficient ca un profesor să cunoască tehnologiile didactice, este necesar să poată selecta acele metodologii pedagogice care să favorizeze învățarea. Educația în acest sens poate fi înțeleasă ca un cadru de creare a celor mai bune condiții pentru dezvoltarea personală [4,5]. Elementele importante în promovarea și îmbunătățirea învățării creative se regăsesc în abordările conceptuale ale educației STE(A)M, acolo unde accentul se pune pe: conexiunea dintre conținutul curricular și realitatea trăită de elev,

interdisciplinaritate, învățarea activă și intercalarea curriculară. Integrarea conținuturilor presupune stabilirea unor relații strânse, convergente între următoarele elemente: concepte, abilități, valori aparținând disciplinelor școlare distincte [3]. Învățarea bazată pe probleme este una din acele metode moderne de instruire; care se axează pe elev și abilitatea sa de a deduce corect elementul cheie dintr-o problemă. Acest tip de învățare permite elevilor să își formeze cunoașterea prin formularea corectă a întrebărilor și căutarea de soluții pentru rezolvarea problemelor. Învățarea bazată pe problemă se axează pe 3 elemente importante în formarea competențelor:

- Înțelegere
- Raționament
- Reflecție

Primul element mizează pe curiozitatea epistemică a elevului. Important în rezolvarea unei probleme este înțelegerea ei și conștientizarea conținutului științific – astfel încât analiza problemei să stabilească în esență pașii care urmează a fi făcuți pentru soluționarea problemei. De aici pornesc etapele de sesizare și analiză în rezolvarea problemei. Al doilea element, raționamentul, implică aplicarea cunoștințelor dobândite în urma procesului de cercetare și dezvoltarea abilităților de rezolvare a problemelor. Pentru că aceasta metodă presupune ca elevii să se documenteze, să cerceteze informațiile, să genereze ipoteze și soluții la problema propusă. Raportându-ne la etapele de rezolvare a unei probleme facem referința la etapa de documentare și cercetare. Accentul se pune pe învățarea activă când elevul este pus în situația să aplice cunoștințele dobândite în practică în loc să le memoreze involuntar. Cel de-al treilea element important în rezolvarea unei situații problemă este - reflecția care face referință la soluțiile deja implementate în rezolvarea problemei și evaluarea cunoștințelor dobândite în cadrul procesului de rezolvare a problemei. Reflecția este acel element care învață elevul să își evalueze eficacitatea și eficiența propriei învățări în ansamblu. Învățarea bazată pe probleme cu caracter interdisciplinar este cea abordarea a formării competențelor cheie transdisciplinare, în baza curriculumului disciplinar. Promovarea interdisciplinarității în cadrul programelor și documentelor de politici educaționale reprezintă un aport important în adaptarea procesului educațional la cerințele actuale ale societății, inclusiv în corelare cu profilul absolventului actual [8]. Interdisciplinaritatea, din punct de vedere științifico-metodic, reprezintă o formă de cooperare între discipline, adaptată principiilor didactice și care implementează diferite instrumente și metode de cercetare științifică, caracteristice diverselor domenii de studiu în scopul analizei și înțelegerii complexe a fenomenului

respectiv [1,2]. După părerea lui Finkle și Thorp [10] este vorba despre un sistem de dezvoltare a curriculumului care implică simultan atât strategiile de rezolvare a problemelor, cât și bazele cunoașterii disciplinare, plasând elevii în rolul de descoperitori, care se confruntă cu o problemă structurată și care se oglindește în activitatea lor cotidiană. Învățarea centrată pe probleme sau "problem-solving" (rezolvare de probleme) este o metodă didactică care stimulează crearea intenționată a situațiilor provocatoare ce necesită mai apoi găsirea unei soluții complexe [9]. Un subiect, sau o temă prezentată sub forma unei probleme, necesită să fie rezolvată de către elev, cu ajutorul mijloacelor și informațiilor disponibile. Rolul profesorului este de ghid, care orientează elevul pe calea soluționării problemei prin muncă individuală, analiză și sinteză, compararea rezultatelor și formularea concluziilor.

Metode și materiale

S-a propus implementarea instruirii bazate pe problemă în contextul metodologiei STEAM. Contingentul – elevii clasei a X-a. Unitatea de învățare – *Atmosfera terestră-Schimbările climatice globale*. În cadrul temei elevii s-au axat în mod special pe Impactul schimbărilor climatice globale asupra biodiversității, fiind puși în situația de a rezolva următoarea problemă interdisciplinară:

- ❖ Siguranța cetățenilor din republică este în pericol datorită creșterii temperaturilor din ultimii 10 ani, știind că temperatura este factorul primordial care limitează satisfacerea necesităților agricole, alimentare, de consum. Cum vor fi afectate pădurile știind că acestea participă în mod esențial la reglarea temperaturii, dacă se presupune că până la sfârșitul acestui secol, temperatura atmosferică va crește la nivel mondial cu 4⁰C?

Tabelul 1. Elementele interdisciplinare ale problemei

Legăturile interdisciplinare	Subiecte de cercetat
Geografie	Analizați zona geografică în care vă aflați. Elaborați o hartă care să reflecte tipurile de vegetație predominantă și o hartă privind modificările anticipate ale pădurilor în Europa până în 2100, la încălzirea cu 2 ⁰ C și 4 ⁰ C.
Chimie	Cercetați care sunt principalele depozite de carbon din ecosistemul forestier: fitomasa, masa lemnoasă moartă, litiera, materia

	organică din sol, vor realiza și Bugetul carbonului, un desen (Figura 1) în care vor evidenția cum sunt legate între ele aceste depozite de carbon și atmosferă. Stabiliți lemnul cărei specii de arbori conține mai mult carbon?
Istorie	Realizați un studiu privind influența schimbărilor climatice contemporane asupra pădurilor.
Biologie	Realizarea unui studiu privind rolul materiei organice de la suprafața solului – litiera și materia organică din sol asupra dezvoltării pădurilor.
Matematică	Calculați câte % rezerve de carbon se conțin în depozitul de fitomasă, depozitul de lemn mort, litieră și în sol.
Fizică	Calculați experimental densitatea diferitor specii de lemn. Materiale necesare: scândurele din lemn de diferite specii (stejar, nuc, piersic, cais, salcie, gutui, prun, cireș etc.), riglă și cântar. Se măsoară dimensiunea fiecărei scândurele, se calculează volumul (înmulțim lungimea cu lățimea și înălțimea bucății de lemn), apoi se cântărește. Se împarte greutatea bucății de lemn la volumul acesteia, astfel se află câte grame are 1 cm ³ de lemn.
Artă	Experiment: Care sunt speciile de arbori și arbuști cunoscute ca fiind cele mai sensibile la încălzirea globală? Materiale necesare: ramuri neînverzite, recipient cu apă. Experimentul se desfășoară în perioadele tipice de topire a zăpezii, lunile ianuarie-martie. Se taie crenguțe de diferite specii de arbori și arbuști (nuc, piersic, cais, gutui, prun, cireș). Ramurile se pun în recipiente cu apă, se urmăresc periodic, analizând temperatura de afară și încăpere, conform unui grafic. Se observă creșterea dimensiunilor mugurilor, cum se desfac, cum apar frunzulițele. Măsurarea mugurilor se face atât pe ramuri, cât și pentru lăstarii de pe arborii din natură. După ce înverzesc copacii de afară, elevii vor compara în baza graficelor dinamica creșterii mugurilor și frunzelor atât pentru lăstarii din interior, cât și de afară. În concluzie se poate observa care specii de arbori sau arbuști sunt mai sensibile la încălzire (reacționează mai rapid la căldură).

Rezultate și discuții

În cadrul proiectului oferim un exemplu din activitatea bazată pe probleme cu elevii clasei a X-a, cu genericul Impactul schimbărilor climatice globale asupra biodiversității – cum schimbările climatice afectează pădurile. Subiectul cercetării a constat în: Cum vor fi afectate pădurile știind că acestea participă în mod esențial la reglarea temperaturii, dacă se presupune că până la sfârșitul acestui secol temperatura atmosferică va crește la nivel mondial cu 4⁰C? Temperatura este factorul primordial care limitează satisfacerea necesităților agricole, alimentare și de consum. Problema a fost cercetată interdisciplinar în cadrul diverselor științe. Elevii au înțeles problema și au reușit să găsească acele cauze și efecte privind creșterea alarmantă a temperaturilor, ce afectează în mod direct siguranța populației la nivel mondial.

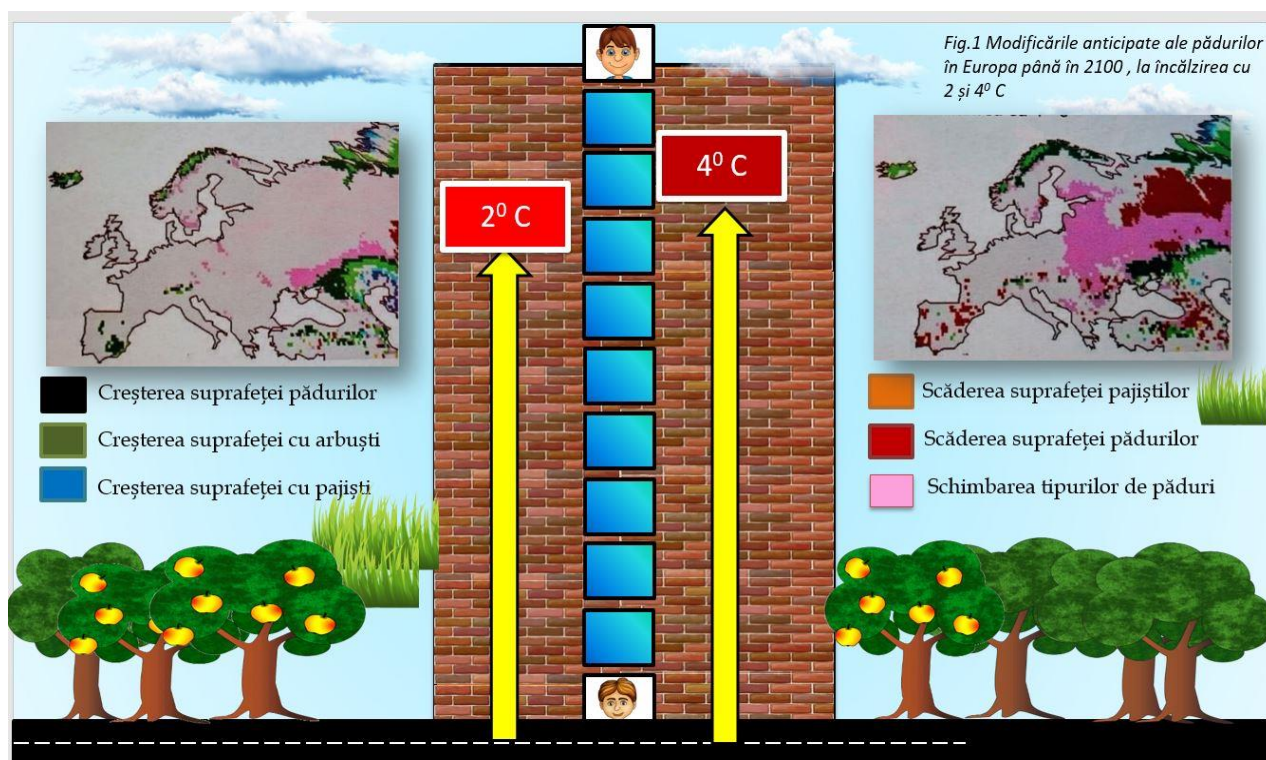


Fig. 1. Modificările anticipate ale pădurilor în Europa până în anul 2100, la încălzirea cu 2 și 4°C

Elementele interdisciplinare ale problemei au constat în analiza zonei geografice în care se află, precum și elaborarea unei hărți care să reflecte tipurile de vegetație predominantă, modificările anticipate ale pădurilor în Europa până în anul 2100, la încălzirea cu 2⁰C și 4⁰C.

Elevii vor cerceta care sunt principalele depozite de carbon din ecosistemul forestier: fitomasa, masa lemnoasă moartă, litiera, materia organică din sol, vor realiza și Bugetul carbonului, un desen (Figura 2) în care vor evidenția cum sunt legate între ele aceste depozite de carbon și atmosferă. Stabiliți: lemnul cărei specii de arbori conține mai mult carbon?

Abordarea problemei a constat și în realizarea unui studiu privind rolul materiei organice de la suprafața solului – litiera și materia organică din sol asupra dezvoltării pădurilor, precum și cercetări privind influența schimbărilor climatice contemporane asupra pădurilor. A fost propus un obiectiv experimental și anume: Care sunt speciile de arbori cunoscute ca fiind cele mai sensibile la încălzirea globală? Spre cercetare au fost propuse următoarele materiale: ramuri neînverzite, un recipient cu apă.

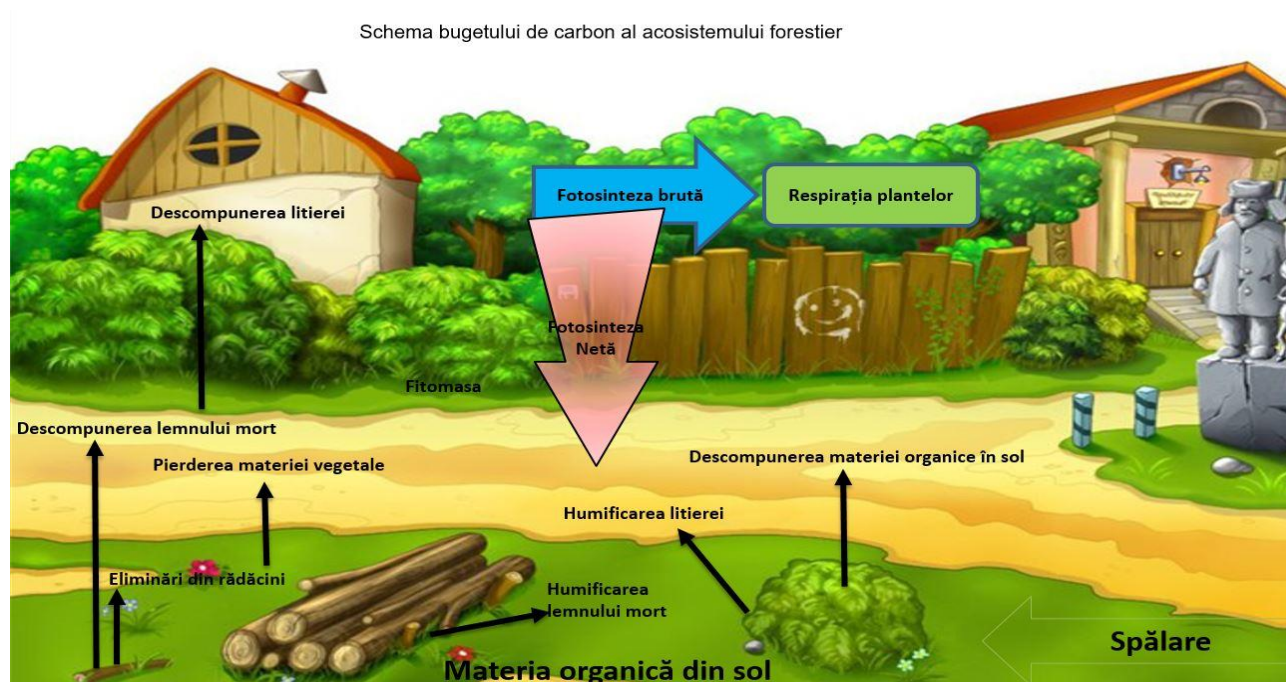


Fig. 2. Schema bugetului de carbon al ecosistemului forestier

Experimentul se desfășoară în perioada de topire a zăpezii (ianuarie-martie). Se taie crenguțe de diferite specii de arbori (nuc, piersic, cais, gutui, prun, cireș), apoi ramurile acestora se pun în recipientul cu apă, urmărindu-se periodic, analizând și variațiile de temperatură atât de afară, cât și încăpere, datele fiind consemnate într-un grafic. La orele de observații, se stabilește dimensiunile mugurilor, cum se defac sau când apar frunzulițele. Măsurarea mugurilor se face atât pentru ramurile de afară, cât și pentru lăstarii de pe crenguțele din interior, iar după înverzirea copacilor se construiesc grafice ale creșterii mugurilor. Elevii observă și fac concluzii referitor la

sensibilitatea unor specii la încălzire, rezistența speciilor la variațiile de temperatură. A apărut necesitatea calculării obiectului experimental și anume: Care este densitatea diferitor specii de lemn? Au fost propuse diverse materiale: scândurele din lemn de diferite specii (nuc, piersic, cais, etc.), o riglă și un cântar. Se măsoară dimensiunea fiecărei scândurele, se calculează volumul acestora după formula: înmulțim lungimea cu lățimea și înălțimea bucății de lemn, apoi se cântărește. Se împarte greutatea bucății de lemn la volumul acesteia, astfel se află câte grame are 1 cm³ de lemn. Elevii au calculat câte % rezerve de carbon se conțin în depozitul de fitomasă, depozitul de lemn mort, litieră și în sol.

Astfel, învățarea centrată pe probleme interdisciplinare este o direcție relativ nouă în educație, care accentuează o contextualizare a învățării diferențiate cu tonalități curriculare integrate, provocând astfel elevii la deducerea și rezolvarea problemelor din realitatea pe care o trăiesc. Deseori căile de rezolvare pot fi diferite, oferind diverse posibilități de a înțelege unele aspecte ale problemei. Profesorul are misiunea nu doar să-l motiveze pe elev pentru instruire, dar să-l ajute să conștientizeze prin propriile convingeri, consolidate în cadrul activităților practice, despre utilitatea cunoștințelor dobândite pentru viață. Învățarea bazată pe probleme constă în plasarea elevului în contact direct cu o situație problemă reală din viața cotidiană cu scopul de a fi analizată și rezolvată. Elevii au posibilitatea de a aplica creativ cunoștințele acumulate anterior, dezvoltându-și astfel capacitățile de comunicare, imaginație, gândire logică, rațiune practică și găsirea soluțiilor. Învățarea bazată pe probleme ca metodă didactică activă, motivează elevii și îi implică în activitate, oferind posibilitatea de a se confrunta cu situații-probleme veridice, extrase din realitate și șansa de a le soluționa, aplicând cunoștințele și capacitățile în dobândirea și achiziționare a noilor informații.

Concluzii

Învățarea bazată pe probleme implică elevii activ în desfășurarea activităților de analiză, documentare, cercetare, emitere de ipoteze, identificarea căilor de acțiune și luarea deciziilor, în conformitate cu propriul sistem de valori. Astfel, metoda aplicată corect contribuie la dezvoltarea comportamentelor sociale ale elevilor și formarea competențelor de rezolvători de probleme. Rezolvarea de probleme rămâne unul dintre obiectivele fundamentale ale profesorului din domeniile Științe exacte și Științe ale naturii, cu scopul de a motiva elevul să studieze conștient și profund un subiect cu aspect interdisciplinar.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectului ANCD 20.80009.5007.28 „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexelor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”

Bibliografie

1. CHIRIAC E., CHIRIAC L. Applying Mathematical Models through the Prism of Integrating Factor in the Study of Biological Process. The 19th Edition of the Annual Conference on Applied and Industrial Mathematics – CAIM Iasi, September 22-25, 2011, p. 77.
2. CHIRIAC E. Abordări didactice în procesul de studiere a științelor biologice prin prisma interdisciplinarității Biologie-Matematică. 2017. The 25th Edition of the Annual Conference on Applied and Industrial Mathematics – CAIM Iași, September 14–17, 2017, p. 98.
3. DE LANDSHEERE, G. Dictionaire de l'evaluation et de recherche en education. Paris: PUF, 1992.
4. BALAN M., CĂLIN R., CIORBĂ D. Bypassing curricula constraints by means of ICT. Internation Conference When students take the lead: Enhancing Quality and Relevance of Higher Education through Innovation in Student –Centered-Problem-Based Active Learning, Moldova, 27-28 October, 2016.
5. ILLERIS K. How we learn: Learning and non-learning in school and beyond. London: Routledge, 2007, 289 p.
6. CIORBĂ, D., COJUHARI, I., GOGOI, E., CALIN, R. Aplicarea TIC in invatarea bazata pe probleme. In: *Microelectronics and Computer Science*. Ediția 9, 19-21 octombrie 2017, Chisinau. Chișinău, Republica Moldova: Universitatea Tehnică a Moldovei, 2017, pp. 376-377. ISBN 978-9975-4264-8-0.
7. ROTARI, N., CHIȘCA, D., COROPCEANU, E. Dezvoltarea competențelor inter- și transdisciplinare la elevi în cadrul orelor de chimie. In: *Acta et commentationes (Științe ale Educației)*. 2021, nr. 1(23), pp. 88-96. ISSN 1857-0623. 10.36120/2587-3636.v23i1.88-96
8. SCHRAMM, J.W., JIN, H., KEELING, E.G. et. al. Improved Student Reasoning About Carbon-Transforming Processes Trough Inquiry-Based Learning Activities Drived from an Empirically Validated Learning Progression. *Re. Sci. Educ.*, 2018, 48, pp. 887-911. <https://doi.org/10.1007/s11165-016-9584-0>
9. PĂCURARI, O. *Invățarea activă*. Ghid pentru formatori, MEC-CNPP, 2001.
10. PĂCURARI, O. *Strategii didactice inovative*. Ed. Sigma, 2003.

CZU:37.016:54+001.8`1:371.314.6

CERCETAREA PRIN PRISMA ABORDĂRII INOVATIVE STEAM

CAZACIOCI Nadejda^{1,2}, ROTARI Veronica³

¹UST; ²IP LT „Ștefan cel Mare și Sfânt”, Căușeni, Taraclia;

³IP LT „M. Eminescu”, municipiul Ungheni

Rezumat. Cunoașterea științifică aduce un plus valoare a relației dintre cele două trepte esențiale ale învățării: empirică și abstractă. Conceptul de cunoaștere face referința la interrelația dintre subiectul învățării și realitatea pe care o trăiește. Formarea directă a competențelor prin învățarea activă în cadrul proiectelor e cercetare STEAM. Scopul acestei lucrări este de a analiza eficacitatea proiectelor de cercetare STEAM implementate în cadrul liceal la disciplina de studiu chimie.

Cuvinte cheie: Cercetare, proiect, STEAM, PET-uri, metode, chimie.

RESEARCH THROUGH THE INNOVATIVE STEAM APPROACH

Abstract. Scientific knowledge adds value to the relationship between the two essential stages of learning: empirical and abstract. The concept of knowledge refers to the interrelationship between the subject of learning and the reality he or she experiences. Direct skills training through active learning in STEAM research projects. The aim of this paper is to analyse the effectiveness of STEAM research projects implemented in the high school chemistry subject.

Keywords: Research, project, STEAM, PETs, methods, chemistry.

Introducere

În prezent, majoritatea profesorilor creativi utilizează pe larg metoda de instruire bazată pe proiecte. Elevilor le suntem recunoscători pentru entuziasmul, interesul și curajul lor de a accepta o astfel de provocare din partea noastră. Deci, viitorul societății noastre depinde în mod direct de capacitatea persoanei de a elabora noi soluții, superioare analogilor existenți, nonpoluante, economic avantajoase [5]. Învățarea bazată pe proiecte conține o adevărată schimbare de paradigmă. Încercăm să fim practici, să anticipăm provocările și să răspundem la cele pe care învățarea bazată pe proiecte le pune în fața noastră și a elevilor. În circumstanțele în care întregul sistem educațional, s-ar putea spune – și întreaga societate, a fost rapid digitalizat, au apărut multe noțiuni în sfera acțiunii publice, astfel că există o serie de factori care influențează puternic metodologia didactică, schimbând accentele, fapt care poate sustrage atenția de la unele aspecte importante. Integrarea achizițiilor cognitive cu experiența practică, care permite o analiză interdisciplinară a corpurilor și fenomenelor din mediul înconjurător este o soluție ce permite instruirea prin cercetare atât în cadrul activităților curriculare, cât și extracurriculare [6].

Învățarea bazată pe proiecte, apărută la sfârșitul secolului al XIX-lea sub influența cercetărilor lui Piaget în domeniul psihologiei dezvoltării, se bazează pe ideea că un individ își construiește cunoștințele pe baza experienței. Integrarea domeniilor instruire-cercetare-antreprenoriat poate fi realizată prin instruirea bazată pe cercetare, aplicarea practică a cunoștințelor, promovarea tehnologiilor inovatoare în activitatea antreprenorială [4]. Spre deosebire de sala de clasă standard cu care suntem obișnuiți și în care majoritatea dintre noi s-a instruit, „sala de clasă” în care se desfășoară învățarea bazată pe proiecte, este orientată spre elevi, oferind atât spațiul cât și contextul în care pot colabora și explora probleme, și provocări din lumea care-i înconjoară. Investigațiile interdisciplinare pot dezvălui teorii, constatări ale cercetării, tendințe și probleme care aruncă o lumină nouă asupra fenomenelor pe care oamenii de știință le studiază în propriile lor domenii [1, 2, 3].

Metode și materiale

Experimentul pedagogic a fost efectuat în două licee din Republica Moldova:

- Instituția Publică Liceul Teoretic „Ștefan Cel mare și Sfânt” Taraclia, Căușeni;
- Instituția Publică Liceul Teoretic „Mihai Eminescu”, mun. Ungheni.

Din eșantionul de cercetare fac parte elevii claselor a XI-a din cele două licee, anul de studii 2021-2022, eșantionul de control – elevii claselor a XI-a, anul 2020-2021.

Titlul proiectului de cercetare: **PET-urile – între comoditate și dezastru.**

Problema cercetată: Compusii polimerici au pătruns adânc în viața omului cotidian. Privind în jur ne dăm seama că practic fiecare al doilea corp fizic este format din polimeri sintetici sau naturali. Polimeri își găsesc o largă utilizare în industria maselor plastice și a fibrelor sintetice. Masele plastice obținute pe baza de polimeri se folosesc pe larg ca înlocuitor ai unor produse naturale cum ar fi: pielea, lemnul, materiale de protecție, materiale de construcții, ambalaje. O problemă majoră a industriei polimerilor sunt deșeurile, acestea fiind reprezentate de produșii secundari, materii prime nereacționate, produșii țintă (polimerii) în sine. Acestea reprezintă o problemă deoarece acești produși nu se descompun ușor sub acțiunea bacteriilor și reactivilor prezenți în natură. Polimerii sintetici au o perioadă îndelungată de descompunere: de la zeci până la mii de ani. O altă problemă legată de acești compusi este aceea că ei se aprind în anumite condiții declanșând incendii fie în gropile de gunoi sau în natură. Aceste materiale pot fi recuperate prin colectarea selectivă și reciclarea unora dintre ei. Spre exemplu, unele mase plastice pot fi reciclate până la 10 ori.

Influența compușilor polimerici. Polimerii se utilizează pe larg în industria contemporană. Masele plastice se utilizează pentru înlocuirea unor produse naturale. Avantajele constau în faptul că se pot obține la scară industrială la un preț redus, având o serie de calități: rezistență mecanică înaltă, stabilitate chimică, proprietăți termoizolante și electroizolante etc. Masele plastice se fabrică din materii prime ușor accesibile, din ele pot fi confectionate ușor și cele mai felurite. Dezavantajul cel mai mare este că ele nu sunt biodegradabile.



Fig. 1. Efectele poluării mediului ambiant în rezultatul utilizării pet-urilor în viața cotidiană

Scopul cercetării: rezidă în studiul interdisciplinar al compușilor polimerici, influența asupra calității vieții omului și a mediului ambiant, avantaje și dezavantaje.

Materiale și metode de lucru în cadrul proiectului: Conflictul cognitiv a pornit de la analiza imaginilor din Figura 1, de unde deducem adevărata situație din realitatea pe care o trăim și gravitatea poluării mediului.

Planul de acțiune:

1. Cum colectăm plasticul (recipientele PET);

Polietilena	Polistiren	Polipropilena
navete bidoane paleți	seringi carcase pahare casoale umerașe	piese auto paleți PP lădițe de la fructe deșeuri rezultate din seringi

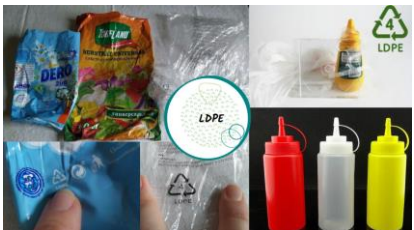
Fig. 2. Sursele de proveniență a peturilor

2. Cum se reciclează plasticul;
3. Ce este PET-ul;
4. Cum reducem consumul consumul de sticle PET;
5. Cum putem reutiliza sticlele PET;

Rezultatele proiectului: Tipurile de deșeuri studiate fac parte din categoria A2 - deșeuri stradale, specifice fluxurilor stradale cum ar fi hârtii, mase plastice, frunze, praf. Ele au diferite surse de proveniență (vezi Figura 2).

În cadrul cercetării elevii descoperă multitudinea PET-urilor și gama diversă de utilizare a lor, care pe lângă beneficii și comoditate în viața umană aduc și dezastru la nivel mondial în ecologia mediului ambiant (Vezi tabelul 1).

Tabelul 1. PET -urile sub lupă

	Acest cod apare pe majoritatea sticlelor de apă, suc ori ulei. Este acel plastic transparent care, deși este printre cele mai sigure, pe suprafața lui se acumulează foarte ușor bacteriile. De aceea trebuie să păstrăm cât mai puțin timp băuturile în aceste sticle și să nu le refolosim.
	Acest cod apare pe recipientele cu iaurt, margarină și produse cosmetice și este de cele mai multe ori un plastic opac. Este considerat a fi unul sigur, pentru că are un risc redus de a pătrunde în produsul ambalat.
	Acest cod apare pe plastic folosit în dopuri, caserole, dar și în tuburile șampoanelor. PVC-ul are în compoziție DEHA, un produs chimic folosit pentru a face plasticul mai flexibil, dar care este nociv sănătății. Studiile au arătat că poate afecta ficatul și chiar cauza cancer.
	Acest cod apare pe anumite tipuri de sticle, în pungile alimentelor congelate sau în tacâmuri și este printre tipurile sigure de plastic. Este însă ceva mai scump și destul de rar folosit.

	Acest cod există pe unele pahare de unică folosință sau pe diverse ambalaje alimentare, dar specialiștii nu consideră periculos acest tip de plastic.
	Acest cod este periculos la temperaturi înalte. Tipul dat de plastic este folosit tot pentru fabricarea paharelor și tacâmurilor de unică folosință, dar și la cutiile cu iaurt. Cercetările au arătat că în contact cu alimentele calde eliberează stiren, o substanță toxică. Așadar, trebuie să ne gândim de două ori înainte de a bea o cafea dintr-un pahar de plastic pe care apare acest cod.
	De acest cod trebuie să ne ferim. Acest tip de plastic are în compoziție bisfenol, o substanță interzisă în mai multe state europene. Din păcate este folosit chiar și pentru fabricarea suzetelor pentru bebeluși. Utilizat timp îndelungat poate crește riscul de pubertate precoce la fete, dar și de apariție a cancerului la prostată și la sân.

Descoperiri în cadrul proiectului ambalajele care au insigna PET – se supun reciclării, cele cu indicația PS – trebuie evitate, recciclarea lor fiind un proces anevoios (vezi tabelul 2).

Tabelul 2. Recomandări practice în utilizarea PET-urilor

PET	trebuie reciclate, dar nu reutilizate;
HDPE	sunt reutilizabile și reciclabile;
PVC	nu sunt reciclabile, iar multe dintre acestea nu sunt nici reutilizabile;
LDPE	sunt reutilizabile, dar nu reciclabile;
PP	sigure pentru reutilizare, însă reciclarea lor se realizează numai în anumite condiții;
PS	trebuie evitate acolo unde este posibil, reciclarea acestora fiind destul de greoaie.

Concluziile finale ale proiectului **PET-urile - între comoditate și dezastru, sunt:**

- *Reduceți* numărul de deșeuri, astfel vom crea un impact mai mic asupra mediului. Dacă vom procura mai puține alimente/lucruri, vom consuma mai puțin și automat vom produce mai puțin deșeuri.



puțin și automat vom produce mai puțin deșeuri.

- *Reutilizați* deșeurile în nenumărate moduri. Ele se pot face și prin donarea obiectelor vestimentare precum și a altor obiecte pentru persoane care au nevoie de acestea pentru a nu le arunca.

- *Reciclați* /transformați deșeurile într-o materie primă

nouă care va fi utilizată în fabricarea unor noi produse de uz.

Rezultate și discuții

În cadrul evaluării sumative la Unitatea de învățare: "*Hidrocarburi nesaturate cu importanță vitală și industrială*" elevii din eșantionul de cercetare (anul de studii 2021-2022) au înregistrat comparativ cu elevii din eșantionul de control (anul de studiu 2020-2021) o rată a învățării vizibil sporită fapt demonstrat și de procentul calității învățării care a crescut de la 32% la 52% – pentru elevii din liceul teoretic Mihai Eminescu și de la 33,3 la 54 % pentru elevii din liceul „Ștefan Cel Mare și Sfânt” (vezi Figura 3).

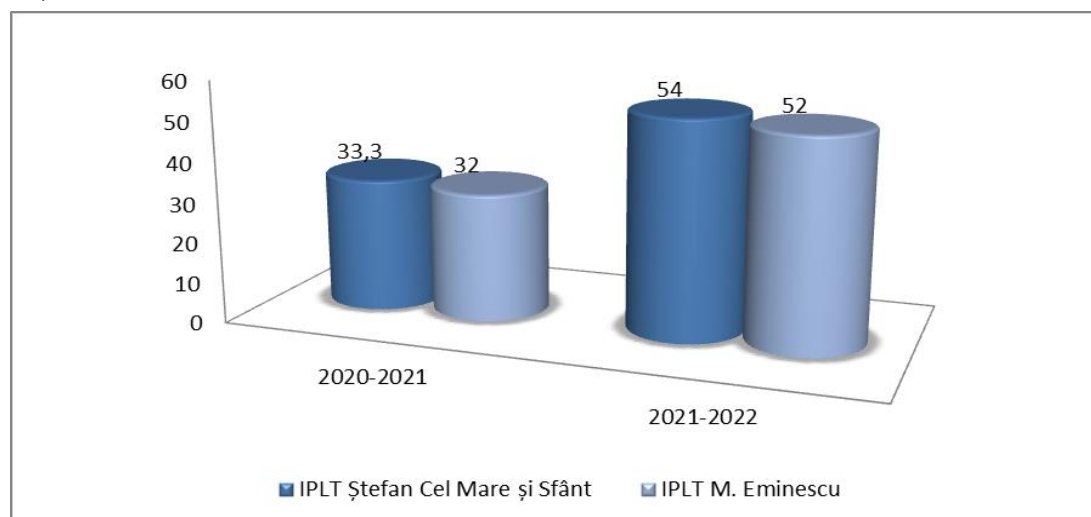


Fig. 3. Procentul calității învățării la evaluarea sumativă la modulul de studiu "*Hidrocarburi nesaturate cu importanță vitală și industrială*"

Concluzii

Este adevărat că învățarea bazată pe proiecte nu mai este o chestiune de viitor, ci o realitate practică în sălile de clasă din ce în ce mai des în școlile noastre. Este vorba despre o abordare complet diferită a învățării, deoarece în loc să transmită fapte, se favorizează procesele de cercetare, interogare și cooperare activă la soluționarea unei provocări sau probleme. Instruirea bazată pe cercetare permite profesorilor să creeze și să implementeze activități de învățare care să sprijine dezvoltarea competențelor cognitive. Cercetarea interdisciplinară permite elevilor să învețe prin implicarea activă în proiecte din lumea reală și semnificative personal. Elevii învață prin cercetare - experimentând.

Articol realizat în cadrul proiectului: Reconfigurarea procesului de învățare din învățământul general în contextul provocărilor societale, inclus în „Program de stat” (2020-2023), Prioritatea IV: Provocări societale, cifrul 20.80009.0807.45, cu suportul financiar oferit de Agenția Națională pentru Dezvoltare și Cercetare, Institutul de Științe ale Educației, în parteneriat cu Universitatea de Stat din Tiraspol.

Bibliografie

1. AMBROSE, D. Expanding Visions of Creative Intelligence: An Interdisciplinary Exploration; Hampton Press: New York, NY, USA, 2009.
2. AMBROSE, D. Borrowing insights from other disciplines to strengthen the conceptual foundations for gifted education. *Int. J. Talent Dev. Creat.* 2015, 3, 33–57.
3. AMBROSE, D. Interdisciplinary exploration and domain-specific expertise are mutually enriching. In *Dynamic Perspectives on Creativity: New Directions for Theory, Research, and Practice in Education*; Beghetto, R., Corazza, G.E., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2019; pp. 225–243.
4. CODREANU S., ARSENE I., COROPCEANU E. Active interdisciplinary research training context for developing innovative competence in chemistry. In: *Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis. Studia ad Didacticam Biologiae Pertinentia*. 2018, nr. 8, pp. 102-112.
5. COROPCEANU, E. Formarea culturii cercetării și inovării în sistemul educațional (domeniul științe ale naturii). In: *Management educațional la nivel european. Volum internațional de studii de specialitate în domeniul managementului educațional*. Ediția 2, 26-27 septembrie 2020, Bacău. Bacău: Smart Academic, 2020, pp. 5-8.
6. COROPCEANU E., CHICUȘ D. Cercetarea – factor de integrare a științei și motivare pentru instruire. In: *Univers pedagogic*. 2015, nr 3 (47), pp. 27-33.

CZU:37.016:001.8`1+371.314.6

INSTRUIREA PRIN CERCETARE – ELEMENT CHEIE AL EDUCAȚIEI STEAM

CAZACIOC NADEJDA^{1,2}, ROTARI VERONICA³

¹UST ²IPLT Ștefan cel Mare și Sfânt Căușeni Taraclia,

³IP LT „M. Eminescu”, municipiul Ungheni

Rezumat. Educația este un proces continuu ce se realizează în familie, la școală și în societate. Este indispensabilă și fără vârstă. În calitate de profesori, mereu suntem cointeresați în valorificarea contextului de învățare stimulativă pentru elevi. Anume instruirea prin cercetare ca element cheie al educației STEAM permite valorificarea educației de calitate și pregătirea elevilor pentru viață. Iar motivația pentru cercetare, în primul rând trebuie stimulată, orientată și întreținută, astfel elevii vor primi impulsul necesar pentru o cercetare cu impact pozitiv.

Articolul include modele didactice de instruire prin cercetare axate pe proiecte STEAM la disciplina chimie în ciclul liceal.

Cuvinte cheie: Instruire prin cercetare, educație STEAM, proiect de cercetare STEAM, chimie.

RESEARCH TRAINING KEY ELEMENT OF STEAM EDUCATION

Abstract. Education is a continuous process that takes place in the family, at school and in society. It is indispensable and ageless. As teachers, we are always co-interested in making the learning context stimulating for students. Research-based learning as a key element of STEAM education enables us to value quality education and prepare students for life. And the motivation for research in the first place needs to be stimulated, guided and nurtured, so that students will get the necessary impetus for research with positive impact.

The article includes teaching models for STEAM project-based research-based instruction in chemistry at secondary school level.

Keywords: Training through research, STEAM education, STEAM research project, chemistry.

Introducere

Documentele de politici educaționale, atât la nivel internațional, cât și național accentuează importanța promovării învățării prin cercetare, astfel este important ca elevii să investigheze mai complex situațiile de învățare și să-și poată dezvolta competențele și abilitățile de rezolvare a problemelor prin prisma realității pe care o trăiesc. Este crucial pentru formarea aptitudinilor de rezolvare a problemelor ca elevii să aplice în practică cunoștințele care le dobândesc decât să primească un „pachet” de cunoștințe teoretice de la profesori. Una dintre tendințele majore ale sistemului educațional este sporirea gradului de intercalare interdisciplinară pentru a asigura posibilitatea soluționării unor probleme complexe [2]. Abordare integrată a învățării încearcă să găsească conexiuni între subiectele curriculare și să ofere un context relevant pentru aplicarea conținuturilor studiate în practică. Conexiunea dintre

curriculum și viața reală se realizează cu suportul educației STEAM. Construirea unei abordări strategice axată pe instruirea prin cercetare oferă elevilor oportunități de a învăța în experiențe mai relevante și mai stimulatoare, încurajează utilizarea abilităților de gândire critică de nivel superior, îmbunătățește abilitățile de rezolvare a problemelor și crește capacitățile cognitive ale educabililor. Implicarea elevilor în activități din domeniul cercetării științifice este una din cele mai eficiente și motivante căi pentru o instruire conștientă, care integrează conținuturile curriculare a mai multor discipline [3]. Elevii pot deveni catalizatorul propriei învățări atunci când li se oferă posibilitatea de a-și formula propriile întrebări legate de conținutul științific pe care îl investighează. Instruirea prin cercetare are menirea să-i pregătească pe elevi să gândească și să se comporte ca niște oameni de știință adevărați, să pună întrebări, să emită ipoteze și să conducă investigații folosind practici științifice standard. Investigația științifică prezintă o cale eficientă și motivantă pentru atragerea tinerilor în studii profunde ale unor fenomene, descoperirea unor particularități noi, formularea concluziilor fundamentale despre lumea înconjurătoare [4]. Cu toate acestea, o abordare bazată pe investigare implică un nivel ridicat de cunoștințe și implicare din partea profesorilor și elevilor. O abordare prin investigare a instruirii cere profesorilor să încurajeze și să modeleze abilitățile de cercetare științifică, precum curiozitatea și deschiderea către idei noi. Implementarea unor noi modalități de predare prin promovarea ideii primordiale de a recurge la instruire prin cercetare vizează învățământul formal și nonformal [1].

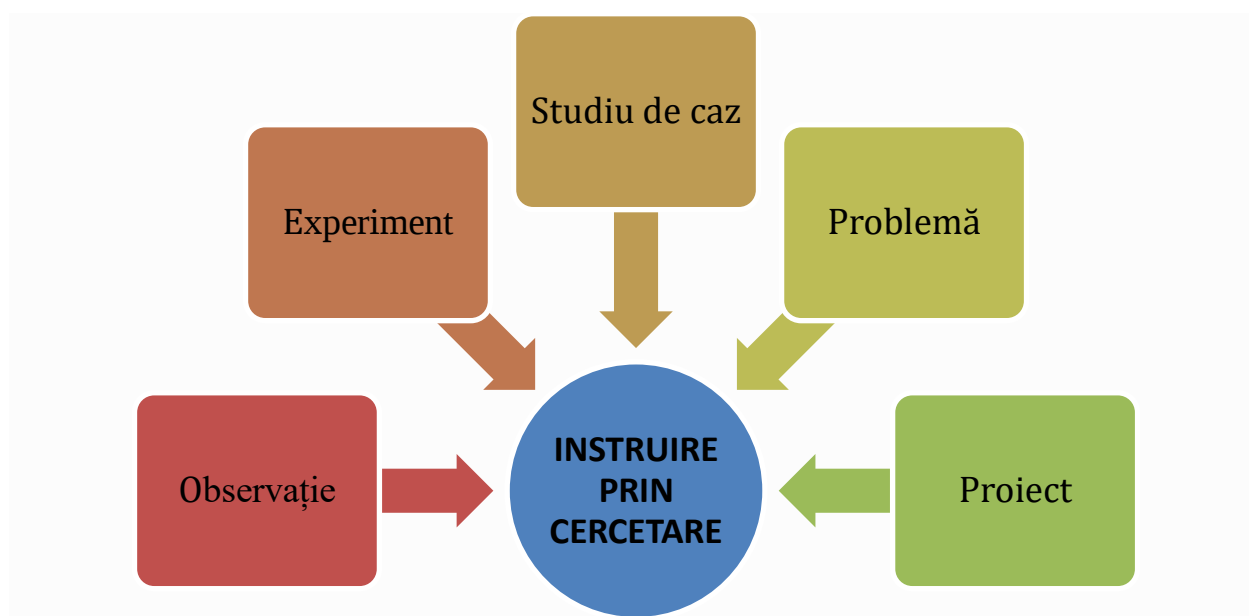


Fig. 1. Tehnici și strategii ale instruirii prin cercetare

În cadrul învățământului preuniversitar instruirea prin cercetare se realizează cu ajutorul strategiilor precum (vezi Figura 1): Învățarea bazată pe observație, învățarea bazată pe experiment, Învățarea bazată pe studiu de caz, Învățarea bazată pe problemă, Învățarea bazată pe proiecte - cea din urmă fiind cea mai complexă strategie care poate fi condimentată cu diferite tehnici și metode de lucru pentru a dezvolta la elevi competențele cheie ale secolului XXI. Experiența căpătată în urma metodelor alternative devine o verigă de trecere a cunoștințelor din sălile de curs spre activități concrete, bazate pe capacități cognitive de nivel superior, astfel schimbând modalitatea de a învăța și de a acționa [5]. Misiunea profesorului de azi este nu doar să motiveze elevul să învețe, dar să-l ajute să găsească un sens în propria activitate de învățare, pentru ca să poată face ceva cu ceea ce a învățat la școală. Instruirea prin cercetare bazată pe proiecte STEAM reprezintă o abordare de predare cât se poate de actuală a educației. Elevii trebuie pregătiți nu doar pentru a susține examenele de bacalaureat, deoarece aceasta va fi și limita interesului lor pentru învățare, cât și senzația unei poveri ce urmează a o duce pe parcursul a 3 ani de studii.

Metode și materiale

Cercetarea a fost efectuată în cadrul instituțiilor de învățământ IPLT Ștefan Cel Mare și Sfânt Căușeni Taraclia și IPLT M. Eminescu Ungheni și a cuprins elevii claselor a XI-a. În cadrul unității de învățare: „*Compușii hidroxilici și efectul lor asupra calității vieții*” s-a propus realizarea unui proiect STEAM cu **Tema: „Valențele alcoolului cu viața”**.

Argument: Alcoolismul are numeroase efecte atât asupra persoanelor cel consumă cât și asupra celor din jur. Abuzul de alcool este cauza celor mai multe accidente rutiere și nu numai. Conform statisticilor, o treime din accidentele rutiere sunt legate anume de consumul excesiv de alcool. Consumul de alcool chiar și în cantități moderate crește riscul de a avea raporturi sexuale neprotejate, crescând astfel riscul de îmbolnăviri.

În unele cazuri are efecte mai complicate, cu ar fi sarcina nedorită. Un alt efect negativ, neplăcut, pericol atât pentru persoană cât și pentru cei din jur, este violența și agresivitatea. Sub influența consumului de alcool poți interpreta grșit anumite lucruri sau remarcă, sau gesturi, ceea ce poate duce la un comportament agresiv cu un impact nedorit.

Problema identificată: În timp ce consumul moderat de alcool poate oferi unele beneficii de sănătate, consumul exagerat de alcool nu are beneficii de sănătate.

Conform unor statistici, consumul exagerat de alcool este definit ca mai mult de trei băuturi în zi sau mai mult de șapte băuturi pe săptămână. Consumul excesiv de alcool poate crește riscul unor probleme de sanatate grave, cum ar fi cele indicate în Figura 2.

Scopul cercetării: Consumul moderat de alcool are posibile beneficii pentru sănătate, dar nu este lipsit de riscuri. Înțelegerea riscurilor și a eventualelor beneficii pentru sănătate ale alcoolului crează confuzie și asta este de înțeles, deoarece dovezile privind consumul moderat de alcool în cazul adulților sănătoși sunt insuficient dovedite. Beneficiile potențiale ale alcoolului sunt relativ mici și s-ar putea să nu se aplice tuturor persoanelor.

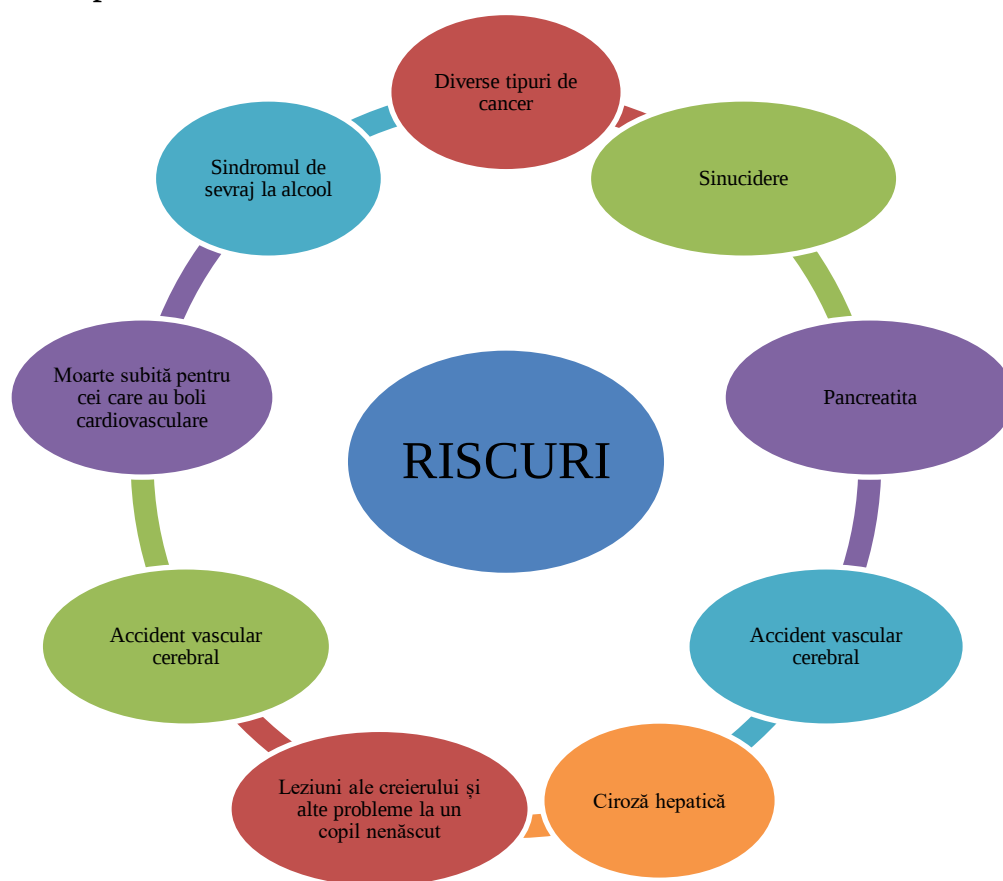


Fig. 2. Riscurile consumului excesiv de alcool

De fapt, ultimele statistice arată clar că nimeni nu ar trebui să înceapă să consume alcool sau să bea mai des pe baza potențialelor beneficii pentru sănătate. Pentru multe persoane, beneficiile posibile nu depășesc riscurile și evitarea alcoolului este cel mai bun curs.

Consumul moderat de alcool poate oferi anumite beneficii pentru sănătate (vezi Figura 3).

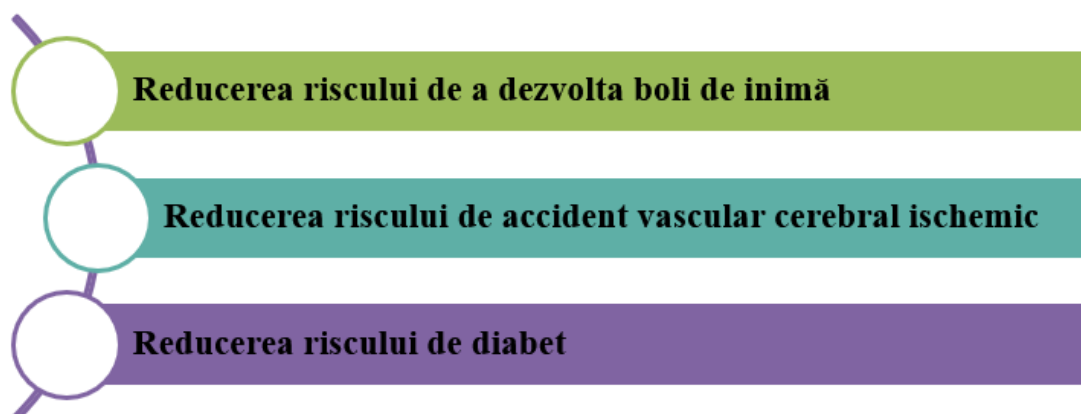


Fig. 3. Beneficiile consumului moderat de alcool

Cu toate acestea, o dietă alimentară sănătoasă și activitățile fizice zilnice au beneficii mult mai mari pentru sănătate. Trebuie să luăm în considerație, că nici consumul moderat de alcool nu este complet lipsit de riscuri. De exemplu, chiar și cei care consumă alcool rar (nu mai mult de o băutură pe zi) au un risc mic, dar real, de a dezvolta unele forme de cancer, cum ar fi cancerul esofagian. Iar consumul de alcool, chiar și în cantități mici înainte de a te urca la volan, nu este niciodată o idee bună.

Obiectivele proiectului:

- Cercetarea interdisciplinară a alcoolului;
- Analiza daunelor și beneficiilor alcoolului;
- Realizarea unui produs digital care ar însuma etapele cercetării.

Planul de acțiuni

- distribuirea responsabilităților în cadrul grupului;
- identificarea surselor de informare;
- alegere metodelor ce vor fi utilizate eficient;
- investigarea propriu-zisă;
- evaluarea cercetării.

Rezultate și discuții

Dependența de alcool cauzează în timp alterarea sentimentelor și relațiilor cu membrii familiei, tulburarea relațiilor interpersonale la servici, la școală și în cercul de prieteni, reducerea sentimentului de responsabilitate, nepăsarea, întârzierea la locul de muncă/școală, abseenteismul, delinquența, accidente rutiere etc.

Sănătatea este una dintre cele mai importante valori, atât pentru individ, cât și pentru societate, fiind, totodată, o condiție importantă a dezvoltării durabile a unei

națiuni. Indivizii sănătoși pot să muncească și, implicit, să contribuie optim la bunăstarea socială.



Fig. 4. Elaborările digitale ale elevilor în cadrul proiectului

Concluziile proiectului: Dacă nu bei alcool, nu începe din cauza beneficiilor potențiale pentru sănătate. Există multe alte moduri prin care îți poți îmbunătăți starea de sănătate fără aceleași riscuri asociate. O dietă echilibrată și puțină mișcare zilnic sunt suficiente. Cu toate acestea, dacă obișnuiești să consumi o cantitate mică până la moderat de alcool și ești sănătos, probabil că poți continua atât timp cât bei responsabil. Întotdeauna este indicat să ceri sfatul medicului cu privire la ce este potrivit pentru sănătatea și siguranța ta.

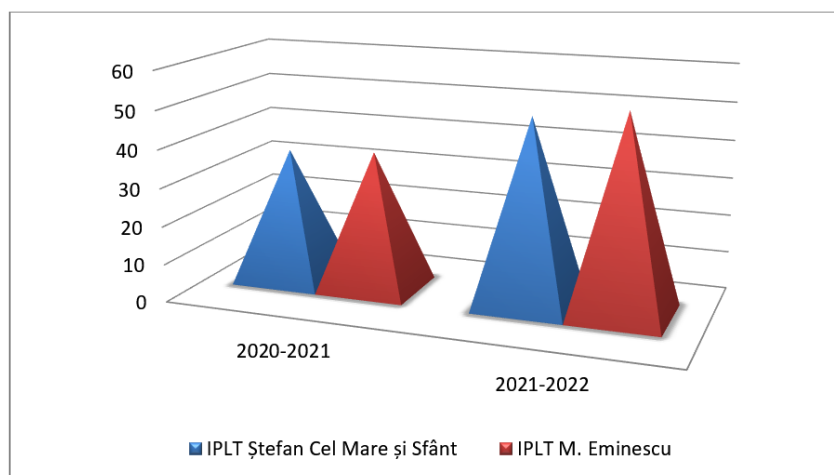


Fig. 5. Procentul calității învățării la disciplina chimie unitatea de învățare
"Compuși hidroxicili și efectul lor asupra calității vieții"

În cadrul evaluării sumative la Unitatea de învățare: *"Compuși hidroxicili și efectul lor asupra calității vieții"* elevii din eșantionul de cercetare (anul de studii 2021-2022) au înregistrat comparativ cu elevii din eșantionul de control (anul de studiu 2020-2021) o rată a învățării vizibil sporită fapt demonstrat și de procentul calității învățării care a crescut de la 35% la 52% (vezi Figura 5).

Concluzii

Instruirea prin cercetare prin proiecte STEAM, îl pune pe elev într-o relație plurală: cu sine și ce ceilalți. Este o practică complexă pentru ei în care se exprimă perspective, stări de spirit, moduri de a gândi și de a face, astfel încât elevii să fie ajutați, sfătuiți, susținuți, integrați, direcționați, monitorizați, motivați pentru obținerea rezultatelor pe măsura așteptărilor. Avantajele cercetării oferă elevilor o perspectivă mi bună asupra situației/contextului și o mai bună înțelegere a acesteia; permite elevilor să-și descopere potențialul, abilitățile și capacitățile; permite să formeze experiențe pozitive în rezolvarea diverselor probleme, își dezvoltă încrederea în sine și nu în ultimul rând în puterea EU-lui.

Iar misiunea profesorului de azi este nu doar să motiveze elevul să învețe, dar să-l ajute să găsească un sens în propria activitate de învățare, pentru ca să poată face ceva cu ceea ce a învățat la școală.

Studiile au fost realizate cu suportul proiectului finanțat de ANCD 20.80009.5007.28 Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexelor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati.

Bibliografie

1. DUCA, Maria. Instruirea prin cercetare – un deziderat al societății bazate pe cunoaștere. In: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*. 2011, nr. 2(21), p. 92. ISSN 1857-0461.
2. CODREANU, Sergiu; COROPCEANU, Eduard. Metodologia de instruire prin cercetare la chimie în context interdisciplinar. In: *Acta et commentationes (Științe ale Educației)*. 2020, nr. 3(21), pp. 14-22. ISSN 1857-0623. 10.36120/2587-3636.v21i3.14-22
3. COROPCEANU, Eduard; CHICUȘ, Diana. Cercetarea - factor de integrare a științei și motivare pentru instruire. In: *Univers Pedagogic*. 2015, nr. 3(47), pp. 27-33. ISSN 1811-5470.
4. COROPCEANU, Eduard; NEDBALIUC, Boris; MATROI, Alexandra. Motivarea pentru instruire prin investigații Științifice. In: *Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă consacrată jubileului "90 de ani ai Facultății Biologie și Chimie"*. Vol.1, 21-22 martie 2020, Chișinău. Chișinău: Tipografia Universității de Stat din Tiraspol, 2020, pp. 27-33. ISBN 978-9975-76-307-3.
5. PLACINTA, Daniela; PELIN, Ana; ALUCHI, Nicolae. Proiectul - metodă alternativă de instruire prin cercetare. In: *Învățământul superior din Republica Moldova la 85 de ani Probleme actuale ale didacticii științelor*. Vol. 3, 24-25 septembrie 2015, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Universitatea de Stat din Tiraspol, 2015, pp. 20-25. ISBN 978-9975-76-161-1.

CZU:37.016

ÎNVĂȚAREA BAZATĂ PE PROBLEME – ELEMENT CONSTITUENT AL ABORDĂRII STEAM ÎN EDUCAȚIE

CAZACIOC Nadejda^{1,2} ȘEREMET Ileana-Simona^{1,3}

¹Universitatea de Stat din Tiraspol; ²IP LT „Ștefan cel Mare și Sfânt”, Căușeni,
Taraclia; ³LT „Mihai Eminescu”, Căușeni

Rezumat: Educația STEAM își propune să învețe elevul să soluționeze creativ și inovativ problemele din viața lui reală. Dar, așa cum realitatea nu este monodisciplinară, problemele necesită cunoștințe "desprinse" din toate domeniile de studiu. De aici deducem legătura directă dintre conceptul educațional STEAM și Învățarea bazată pe probleme (Problem Based Learning) PBL. Articolul își propune să exemplifice situații de învățare bazate pe probleme interdisciplinare, importante pentru dezvoltarea personalității elevului.

Cuvinte cheie: Învățarea bazată pe probleme, Educație STEAM.

PROBLEM BASED LEARNING – AN CONSTITUENT ELEMENT APPROACH OF STEAM IN EDUCATION

Abstract: STEAM education aims to teach the student to solve creatively and innovatively the problems of his real life. But, as the reality is not monodisciplinary, the problems require knowledge "detached" from all fields of study. From here we deduce the direct link between the STEAM educational concept and Problem Based Learning (PBL). The article aims to exemplify learning situations based on interdisciplinary issues, important for the development of the student's personality.

Keywords: Problem-based learning, STEAM education.

Introducere

Sistemul educațional al secolului XXI implementează noi strategii didactice care au menirea să coreleze realitatea cu așteptările elevilor față de studiile lor, deoarece aceștia tind să își formeze abilități de învățare pe tot parcursul vieții pentru adaptarea cu succes la societatea contemporană și găsirea unui loc în aceasta. Procesul educațional este orientat spre necesitățile pieței muncii în perspectivă și formarea unor competențe valoroase pentru asigurarea unei activități armonioase a personalității în societate [3]. Menirea învățământului este de a dezvolta la noua generație capacitatea de învățare prin cooperare, munca în echipă și aptitudini de rezolvare a problemelor. Formarea cunoștințelor survine ca etapă finală a procesului de analiza și soluționare a problemelor în diferite contexte de curriculare. *Învățarea Bazată pe Probleme* (PBL) este una din strategiile didactice care le permite elevilor să-și dezvolte gândirea critică și să dobândească abilități de analiză și rezolvare a problemelor interdisciplinare și de învățare auto-dirijată [1]. Nu este cazul să privim *Învățarea Bazată pe Probleme* în

termeni restrânși, ca metodă, *Învățarea Bazată pe Probleme* necesită a fi abordată ca un set de noțiuni despre predare și învățare prin evidențierea oportunităților largi și flexibile oferite de acesta [5, 6, 7]. Caracteristicile cheie ale *Învățării Bazate pe Probleme* nu se echivalează doar cu elementele unei tehnici educaționale inovatoare, ci și creează condiții pentru o nouă abordare integrată a teoriei educaționale.

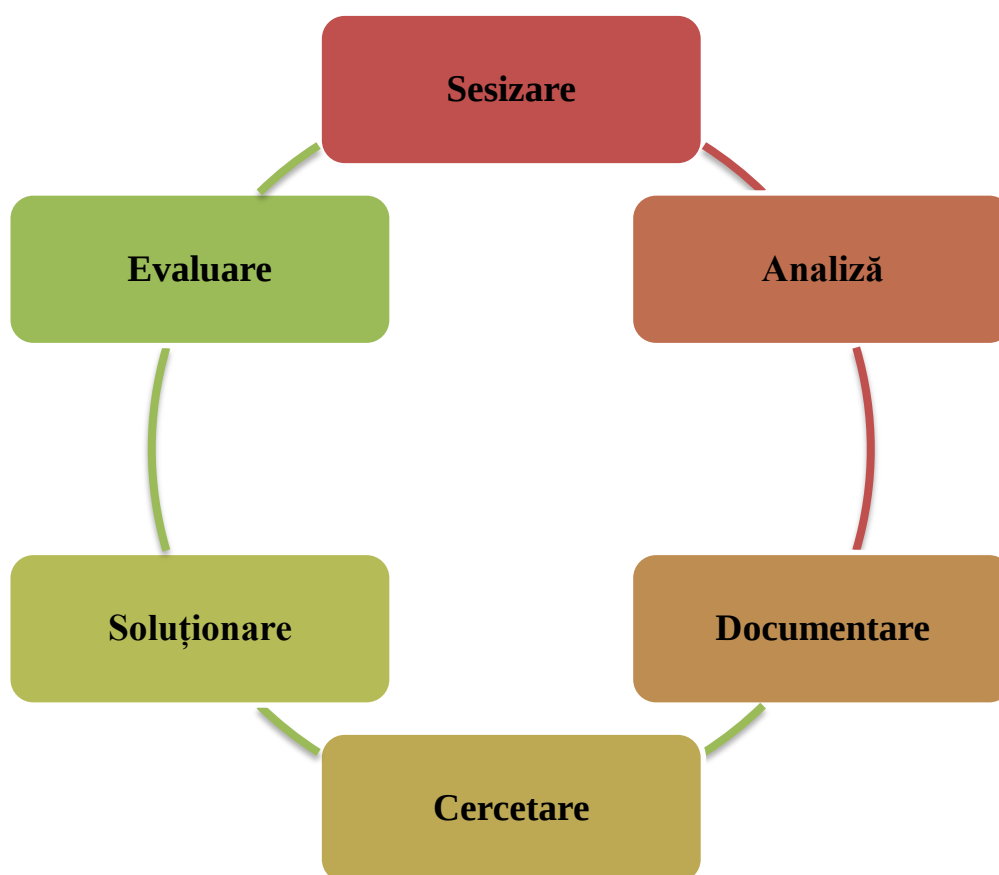


Fig. 1. Etapele învățării bazate pe problemă

Cercetătorii care analizează PBL subliniază că PBL „este o abordare educațională (și curriculară) centrată pe cel ce învață, menită să integreze teoria și practica și să aplice cunoștințele și abilitățile pentru a dezvolta o soluție viabilă la o problemă definită, care focusează procesul de formarea al cunoștințelor în jurul unei cercetări”[8]. Unul din principalele avantaje ale acestui tip de învățare este aplicarea cunoștințelor teoretice în practică care permit formarea competențelor, abilităților și aptitudinilor necesare pentru creșterea și dezvoltarea potențialului cognitiv la elevi care ulterior îi va ajuta spre încadrarea în câmpul muncii. Învățarea activă, centrarea pe elev, analiza integrată a conținuturilor curriculare și rezolvarea situațiilor problemă din viața copilului ne permit să catalogăm *Învățarea Bazată pe Probleme* ca element al

abordării STEAM în educație. Educația STEAM își propune să promoveze și utilizeze metode de predare bazate pe investigare și analiză directă, pentru a implica elevii în mod direct, dar și prin prezentarea unor modele de carieră în domeniu, astfel încât elevii să regăsească un model pe care vor să-l urmeze în viața adultă [4].

Învățarea bazată pe problemă este o strategie de organizare a învățării care se realizează în 6 etape (Figura 1):

- ✓ Sesizare – conștientizarea faptului că există o problemă care necesită a fi rezolvată;
- ✓ Analiză – familiarizarea cu elementele constituente ale problemei propuse spre cercetare;
- ✓ Documentare – procesul de familiarizare cu conținuturile științifice și curriculare conexe problemei;
- ✓ Cercetare – corelarea cunoștințelor cu experimentarea practică a soluțiilor;
- ✓ Soluționare – validarea soluțiilor optime pentru rezolvarea situației problemă;
- ✓ Evaluare – autoevaluarea, evaluarea performanțelor și competențelor dobândite pe parcursul procesului de învățare.

Dificultatea problemei alese joacă un rol esențial în eficacitatea rezultatelor învățării elevilor. Dacă nivelul de dificultatea al problemei depășește gradul de pregătire al elevilor atunci îi demotivăm pentru învățare și îi înclinăm conștient spre eșec. Problemele trebuie alese cu grijă și în corespundență cu temele studiate în cadrul curricular, cu atât mai mult atunci când ne axăm pe probleme interdisciplinare, analizăm unitățile de conținut vizate în problemă să fie deja cunoscute pentru elevi. Instruirea prin cercetare este o necesitate vitală pentru formarea specialiștilor care vor activa în contextul realităților societății viitorului [2].

Metode și materiale

Am aplicat în cadrul proiectelor modulare "situația problemă" în scopul formării competențelor specifice disciplinei geografie și consolidării competențelor cheie transversale, propunând elevilor următoarea problemă interdisciplinară:

❖ Securitatea alimentară a 84117 mii de locuitori ai Raionului Căușeni este puternic afectată atât de impactul schimbărilor climatice asupra agriculturii, cât și a activităților umane. Analizați modul în care activitățile umane pot afecta productivitatea culturilor agricole din regiunea voastră (localitatea natală, raion). Noile condiții climatice pot permite creșterea altor culturi? Ce parte din populația mondială credeți că este implicată mai mult în agricultură?

Tabelul 1. Interdisciplinaritatea problemei cercetate

Legăturile interdisciplinare	Subiecte de cercetat
Geografie	Elaborați o listă a principalelor culturi agricole care cresc în regiunea voastră și utilizând diverse surse, găsiți informații despre roada la hectar a culturilor agricole.
Chimie	Realizați o cercetare privind compoziția chimică a unei culturi cerealiere, spre exemplu a boabelor de grâu (%)
Istorie	Colectați dovezi care să ateste faptul că cele mai vechi urme de cereale descoperite pe teritoriul Rep. Moldova datează aproximativ din anul 5000 î.H.
Biologie	Realizați caracteristica anatomică a bobului de grâu. Observații: prin ce se deosebește grâul de toamnă de grâul de primăvară? Care este mai potrivit pentru regiunea voastră? De ce?
Matematică	Realizați o diagramă în care să evidențiați dinamica suprafeței cultivate și a producției a două dintre cele mai importante culturi agricole din localitate (raion), după suprafața cultivată.
Educație antreprenorială	Estimați impactului uman asupra diminuării suprafețelor cultivate cu cereale, ca fiind principala problemă în asigurarea alimentară a populației în următoarele decenii - securitatea alimentară. Propunerea unei soluții: practicarea agriculturii ecologice (organice) și limitarea agriculturii intensive.

Rezultate obținute

Activitatea dominantă a acestei abordări a fost de aplicare în cadrul proiectelor modulare a "situațiilor problemă" cu scopul de a forma la elevi competențele specifice disciplinei geografie și consolidarea competențelor cheie transversale dar și prezentarea unor modele situații reale care să îi ajute pe elevi să înțeleagă conceptele cercetării bazată pe probleme. Structura logică a proiectului a pornit de la următoarea situație-problemă depistată și anume că securitatea alimentară a 84117 mii de locuitori ai raionului Căușeni este puternic afectată atât de impactul schimbărilor climatice asupra agriculturii, cât și a activităților umane. Proiectul a durat 6 săptămâni, a fost

propus în cadrul orelor de geografie și s-a lucrat în grupuri de câte 5-6 elevi. În fiecare săptămână în grup a fost selectat un expert, cu misiunea de a ghida echipa în cercetarea subiectului propus. Materialele adunate și cercetările efectuate de către fiecare grup au fost în final încadrate în diverse prezentări digitale, PPT-uri, postere ce au fost demonstrate întregii clase, în cadrul lecțiilor.

● În prima săptămână problema constatată a fost cercetată interdisciplinar la disciplina Geografie și a constat în elaborarea de către elevi a unei liste cu principalele culturi agricole care cresc în regiune, localitatea natală și utilizând diverse surse, să găsească informații despre roada la hectar a culturilor agricole. Elevii au realizat o activitate în vederea obținerii unei imagini de ansamblu, unitare, a cuturilor agricole, consumul anual de cereale, tehnologii de cultivare a grâului de toamnă, iar la final elevii vor generaliza materialul prin realizarea unei prezentări sub formă de reportaj.

● Săptămâna a doua a fost dedicată disciplinei Chimie, elevii vor realiza o cercetare privind compoziția chimică a boabelor de grâu. Inițial elevii cercetează sursele bibliografice pentru a stabili componența chimică a bobului de grâu, ulterior elevii vor demonstra experimental cu ajutorul iodului prezența amidonului în boabele de grâu. O altă cercetare cu caracter interdisciplinar realizată în săptămâna chimiei este analiza germenilor de grâu compoziția și conținutul caloric, importanța lor în alimentația omului.

● Săptămâna următoare, fiind dedicată Istoriei, elevii au fost puși în situația să aducă dovezi care să ateste faptul că cele mai vechi urme de cereale descoperite pe teritoriul Rep. Moldova datează aproximativ din anul 5000 î.H și să descrie prin exemple concrete prezența boabelor carbonizate de grâu, mei, ovăz precum și uneltele descoperite în câteva stații arheologice din Valea Nistrului și cea a Prutului, realizând o prezentare PPT, Genially.

● Săptămâna dedicată cercetării din perspectiva disciplinei Biologie, elevii vor trebui să realizeze caracteristica anatomică a bobului de grâu, particularitățile biologice ale bobului de grâu și să facă unele observații: prin ce se deosebește grâul de toamnă de grâul de primăvară? Care este mai potrivit pentru regiunea voastră? De ce?. Elevii vor realiza o cercetare privind importanța, particularitățile morfologice și biologice ale cerealelor, începând cu creșterea și dezvoltarea, germinarea, înfrățirea, formarea paiului, înspicarea, deschiderea florilor, formarea bobului, până la căderea cerealelor.

● Problema a fost cercetată și din perspectiva disciplinei Matematică și anume elevii vor trebui să realizeze o diagramă în care să evidențieze dinamica suprafeței

cultivate și a producției a două dintre cele mai importante culturi agricole din localitate (raion), după suprafața cultivată.

● La disciplina Educație antreprenorială, elevii vor trebui să estimeze care este impactul uman asupra diminuării suprafețelor cultivate cu cereale, ca fiind principala problemă în asigurarea alimentară a populației în următoarele decenii – securitatea alimentară, prin propunerea unei soluții: practicarea agriculturii ecologice (organice) și limitarea agriculturii intensive. Vor aduce informații în ceea ce privește lucrările de îngrijire a bobului de grâu de toamnă, combaterea buruienilor și metodele de recoltare efectuate în cel mai scurt timp și fără pierderi.

Concluzii

Învățarea bazată pe problemă este una din acele strategii didactice care vin să pună accentul pe formarea cunoștințelor într-un cadrul conceptual mai larg, se bazează pe perspective noi de învățare și anume:

- cunoștințe din cercetare (cunoștințe analitice);
- cunoștințe bazate pe experiență (bazate pe practică), învățarea bazată pe probleme se bazează pe sinergia dintre acestea două;
- creativitate;
- capacitatea de a învăța crește odată cu nivelul de cunoștințe.

Învățarea bazată pe probleme presupune maximizarea fixării cunoștințelor, asigură transferul de cunoștințe, asigură formarea unor competențe transversale, adaptează procesul educativ la diferite stiluri de învățare și la inteligențele multiple ale elevilor , dezvoltă competențele de lucru în echipă, acordarea învățării cu stilurile reale de viață. Elevii identifică o problemă din viața reală ce poate avea mai multe soluții posibile, găsesc o serie de informații pentru rezolvarea problemei, exersează anumite abilități pe care le vor utiliza și în alte contexte.

Învățarea centrată pe probleme presupune ca elevii să se implice în situația problematică, să se angreneze în căutarea unei soluții, asumându-și un rol activ în contextul real sau simulat al problemei în cauză. Aceștia sunt puși în situația de a colecta idei, de a face brainstorming la nivel de echipă de proiect, colectează informații din surse multiple, discută în cadrul echipei și examinează soluțiile posibile, împărtășesc informațiile, opiniile și ideile pe baza a ceea ce au învățat de-a lungul întregului demers, redactează rapoarte, propuneri, sinteze, planuri sau alte forme de documente pentru a putea prezenta mai apoi întregii clase, în cadrul unei conferințe etc. Prin intermediul rezolvării diverselor probleme, în special a problemelor cu o

complexitate majoră, utilizând învățarea prin cercetare, formăm și dezvoltăm capacități intelectuale la elevi, astfel, problema este o situație problemă, realizată și acceptată de subiect pentru rezolvare – de altfel J. Dewey a subliniat etapele de bază ale gândirii problematice – de la formularea unei probleme și colectarea datelor până la exprimarea unei ipoteze și testarea acesteia.

La prima etapă elevii trebuie să înțeleagă problema, să dezvăluie contradicția inherentă a întrebării, mai apoi să găsească acea ruptură în lanțul relațiilor cauză-efect-securitatea alimentară a locuitorilor din raion. Rezolvarea are loc cu ajutorul unei ipoteze, formulată astfel - Analizați modul în care activitățile umane pot afecta productivitatea culturilor agricole din regiunea voastră (localitatea natală, raion)? Rezolvarea problemei se încheie cu o concluzie generală și prezentarea soluțiilor.

Utilizarea învățării bazată pe probleme este eficientă și contribuie la dezvoltarea acelor calități de care are nevoie studentul pentru a-și dezvolta spiritul participativ-activ, cu respectarea normelor comportamentului de grup, luarea deciziilor în mod democratic, respectarea opiniei celorlalți s.a.

Articol realizat în cadrul proiectului: Reconfigurarea procesului de învățare din învățământul general în contextul provocărilor societale, inclus în „Program de stat” (2020-2023), Prioritatea IV: Provocări societale, cifrul 20.80009.0807.45, cu suportul financiar oferit de Agenția Națională pentru Dezvoltare și Cercetare, Institutul de Științe ale Educației, în parteneriat cu Universitatea de Stat din Tiraspol.

Bibliografie

1. BIRGILI, B. (2015). Creative and Critical Thinking Skills in Problem-based Learning Environments . Journal of Gifted Education and Creativity , 2 (2) , 71-80 . Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/jgedc/issue/38680/449365>
2. COROPCEANU, E. Dimensiuni praxiologice ale managementului strategic în formarea culturii cercetării. In: Cercetarea și inovarea educației din perspectiva exigențelor actuale ale pieții muncii. Ediția 1, vol.1, 30-31 octombrie 2021, Chișinău. Chișinău: Tipografia UST, 2021, pp. 8-16. ISBN 978-9975-76-368-4..
3. COROPCEANU, E.; GODOROJA, R. Evoluția curriculumului la chimie pentru învățământul general din perspectiva formării culturii cercetării elevilor. In: Acta et commentationes (Științe ale Educației). 2021, nr. 4(26), pp. 45-53. ISSN 1857-0623. 10.36120/2587-3636.v26i4.45-53
4. GURGUROVA-AFANASIEV, T. Provocare – educația STEM în învățământul profesional tehnic. In: Abordări inter/transdisciplinare în predarea științelor reale, (concept STEAM). Abordări inter/transdisciplinare în studierea matematicii (concept STEAM) . Studierea informaticii și tehnologiilor informaționale din perspectiva STEAM. Vol.1, 29-30

octombrie 2021, Chişinău. Chişinău: Universitatea de Stat din Tiraspol, 2021, pp. 259-262. ISBN 978-9975-76-356-1.

5. SAVIN-BADEN, M. Problem-Based Learning in Higher Education: Untold Stories; The Society for Research into Higher Education and Open University Press: Buckingham, UK, 2000
6. WALTON, H.J.; MATTHEWS, M.B. Essentials of Problem-based Learning. Med. Educ. 1989, 23, 542–558.
7. ENGEL, C.E. Not just a method but a way of learning. In The Challenge of Problem-Based Learning; Boud, D., Feletti, G.E., Eds.; Kogan Page: London, UK, 1997; pp. 44–59.
8. SAVERY, J.R. Overview of Problem-based Learning: Definitions and Distinctions. Interdiscip. J. Probl. Based Learn. 2006, 1, 9–20.

CZU:371.64/.69:007

UTILIZAREA QR-CODURILOR ÎN MATERIALELE DIDACTICE ALE CURSULUI «GRAFICA INGINEREASCĂ»

DÎNTU Sergiu, BOTEZ Alexei, ȘULETEA Angela

Universitatea Tehnică a Moldovei

Rezumat. *Necesitatea trecerii obiectului grafica inginerescă la studii on-line și posibilitățile oferite de către instrumentele IT au contribuit la crearea materialelor de studiu ce combină manualele tradiționale cu resurse din internet. Accesarea resurselor date se face prin QR-coduri. Acestea conțin adrese web ale proceselor animate de rezolvare a problemelor grafice. De asemenea studenților li se propun modele interactive 3D. Metoda dată nu cere cunoștințe suplimentare în domeniul IT, folosește doar aplicațiile PowerPoint și SolidWorks accesibile oricui.*

Cuvinte cheie: material didactic, QR-coduri, probleme grafice, grafica inginerescă

USE OF QR CODES IN DIDACTIC MATERIALS FOR THE "ENGINEERING GRAPHICS" COURSE

Abstract. *The need of online learning and the opportunities provided by IT tools have contributed to the create of engineering graphics teaching materials that combine traditional textbooks with Internet resources. These resources are accessed by QR codes. QR codes contain web addresses of animated graphics problem solving processes. Also, students are offered 3D interactive models. The proposed method does not require additional knowledge in IT, uses only PowerPoint and SolidWorks applications and is accessible to any teacher.*

Keywords: teaching material, QR codes, graphic problems, Engineering Graphics

Introducere

Grafica inginerescă este o disciplină studiată în instituții de învățământ cu profil tehnic. Acest obiect pregătește viitorii specialiști la elaborarea și citirea documentației tehnice. Scopul disciplinei este formarea imaginației spațiale ale viitorilor ingineri și tehnicieni. Pentru studenți este o disciplină absolut nouă față de cele studiate anterior. Fără o pregătire specială, după reprezentări plane obiectele spațiale sunt percepute cu greu. Cu atât mai dificilă este rezolvarea problemelor legate de determinarea mărimilor reale, liniilor de intersecție etc. Problemele rezolvate, propuse în manuale nu deschid succesiunea rezolvării acestora, de aceea algoritmi de rezolvare pas cu pas duc la o mai bună asimilare a materialului studiat.

Rezultate și discuții

În scopul sporirii eficacității studierii obiectului grafica inginerescă s-a hotărât de a crea un manual ce ar combina formatul de hârtie cu format electronic, ce propune o rezolvare dinamică a problemelor pas cu pas.

Formatul dat a fost ales reieșind din accesibilitatea manualului tipărit [1], cât și pentru a minimaliza timpul aflării studenților în fața ecranului calculatorului [2]. Pentru implementare practică desenele problemelor au fost executate în aplicația Auto CAD, apoi exportate în Windows Metafile (*.wmf), format vectorial universal, compatibil cu aplicații Windows. Astfel de desene pot fi inserate în PowerPoint, apoi redactate și animate [3].

Utilizând animarea de tip Wipe primim efect de desenare. Se poate alege direcția și succesiunea de desenare, se poate simula desenarea cu creion sau compas, manipularea cu riglă (Figura 1), se pot introduce comentarii scrise sau orale.

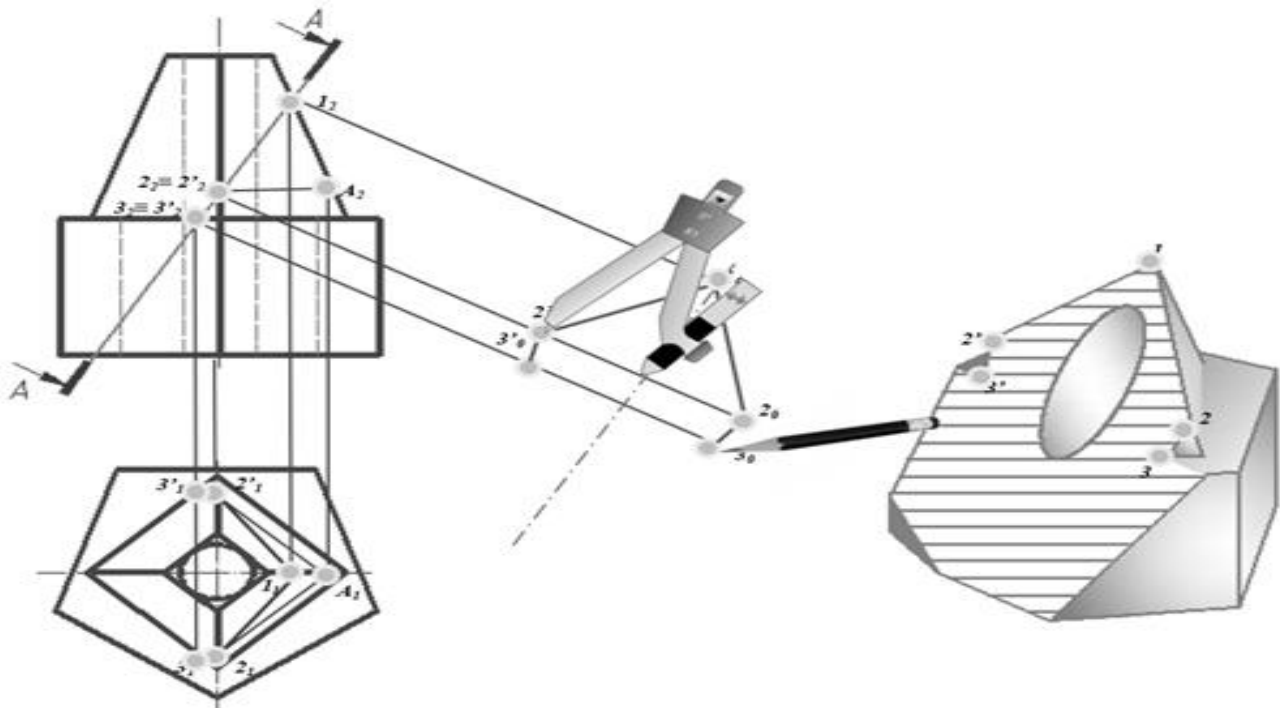


Fig. 1. Exemplu de slide

Introducerea comentariilor orale se face nemijlocit în PowerPoint. În așa cazuri se stabilește timpul expunerii fiecărui slide și prezentarea se exportează ca fișier .MP4 [4].

Avantajele formatului sunt universalitatea și volumul mic.

Calitatea imaginii este determinată de mărimea fișierului. HD(780p) este compatibilă cu majoritatea site-urilor și platformelor (așa ca YouTube sau Facebook), HD(480p) este o variantă ideală pentru aparate mobile [5].

În scopul simplificării accesului problemelor de pe telefonul mobil, filmulețele au fost plasate pe YouTube, mai apoi fiind create QR-coduri cu adresele clipurilor, ce au fost amplasate nemijlocit pe câmpul problemei respective din manual (Figura 2).

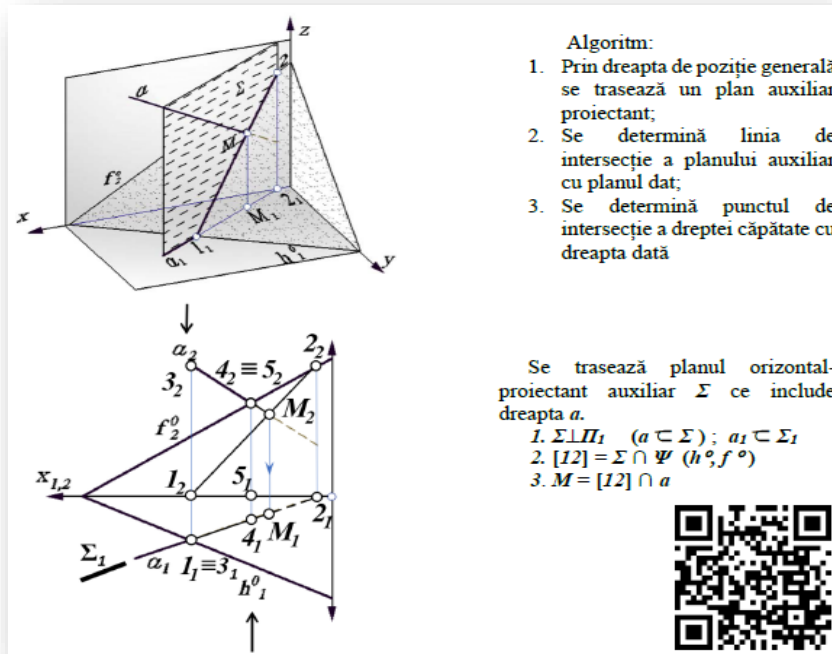


Fig. 2. Problemă de intersecție a dreptei cu planul

Pentru crearea codurilor a fost utilizat instrumentul Office - QR4Office (Figura 3)



Fig. 3. Instrumentul QR4Office

Pentru reprezentarea corpurilor geometrice au fost utilizate modele 3D, create în AutoCAD sau SolidWorks și salvate în formatul 3DPDF.

La deschiderea formatului dat în Adobe Reader modelele sunt interactive, adică pot fi rotite, analizate și chiar secționare (Figura 4).

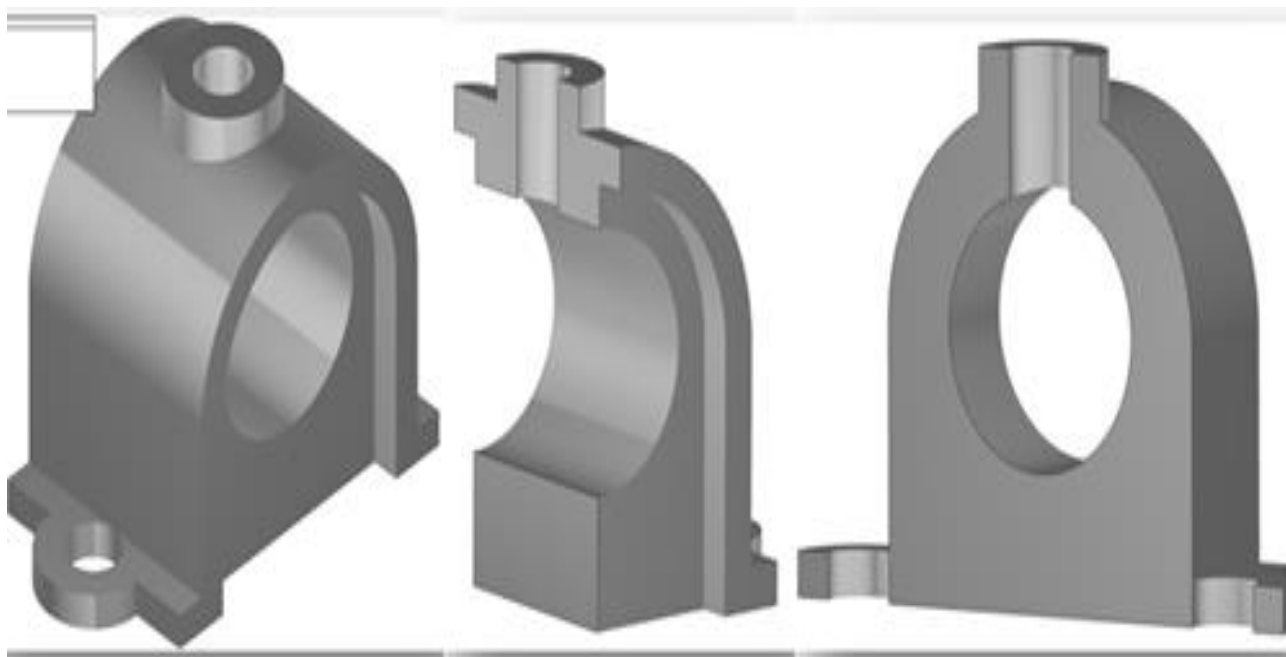


Fig. 4. Model interactiv tridimensional

În scopul aplicării în practică a materialului studiat studentului îi este propusă una din treizeci de variante de lucrări individuale (Figura 5).

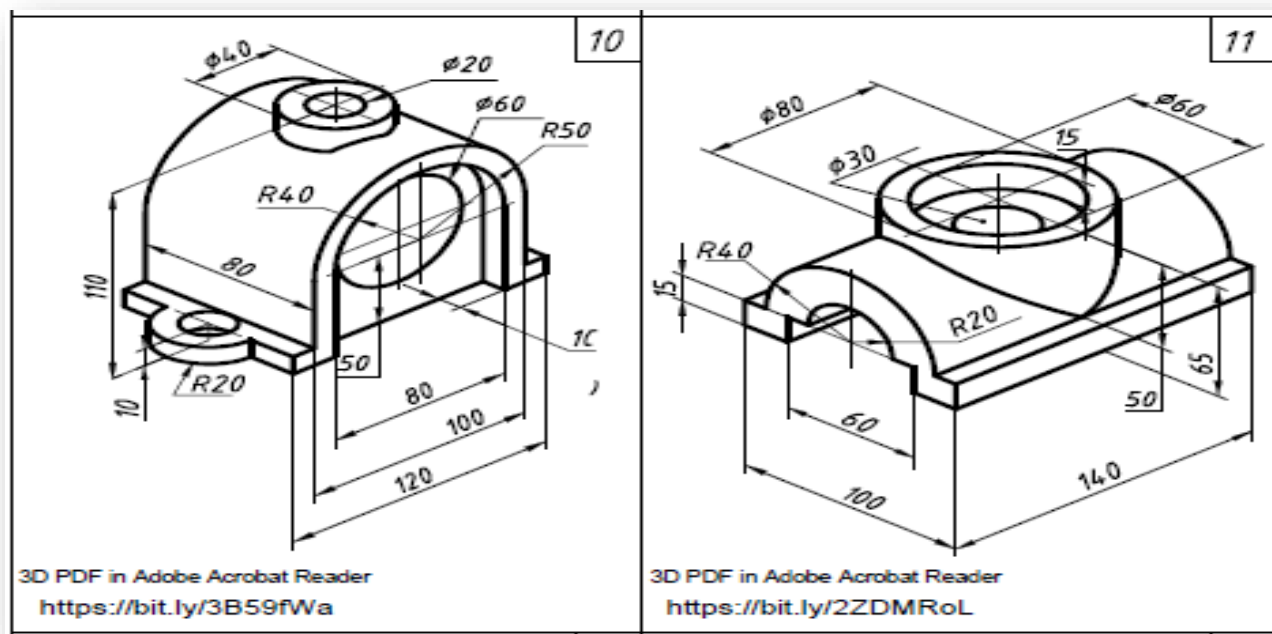


Fig. 5. Variante la tema «Secțiuni simple»

Fișierele cu variante au fost plasate pe Google Drive. Codul adresei obținute a fost redactat în scopul descărcării fișierului fără deschidere în browser. Link-urile sunt interactive, dar pot fi introduse și manual, fiind simplificat prin [6].

Concluzii

Manualul prezentat este utilizat deja la orele de grafică inginerască și este înalt apreciat de către studenți, mai ales de studenții de la secția învățământ cu frecvență redusă.

Bibliografie

Surse electronice:

1. [citat 05.02.2022]. Disponibil: <https://clck.ru/YToKh>
2. [citat 05.02.2022]. Disponibil: <https://clck.ru/YTnrZ>.
3. [citat 05.02.2022]. Disponibil: <https://clck.ru/YU8za>
4. [citat 05.02.2022]. Disponibil: <https://clck.ru/YUCQ6>
5. [citat 05.02.2022]. Disponibil: <https://clck.ru/YUEvU>
6. [citat 05.02.2022]. Disponibil: <https://bitly.com>.

CZU:371.214.112:371.31

REPERE PRIVIND PROIECTAREA TEMELOR CROSS-CURRICULARE ÎN ÎNVĂȚĂMÂNTUL GENERAL

FRANȚUZAN L. dr., conf. cerc.

Sectorului Calitatea Educației

Institutul de Științe ale Educației

Rezumat. *Articolul este un demers de abordare a procesului de învățare în context integrat prin temele cross-curriculare. La moment, formarea personală și socială a elevilor trebuie să se realizeze dincolo de discipline, în contexte integrate, pentru că viața și lumea în care trăim au devenit și mai complexe, și mai dinamice. În acest articol am prezentat un model de proiectare a învățării integrate prin temele cross curriculare.*

Cuvinte cheie: *învățare, învățare integrată, teme cross-curriculare.*

THE DESIGN REFERENCES OF CROSS-CURRICULAR THEMES IN GENERAL EDUCATION

Abstract. *This article is an approach to the learning process in an integrated context through cross-curricular themes. At the moment, the personal and social training of students must be done beyond the disciplines, in integrated contexts, because life and the world in which we live have become even more complex and more dynamic. In this article we have presented a model for designing integrated learning through cross-curricular themes.*

Keywords: *learning, integrated learning, cross-curricular themes.*

Învățarea este un proces natural, în care ne angajăm pe parcursul întregi vieți pentru a ne adapta provocărilor sociale. Actualmente procesul educațional este depășită de complexitatea lumii moderne, care impune alte sensuri conceptului de învățare. Astăzi dezvoltarea, formarea personală și socială a elevilor trebuie să se realizeze dincolo de discipline, în contexte integrate, pentru că viața și lumea în care trăim au devenit peste măsură de complexe și dinamice.

Sistemele educaționale trebuie să răspundă noilor provocări în condițiile când însuși conceptul de *învățare* a căpătat noi semnificații oferind deschideri pentru *învățare integrată*.

Integrarea învățării școlare a căpătat în ultimele trei decenii un câmp de investigație tot mai amplu. Abordarea *integrată a învățării* presupune cooperare între diferitele componente ale proceselor educaționale, ținând cont, în același timp de finalități și necesități. Noțiunea de *integrare* provine din latinescul *integro*, care înseamnă a pune la loc, a reuni mai multe părți într-un tot unitar, a restabili, a întregi.

A integra înseamnă a coordona, a îmbina, a aduce împreună părțile separate într-un întreg funcțional, unitar și armonios.

Un model de învățare ce trece dincolo de rigiditatea și orientarea excesiv academică a disciplinelor tradiționale sunt temele cross-curriculare.

Aceste teme au un caracter transversal, trec dincolo de granițele disciplinelor școlare tradiționale și propun formarea unor competențe și/ sau valori fundamentale pentru viața de zi cu zi. Pentru a fi introduse cu succes în școală, temele cross-curriculare solicită crearea de experiențe diverse de învățare și experimentarea achizițiilor dobândite în contexte concrete și variate [5, p. 159].

Ce reprezintă, totuși, temele cross-curriculare:

- unități integrate ce își propun formarea unor competențe ce vizează probleme semnificative specifice realității în cadrul cărora elevul participă activ la proiectarea propriei experiențe de învățare.
- unități de studiu prin intermediul cărora se realizează explorarea unor probleme semnificative ale „lumii reale”, relevante pentru viața de zi cu zi.
- proiecte care își propun să valorifice potențialul elevilor și al comunității locale în vederea construirii unor experiențe de învățare semnificative pentru elevi.

Pe plan internațional, temele cross-curriculare cunosc o arie de abordare extinsă. Primatul orientărilor tematice vizează educația pentru mediu, educația pentru sănătate, deprinderi de viață și dezvoltarea abilității de a gândi critic. Republica Moldova se află la faza de experimentare a temelor cross-curriculare, abordare ce face parte din categoria inovațiilor educaționale. Reieșind din specificul sistemului de învățământ național, putem încadra temele cross-curriculare în trei categorii:

- I. Teme ce promovează formarea competențelor*
- II. Teme ce țin de probleme complexe*
- III. Teme vizând dezvoltarea unor competențe de bază.*

Aceste trei categorii de integralizare pot fi considerate complementare învățământului de tip disciplinar, fiind construcții integrate, centrate pe nevoile de educație ale elevilor.

Proiectarea unei teme cross-curriculare necesită respectarea unui algoritm. În acest sens, L. Ciolan propune șapte etape – „drept model posibil” [1, 3,4,5]. Analizându-le în raport cu practica educațională, am stabilit patru pași în proiectarea temelor cross-curriculare, acestea reprezentând o viziune în cadrul disciplinelor naturii.

- I. Formularea temei cross-curriculare** – identificarea unei probleme ce poate fi tratată în manieră integrată, ca prim pas în cunoașterea temei cross-curriculare. În

determinarea acesteia este necesar să se țină cont de următoarele trăsături definitorii:

- *caracter generalizator;*
- *promovarea formării de competențe;*
- *caracter transversal;*
- *caracter constructiv;*
- *caracter integrator;*
- *caracter utilitar;*
- *caracter de sistem;*
- *viziune largă/ de ansamblu /globală.*

II. Stabilirea obiectivelor – preconizarea finalităților, a unor achiziții pe care elevii le vor căpăta la finele activității, constituind premise ale succesului lor personal și social.

III. Proiectarea activităților și stabilirea etapelor de lucru – planificarea riguroasă a sistemului de activități ce necesită a fi desfășurate, este o garanție a succeselor ulterioare.

IV. Evaluarea – este etapa de final a temei cross-curriculare și permite rezumarea, sintetizarea rezultatelor obținute, stimularea motivației elevilor pentru performanțe.

Evaluarea elevilor în cadrul proiectelor integrate/ temelor cross-curriculare nu se face doar la final, ci și pe parcurs, având clare tangențe cu evaluarea clasică a rezultatelor învățării (inițială, formativă, sumativă).

O temă cross-curriculară se realizează de regulă printr-un proiect. Proiectul este o metodă interactivă de predare-învățare-evaluare și implică, de regulă, o microcercetare sau investigarea sistematică a unui subiect de interes pentru elevi. Tipologia acestor activități este practic nelimitată, depinzând de imaginația participanților, de forma pe care o ia produsul final, de auditoriul căruia i se adresează și de scopurile pentru care se realizează: expoziții cu: desene, fotografii, produse ale elevilor etc., prezentări: audio-video, postere, portofolii, redactarea unor documente sau dezbateri.

Prezentăm în continuare un exemplu de temă cross-curriculară ce țin de rezolvarea unor probleme complexe:

- I. Formularea temei cross-curriculare: *Energia și mediul*
- II. Clasele: XI
- III. Durata: I semestru
- IV. Proiectarea activităților și stabilirea etapelor de lucru:

Tabelul 1. Proiectarea activităților în cadrul temei cross-curriculare Energia și mediul

Gr. 1	Gr.2	Gr.3
Energia la scară mondială	Efectul de seră	Energia nucleară
- Energia, concept, problemă globală. - Surse de energie. - Repartiția resurselor energetice. - Problemele ecologice ale energetici.	- Gaze cu efect de seră. - Probleme ecologice globale și regionale. - Stratul de ozon, ploile acide - Efectele încălziri globale.	- Surse ale energiei nucleare. - Deșeuri nucleare. - Consumul rațional de energie. - Unitățile de transport și risipa de energie.

Tabelul 2. Etapele de lucru conform activităților planificate

Activitatea	Lucrul și durata	Responsabili	Rezultate așteptate	Evaluarea
- Energia, problemă globală.	Microcercetări; – studierea surselor informaționale. - compararea diverselor probleme globale.	Elevul 1 <u>Nume, Prenume</u> Elevul 2 <u>Nume, Prenume</u>	– Studiu științific; – prezentarea datelor obținute; – formularea concluziilor.	Dirijarea activității de analiză a informației științifice; Evaluare formativă: observarea sistemică.

Etapele sunt monitorizate de către profesor, elevii fiind ghidați în realizarea sarcinilor, primind indicațiile corespunzătoare. Inițial, ei selectează informații la temă, utilizând variate surse și posibilitățile oferite de biblioteci, mijloacele mass-media, Internet etc., fiind încurajați să folosească și alte surse: interviuri, fotografii sau chiar filmări.

Produsul final al proiectului, ca structură, va include elementele: *Pagina de titlu, Cuprinsul, Introducerea, Dezvoltarea și detalierea elementelor de conținut, Concluziile de natură calitativă și cantitativă, Bibliografie și Anexe*. Acest proiect poate finaliza prin organizarea unei activități culminante, care le-a oferit elevilor oportunitatea de a sintetiza rezultatele învățării, de a inventaria etapele pe care le-au parcurs și produsele obținute.

Bibliografie

1. ACHIRI I., FRANȚUZAN L. et. al. Modele de reconfigurare a procesului de învățare. Aria curriculară Matematică și Științe. Chișinău: IȘE, 2022.
2. BOCOȘ M. Didactica disciplinelor pedagogice: un cadru constructivist. Pitești: Editura Paralela 45, 2008.
3. BOTGROS I., FRANȚUZAN L., DUDA V. O viziune de proiectare a temelor cross-curriculare la educația științifică. Materialele Conferinței: Optimizarea învățământului pentru o societate bazată pe cunoaștere, 26 octombrie, IȘE, 2012, pp. 24-26.
4. CIOLAN L. Dincolo de discipline. Ghid pentru învățarea integrală/cross-curriculară. Colecția șanselor egale. București: Humanitas Educațional, 2003.
5. CIOLAN L. Învățarea Integrată. Fundamente pentru un curriculum transdisciplinar. Iași: Polirom, 2008.
6. FRANȚUZAN L., HADÎRCĂ M., CALLO T. (coord.) Paradigma de reconfigurare a procesului de învățare. Monografie colectivă. Chișinău: IȘE (Print-Caro SRL), 2021.
7. IANCU E. Proiectarea de activități de învățare intra-, inter- și transdisciplinare [online]. Disponibil: <http://forum.portal.edu.ro/index.php?act=Attach&type=post&id=1606731>

CZU:37.016

METODE NON-STANDARDE DE REZOLVARE A PROBLEMELOR DE CHIMIE LA MODULUL „SOLUȚII”

FRUNZĂ Natalia, MELENTIEV Eugenia

Universitatea de Stat din Tiraspol

Rezumat. Un rol important în studierea chimiei, este rezolvarea problemelor, care dezvoltă deprinderi de muncă intelectuală, se cultivă și se educă voința, perseverența, spiritul de răspundere față de îndeplinirea sarcinilor. Aplicarea metodelor de rezolvare a problemelor presupune o mai bună asimilarea cunoștințelor teoretice, sistematizarea și capacitatea lor, de a fi utilizată în situații non – standarde. Cunoașterea metodelor de calcul la chimie se va realiza prin momente în care elevul obține cunoștințe despre viață și sănătate, prin competențele și abilitățile de a aplica aceste cunoștințe în viața cotidiană. Rezolvarea problemelor chimice folosind metode non-standarde îi va ajuta pe elevi să înțeleagă mai bine multe subiecte la chimie.

Cuvinte cheie: Metodologie, strategie, problematizare, metode și tehnici, algoritmizarea, obiective didactice.

NONSTANDARD METHODS OF SOLVING CHEMISTRY PROBLEMS FROM "SOLUTIONS" MODULE

Abstract. *An important role in the study of chemistry is problem solving, which develops intellectual work skills, cultivates and educates willpower, perseverance, and a spirit of responsibility towards the accomplishment of tasks. The application of problem-solving methods implies a better assimilation of theoretical knowledge, its systematization and its ability to use in non-standard situation. The knowledge of calculation methods in chemistry will be achieved through situations in which the student acquires knowledge about life and health, through competences and abilities to apply this knowledge in daily life. Solving chemical problems using interactive methods will help students to better understand a lot of chemistry topics.*

Keywords: *Methodology, strategy, problematization, methods and techniques, algorithmization, didactic objectives.*

Introducere

Chimia ca știință este foarte extinsă, iar una dintre cele mai interesante secțiuni este *soluția problemelor*. Practica arată că *soluția problemelor* necesită o gândire matematică și, uneori, neconvențional, pentru dezvoltarea logicii chimice. Abilitatea de a rezolva probleme este un indicator cheie al asimilării creative a subiectului, dezvoltă abilități de auto-aplicare a cunoștințelor dobândite. În plus, *soluția* dată în studiul teoriei permite să-l înțeleagă mai bine și să învețe cele mai dificile întrebări. Rezolvarea problemelor este una dintre metodele de predare chimiei.

Problema este un tip de problematizare, care produce un conflict intelectual mai complex și are anumite dificultăți de rezolvare, incluzând o serie de elemente cunoscute, dar și unele necunoscute, care se cer aflate sau rezolvate. Problemele sunt necesare datorită rolului lor în formarea unor deprinderi independente de muncă

intelectuală și a unor capacități de gândire logică, argumentată. Problemele contribuie la instruirea mai clară a noțiunilor de chimie. Ele sunt un mijloc foarte bun de a aplica legile chimiei în rezolvarea unor situații practice, servind la aprofundarea și lărgirea cunoștințelor de specialitate. Rezolvând probleme, elevul fie că obține confirmarea raționamentului făcut, fapt care sporește siguranța gândirii lui, fie că întâmpină contradicții între cunoștințele sale și rezultatele obținute, ceea ce indică anume lacune în pregătire. Însușirea unui sistem de cunoștințe cu privire la funcționarea logică a gândirii, mecanismele psihice, legile dezvoltării social-economice și ale individului, natura raporturilor cu ceilalți, formarea unor capacități, deprinderi, priceperi și atitudini în fața realității, îi permit elevului să-și construiască o imagine de ansamblu asupra lumii și să poată răspunde cerințelor fundamentale ale existenței și integrării sale sociale. El va fi pregătit să gândească liber și creativ, să poată susține comunicarea interumană, să manifeste capacități de analiză și apreciere a propriului comportament și al semenilor săi.

Metode de rezolvare a problemelor de chimie

Rezolvarea problemelor reprezintă procese productive de învățare, îi pregătesc pentru rezolvarea problemelor vieții. Sarcinile propuse trebuie să posede un grad de dificultate, ce nu depășește nivelul cognitiv al elevilor. Conținutul lor trebuie să fie legat de practică, de viață, să motiveze, să poarte un caracter divergent, bazat pe informații contextuale captivante. La rezolvarea problemelor de chimie se va pune accent pe analiză, pe deducerea algoritmului, evaluarea metodelor de rezolvare, formularea concluziilor. Se vor utiliza metode de cunoaștere științifică (problematizarea, modelarea, algoritimizarea, schematizarea, observarea, experimentul chimic, abstractizarea, analiza, sinteza, generalizarea), diverse resurse didactice. Inclusiv resursele digitale, necesare pentru selectarea, prelucrarea și prezentarea informațiilor chimice. Elevii trebuie să fie orientați: să rezolve problemele propuse, prin diferite metode. Studiarea chimiei nu este posibilă fără aplicarea problemelor de calcul. Componentul principal al acestei înțelegeri este capacitatea de gândire logică și capacitatea de a rezolva în special probleme de calcul la chimie.

Elevii trebuie învățați să caute mereu soluții, să-și pună întrebări, să-și imagineze căi multiple de rezolvare a problemelor. Elevul manifestă în mod spontan o curiozitate și o receptivitate vie, imaginație bogată, tendințe spre activitatea de investigare. Activitatea de rezolvare a problemei contribuie la dezvoltarea gândirii independente și creatoare. Elevul poate adopta o atitudine creatoare atunci când, pus în fața unei

probleme, îi structurează datele și descoperă calea de rezolvare într-un mod personal.

Creativitatea gândirii nu se poate produce decât pe baza unor deprinderi corect formulate, tehnici de calcul, deprinderi de a stabili raționamente logice, un volum bogat de cunoștințe pentru a elabora un enunț cu conținut realist.

Prezentul articol probleme de chimie studiate la modulul „Soluții”, a căror rezolvare implică însușirea și aprofundarea noțiunilor prezente în curriculum actual la chimie. Rezolvarea problemelor în mai multe moduri este un antrenament creativ. Elevii pot rezolva o problemă, după mai multe metode studiate, sau identificate pe parcursul activității.

Problemă: Să se determine partea de masă de KOH în soluția de hidroxid de potasiu, obținută la amestecarea a 5g soluție de KOH cu partea de masă 40% și 30g soluție de KOH cu partea de masă 5%.

I metodă – utilizând formulele chimice:

1. Se calculează $m(\text{subst})_1$

$$\omega_1 = \frac{m(\text{subst})_1}{m(\text{sol})_1} \times 100\% \quad m(\text{subst.})_1 = \frac{\omega_1 \times m(\text{sol})_1}{100\%}$$

$$m(\text{subst.})_1 = \frac{40\% \times 5\text{g.}}{100\%} = 2\text{g.}$$

2. Analog, se calculează $m(\text{subst})_2$

$$m(\text{subst.})_2 = \frac{30\% \times 5\text{g.}}{100\%} = 1,5\text{g.}$$

3. Se calculează $m(\text{subst})_3$

$$m(\text{subst})_3 = m(\text{subst})_1 + m(\text{subst})_2 = 2\text{g.} + 1,5\text{g.} = 3,5\text{g.}$$

4. Se calculează $m(\text{sol})_3$: $m(\text{sol})_3 = m(\text{sol})_1 + m(\text{sol})_2 = 5\text{g.} + 30\text{g.} = 35\text{g.}$

5. Se calculează ω_3

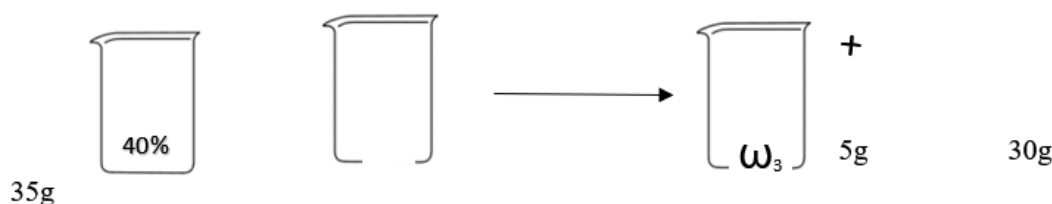
$$\omega_3 = \frac{m(\text{subst})_3}{m(\text{sol})_3} \times 100\% = \frac{3,5\text{ g.}}{35\text{ g.}} \times 100\% = \mathbf{10\%}$$

A II-a metodă de rezolvare a problemelor de acest fel este „**regula dreptunghiului**”, care presupune schița unui dreptunghi improvizat, în vârfurile căruia, din stânga, se scriu părțile de masă ale substanței din soluțiile inițiale (ω și ω_2). În centrul dreptunghiului se înscrie partea de masă a soluției, care se prepară (ω_3), iar în vârfurile din partea dreaptă a dreptunghiului se scriu masele soluțiilor inițiale ($m(\text{sol})_1$, $m(\text{sol})_2$).

$$\begin{array}{ccc}
 40 & \nearrow & \omega_3 - 5 \\
 & \omega_3 & \\
 5 & \searrow & 40 - \omega_3
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \frac{5}{30} = \frac{\omega_3 - 5}{40 - \omega_3} \\
 \omega_3 = 10\%
 \end{array}$$

Răspuns: ω_3 (KOH) în soluția obținută este de 10%

A III-a metodă de rezolvare a acestor probleme reprezintă „*metoda păhăruțelor*”, conform căreia pentru a determina partea de masă a soluției obținute prin amestecarea a două soluții cu o anumită concentrație a substanței, se respectă următorul algoritm:



1. Se realizează suma produselor $\omega_1 \times m(\text{sol})_1 + \omega_2 \times m(\text{sol})_2$

$$\begin{aligned}
 \omega_1 \times m(\text{sol})_1 + \omega_2 \times m(\text{sol})_2 &= \omega_3 \times m(\text{sol})_3 \\
 \omega_3 &= \frac{\omega_1 \times m(\text{sol})_1 + \omega_2 \times m(\text{sol})_2}{m(\text{sol})_3} = \frac{40\% \times 5\text{g} + 5\% \times 30\text{g}}{35\text{g}} = \frac{200 + 150}{35} = 10\%
 \end{aligned}$$

Răspuns: ω_3 (KOH) în soluția obținută este de 10%

A IV metodă de rezolvare – „metoda grafică”

Construim coordonate (Figura 1).

Pe axa ordonatelor y se notează concentrația soluției (ω), iar pe axa absciselor x - masa soluției și obținem *linia de proporționalitate* (curba de calibrare) după care se calculează masa substanței dizolvate în prima ($m(\text{sub})_1$) și în a doua soluție ($m(\text{sub})_2$) și partea de masă (ω_3) din soluția 3, obținută după amestecarea soluției 1 (5 g) și soluției 2 (30g).

Folosind graficul, efectuăm calculele.

Pe axa ordonatelor y notăm partea de masă a soluției 1 $\omega_1 = 40\%$ și din acest punct ducem o paralelă la axa x până la intersecția cu segmentul OK_1 și coborâm o

perpendiculară pe axa x ce corespunde masei egală cu 2 g. Apoi construim o linie de proporționalitate nouă pentru soluția 2 cu masa 30g și după segmentul OK_2 și în mod similar găsim masa substanței din soluția 2 ($m(sol)_2 = 30g$, iar $\omega = 5\%$) și pe axa x determinăm $m(sub)_2 = 1,5g$.

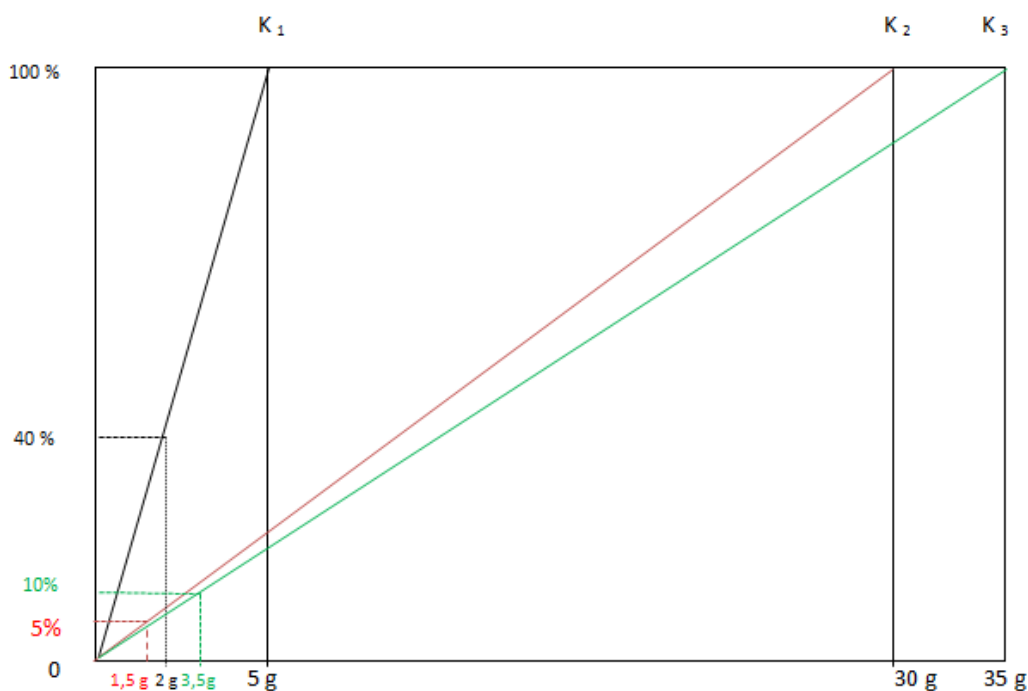


Fig. 1. Relația dintre w - $m(sub)$ - $m(sol)$

Efectuăm calcule și pentru soluția 3 ($m(sol)_3 = 5g + 30g = 35g$, iar $m(sub)_3 = 2g + 1,5g = 3,5g$).

Pe axa absciselor x notăm masa soluției 3 (35g) și construim linia de proporționalitate a segmentului OK_3 , iar apoi pe axa x indicăm masa substanței 3 (3,5g), ducem paralela axei y până la intersecția cu segmentul OK_3 și o paralelă la axa x pe axa y citim concentrația de **10%**.

În cursul studierii chimiei elevii obțin cunoștințe de bază, folosind limbajul chimic, limbajul simbolurilor și formulelor, gândirea imaginară pentru reprezentarea obiectelor și interacțiunea lor.

Pentru realizarea cu succes a tuturor problemelor de instruire, este important să atragem atenția la dezvoltarea proceselor de gândire a elevilor, asigurând astfel bazele formării interesului de a studia chimia. De aceea, profesorul de chimie are nevoie să asigure aplicarea bine orientată și sistematică a diferitor procedee și metode de instruire.

Bibliografie

1. PATRAȘ T., MELENTIEV E. Chimia în exerciții și probleme, Chișinău, 2018, 144 pag.
2. MELENTIEV E., ROMAN M., BOTNARU M., DÎRU M. Să învățăm logic chimia. Pentru Liceu. Ed. Lumina, 2021, 248 pag.
3. ISAC V., DRAGALINA G. Probleme de chimie. Ed. Lumina, Chișinău, 1995.
4. NAUMESCU A., CORPODEAN C., Metodica predării chimiei, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 2001.
5. IONESCU M., RADU I., Didactica modernă, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 2001.
6. FĂTU S., Didactica chimiei, Ed. Corint, București, 2002.
7. www.isjcj.ro/crei/crei/pdfeuri/formare/ghiduri%20tvvet/Invatarea%20centrata%20pe%20elev_rom.pdf
8. <https://en.calameo.com/books/006185753c41d70fd90ad>
9. [w.profudechimie.ro/Probleme chimie si rezolvari.as](http://w.profudechimie.ro/Probleme_chimie_si_rezolvari.as)

CZU:378.147:004

DESFĂȘURAREA ACTIVITĂȚII CURRICULARE, PRIN UTILIZAREA SUPORTULUI DIGITAL, LA PRACTICA DE ÎNȚIERE ÎN SPECIALITATE

GONȚA Aliona, VIȘANU Diana,

¹Colegiul Național de Comerț al ASEM, Chișinău

Rezumat: *Articolul „Desfășurarea activității curriculare, prin utilizarea suportului digital, la practica de inițiere în specialitate” abordează, dintr-un aspect practic, instrumentele online și suportul în format digital utilizat în cadrul practicii de inițiere în specialitate. Cercetarea vizează chestionarea beneficiarilor (elevii) prin solicitarea unor sugestii concrete în vederea introducerii schimbărilor și a utilizării, în continuare, a suportului digital în desfășurarea activităților curriculare.*

Cuvinte cheie: *suport digital, practică de inițiere, adaptat, util, inovație, stimulativ.*

CARRYING OUT THE CURRICULAR ACTIVITY THROUGH THE USE OF DIGITAL SUPPORT IN THE SPECIALTY BASIC TRAINING

Abstract: *The article "Carrying out the curricular activity, using digital support, in the practice of initiation in the specialty" addresses from a practical point of view the online tools and the support in digital format used in the practice of initiation in the specialty. The research aims at analyzing some concrete examples and suggestions, useful for the introduction / use of digital support in carrying out curricular activities.*

Keywords: *digital support, initiation practice, adapted, useful, innovation, stimulating.*

Introducere

Tranziția sistemului educațional de la varianta clasică (ore de auditoriu) la cea informativ – comunicațională (prin intermediul instrumentelor digitale) a condiționat reorganizarea procesului de predare – învățare – evaluare, valorizând produsul didactic digital, prin stabilirea rolului indispensabil al acestuia în spațiul informațional de cunoaștere. Certificarea conținutului educațional digital s-a produs în perioada în care pandemia mondială și transformările TIC au atins valoarea determinativă în gândirea omenirii.

Așadar, fluxul continuu de schimbări a determinat conștientizarea lacunelor și deficiențelor semnificative în ceea ce privește abilitățile digitale / incluziunea TIC în educație, atrăgând atenția asupra necesității generării unui mediu digital mai bun și mai sigur pentru toți, mai ales pentru elevi. În contextul în care utilizarea materialelor educaționale tipărite a devenit o acțiune irealizabilă, subiecții educației (profesori, elevi, părinți) au încercat să facă față circumstanțelor, propulsând prin elaborarea produselor informaționale, continuitatea învățării, dând dovadă astfel de hotărâre și perseverență., disponibilitate, interes, măiestrie pedagogică, inventivitate.

Cercetarea noastră se bazează pe analiza în profunzime a demersului educațional tranzitiv, susținut de introducerea cu succes, în paralel cu resursele informaționale tipărite, a suportului didactic digital, capabil să creeze același efecte formative relevante continuității învățării. Angajându-ne activ în acest proces de trecere, atribuindu – ne statutul de subiecți secundari (statutul de cadre didactice Colegiul Național de Comerț al ASEM), am esențializat faptul că sistemul educațional a fost perturbat semnificativ, totodată, am recunoscut că, aceste schimbări obligatorii, înregistrează și oportunități pentru transformarea și eficientizarea procesului de predare / învățare / evaluare, prin elaborarea unor conținuturi didactice variate în format digital și prin integrarea a noi moduri de comunicare cu elevii; deci ce presupune transformarea prin digitalizare, un obstacol sau o provocare?

Suportul digital este conținutul perfect pentru implementarea educației digitale. Produsul digitalizat poate fi utilizat cu succes în procesul educațional din mai multe considerente: de ordin practic, tematic și curricular. În primul rând, este mult mai ușor de accesat și putem să-l avem tot timpul la îndemână. De asemenea, oricând și oriunde ne putem reaminti unele cunoștințe, accesând informația în prealabil. Suporturile digitale sunt o resursă educațională necesară în procesele sistemului de învățământ.

Noile rigori digitale au vizat inevitabil și *Practica de inițiere în specialitate* pentru programul de formare profesională *Turism*. Practica de inițiere în specialitate se efectuează în cadrul instituției de învățământ, în sălile de clasă, conform planul de studii și constituie parte integrantă, obligatorie a procesului educațional, prezentând o formă specială de pregătire profesională a elevilor, de aprofundare a cunoștințelor teoretice și de aplicare, ulterior, a acestora în practică.

Stagiul de practică, în condiții de pandemie, a suferit o serie de metamorfoze și a fost o provocare inedită, atât pentru conducătorul de practică, cât și pentru beneficiari. În acest context, deși suportul didactic pentru *Practica de inițiere în specialitate*, în continuare *Caiet de sarcini pentru stagiul de practica de inițiere în specialitate* a fost elaborat în format clasic (tipărit), ulterior acesta a suferit anumite modificări, adaptându – se la condițiile de predare în format online. Adaptarea și implementarea acestuia a fost una simplă și atractivă, favorizată de varietatea aplicațiilor care permit o foarte atentă selectare a materialului folosit, atât de elevi, cât și de profesori.

Este important ca elevilor, în perioada învățării la distanță, să li se propună alternative de studiere, iar *Caietul de sarcini* adaptat la noile condiții de învățământ, propune sarcini dinamice, datorită aplicațiilor digitale stimulative. *Caietul de sarcini* conține itemi ce pot fi utilizați pentru diferite etape a lecției, cuprinzând itemi variați

ce permit elevilor aplicarea cunoștințelor și abilităților obținute pe parcursul anului de studii printr-un feedback creativ.

Metodologia cercetării

În scopul certificării faptului că, *Caietul de sarcini* adaptat la formatul digital este necesar și util în cadrul învățământului la distanță, am realizat un chestionar ce a vizat interviewarea a 56 elevi (căroră, în premieră le-a fost oferit în suportul digital pentru desfășurarea stagiului de practică online) ce își fac studiile în Colegiul Național de Comerț al ASEM. Analizând opiniile elevilor referitoare la aspectele privind procesul didactic în condițiile derulării activităților didactice online, pe perioada suspendării întâlnirilor față-în-față, constatările făcute în procesul analizei răspunsurilor sunt raportate procentual astfel:

1. Un procent semnificativ al elevilor interogați autoevaluează propriul nivel de utilizare a instrumentelor TIC astfel: 36,5% – Avansat, Mediu – 51,9%, Experimentat – 11,6%.

2. La întrebarea *Considerați utilă implementarea suportul digital în activitatea practică?* se constată că: elevii respondenți apreciază utilitatea *Caietului de sarcini digital* în proporția de 77,5% – *Da, foarte util*.

3. Un procent semnificativ al elevilor interogați apreciază calitatea sarcinilor din suportul digital, considerându-le atractive, utile, corespunzătoare. Astfel, 97,8 % - *attractive, utile, corespunzătoare* și un procent nesemnificativ de 2,2 %, ca fiind, *neattractive și necorespunzătoare*.

4. La întrebarea: *Ce îți place cel mai mult, referindu-te la Caietul de sarcini (alege toate variantele care ți se potrivesc)?* urmează „*activitățile sunt accesibile (avem mai multe posibilități de a accesa informațiile pe care trebuie să le învățăm: filmulețe, fișe de lucru)*” (42%), „*plăcere în a utiliza tehnologia în același timp în care învăț*” (38 %), „*activitățile sunt ușor de realizat fără să mă deplasez la școală*” (35 %), „*sarcini personalizate (fiecare elev poate alege felul potrivit în care să învețe)*” (18 %).

5. Un segment important îl constituie *aprecieri/răspunsuri/observații la sarcinile de lucru primite și rezolvate în stagiului de practică de inițiere în specialitate*. Astfel, 92,1% dintre elevi răspund că *au primit răspunsuri, observații și aprecieri la sarcinile prezentate*, 6,7% – *în măsură mică*, 1,2% – afirmă că *nu au primit aprecieri/răspunsuri/observații la sarcinile de lucru*.

6. La întrebarea dacă consideră, după reîntoarcerea la școală, *util ca Caietul de sarcini să rămână în format digital*, 78,9 % dintre elevii intervievați consideră că *da*,

este util, 16,3 % dintre intervievați consideră ca *poate fi o activitate în completare*, iar ceilalți sunt de părerea că *nu* este util.

7. Elevii interogați evaluează propriul nivel de satisfacție în urma lucrului cu Caietul de sarcini digital, unde: 1 - total dezacord, 2 - dezacord, 3 - nici acord, nici dezacord, 4 - de acord, 5 total de acord. Un procent semnificativ al elevilor interogați evaluează propriul nivel de satisfacție, considerându-l *superior*. Astfel, 61 % (5) și 39 % (4) dintre elevii chestionași au răspuns cu „5” și „4” (aprecieri mai mici de 4 nu au fost identificate), la întrebările:

1. Sarcina pentru acasă este mai ușor de relizat când folosesc Caietul de sarcini digital;
2. Sunt mai curios să descoper mai multe dacă folosesc Caietul de sarcini digital;
3. Interacționez ușor cu Caietul de sarcini digital;
4. Caietul de sarcini face învățarea mai atractivă.

8. În ce privește stabilirea câtorva aspecte pozitive identificate privind utilizarea Caietului de sarcini digital în comparație cu cele tradiționale, respondenții au stipulat unele avantaje:

1. Poate fi salvat pe dispozitiv și nu mereu este nevoie de internet;
2. Sarcinile sunt accesibile (avem mai multe posibilități de a accesa informațiile pe care trebuie să le învățăm: filmulețe, fișe de lucru);
3. Posibilitatea de a utiliza tehnologia în același timp în care învăț;
4. Caietul de sarcini digital face învățarea mai atractivă;
5. Sunt mai curios să descoper mai multe dacă folosesc suportul digital;
6. Conținuturile pot fi șterse, corectate sau actualizate cu ușurință;
7. Sunt folosite conținuturi interactive;
8. Existența feedback-ului rapid din parte profesorului.

9. În ce privește stabilirea câtorva aspecte negative identificate privind utilizarea Caietului de sarcini digital în comparație cu materialul tradițional, respondenții *nu* au stipulat careva obiecții.

Rezultatele experimentului și concluziile. Indiscutabil, rezultatele obținute în urma analizei chestionarului, trasează constatări clare referențiale segmentului „evaluare” – parte componentă a procesului educațional complex, definind problemele existente. Mai jos, sunt stipulate câteva constatări care se impun în raport cu răspunsurile (refectate în procente), inclusiv posibile soluții:

1. **Constatare:** Elevii își autoevaluează propriul nivel de utilizare a instrumentelor TIC ca fiind unul mediu și avansat ceea ce face eficient actul de implimentare a suportului digital.

2. **Constatare:** Implimentarea suportului digital (caietul de sarcini), adaptat la cerințele învățământului la distanță a fost apreciat de elevi ca o acțiune *utilă*.

3. **Constatare:** Un procent semnificativ al elevilor interogați apreciază calitatea sarcinilor din suportul digital, considerându-le *atractive, utile, corespunzătoare*.

4. **Constatare:** Un procent semnificativ al elevilor interogați apreciază calitatea itemilor din Caietul de sarcini digital, considerându-le atractive, utile, corespunzătoare.

5. **Constatare:** În răspunsurile elevilor prevalează ideea că Caietul de sarcini digital este unul interactiv, ușor de asimilat și comod.

6. **Constatare:** Elevii, în mare măsură apreciază feedback-ul conducătorului de practică legat de utilizarea Caietului de sarcini digital.

7. **Constatare:** Elevii chestionați afirmă că Caietul de sarcini digital este util atât pentru lecțiile online, cât și pentru cele în format fizic.

8. **Constatare:** La întrebările ce țin de evaluarea propriului nivel de satisfacție în urma lucrului cu Caietul de sarcini digital, un procent semnificativ al elevilor interogați, evaluează propriul nivel de satisfacție ca fiind unul maxim.

9. **Constatare:** Răspunsurile respondenților privind avantajele identificate în utilizarea Caietului de sarcini digital în comparație cu cel tradițional variază, profilându-se totuși aspectul practic, divers, atractiv, experimental al celui digital

10. **Constatare:** Dezavantaje privind utilizarea Caietului de sarcini digital, respondenții nu au identificat.

Concluzii și recomandări

Studiul a relevat că învățarea în format online are multe beneficii, deoarece este știut faptul că elevii actuali sunt nativi digitali. Toate instrumentele digitale îi determină să învețe mai ușor. Astfel, *Caietul de sarcini digital*, propus elevilor anului I la stagiul de practică de inițiere în specialitate, reprezintă o abordare nouă în procesul de predare-învățare-evaluare. În circumstanțele învățării la distanță, am optat pentru excluderea formatul PDF și a formatului static al manualului tipărit.

Referitor la atractivitatea, utilitatea și interactivitatea Caietului de sarcini, este foarte ușor de sesizat după răspunsurile elevilor intervievați. Astfel, constatăm că materialul este prezentat într-un mod mult mai prietenos, mai variat și interactiv,

stimulând motivația pentru studiu prin bogate reprezentări grafice, explicații diversificate.

În urma cercetării realizate, am constatat că atât elevii cu rezultate școlare bune, cât și cei cu rezultate mai puțin bune, sunt, în mai mare măsură, pregătiți să lucreze cu instrumentele digitale și să se formeze în spațiul online.

Recomandăm orientarea subiecților procesului educațional (cadru didactic / elev) spre valorificarea suportului didactic digital și intensificarea utilizării tehnologiilor educaționale moderne și diversificarea acestora în procesul de predare – învățare – evaluare.

Bibliografie

1. DULAMĂ, MARIA ELIZA. Metodologii didactice activizante: teorie și practică. Clusium, Cluj-Napoca, 2008.
2. CUCOȘ CONSTANTIN. Informatizarea în educație. Editura Polirom, Iași, 2006.
3. POTOLEA DAN, NOVEANU EUGEN (coord.), Simona Velea, Petre Botnariuc, Cornelia Novak, Olympus Istrate. Informatizarea sistemului de învățământ: Programul S.E.I. Raport de cercetare evaluativă. București: Universitatea din București, Facultatea de Psihologie și Științele Educației, 2008.
4. FĂT SILVIA, LABĂR ADRIAN VICENȚIU. EFICIENȚA UTILIZĂRII NOILOR TEHNOLOGII ÎN EDUCAȚIE RAPORT DE CERCETARE EVALUATIVĂ. EduTIC, 2009.
5. BOCOȘ MUȘATA, CHIȘ VASILE, IONESCU MIRON, LĂSCUȘ VOICU, PREDA VASILE, RADU IOAN; coord. Ionescu Miron, Radu Ioan. Didactica modernă, - Ed. a 2-a, rev., Editura Dacia, Cluj-Napoca, 2001.
6. IONESCU MIRON. Didactica modernă. Editura Dacia, Cluj-Napoca, 2004.
7. OPREA CRENGUȚA LĂCRĂMIOARA. Strategii didactice interactive - EDP, 2007.
8. MUREȘAN, P., Învățarea rapidă și eficientă, Editura Ceres, București, 1990.

CZU:37.018.43:004

OPORTUNITĂȚILE DE PETRECERE A UNEI ORE DE INFORMATICĂ CU AJUTORUL INSTRUMENTULUI DIGITAL CANVA.COM

IEȘEANU Dumitru

Școala Profesională nr. 2, Cahul, Republica Moldova

Rezumat. Instrumentul digital canva.com o resursă educațională la distanță, care oferă o interfață de conexiune interactivă dintre elev și profesor în mod individual sau în grup. Utilizarea instrumentelor digitale la distanță, propune o gamă variată de mijloace cu o asigurare minimă de soft.

Cuvinte cheie: testarea interactivă, instrument digital, grup de lucru, metode interactive de predare – învățare – evaluare la distanță.

OPPORTUNITIES TO SPEND AN HOUR OF COMPUTER SCIENCE WITH THE HELP OF THE DIGITAL TOOL CANVA.COM

Abstract. The digital tool canva.com a remote educational resource that provides an interactive connection interface between the student and the teacher individually or in a group. The use of remote digital tools proposes a wide range of means with minimal software insurance.

Keywords: interactive testing, digital tool, working group, interactive methods of teaching – learning – distance evaluation.

Motto: „Creativitatea înseamnă a lua elemente cunoscute și a le asambla în moduri unice”. (definiție de Jacque Fresco)

Introducere

Aparținem unei societăți în continuă schimbare, care devine tot mai digitalizată, marcată de incertitudine, complexitate și ambiguitate. Pentru a face față acestor schimbări, formatorii de orice nivel, fie cei din învățământul superior sau cei din sistemul vocațional, nivelul secundar sau din cel al adulților, trebuie să dea dovadă nu numai de competențe profesionale, ci și de competențe transversale relevante, precum: gândire critică și analitică, creativitate, abilități de a fi inovativ etc. [1].

Progresele în tehnologia digitală au permis elevilor să aleagă ce, cum și când să învețe. Se străduiesc pentru o învățare personalizată care să se potrivească preferințelor și nevoilor lor individuale. O cultură a învățării independente se dezvoltă puternic atunci când oamenii se îndreaptă să continue să învețe.

Instruirea ar trebui să sprijine în mod direct activitățile pe care angajații le desfășoară în lumea reală și la locul de muncă, mai degrabă decât să se concentreze pe

predarea cunoștințelor și a teoriei. Oamenii ar trebui să poată accesa această învățare specială în propriul context, atunci când au nevoie de ea [2].

În școala centrată pe elev, cadrul didactic pare „a pierde din importanță” pentru că elevul este centrul problemei. Lucru fals, deoarece el este cel puțin la fel de necesar și important. În învățarea interactivă, centrată pe elev, rolul cadrului didactic este mult mai de a dirija, coordona și a da încredere discipolului ce înfăptuiește însărcinarea la ore [3].

Actualitatea – Provocările învățării e-Learning și utilizarea nemijlocită a instrumentelor RED interactive o tendință ce determină modul de trecere la învățarea la distanță și diversificarea metodelor de predare.

Aprecierea necesităților – Odată cu apariția noilor necesități de a petrece orele în mediu virtual, au parvenit noile cerințe de a valorifica capacitatea de a dezvolta la discipolii săi capacitatea de ași exprima cunoștințele sale prin intermediul unui produs digital.

Descrierea problemei – Evoluția practicilor educative în scopul creșterii motivației și implicației elevilor în rezolvarea sarcinilor propuse digitale la ore, interactivitatea orelor.

Scop/Rezultate așteptate

- Oferirea noilor forme, ce vor determina succesul elevilor în studiul obiectului informatică. Adaptarea elevilor de ași exprima cunoștințele în mediul online
- Preluarea și executarea temelor prin exersare și documentare de la distanță

Obiective

Motivarea studiului obiectului informatică prin colaborare și aplicabilitate în context cu diferite instrumente digitale

Gestionarea și justarea elevilor la îndeplinirea sarcinilor

Implicarea elevilor în lucrul pe echipe

Diversificarea produselor finale

Metode

Instrumentul digital canva.com de prelucrare a imaginii 2D, 3D și video are o importanță deosebită în procesul de predare-învățare-evaluare. Este o platformă de design grafic unde poți să creezi materiale pentru social media, prezentări, afișe, documente, toate materialele vizuale de care un ONG are nevoie.

Opțiunile pentru a beneficia de această resursă:

Pachetul standard, însă limitat, care poate să fie folosit de o persoană - acesta oferă resurse potrivite pentru cineva care e la început

Pachetul Canva pentru nonprofit

Pachetul Canva pentru educație

Pachetul Canva pentru nonprofit -materiale premium, posibilitatea de a putea încărca fontul și culorile proprii etc. [4].

Interactivitatea presupune atât cooperarea – definită drept “forma motivațională a afirmării de sine, incluzând activitatea de avansare proprie, în care individul rivalizează cu ceilalți pentru dobândirea unei situații sociale sau a superiorității” – cât și competiția care este o “activitate orientată social, în cadrul căreia individul colaborează cu ceilalți pentru atingerea unui țel comun” (Ausubel).

Modul de implementare a procesului de învățare – predare – evaluare la distanță pe platforma canva.com (<https://www.canva.com/help>), pentru desfășurarea procesului interactiv avem nevoie de următoarele mijloace și pași de parcurs:

Mijloace necesare:

- Acces la internet
- Calculator PC, noteboock, tabletă sau smartphone
- Cameră web
- Browser web google Chrome – preferabil.
- Cont gmail.com sau gsuit education sau facebook



Fig. 1. Mijloace multimedia necesare pentru petrecerea unei ore online

Pași de parcurs:

- Crearea grupurilor de lucru
- Invitarea elevilor
- Adăugarea materialului teoretico – practic de pe platformă
- Validarea rezultatelor



Fig. 2. Pași necesari pentru procesul instructiv educativ de la distanță

Metoda de realizare practică – constă în următorii pași:

Eșantionul experimental Grupa 23 anul de studiu 2021- 2022 obiectul informatica.

1. Elevii ce fac parte din grupul experimental analizează materialele propuse la ore
2. Analizează și intervin prin intermediul platformei direct la procesarea datelor
3. Își elaborează nivelul de cunoștințe exersând problemele propuse cu ajutorul compilatorului
4. Aprecierea nivelului de cunoștințe
5. Efectuarea concluziilor asupra tematicii predate și asimilate

Datele experimentale sau acumulate pe parcursul două semestre a grupei 23 Școlii Profesionale nr.2 Cahul. Eșantionul experimental a fost primul semestru analizat fără implementarea procesului educativ interactiv prin utilizând platforma canva.com și apoi a fost petrecut un set de experimente de aplicare și înregistrare a reușitelor cu platformei learningapps.org. Datele experimentale s-au acumulat într-un tabel de rezultate.

Rezultate

Orice proces educativ ce duce la perfecțiune și promovare majorării ponderii de învățare asigură durabilitatea procesului educativ.

Etapa de prezentare a rodului muncii depuse este importantă, dar și cea mai dificilă, deoarece atât profesorul cât și elevii observă în ce măsură cunoștințele și capacitățile au trecut în competențe și aptitudini, adică din valori în sine – în valori pentru sine.

În continuare voi reprezenta rezultatele elevilor grupei 23 și media notelor la informatică pe parcursul a două semestre, în Figura 3:

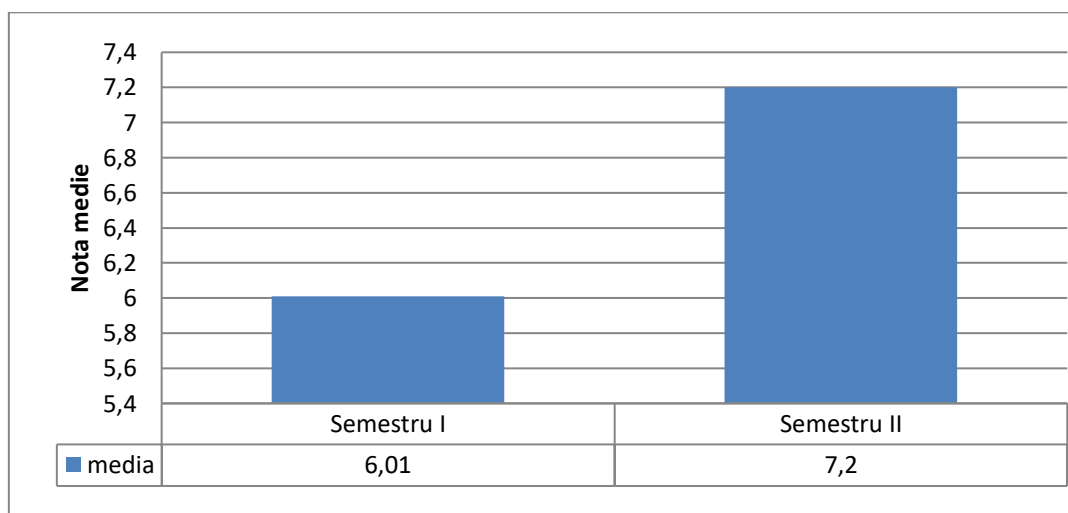


Fig. 3. Diagrama rezultatelor experimentale

Concluzii

Analizând rezultatele diagramei de mai sus observăm că nivelul elevilor este mai înalt. Ceea ce înseamnă că elevilor atât și profesorului aceste materiale la ore sunt foarte utile. Cu ajutorul acestor materiale orele devin mai interesante și mai atractive.

În urma analizei experimentului de implementare a instrumentului digital canva.com s - au ajuns la următoarele constatări și concluzii:

Îmbunătățirea imaginii de studiu a obiectului predat informatica;

Încurajarea elevilor de a lucra în echipă de a acționa;

Încurajarea și dirijarea pentru a duce un discurs relevant și actual temei propuse spre prelucrare;

Reușită crește atât pe grupă cât și individuală.

Un mare avantaj a elevilor în procesul de promovare a cunoștințelor constă în antrenamentul posibilităților sale de programare prin intermediul parcurgerii jocurilor interactive de pe platforma canva.com.

Orice oră ce se desfășoară cu ajutorul metodelor interactive la obiectul informatică mai cu seamă pentru promovarea competențelor practice de programare se petrece inevitabil cu ajutorul jocurilor interactive.

Bibliografie

1. OLGA ZUBIKOVA, ANDREI BRAICOV, DANIELA POJAR. – E-Teaching : Studii de caz / editori: Chișinău : Tehnica-Info, 2018 (Tipogr. "MS Logo"). – 116 p.
2. 4-metode-interactive-de-predare-online, <https://gutenberg.ro/4-metode-interactive-de-predare-online> data descărcării: 25.02.2022
3. LISIEVICI, PETRU –, Editura Aramis, 2002
4. Start resurse utile ONG-uri - Ghid dezvoltare Start ONG, <https://startong.ro/blog/wp-content/uploads/2021/10/Canva-Ghid-dezvoltare-Start-ONG-resur.pdf?fbclid=IwAR074n1pOqRYcZ2FCHZeyfm4PnX2rOQbyQrUuc6xaOmak-cHKhlY2QnmO3g> data descărcării: 25.02.2022

CZU:371.136+371.314.6:372.854

ÎNVĂȚAREA ÎN BAZA PROIECTULUI CA METODĂ EFICIENTĂ DE FORMARE A COMPETENȚEI DE UTILIZARE INOFENSIVĂ A COMPUȘILOR CHIMICI ÎN PROCESE BIOLOGICE CU IMPORTANȚĂ VITALĂ

PROCA Agnesea^{1,2}, COROPCEANU Eduard²

¹Gimnaziul Codreanca, r. Strășeni; ²Universitatea de Stat din Tiraspol

Rezumat. Învățarea în baza proiectului este promovată în context inter- și transdisciplinar cu scop de a fixa cunoștințele și de a antrena elevii în situații noi. Utilizarea proiectului ca metodă de formare a competențelor specifice chimiei facilitează transferul de cunoștințe și permite plasarea elevului în funcția de exersare maximă, de cercetare și dezvoltare a abilităților practice. Metoda proiectului oferă un mediu variat și semnificativ în care elevii își formează competențe complexe esențiale pentru integrarea eficientă în lumea modernă.

Cuvinte-cheie: competență, utilizare inofensivă, chimie, proiecte, securitatea sănătății.

PROJECT-BASED LEARNING AS AN EFFICIENT METHOD OF FORMING THE SKILLS OF INOFFENSIVE USE OF CHEMICAL COMPOUNDS IN VITALLY IMPORTANT BIOLOGICAL PROCESSES

Abstract. Project-based learning is promoted in an inter- and transdisciplinary context with the aim of fixing knowledge and training students in new situations. The use of the project as a method of training specific competencies chemistry facilitates the transfer of knowledge and allows the placement of the student in the function of maximum practice, research and development of practical skills. The project method provides a varied and meaningful environment in which students form complex competencies essential for effective integration into the modern world.

Keywords: competencies, harmless use, chemistry, project, health security .

*Mult prea des oferim elevilor răspunsuri pe care le cerem să le rețină,
decât probleme pe care să le rezolve (Roger Lewin)*

Introducere

Educația contemporană este orientată spre formarea competențelor profesionale funcționale, care ar produce plusvaloare activității în câmpul muncii. Aceste competențe pot fi dezvoltate prin activități creative, cu caracter constructivist, în cadrul cărora se cristalizează personalitatea autodidactă și inovativă pe parcursul întregii vieți. Una dintre căile de sporire a motivării tinerilor de implicare și antrenare permanentă a lor în activități de dezvoltare personală este implicarea în proiecte (de cercetare, STE(A)M, de dezvoltare a comunității, de elaborare a unor materiale pentru spațiile educaționale etc.).

Instruirea în baza proiectelor nu reprezintă o idee nouă, fiind utilizată din prima jumătate a sec. XX. Așa cum proiectul este o acțiune individuală sau colectivă, care are un obiectiv bine definit, caracterizându-se prin inter- și transdisciplinaritate și deseori depășind limitele curriculare, valoarea proiectului constă dobândirea noilor cunoștințe și experiențe și crearea viziunilor despre lume în contextul unor activități reale. Aceasta permite verificarea cunoștințelor teoretice în practică și formarea abilităților experimentale, dar totodată și formarea unor atitudini față de experiențele trăite. Deci, putem afirma, că proiectul este o cale eficientă de formare a competențelor. Proiectul permite centrarea instruirii pe elevi și creează condiții de „a învăța cu mintea, inima și mâinile” (J.H. Pestalozzi) [1-3]. Formarea competențelor la chimie are loc în condiții specifice, fiind determinată în cea mai mare parte de cercetări științifice, exprimată prin activități de laborator, experimente demonstrative, dar și prin proiecte de cercetare. Eficiența procesului de învățare este asigurată pe implicarea educabililor în diverse activități experimentale atât în condiții de implicare fizică, cât și în cadrul laboratoarelor virtuale. Aplicarea sistematică a proiectelor de cercetare în procesul de instruire la chimie permite formarea unor competențe funcționale și integrarea achizițiilor din domeniile conexe cu scopul soluționării unor probleme concrete [4].

Rezultate și discuții

Conținuturile curriculare la chimie pentru clasele VII-IX dezvoltă cunoștințele elevilor despre lumea înconjurătoare, fiind inițial axate pe mediu, materie, compoziția substanțelor, protecția mediului și în continuare până la clasa IX cuprind conținuturi precum clasele de compuși anorganici, proprietăți, soluții, produse chimice, elemente și compuși cu importanță practică, atingând utilizarea inofensivă a substanțelor pentru calitatea vieții și utilizarea inofensivă a unor compuși chimici în activitatea cotidiană pentru progresul modern. Sistemul educațional trebuie să se axeze pe valorizarea prin produse care să demonstreze capacitatea educabililor de a aplica în practică cele studiate [1]. Activitățile educaționale și produsele recomandate în curriculumul la chimie reprezintă un fundament al formării competențelor specifice chimiei. În acest context, profesorul este cel care proiectează și dirijează procesul, selectând acele metode, care fiind corelate corect și atent cu unitățile de competență, competențele specifice și conținuturile corespunzătoare la chimie, asigură eficiență maximă a procesului educațional [5, 6].

Din varietatea de metode aplicate la orele chimie, învățarea în baza proiectului oferă posibilitatea de a dezvolta creativitatea, și gândirea analitică, inițiativa și

responsabilitatea, abilitățile de colaborare, dar și abilitățile digitale. Elaborarea proiectelor axate pe probleme reale și care corespund intereselor elevilor permit perceperea integrității lumii organice, să determine domeniile de utilitate practică a compușilor studiați cu efecte economic avantajoase și minimalizarea riscurilor pentru mediul ambiant și sănătatea populației. Selectarea proiectelor inter- și transdisciplinare, proiectelor de cercetare sau a celor STE(A)M încurajează elevii să se implice activ în procesul de investigare, ca rezultat fiind formarea competențelor specifice disciplinei, și în parte a competenței de utilizare inofensivă a compușilor chimici în procese biologice cu importanță vitală [7].

La începutul anului de studii 2021-2022, a fost realizat un chestionar cu 51 elevi din clasele VIII-IX din Gimnaziul Codreanca, raionul Strășeni, cu scopul de a identifica care sunt metodele preferate de învățare și care este nivelul de familiarizare cu proiectele de cercetare și proiectele STE(A)M.

În rezultatul realizării chestionarului s-a depistat:

- * elevii nu cunosc sau cunosc foarte puțin despre specificul proiectelor de cercetare și proiectelor STE(A)M;
- * elevii învață preponderent prin: observare, explicație, schematizare, algoritmizare etc.;
- * elevii aplică mai puțin metoda proiectelor, dat fiind faptul că și în cadrul disciplinelor școlare se propun la alegere realizarea anumitor proiecte;
- * disciplinele la care elevii au realizat proiecte cel mai des sunt: limba și literatura română, geografie, fizică, continuând cu o diminuare la biologie, chimie (Figura 1).

Ca exemplu poate servi participarea elevilor din Gimnaziul Codreanca, raionul Strășeni la concursul „Tânărul cercetător” cu proiecte STEAM. Unul dintre proiectele elaborate este „Sărurile – de la chimie la viața cotidiană”. Elevii au manifestat curiozitate în desfășurarea activităților planificate, au elaborat obiectivele, scopul, au selectat metodele și obiectul cercetării, au proiectat etapele de lucru. Activitățile realizate în acest proiect au inclus aspectul științific: definiția, compoziția, denumirea, proprietățile și utilizarea sărurilor, descrierea tehnologiei de extracție și obținere a unor săruri frecvent utilizate în viața cotidiană; aspectul artistic: elaborarea desenelor în baza picturii cu săruri; aspectul matematic: rezolvarea problemelor cu caracter aplicativ în viața cotidiană și aspectul practic: demonstrarea experimentală a conductibilității electrice a soluțiilor și topiturilor de săruri cu ajutorul senzorilor.

Rezultatele au fost analizate împreună, elevii fiind ghidați de profesor pe parcursul activităților și în elaborarea concluziilor. Produsele elaborate de elevi în baza

proiectelor conform conținuturilor curriculare la chimie în clasele VII-IX, s-au realizat după structura:

1. Tema proiectului;
2. Problema cercetată;
3. Actualitatea temei;
4. Obiectul cercetării;
5. Scopul proiectului;
6. Obiectivele proiectului;
7. Metodele aplicate;
8. Cercetarea propriu-zisă;
9. Rezultatele obținute;
10. Concluzii;
11. Bibliografie.

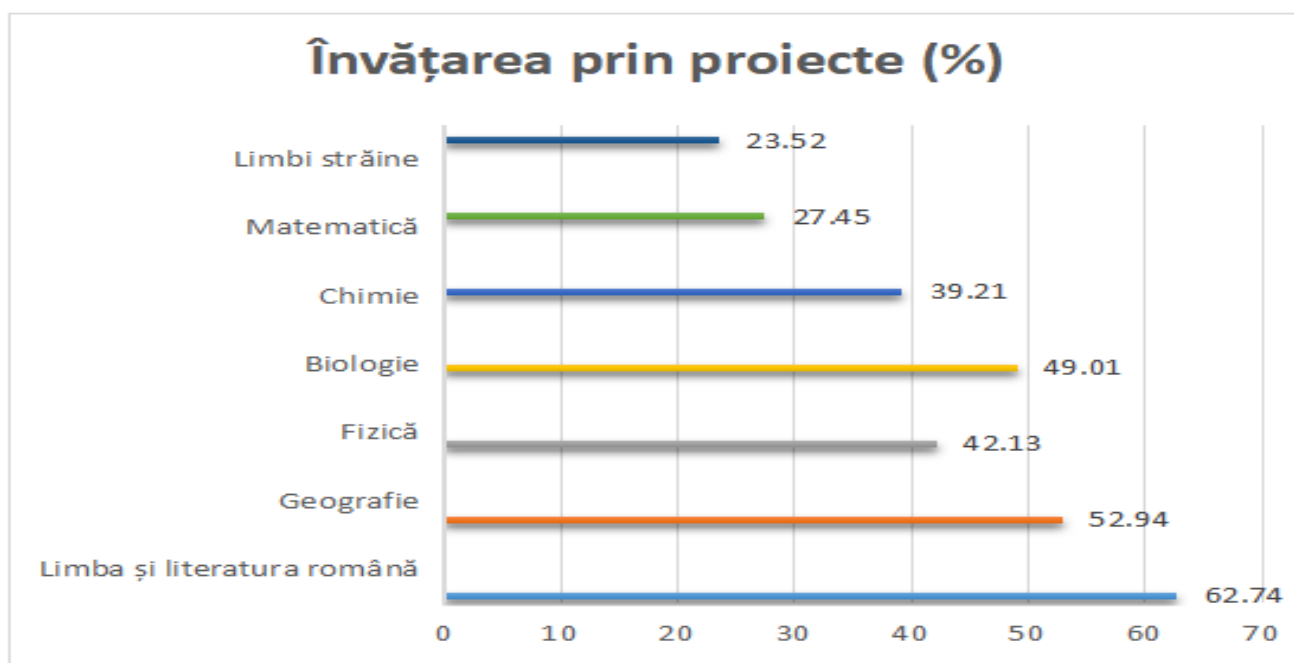


Fig. 1. Învățarea prin proiecte la disciplinele școlare

Modalitățile de realizare a produselor: prezentări digitale, pliante, panouri, postere, referate, filmulețe, colaje, buletine informative etc.

Criteriile de evaluare a produselor elaborate în baza proiectelor:

- Originalitatea și importanța informației prezentate;
- Conținutul științific al proiectului;
- Mesajul transmis de echipă/elev;

- Sursele de documentare a proiectului;
- Încadrarea în timpul acordat prezentării [6,8].

În procesul de învățare la chimie, elevii claselor gimnaziale realizează diverse proiecte de cercetare propuse în curriculumul 2019, conform tabelului 1.

Au fost propuse spre realizare și proiecte elaborate de profesor în contextul formării la elevi a competenței de utilizare inofensivă a substanțelor în activitatea cotidiană, cu responsabilitate față de sănătatea personală și grijă față de mediu, cum ar fi proiectul STE(A)M „Sărurile – de la chimie la viața cotidiană”, „Suntem ceea ce consumăm”, „Chimia – o binecuvântare sau un blestem?”, „Chimia și bucătăria”, „Chimia și sănătatea”, „Chimia și istoria”.

Tabelul 1. Conținuturile tematice ale proiectelor la chimie în treapta gimnazială

Clasa	Nr. proiect	Subiectul proiectului	Produse realizate	Perioada
VII	1	Arborele chimic al Familiei și valorile personale/ Sistemul Periodic – Abecedarul chimiei	Postere, albume, prezentări digitale, colaje	octombrie 2021
	2	Pașaportul chimic al unei substanțe	pliante, buletine informative	februarie 2022
	3	Factorii de poluare a apei/aerului în localitatea mea		aprilie-mai 2022
VIII	1	Reacțiile chimice în lumea înconjurătoare	Postere, albume, prezentări digitale, colaje	octombrie 2021
	2	Top 10 substanțe anorganice din viața mea	pliante, buletine informative,	februarie 2022
	3	Apa – miracolul vieții	referate,	martie-aprilie 2022
	4	Reclama unui produs chimic	filmulețe video	mai 2022
IX	1	Tabelul Periodic – alfabetul materiei	Postere, albume, prezentări digitale, colaje	septembrie 2021
	2	Apa potabilă din Republica Moldova: prezent și viitor		octombrie 2021

	3	Istoria unei monede	pliante, buletine informative, referate, filmulețe video, rapoarte	noiembrie-decembrie 2021
	4	Recordurile nemetalelor și ale compușilor lor		martie-aprilie 2022
	5	Chimia – știință și artă		mai 2022

În rezultatul realizării proiectelor de cercetare sau STE(A)M la chimie, dezvoltăm la elevi majoritatea competențelor-cheie, în baza cărora se dezvoltă abilitatea de a lucra cu substanțele chimice în securitate pentru sănătate. În consecință se creează mediu favorabil pentru formarea competențelor specifice la chimie, inclusiv competența de utilizare inofensivă a substanțelor în activitatea cotidiană, cu responsabilitate față de sănătatea personală și grijă față de mediu [5, 6].

În baza proiectelor realizate cu elevii claselor VII-IX la chimie (Figura 2), a fost elaborat un chestionar similar celui propus la început de an școlar, iar rezultatele au întrecut așteptările. A crescut considerabil numărul elevilor ce consideră că proiectele sunt o sursă de inspirație, motivație și cunoaștere la chimie.



Fig. 2. Realizarea proiectului STEAM la chimie

La fel observăm o creștere a % de elevi ce au selectat proiectele ca metodă preferabilă pentru învățarea chimiei (Figura 3).

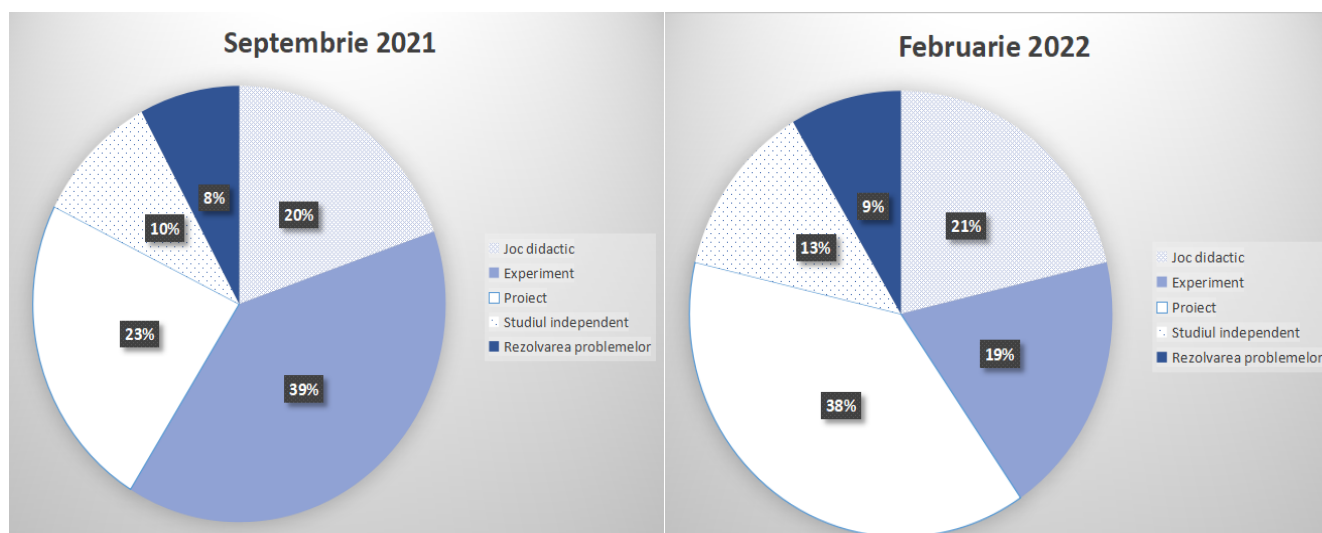


Fig. 3. Preferințele elevilor în selectarea metodelor de învățare la chimie

Astfel, învățarea prin proiecte reprezintă o metodă eficientă de formare a competenței de utilizare inofensivă a compușilor chimici în procese biologice cu importanță vitală. Elevii își largesc orizonturile cunoașterii, pot aplica cunoștințele dobândite în diverse domenii și situații noi, dezvoltând abilitățile practice, dar și un comportament responsabil față de securitatea vieții personale și grija față de mediu.

Concluzii

Învățarea prin proiecte la chimie are ca scop motivarea pentru o instruire conștientă și activă, care să producă efecte pozitive, de dezvoltare a personalității elevului. În cadrul proiectelor sunt implicate integral cunoștințele și abilitățile din toate domeniile pentru elaborarea soluțiilor eficiente, fapt care contribuie la formarea competențelor funcționale, caracteristice unei personalități flexibile, capabile de reorganizare rapidă a algoritmilor de acțiune în dependență de contextul creat. Formarea competenței de utilizare inofensivă a compușilor chimici în procese biologice cu importanță vitală are un impact deosebit asupra atitudinii educabililor asupra proceselor din mediul ambiant, înțelegerea mecanismelor de protecție a sănătății proprii și a securizării comunității, oferind repere fundamentale pentru armonizarea prin responsabilizarea conviețuirii în biogeocenoze complexe. Pentru consolidarea acestei competențe este necesar de elaborat un mecanism eficient de dezvoltare din

perioada adolescenței până la inserția în câmpul muncii cu perspectiva asigurării autonomiei procesului pe parcursul întregii vieți.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectului ANCD 20.80009.5007.28 „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexelor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”

Bibliografie

1. CAZACIOI, N.; COROPCEANU, E.. Educația STE(A)M – o nouă paradigmă a învățării. In: *Cultura cercetării pedagogice: provocări și tendințe contemporane*. Ediția 1, Vol.3, 5-6 iunie 2021, Chișinău. Chișinău: Tipografia Universității de Stat din Tiraspol, 2021, pp. 22-33. ISBN 978-9975-76-345-5.
2. CRISTEA, S. Instruirea prin proiecte. *DidacticaPro*, 2018, nr.1 (107), pag. 57-60.
3. ULRICH, C. Învățarea prin proiecte. Ghid pentru profesori. Iași: Polirom, 2016.
4. AMOAȘII, T. Aspecte ale utilizării metodei proiectului în activitatea didactică. *Tehnocopia: revistă științifico-metodică*. 2014, nr. 1(10), pag. 69-75.
5. CUTASEVICI, A., [et al.], CRUDU, V., GORAȘ, M., *Chimie: Curriculum național: Clasele 7-9: Curriculum disciplinar: Ghid de implementare/ Ministerul Educației, Culturii și Cercetării al Republicii Moldova; Chișinău: Lyceum, 2020.*
6. Repere metodologice privind organizarea procesului educațional la chimie în anul de studii 2021-2022. https://mecc.gov.md/sites/default/files/13_recom_chimie_ro_2021-22_final.pdf
7. ROTARI, N., CHIȘCA, D., COROPCEANU, E. Aspecte ale strategiei de proiectare–monitorizare–evaluare a proiectelor STE(A)M la disciplina Chimie. In: *Acta et commentationes. Științe ale Educației*. 2020, nr. 1, pag. 21-30.
8. https://issuu.com/svetlanafrumusachi/docs/workshop_proiect_steam_1.pptx

CZU:37.016:54

FOLOSIREA RESURSELOR COGNITIVE ÎN PREDAREA LECȚIILOR DE CHIMIE

RADU Larisa Simona

Școala Gimnazială Spectrum, Constanța, România

Rezumat. *Chimia este una dintre disciplinele programului școlar în care elevii au o dificultate în învățarea conținutului. Aceste dificultăți pot fi cauzate de lipsa metodelor de a atrage atenția și de a motiva învățarea și de aceea scopul acestui proiect este de a aduce elevilor considerații atât teoretice, cât și practice cu scopul de a crește atractivitatea lecțiilor de chimie, pentru a facilita învățarea elevilor folosindu-ne de resursele cognitive ale educabililor, resurse achiziționate din cotidianul zilnic. Această lucrare a fost dezvoltată pe baza unui chestionar la clasa a 8-a de gimnaziu aplicat pentru a analiza cunoștințele anterioare și interesul elevilor pentru disciplina chimie. Utilizarea de noi strategii în sala de clasă oferă învățare semnificativă, ca de exemplu tema cosmeticelor prezente în viața de zi cu zi, astfel, ajutând la construirea cunoștințelor elevilor din piese de puzzle deja cunoscute.*

Cuvinte cheie: metodologii de predare, resurse cognitive, chimie.

COGNITIVE RESOURCES USE IN TEACHING LESSON CHEMISTRY

Abstract. *Chemistry is one of the subjects in the school curriculum in which students have great difficulty in learning the content. These difficulties can be caused by the lack of methods to attract attention and motivate learning and therefore the aim of the project is to bring students both theoretical and practical considerations in order to increase the attractiveness of chemistry lessons to facilitate students' learning using our cognitive resources of learners, resources acquired from everyday life. This paper was developed on the basis of an 8th grade high school questionnaire applied to analyze students' prior knowledge and interest in chemistry. The use of new strategies in the classroom provides meaningful learning, such as the theme of cosmetics present in everyday life, thus helping to build students' knowledge from already known puzzle pieces.*

Keywords: teaching methodologies, cognitive resources, chemistry.

Introducere

Predarea chimiei pentru o lungă perioadă de timp a fost limitată doar la utilizarea metodelor tradiționale care nu au atracție pentru elevi, indiferent de nivelul de învățământ. Potrivit lui Lima et al. (2000), în cele mai multe cazuri, ea fost rezumată la calcule matematice și stocarea în memorie a formulelor și clasificărilor compușilor, care nu apreciau din punct de vedere practic necesitatea cunoașterii aspectelor conceptuale ale chimiei conținute în programele școlare. Aceasta implică în mod direct o motivare și rezultate scăzute ale elevilor la clasă (Sousa et al., 2015).

Chimia este una dintre disciplinele curriculare în care elevii au mari dificultăți în învățarea conținutului. Aceste dificultăți pot fi cauzate de lipsa metodelor de a atrage atenția și de a motiva învățarea.

În ultimii ani, s-a discutat mult despre necesitatea reformei metodologiilor de predare. Potrivit lui Cunha (2012), dezvoltarea elevilor este considerată un rezultat al muncii profesorului. Ideea de a preda stimulând interesul elevilor a devenit o provocare pentru competențele profesorilor. Profesorul nu poate juca doar rolul de transmițător de cunoștințe nefăcând nicio legătură cu experiențele elevilor ci în mod real ar trebui să acționeze ca un mediator al cunoașterii sub toate aspectele ei deoarece știm că resursele cognitive nu pot fi transmise genetic ci doar construite. Potrivit Cunha (2012), interesul elevilor a devenit forța motrice a procesului de învățare și profesorii, în rolul de formator care încurajează învățarea. De aici vine necesitatea dezvoltării permanente a metodologiilor de predare care să poată să fie utilizate ca instrumente motivaționale pentru învățarea chimiei folosind un conținut astfel încât să trezească curiozitatea studenților să îi motiveze să își dorească să învețe chimie, dar și celălalte științe ale naturii ele fiind într-o strânsă legătură.

Una din metodele la care putem apela pornește din realitatea socială în care reclamele la cosmetice sunt pregnant vizibile în media, în care vârsta educabililor, adolescența face ca acestei categorii de bunuri de larg consum săi fie alocate resurse cognitive, de interes și chiar materiale destul de reprezentative. Cosmeticele sunt partea vieții cotidiene a oamenilor din cele mai vechi timpuri care au folosit deja, de exemplu, unele materiale precum laptele și miere pentru baie pentru proprietățile emoliente, cunoștințe au fost acumulate istoric în scopul de înfrumusețare, bunăstare și igienă. Din această perspectivă, cosmeticele sunt un posibil exemplu de produse legate de diverse concepte științifice de chimie și disciplină care sunt prezente în viața socială.

Ținând cont de aceste considerații și pe baza unui context abordat într-un mod interdisciplinar, am decis să dezvolt un subiect care are intenția de a găsi subvenții teoretice și practice pentru lecțiile de chimie cu rolul de a face disciplina mai atractivă elevilor mei și de ai face să descopere în această disciplină cunoștințe mai apropiate și comune în context social zilnic făcând apoi interconectarea acestora cu cunoștințele științifice ale programei școlare (Santos et al., 2016).

Proiectul de asemenea își propune să ofere elevilor o nouă metodologie de educație care se diferențiază de propunerile convenționale, trecând astfel la o predare mai dinamică a chimiei, permițând astfel o mai mare interacțiune între elevi și profesori și promovarea unei învățări eficiente în timp.

Materiale și metode

Acest studiu a fost realizat pe parcursul mai multor ore de curs. O primă etapă a

vizat să facă cunoscută tuturor elevilor tema la care se lucrează și analizarea nivelului de familiaritate pe care îl aveau elevii cu aceasta. De asemenea, în clasă a fost aplicat un chestionar cu scopul de a evalua cunoștințele anterioare și a analiza interesul elevilor față de disciplina chimie, precum și metodologiile de predare dezvoltate până acum.

Chestionarul a constat din întrebări simple, unde au fost expuse cele trei probleme considerate cele mai importante:

1. Ți place chimia? Justificați răspunsul dvs.
2. Ce părere aveți despre metodele folosite de profesorii lor?
3. Cunoașteți vreo substanță prezentă într-un fel de cosmetică? Care sunt unele dintre aceste substanțe.

Următoarea etapă a constat într-un studiu-prelegere ce s-a intitulat „Cosmeticele în istoria civilizației umane” și a avut ca scop contextualizarea subiectului pornind informații istorice, evidențiind utilizarea produselor cosmetice din cele mai vechi timpuri, precum și aspectele biologice și chimice.

În continuare, procesul de învățare a vizat susținerea curiozității prin alcătuirea unui set de cosmetice uzuale folosite zilnic de către elevi, prin analizarea compoziției chimice pornind de la simpla lecturare a etichetelor de pe ambalaj, apoi a efectelor scontate produse asupra organismului, dar mai ales pe efectele observate în mod real prin utilizarea lor faptică.

La sfârșit cosmeticele au fost analizate din punct de vedere fizico-chimic folosindu-se cunoștințe acumulate anterior, ca de exemplu noțiunile de soluții, componenții ai soluțiilor, dizolvanți, concentrații ale soluțiilor, pH-ul și efectele lui, indicatori de pH utilizați în laborator, dar și cei ecologici obținuți din plante, uleiuri volatile și metodele lor de obținere prin procedee de extracție simple sau distilare, etc.

Sesiunea practică experimentală a vizat mai multe experimente ușor de realizat în condițiile unui mod de predare mixt fizic/online, ceea ce a însemnat că unii dintre elevii au putut realiza partea experimentală acasă ca apoi să o prezinte colegilor obținerea unui extract volatil pe bază solubilizării (uleiul de arahide), determinarea experimentală a pH-ului unor cosmetice și soluții folosite zilnic, extracția uleiurilor volatile de mentă, lamâie, portocale, etc. (Condrea C.C., 2018).

Rezultate și discuții

Pe baza propunerii de a lega problema cosmetică cu concepte care o înconjoară cu referire la interdisciplinaritate și contextualizare, s-a aplicat eleviilor un chestionar inițial care vizează examinarea studenților cunoștințe anterioare și interesul acestora

pentru disciplina chimie și metodologii de predare dezvoltate. Chestionarul a constatat din întrebări simple:

- 1 Ți place chimia? Justificați răspunsul dvs.
- 2 Ce părere aveți despre metodele folosite de profesorii lor?
- 3 Cunoașteți vreo substanță prezentă într-un fel de cosmetică? Care sunt unele dintre aceste substanțe?

În unele cazuri, elevii au răspuns nu le place disciplina, alții au spus că au luat în considerare și metodologia de predare aprofesori corecți, dar teoretizați, dându-se ca exemplu monotonia lecțiilor, lipsa experimentelor și mai ales faptul că pot nu relaționeze conceptele cu viața lor de zi cu zi, de aceea nu înțeleg utilitatea pe deplin a disciplinei de predare. A treia întrebare, la rândul ei, este legată de cunoștințele anterioare ale fiecărui elev. Unii elevi au putut răspunde fără mare dificultate dând mai multe exemple de substanțe, o altă parte a elevilor au răspund negativ. În fine, o minoritate de elevii care au răspuns la chestionar au lăsat întrebarea fără răspuns.

Când a fost aplicată și prezentată lucrarea propusă despre cosmetice în sala de clasă, fiind o temă actuală și prezentă în viața fiecăruia, s-a remarcat o mare acceptare de către elevi, care erau foarte motivați și participativi din momentul propunerii până la închiderea proiectului.

Prelegerile au avut o abordare interdisciplinară de conceptele istorice, biologice, la aspectele chimice și au fost întotdeauna deschise la anchete și relatări ale experiențelor trăite de elevi.

Cu aceste experimente practice a fost posibil să se ofere interacțiunea, motivarea și participarea tuturor celor implicați. În consecință, această activitate ar putea ajuta la construcția de cunoștințe științifice și să promoveze dezvoltarea în resursele cognitive și modul de gândire al fiecărui elev individual. Asta ar putea fi perceput prin nou întrebări după încheierea practică, pentru că elevii au fost capabili să răspundă mai adecvat la întrebările făcute. Din această metodă ei au putut să perceapă relația dintre cunoaștere și viața de zi cu zi.

Utilizarea de noi strategii care poate oferi a învățare semnificativă prin corelarea unui subiect precum cosmeticele, care este prezent în viața de zi cu zi a tuturor cu resursele cognitive științifice care o înconjoară se poate obține efect pozitiv și o creștere a motivației și a participării și datorită faptului că elevii au declarat că nu le place chimia, aceste metode pot motiva învățarea prin interacțiunea dintre profesor-elev și elev-elev.



Fig. 1. a) extract din ulei de arahidă; b) pH-ul la gel de corp; c) pH-ul la săpun lichid



Fig. 2. a) pH-ul la șampon de păr, b) pH-ul la gel de corp, c) pH-ul soluției de geamuri

De asemenea, se remarcă faptul că elevii s-au exprimat în general entuziasm atunci când subiectul cercetării este ceva prezent în viața lor de zi cu zi. Familiarizarea elevilor cu tema a oferit dezbateri mai bune, care de cele mai multe ori au fost însoțite de relatări ale propriilor experiențe despre utilizarea produselor cosmetice.

Concluzii

Utilizarea noilor metodologii în învățarea chimiei este din ce în ce mai mult necesar, întrucât se știe că profesorul ar trebui să acționeze ca broker de cunoștințe și mereu să caute căi pentru ca elevii lor să înțeleagă cât mai clar fiecare subiect predat.

Aceste abilități de interacțiune, motivație și construcție au fost realizate de elevii implicați în propunerea didactică. După intervenție, elevii au dat dovadă de măiestrie de conținut, exprimând cunoștințe detaliate, fiind capabili făcă relaționări cu toate lucrurile văzute în clasă, astfel, recunoscând importanța disciplinei chimie.

Bibliografie

1. CUNHA, M.B. Games not teaching chemistry: Theoretical considerations for use in the classroom. *New Chemistry in school*. 34(2): pp. 92-98. 2012.
2. CONDREA, C.C. *Chimia alimentelor*, ed. Tizzz: 85, pp. 112-115, 120-121. 2018.
3. LIMA, J.F.L., PINA, M.S.L., BARBOSA, R.M.N., JÓFOLI, Z.M.S. A contextualização no Ensino de Cinética Química. In: *Química Nova da Escola*. 2000, 11(2): pp. 26-29.
4. SANTOS, J.C.O., COSTA, E.O., LIMA, R.C.S.L., ARAÚJO, D.S., SOUSA, A.S. Alternative ways in chemistry teaching: Providing the creativity of high school students. In: *Acad. J. Educ. Res.* 2016, 4(4): 069-074.
5. SOUSA, A.S., SILVA, A.S., ARAÚJO, D.S., SILVA, R.J.D., COSTA, E.O., LIMA, R.C.S., JUNIOR, J.C.O., PAULA, J.C.F., SANTOS, J.C.O. O Pibid Contextualizando o Ensino de Química Através do Teatro. In: *Química: ciência, tecnologia e sociedade*. 2015, 4(2): pp. 71-80.

CZU:37.016:54+001.8`1:371.314.6

APLICAȚII ALE INSTRUIRII PRIN CERCETARE ȘI ALE ABORDĂRII STEM ÎN CADRUL ORELOR DE CHIMIE

ROTARI Natalia, COROPCEANU Eduard

Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republica Moldova

Abstract. *Research learning, realized through the implementation of the STEM approach, is a current and necessary direction for training both, students and society as a whole. The reconceptualization of traditional learning models, determined by the knowledge-based information society, tends to structure and develop a new way of thinking and closed-circuit learning motivation, which is directly found in education through research and STEM education. This article focuses on the conceptualization of research training, including the implementation of the STEM approach, and describes some applications in Chemistry classes, in accordance with the curricular provisions.*

Keywords: *research learning, STEM approach, STEM cycle, project-based learning, problem-based learning.*

APPLICATIONS OF RESEARCH TRAINING AND STEM APPROACH IN CHEMISTRY CLASSES

Rezumat. *Instruirea prin cercetare, inclusiv realizată prin implementarea abordării STEM, reprezintă o direcție actuală și necesară formării atât a elevilor, cât și a întregii societăți. Reconceptualizarea modelelor tradiționale de învățare, determinate de societatea informațională bazată pe cunoaștere, tinde spre structurarea și dezvoltarea unui nou mod de gândire și motivație de învățare în circuit închis, ceea ce se regăsește nemijlocit în educația prin cercetare și educație STEM. Articolul de față este axat pe conceptualizarea instruirei prin cercetare, inclusiv prin implementarea abordării STEM și descrie unele aplicații în cadrul orelor de Chimie, conforme prevederilor curriculare.*

Cuvinte cheie: *instruire prin cercetare, abordare STEM, ciclu STEM, învățare bazată pe proiect, învățare bazată pe problem.*

Introducere

Alfabetizarea în domeniul Științe ale naturii este direct proporțională atât formării competențelor cognitive și metacognitive, precum și motivației personale a educabililor [1]. Instruirea bazată pe cercetare, inclusiv realizată prin implementarea abordării STEM, în contextul tranziției educației de la o abordare tradițională spre o abordare modernă, adaptată societății informaționale, reprezintă o prerogativă în acest sens.

Instruirea prin cercetare (sau *instruirea bazată pe cercetare – IBC*) este definită, în acest context, drept o perspectivă de dezvoltare a unui mod de a gândi despre predare și învățare („**gândire în circuit închis**” – fiecare soluție identificată provoacă spre noi întrebări), conturând o paradigmă a învățării [2]. Totodată, acest termen, nu se referă nemijlocit la „*cercetare științifică*” și la elaborarea unor „*rapoarte complexe de cercetare*”, ci reprezintă o abordare distinctă a predării, care deplasează

accentul învățării, în mod constructiv, de la profesor spre elevi, plasând elevii în centrul propriului proces de învățare drept „*cercetători*” activi.

Abordarea STEM/STEAM reprezintă o ramură distinctă în cadrul *instruirii prin cercetare*, având drept funcție de bază integrarea cunoștințelor din domeniul științelor naturii, tehnologiei, ingineriei și matematicii la nivel multidisciplinar/pluridisciplinar și transdisciplinar [3], ținând motivația învățării științelor naturii aplicate în tehnologie și inginerie, cu o permanentă argumentare logico-matematică.

Aplicarea acestei abordări ale educației axate pe investigare/cercetare și proiect, se include nemijlocit în contextul învățării bazate pe problemă (IBP) – metodă de învățare care structurează „*conținutul curricular în jurul unor situații problematice*” versus subiectelor sau disciplinelor [4].

Competențele specifice disciplinei Chimie, vizate în Curriculumul ediția 2019 [5], urmăresc tendința modernizării procesului educațional la Chimie, punând accent pe formarea și dezvoltarea competențelor din punct de vedere al utilității practice a substanțelor, rolului și impactului acestora asupra mediului înconjurător și asupra sănătății, implicând elemente ale instruirii pe bază de problemă, instruirii prin cercetare și investigare, inclusiv ale abordării STEM.

Metode și materiale

Aplicarea acestei abordări în cadrul orelor nu vizează, cu siguranță, conținutul curricular integral, ci rămâne flexibilă de a fi implementată în concordanță cu diferiți factori particulari: specificul unității de conținut, cadrul temporal, competențele pedagogice ale cadrului didactic, gradul de competență al grupului de elevi ș.a. De asemenea, studierea conținuturilor educaționale prin prisma instruirii prin cercetare, nu implică neapărat încadrarea elevilor în activități complexe de cercetare, cum ar fi implementarea proiectelor (proiecte investigative, proiecte de tip STEM/STEAM), ci ar putea fi aplicat fragmentat, implicând parcursul structurat al unei ore sau doar în cadrul unor etape distincte ale lecției.

Este de menționat că în cadrul abordării STEM – ca model de formare a unui mod de gândire „*în circuit închis*”, având drept punct de plecare componenta „S” – Științe (cunoștințe științifice de bază), nu este indispensabilă integrarea tuturor celor 4 (*5) componente de bază ale acesteia (Tehnologie, Inginerie, *Arte, Matematică) (Figurile 1, 3, 4). Imperios rămâne a fi păstrarea unei continuități logice de formare a modului de gândire structurat pe: **definirea problemei → clarificarea conceptelor**

științifice → încadrarea problemei în actualitatea globală, locală, individuală → trasarea soluțiilor posibile → stimularea identificării noilor probleme.

Rezultate și discuții

În continuare este prezentat un exemplu coerent de aplicare în practică a instruirii prin cercetare, prin prisma abordării STEM, în cadrul orelor de Chimie, la unitatea de învățare: *Substanțe pure și amestecuri în viața cotidiană*, clasa a VII-a.

La prima etapă are loc încadrarea elevilor într-o problemă de ordin global, cum ar fi: **„Apă potabilă curată și accesibilă pentru toți”**. Se recomandă discutarea/prezentarea actualității problemei ca metodă de captare a atenției (etapa de evocare). Drept reper ar putea servi următoarele idei cheie:

- degradarea accelerată a calității apei potabile la nivel global;
 - accesul la apă potabilă variază dramatic în funcție de regiune geografică (există regiuni unde apa potabilă este insuficientă sau chiar lipsește, populația fiind total dependentă de importul acesteia);
 - preocupările organizațiilor mondiale cu privire la asigurarea cu apă potabilă (OMS, ONU ș.a.);
 - impactul asigurării cu apă potabilă asupra problemelor stringente (milioane de decese anuale ale copiilor și maturilor din cauza consumului de apă cu impurități);
- cercetările și invențiile tehnologice necesare includ: noi procese de desalinizare, noi procese de purificare (filtrare, dezinfecție etc.) mai ieftine și eficiente din punct de vedere energetic; identificarea și dezvoltarea noilor tehnologii portabile, rentabile, pentru analiza și tratarea apelor subterane contaminate care ar putea fi utilizate pentru consum ș.a. [6]. *Exemplul 1:*

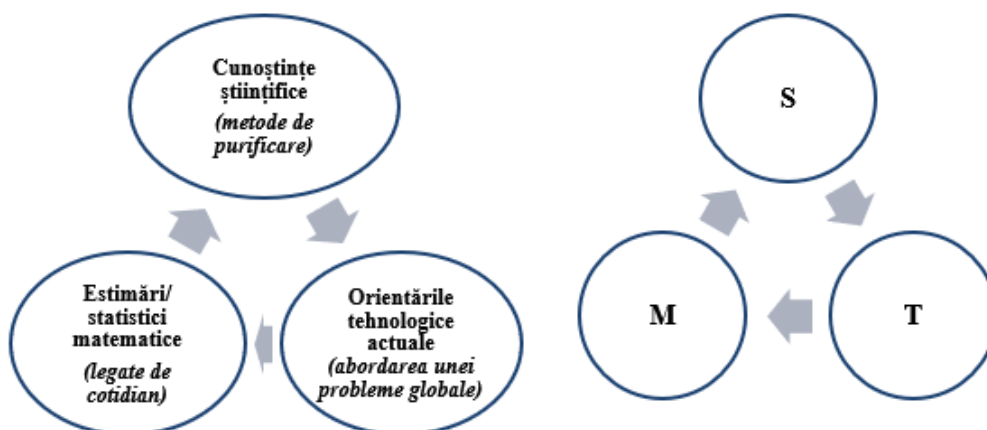


Fig. 1. Structurarea procesul de învățare prin integrarea domeniilor Științe, Tehnologie și Matematică

În această ordine de idei, elevii sunt motivați de a studia diferite metode de purificare a substanțelor, preponderent de apei potabile, fiind încadrați conștient în studierea informației pentru obținerea unor cunoștințe științifice de bază, strict necesare în dezvoltarea unor tehnologii pentru a crea produse care să servească scopurilor umane.

Studierea conținutului științific, în abordare STEM poate fi extinsă în continuare prin integrarea componentei Matematică (Figura 1). O activitate relevantă în acest sens poate fi estimarea cantității de apă pe care elevii și familiile lor o folosesc în fiecare zi și compararea acesteia cu datele disponibile ale celor care trăiesc în orașe/sate, țările dezvoltate, în curs de dezvoltare și slab dezvoltate. De asemenea, elevii pot fi orientați să ia în considerare lipsa de apă care ar putea avea loc în Republica Moldova și modul în care sunt tratate astfel de provocări.

Acest aspect ar duce inevitabil la întrebarea „**De unde vine apa noastră?**” care ar duce procesul de învățare în abordarea completă (*circuit închis*) STEM înapoi la curriculumul de știință, chimie și biologie unde se studiază circuitul apei.

Dacă să ne referim direct la continuitatea studierii conținutului curricular în cadrul Unității de învățare vizate, putem direcționa elevii prin activitățile de învățare spre noi întrebări corelate nemijlocit cu Unitatea de conținut ce urmează a fi studiată în cadrul lecției următoare:



Fig. 2. Model de aplicare a gândirii în circuit închis STEM

Integrarea componentei E – Inginerie (Figura 3), include nemijlocit crearea unui model/prototip al unei posibile instalații de purificare a apei, care necesită timp pentru elaborare. Respectiv, implementarea unei astfel de abordări complexe se propune de a fi realizată prin intermediul unui Proiect STEM, pe o durată de 2-4 săptămâni, întreg

parcursul Unității de învățare, cu monitorizarea și evaluarea ulterioară a acestuia [7] (conform Curriculumului – *Elaborarea și prezentarea proiectului nr. 3. Temă alternativă: „Metode de purificare în bucătăria mea”*).

Exemplul 2:

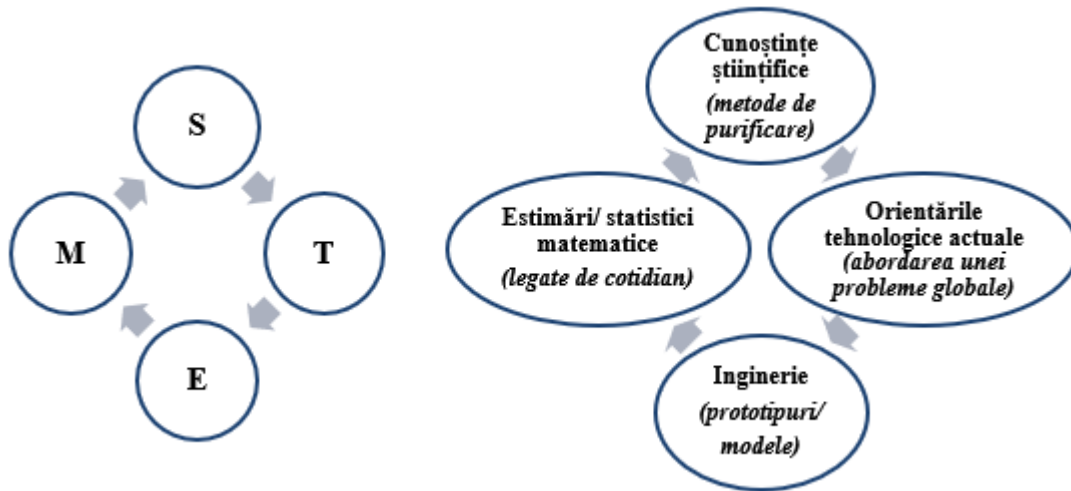


Fig. 3. Structurarea procesul de învățare prin integrarea domeniilor Științe, Tehnologie, Inginerie și Matematică

Integrarea celei de a 5-a componente ale abordării STE(A)M – (A)rte, poate fi realizată atât corelat domeniului Inginerie, prin oportunitatea implicării creativității în procesul de planificare și elaborare a modelului/prototipului, cât și separat, în circuit simplificat, prin oferirea oportunității elevilor de a colabora și a se expune creativ (Figura 4).

Exemplul 3:

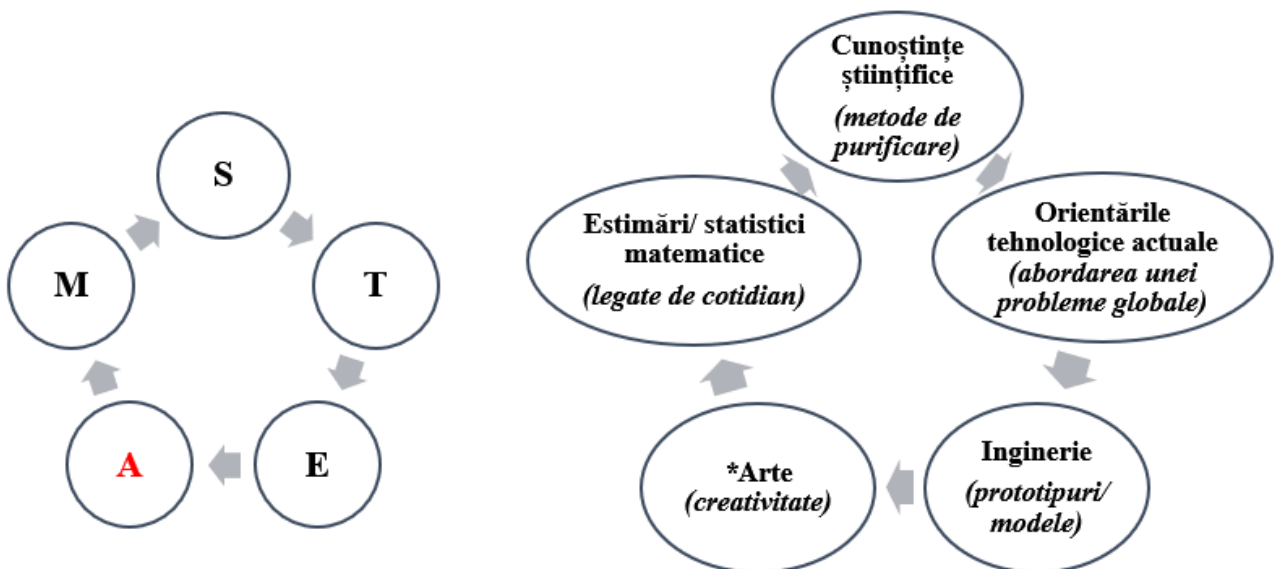


Fig. 4. Structurarea procesul de învățare prin integrarea domeniilor Științe, Tehnologie, Inginerie, *Arte și Matematică

Aceasta permite valorificarea potențialului individual al fiecărui elev prin crearea noilor modele, instalații, teorii etc.

Concluzii

Instruirea bazată pe cercetare, inclusiv realizată prin implementarea abordării STEM, reprezintă o direcție actuală importantă în cadrul procesului de reconceptualizare a modelelor tradiționale de învățare, pentru formarea inițială a elevilor și continuă a întregii societăți, determinate necesitățile societății informaționale, bazată pe cunoaștere.

Implementarea acestui Model se axează pe structurarea și dezvoltarea unui nou mod de gândire și motivație de învățare în „circuit închis” – finalitatea fiecărei activități de învățare ar constitui o nouă provocare de a studia, iar manualele fiind folosite ca sursă primară de informații.

Rolul primordial al cadrului didactic în cadrul acestui model de învățare este de a pune accent în mod constructiv pe elevi, învățându-i cum să caute și să proceseze ei înșiși resursele informaționale.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectului ANCD 20.80009.0807.20, denumirea proiectului „Metodologia implementării TIC în procesul de studiere a științelor reale în sistemul de educație din Republica Moldova din perspectiva inter/transdisciplinarității (concept STEAM)”

Bibliografie

1. DORI, Y.J. et al. Cognition, Metacognition, and Culture in STEM Education, Innovations in Science Education and Technology. Springer International Publishing, AG, 2018, 33. Vol. 24. 386 p. ISBN 978-3-319-66657-0. ISBN 978-3-319-66659-4 (eBook https://doi.org/10.1007/978-3-319-66659-4_3)
2. [citat 23.02.2022]. Disponibil: <https://youtu.be/MaOU9yILgfM>
3. CRISTEA, Sorin. Educația STEM. *Didactica Pro*. 2020, 1 (119), 54-56.
4. SAVIN-BADEN, M. (2001). The problem-based learning landscape. *Planet*, 4(1), 4-6.
5. Chimie. Curriculum national. Clasele 7-9. Chișinău: Lyceum, 2020.
6. BANKS, F.; BARLEXEVAL, D. Teaching STEM in the secondary school: helping teachers meet the challenge. New York, Routledge, 2014. 287 p.
7. ROTARI, N., CHIȘCA, D., COROPCEANU, E. Aspecte ale strategiei de proiectare–monitorizare–evaluare a proiectelor STE(A)M la disciplina Chimie. In: Acta et commentationes. Științe ale Educației. 2020, nr. 1, pag. 21-30.

CZU:517.93:517.951

DESPRE GRADELE FIZICE DE LIBERTATE ÎN CAZUL TEORIILOR CU DERIVATE DE ORDIN SUPERIOR

SĂRARU Silviu-Constantin

Departamentul de Fizică, Universitatea din Craiova,
13 Al. I. Cuza Str., Craiova 200585, România

Rezumat. În această lucrare analizăm gradele fizice de libertate în cazul teoriilor cu derivate de ordin superior. Considerăm un model cu derivate de ordin superior descris de o acțiune Lagrangiană care se scrie ca o sumă dintre termenul Maxwell, o extensie cu trei derivate a termenului Chern-Simons și termenul de masă Proca. În urma analizei canonice Hamilton a modelului considerat obținem că este un modelul supus la constrângeri de clasă II și are trei grade de libertate.

Cuvinte cheie: sisteme dinamice cu constrângeri, teorii cu derivate de ordin superior.

A NOTE ON DEGREES OF FREEDOM IN HIGHER DERIVATIVE THEORIES

Abstract. In this paper we analyze the degrees of freedom in the case of theories with higher order derivatives. We consider a higher order derivatives model described by a Lagrangian action that is written as a sum of the Maxwell term, a three-derivative extension of the Chern-Simons term, and the Proca mass term. Performing the Hamiltonian canonical analysis of the model MTCSP, we obtain that it is subject to the second-class constraints and has three degrees of freedom.

Keywords: constraints dynamics, higher derivatives theories.

Introducere

Electrodinamica masivă topologic obținută prin adăugarea unui termen de masă topologic (CS) la termenul Maxwell (M) este descrisă de o acțiune Lagrangeană cu derivate de ordinul doi, cu un singur grad de libertate, fiind o teorie de clasă I (modelul MCS) [1]-[4]

$$S_{MCS} = \int d^3x \left(-\frac{a}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} - b \varepsilon_{\mu\nu\rho} A^\mu \partial^\nu A^\rho \right). \quad (1)$$

Adăugând un termen de masă convențional în modelul MCS obținem o teorie de clasă II cunoscută sub numele de modelul MCS-Proca (MCSP) [5]

$$S_{MCSP} = \int d^3x \left(-\frac{a}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} - b \varepsilon_{\mu\nu\rho} A^\mu \partial^\nu A^\rho - \frac{m^2}{2} A_\mu A^\mu \right). \quad (2)$$

S-a arătat prin diferite metode faptul că modelul MCSP este echivalent cu un dublet de modele MCS [6]-[9]. Pornind de la modelul cu derivate de ordinul trei (modelul MTCS) [10]

$$S_{MTCS} = \int d^3x \left(-\frac{a}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} + \frac{1}{2b} \varepsilon_{\mu\nu\rho} (\Box A^\mu) \partial^\nu A^\rho \right), \quad (3)$$

și adăugând un termen de masă Proca [11], [12] obținem o altă teorie cu derivate de ordinul trei (modelul MTCSP) descrisă de acțiunea Lagrangeană

$$S_{MTCSP} = \int d^3x \left(-\frac{a}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} + \frac{1}{2b} \varepsilon_{\mu\nu\rho} (\Box A^\mu) \partial^\nu A^\rho - \frac{m^2}{2} A_\mu A^\mu \right). \quad (4)$$

Mai întâi realizăm analiza canonică a modelului MTCSP și apoi abordăm reducerea hamiltoniană a acestuia.

Modelul MTCSP

În urma scrierii celui de al doilea termen din relația (4) într-o formă echivalentă

$$\frac{1}{2b} \int d^3x \varepsilon_{\mu\nu\rho} (\Box A^\mu) \partial^\nu A^\rho = -\frac{1}{2b} \int d^3x \varepsilon_{\mu\nu\rho} F^{\mu\lambda} \partial^\nu F^\rho_\lambda, \quad (5)$$

obținem pentru că acțiunea Lagrangeană (4) se scrie sub forma

$$S_{MTCSP} = \int d^3x \left(-\frac{a}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} - \frac{1}{2b} \varepsilon_{\mu\nu\rho} F^{\mu\lambda} \partial^\nu F^\rho_\lambda - \frac{m^2}{2} A_\mu A^\mu \right). \quad (6)$$

Pentru a realiza analiza canonică vom utiliza o variantă a formalismului Ostrogradsky care presupune trecerea de la modelul cu derivate de ordinul trei la un model echivalent prin introducerea unor noi câmpuri B_μ definite prin

$$B_\mu = \partial_0 A_\mu, \quad (7)$$

și impunerea constrângerilor Lagrangiene

$$B_\mu - \partial_0 A_\mu = 0, \quad (8)$$

prin intermediul multiplicatorilor Lagrange ξ^μ [13]-[15]. Lagrangeanul pentru modelul de ordinul întâi echivalent se scrie sub forma

$$\begin{aligned} L = & -\frac{a}{4} F_{ij} F^{ij} - \frac{a}{2} (B_i - \partial_i A_0) (B^i - \partial^i A^0) - \frac{1}{2b} \varepsilon_{0ij} (B^k - \partial^k A^0) \partial^i F^j_k \\ & - \frac{1}{2b} \varepsilon_{i0j} (\partial^i A^0 - B^i) (\partial^j B_0 - \partial_0 B^j) - \frac{1}{2b} \varepsilon_{i0j} F^{ik} (\partial^j B_k - \partial_k B^j) \\ & - \frac{1}{2b} \varepsilon_{ij0} F^{ik} \partial^j (B_k - \partial_k A_0) - \frac{m^2}{2} A_\mu A^\mu + \xi^\mu (B_\mu - \partial_0 A_\mu). \end{aligned} \quad (9)$$

În urma analizei canonice a modelului descris de Lagrangeanul (9), obținem că spațiul fazelor redus este parametrizat local de câmpurile A_i , B_i și impulsurile p^i , în timp ce Hamiltonianul se scrie sub forma

$$\begin{aligned} H = & \int d^2x \left[\frac{a}{4} F_{ij} F^{ij} + \frac{a}{2} \left(B_i - \frac{1}{m^2} \partial_i \partial_j p^j \right) \left(B^i - \frac{1}{m^2} \partial^i \partial_k p^k \right) \right. \\ & + \frac{1}{2b} \varepsilon_{0ij} F^{ik} \partial^j \left(B_k - \frac{1}{m^2} \partial^k \partial_l p^l \right) + \frac{1}{2b} \varepsilon_{0ij} F^{ik} \partial_k \left(B^j - \frac{1}{m^2} \partial^j \partial_l p^l \right) \\ & \left. + \frac{m^2}{2} A_i A^i + \frac{1}{2m^2} \partial_i p^i \partial_j p^j - \xi^\mu B_\mu \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Parantezele Dirac nenule dintre variabilele spațiului fazelor redus sunt

$$[A_i(x), p^j(y)]^*_{x_0=y_0} = \delta_i^j \delta(x - y), \quad (11)$$

$$[B_i(x), B_j(y)]_{x_0=y_0}^* = -b\varepsilon_{0ij}\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \quad (12)$$

$$[A_i(x), B_j(y)]_{x_0=y_0}^* = \frac{1}{m^2}\partial_i\partial_j\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}). \quad (13)$$

Algebra (11)–(13) se poate rezolva în termenii a trei câmpuri canonice libere $\{\alpha, \beta, \phi\}$

$$A_i = -\varepsilon_{0ij}\hat{\partial}^j\alpha + \frac{1}{m}\hat{\partial}_i\Pi_\beta, \quad (14)$$

$$p_i = \varepsilon_{0ij}\hat{\partial}^j\Pi_\alpha + m\hat{\partial}_i\beta, \quad (15)$$

$$B_i = -\varepsilon_{0ij}\hat{\partial}^j\Pi_\phi + b\hat{\partial}_i\phi + \frac{1}{m}\partial_i\partial_j\hat{\partial}^j\beta, \quad (16)$$

unde $\hat{\partial}_i = \frac{\partial_i}{\sqrt{-\nabla^2}}$ iar $\{\Pi_\alpha, \Pi_\beta, \Pi_\phi\}$ sunt impulsurile corespunzătoare

$$[\alpha(x), \Pi_\alpha(y)] = [\beta(x), \Pi_\beta(y)] = [\phi(x), \Pi_\phi(y)] = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}). \quad (17)$$

Înlocuind relațiile (14)–(16) în (10), obținem pentru Hamiltonian următoarea formă

$$H = \int d^2x \left[\frac{1}{2a}(-a\alpha - \phi)\partial_i\partial^i(-a\alpha - \phi) - \frac{1}{2}\beta\partial_i\partial^i\beta - \frac{1}{2a}\phi\partial_i\partial^i\phi \right. \\ \left. + \frac{a}{2}\left(-\frac{1}{a}\Pi_\alpha\right)^2 - \frac{1}{2}\Pi_\beta^2 - \frac{a}{2}\left(-\frac{1}{a}\Pi_\alpha + \Pi_\phi\right)^2 - \frac{m^2}{2}\alpha^2 - bm\beta\phi - \frac{ab^2}{2}\phi^2 \right]. \quad (18)$$

În urma transformării canonice

$$\{\alpha, \beta, \phi, \Pi_\alpha, \Pi_\beta, \Pi_\phi\} \rightarrow \{\alpha', \beta', \phi', \Pi'_\alpha, \Pi'_\beta, \Pi'_\phi\} \quad (19)$$

cu

$$\alpha' = -a\alpha - \phi, \quad \Pi'_\alpha = -\frac{1}{a}\Pi_\alpha, \quad (20)$$

$$\beta' = \beta, \quad \Pi'_\beta = \Pi_\beta, \quad (21)$$

$$\phi' = \phi, \quad \Pi'_\phi = -\frac{1}{a}\Pi_\alpha + \Pi_\phi \quad (22)$$

obținem pentru Hamiltonian o forma simplificată

$$H = \int d^2x \left[\frac{1}{2a}\alpha'\partial_i\partial^i\alpha' - \frac{1}{2}\beta'\partial_i\partial^i\beta' - \frac{1}{2a}\phi'\partial_i\partial^i\phi' + \frac{a}{2}(\Pi'_\alpha)^2 \right. \\ \left. - \frac{1}{2}(\Pi'_\beta)^2 - \frac{a}{2}(\Pi'_\phi)^2 - \frac{m^2}{2a^2}(\alpha' + \phi')^2 - bm\beta'\phi' - \frac{ab^2}{2}(\phi')^2 \right]. \quad (23)$$

Trecând la formalismul Lagrangean găsim că

$$S_{MTCS} = \int d^3x \left[-\frac{1}{2a}\alpha'\square\alpha' + \frac{1}{2}\beta'\square\beta' + \frac{1}{2a}\phi'(\square + a^2b^2)\phi' \right. \\ \left. + \frac{m^2}{2a^2}(\alpha')^2 + \frac{m^2}{2a^2}(\phi')^2 + \frac{m^2}{a^2}\alpha'\phi' + bm\beta'\phi' \right]. \quad (24)$$

Corespondența cu modelul MTCS

În lucrarea [10], pornindu-se de la modelul MTCS și realizând o descompunere hamiltoniană s-a arătat că modelul MTCS descrie o pereche de moduri de excitație

$$S_{MTCS} = \int d^3x \left[-\frac{1}{2a}A\square A + \frac{1}{2a}E(\square + a^2b^2)E \right], \quad (25)$$

unul fără masă iar celălalt cu masă. Observăm absența tahyonilor pentru orice alegere a parametrului a , în timp ce semnul minus dintre cei doi termeni indică prezența modurilor ghost. În continuare analizăm legătura dintre modelul de clasă II MTCSP și modelul MTCS. Analizând acțiunea Lagrange (24) remarcăm că poate fi scrisă ca suma dintre acțiunea (25) și termeni a căror prezență se datorează apariției termenului $m^2 A_\mu A^\mu$ în acțiunea (4)

$$S_{MTCSP} = \int d^3x \left[-\frac{1}{2a} \alpha' \square \alpha' + \frac{1}{2a} \phi' (\square + a^2 b^2) \phi' \right] + \int d^3x \left[\frac{1}{2} \beta' \square \beta' + \tilde{L}(m) \right], \quad (26)$$

unde

$$\tilde{L}(m) = \frac{m^2}{2a^2} (\alpha')^2 + \frac{m^2}{2a^2} (\phi')^2 + \frac{m^2}{a^2} \alpha' \phi' + bm\beta' \phi'. \quad (27)$$

Se observă simplu că modelul MTCS are două grade de libertate [10], în timp ce modelul MTCSP prezintă trei grade de libertate [11]. Pe baza acestei neconcordanțe dintre numărul gradelor de libertate, rezultă că o echivalență de tipul celei dintre modelele MCSP și MCS nu este posibilă. Cu toate acestea, comparând (25) cu acțiunea Lagrange (26) putem identifica o corespondență între gradele de libertate a celor două modele cu derivate de ordinul trei ($\alpha' \leftrightarrow A$ and $\phi' \leftrightarrow E$). Cel de al treilea grad de libertate, β apare datorită prezenței termenului de masă $m^2 A_\mu A^\mu$. O analiză completă a modurile de excitație pentru modelul MTCSP s-a realizat în [11], [16], [17].

Bibliografie

1. S. DESER, R. JACKIW and S. TEMPLETON, *Ann. Phys. (NY)*.1982, 140, 372.
2. P. K. TOWNSEND, K. PILCH and P. VAN NIEUWENHUIZEN, *Phys. Lett. B*. 1984, 136, 38.
3. S. DESER and R. JACKIW, *Phys. Lett. B*. 1984, 139, 371.
4. R. BANERJEE, H. J. ROTHE A and K. D. ROTHE, *Phys. Rev. D*. 1997, 55, 6339.
5. S. K. PAUL and A. KHARE, *Phys. Lett. B*. 1984, 171, 244.
6. R. BANERJEE, B. CHAKRABORTY and T. SCARIA, *Int. J. Mod. Phys. A*. 2001, 16, 3967.
7. R. BANERJEE and S. KUMAR, *Phys. Rev. D*. 2001 63, 125008.
8. S. DESER and B. TEKIN, *Class. Quant. Grav.* 2002, 19, L97.
9. D. DALMAZI, *JHEP*. 2006, 0608, 040.
10. S. DESER and R. JACKIW, *Phys. Lett. B*. 1999, 451, 73.
11. S. C. SARARU, *Eur. Phys. J. C*. 2015, 75, 526.
12. S. C. SARARU, M. T. UDRISTIOIU, *Mod. Phys. Lett. A*. 2016, 31, 1650205.
13. M. OSTROGRADSKY, *Mem. Ac. St. Petersburg VI*. 1850, 4, 385.
14. J. M. PONS, *Lett. Math. Phys.* 1989, 17, 181.
15. R. BANERJEE, P. MUKHERJEE and B. PAUL, *JHEP*. 2011, 1108, 085.
16. S. C. SARARU, *AIP Conf. Proc.* 2017, 1796, 020005.
17. S. C. SARARU, M.T. UDRISTIOIU, *AIP Conf. Proc.* 2017, 1916, 020009.

CZU:37.016:53+004

O NOUĂ ABORDARE A LECȚIILOR DE FIZICĂ

TRUȚĂ Valentina

Școala Gimnazială nr. 3 „Ciprian Porumbescu”, Constanța, România

Rezumat. Unul dintre cele mai actuale trenduri în educație, care poate fi aplicat cu succes în mediul online sau în timpul orelor hibrid este *flipped classroom* sau *clasa inversată*. *Flipped classroom* este un demers invers, prin care copiii se familiarizează cu un conținut nou acasă, îl exersează și pun în practică la școală. Rolurile se inversează, mediul de învățare se schimbă, elevul devine elementul central al procesului instructiv-educativ, fiind propriul ghid în interacțiunea cu materialul nou.

Cuvinte cheie: clasă inversată, fizică, metodologie didactică.

A NEW APPROACH TO PHYSICS LESSONS

Abstract. One of the most current trends in education, which can be successfully applied in the online environment or during hybrid classes is *flipped classroom*. *Flipped classroom* is a reverse approach, through which children become familiar with new content at home, practice it and put it into practice at school. The roles are reversed, the learning environment changes, the student becomes the central element of the instructive-educational process, being his own guide in the interaction with the new material.

Keywords: reverse class, physics, teaching methodology.

Introducere

Conceptul de *flipped classroom* a fost popularizat în anii 2000 de doi profesori americani, Jonathan Bergmann și Aaron Sams [1]. Cei doi profesori de chimie s-au cunoscut la școala din Colorado unde predau și au început să-și planifice lecțiile împreună. Pentru că mulți elevi absentau de la ore, profesorii au început să-și înregistreze orele, să realizeze prezentări PowerPoint cu audio pe care le-au trimis online elevilor. În scurt timp și-au dat seama că, de fapt, momentele când elevii au cea mai mare nevoie de profesor este când se împotmolesc și au nevoie de ajutor individual. Așa a căpătat popularitate învățarea inversată care s-a transformat și într-o adevărată mișcare globală. Filosofia e simplă: elevii iau cunoștință cu un conținut nou anterior întâlnirii de la clasă, materiale pre-selectate și trimise de către profesor, iar în timpul orei fizice, în clasă sau online, prin conferință video, discută despre ce au învățat sau citit.

Ce se întâmplă în clasa tradițională, profesorul predă și elevul învață acasă, se inversează în *flipped classroom*, profesorul trimite materiale, elevul se pregătește, iar în clasă se explică, se consolidează și se aplică noile cunoștințe. Astfel, profesorii se pot concentra pe nevoile individuale ale elevilor, iar ei pot învăța în ritmul lor din

discuțiile la clasă. În plus, modelul facilitează dezvoltarea autonomiei și gândirii critice, promovează acceptarea celorlalți și descoperirea punctelor slabe și forte care îi fac unici pe elevi. Elevul câștigă controlul asupra procesului de învățare prin studierea materialelor de curs în afara clasei, folosind lecturi, cursuri video pre-înregistrate sau emisiuni de cercetare și apoi, în clasă, îndrumat de profesor și interacționând cu colegii își clarifică neînțelegerile, pune în practică informațiile dobândite, discută cu ceilalți elevi propria viziune. Elevul are un rol principal în acest tip de lecție, profesorul având rolul de moderator, de ghid.

Mai jos va fi prezentat modul în care a fost aplicat modelul flipped classroom la o oră de fizică de clasa a VIII-a la tema: *Transmiterea căldurii*.

Competențe specifice:

1. Investigarea unor fenomene fizice în context cunoscute.
2. Utilizarea terminologiei specifice fizicii și înțelegerea fenomenelor fizice care au loc în situații concrete întâlnite în practică.
3. Formularea de concluzii cu privire la modul de desfășurare al fenomenelor fizice investigate.
4. Capacitatea de a lucra în echipă, de a-și susține și argumenta propriile păreri și opinii.

Obiective operaționale:

La sfârșitul lecției elevii vor fi capabili:

O₁ – Să enumere modalitățile de transmitere a căldurii;

O₂ – Să definească transmiterea căldurii prin conducție și să exemplifice;

O₃ – Să definească transmiterea căldurii prin convecție și să exemplifice;

O₄ – Să definească transmiterea căldurii prin radiație și să exemplifice;

Metode utilizate: învățarea prin metoda flipped classroom, brainstorming, organizatorul grafic și și turul galeriei

Desfășurarea lecției:

1. Copiii au primit ca temă, afișată pe classroom, prin intermediul platformei G Suites, să citească cu atenție un articol în care se explică modul de funcționare al unui cuptor și al unei friteuze și să răspundă la întrebarea: Cum se transmite căldura prin conducție, convecție și radiație?

2. Plecând de la acest articol copiii au învățat despre modalitățile de transmitere ale căldurii, în timpul orei desfășurate în online, printr-o întâlnire pe meet. Am prezentat elevilor un material cu modalitățile de transmitere a căldurii prin conducție, convecție și radiație.

3. Lucrând în echipe, într-un interval de timp de 30 minute, copiii au primit ca sarcină de lucru să realizeze o hartă conceptuală / un organizator grafic cu modalitățile de transmitere ale căldurii și exemplificarea acestora. Elevii au lucrat în echipe, în clasele virtuale puse la dispoziție, utilizând un fișier de tip desene google, în care au primit acces de editor toți membrii echipei.

4. La finalul activității am schimbat accesul elevilor în cititor și în classroomul principal liderul fiecărei echipe a prezentat întregii clase harta conceptuală realizată.

5. Elevii au primit accesul de commentator la materialele realizate de celelalte echipe, timp de 5 minute, putându-și astfel exprima propriile păreri.

Motivul alegerii metodelor utilizate:

Clasa inversată sau flipped classroom este o modalitate de a spori interacțiunea dintre elevi, încurajează elevii să-și asume responsabilitatea pentru învățarea lor. Profesorul supraveghează învățarea, nu transmite informații, elevii absenți nu pierd nici o informație prețioasă, astfel că nu rămân în urmă cu învățarea. Elevii sunt implicați în procesul de învățare, este o oră în care fiecare elev poate obține ajutor individualizat și orientat. Organizatorul grafic presupune esențializarea unui material informativ care urmează a fi exprimat sau scris prin schematizarea, sistematizarea și vizualizarea ideilor. De asemenea, dezvoltă creativitatea elevilor și încrederea în sine. Lucrul în echipe dezvoltă elevilor competențe de cooperare, comunicare și acceptare [2].

Avantaje:

- stârnește curiozitatea și imaginația elevilor;
- sporește interesul și entuziasmul elevilor;
- stimulează participarea activă și implicarea elevilor;
- dezvoltă creativitatea și încrederea în sine;
- dezvoltă abilitățile de cooperare, comunicare argumentativă și de relaționare în cadrul grupului;
- dezvoltă gândirea logică, critică și independentă;
- învățarea se realizează prin cooperarea între membrii grupului.

Dezavantaje:

- lipsa echipamentelor necesare desfășurării orelor și lipsa conexiunii la internet;
- lipsa cursurilor gratuite de formare a profesorilor pentru a deține abilități și cunoștințe în domeniul gestionării aplicațiilor G Suite;
- nu toate școlile au încheiat un contract pentru utilizarea gratuită a aplicațiilor google suite for education.

Rezultate obținute

Acest model de lecție a fost aplicat la clasa a VIII-a B. Prin citirea acestui articol, a fost stârnită curiozitatea elevilor, entuziasmul și dorința de cunoaștere a fenomenelor fizice. Copiii au lucrat bine în echipe, au colaborat, le-a plăcut, s-au simțit bine împreună. Profesorul poate intra oricând în meet-urile echipelor și în paginile de tip desene google pe care lucrează copiii.

Articolul propus elevilor spre studiu: „Cum funcționează un cuptor electric sau o friteuză cu aer cald? O friteuză cu aer cald este în esență un mini cuptor cu convecție. Dacă dispuneți deja de un cuptor electric incorporabil sau ați avut curiozitatea să inspectați un astfel de model prin showroom-uri, probabil ați remarcat ca multe dispozitive vin cu un ventilator. Rolul acestui ventilator este acela de a accelera procesul de convecție, mai precis de a învălui alimentele din cuptor cu un flux continuu de aer cald, pentru a îmbunătăți procesul de coacere și pentru a evidenția considerabil calitățile unor tipuri de mâncăruri.

Avem de-a face cu o rezistență foarte puternică aflată la partea superioară a aparatului peste care avem un ventilator. Acel ventilator direcționează cu forță aerul cald în tava unde avem alimentele. Acei curenți puternici de aer cald vor învălui produsele culinare și vor folosi mica cantitate de grăsime naturală sau adăugată pentru a simula prăjirea. Prin urmare, atât timp cât folosim o cantitate de ulei corespunzătoare acoperirii suprafețelor exterioare ale alimentelor, rezultatele vor fi foarte îmbucurătoare.

După cum bine știți de la fizică, căldura se propaga prin conducție, convecție și radiație. Dacă în cazul unei tigăi avem parte doar de conducție, atunci când vine vorba de cuptor avem de-a face cu o combinație între radiație și convecție. Această convecție poate fi naturală – de exemplu într-un cuptor pe gaz fără ventilator – sau forțată, în cazul folosirii ventilatorului. Mișcând continuu căldura în jurul alimentelor vom asigura o coacere uniformă și obținerea unei cruste mai plăcute.”

S-a văzut în timp real cum lucrează și cum se implică fiecare copil în echipă. Când o echipă are nevoie de ajutor, poate solicita intervenția imediată a profesorului. La sfârșitul celor 30 minute în care elevii au lucrat la materialele lor, liderul fiecărei echipe a prezentat întregii clase produsul lor. Copiii s-au simțit inspirați de hărțile conceptuale realizate de celelalte echipe, s-au simțit mândrii de rezultatele muncii lor și motivați să se implice în realizarea altor materiale ora următoare. Elevii au învățat mult mai ușor noile noțiuni prin joc și implicare, prin cooperare și comunicare. Mai jos sunt atașate câteva exemple de hărți conceptuale realizate de elevii clasei VIII B.

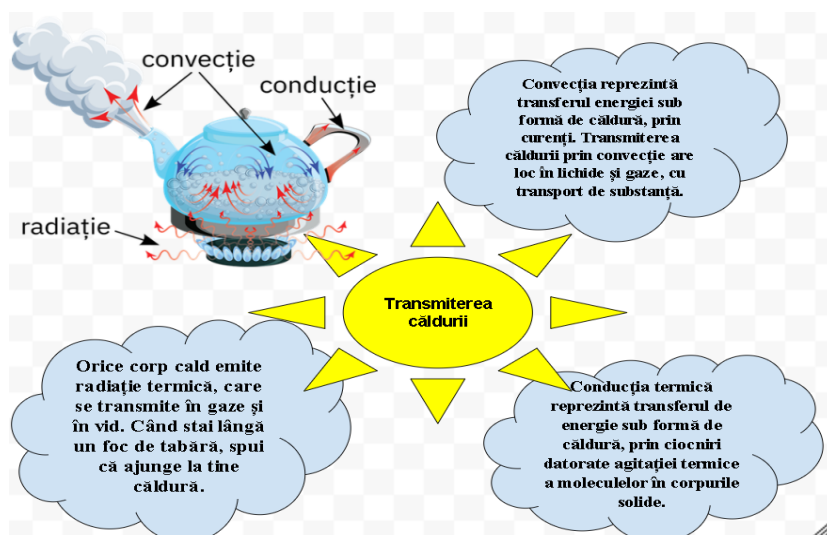


Fig. 1. Hartă conceptuală Transmiterea căldurii

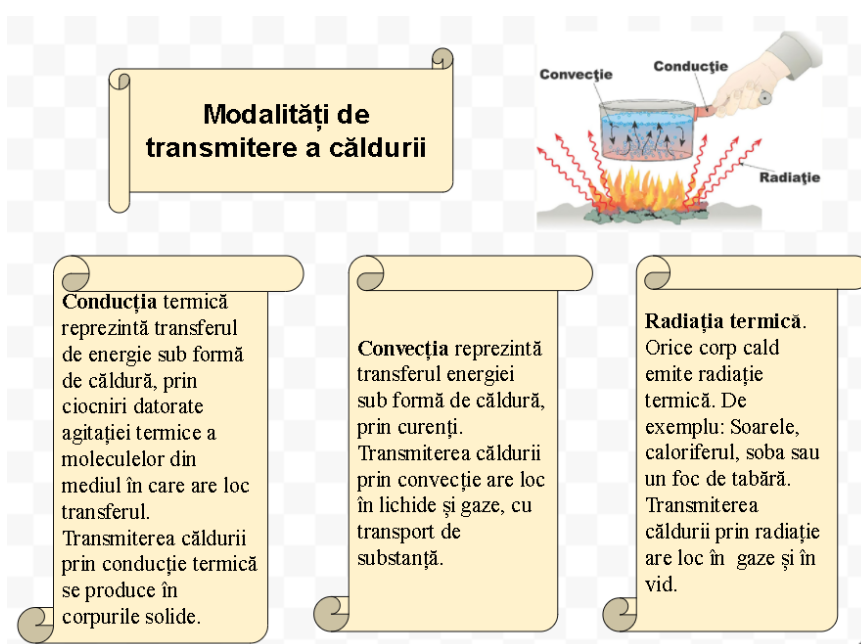


Fig. 2. Hartă conceptuală Modalități de transmitere a căldurii

Concluzii

Metoda flipped classroom combinată cu brainstorming, lucrul în echipă și turul galeriei, activează ora și duce la fixarea cunoștințelor de lungă durată [3]. Prin abordarea unui exemplu din practică, modul de funcționare al unui cuptor, se captează atenția elevilor și crește motivația elevilor pentru învățarea acestor noțiuni. Elevii citesc acasă articolul și încearcă să înțeleagă noțiunile de conducție, convecție și radiație. Iar în clasa virtuală, elevii își exprimă părerea cu privire la aceste noțiuni și lucrând în echipe realizează o hartă conceptuală despre modalitățile de transmitere a căldurii. Pe lângă însușirea noțiunilor de fizică, elevii învață să colaboreze, să lucreze în echipe,

să-și exprime și să-și susțină propriile păreri și opinii. În același timp elevii își păstrează entuziasmul de a învăța.

Elevii care au ocazia de a lucra prin cooperare, învață mai repede și mai eficient și dezvoltă o atitudine pozitivă față de actul învățării. Acest model facilitează autonomia și gândirea critică, promovează acceptarea celorlalți și descoperirea punctelor forte care îi fac unici pe elevi.

Bibliografie

1. JONATHAN BERGMANN, AARON SAMS, "Flip Your Classroom", capitol din cartea *Flip your classroom: reach every student in every class every day*, ISTE, ASCD, 2012.
2. CREERACORD, „Să începem să vorbim despre Flipped Learning – Învățarea răsturnată”, 2017, traducere din engleză după Marc Seigel, "Let's Stop Talking About Flipped Classrooms and Start Talking About Flipped Learning", *FlippedLearning.org*, 2015.
3. ANCA TÂRCĂ, „Flipped classroom, învățare pe dos”, *ancatirca.blogspot.com*, ianuarie 2015.

CZU:37.016:573

ÎNVĂȚAREA INTERACTIVĂ

ȚÂNCULESCU Elena-Camelia

Liceul Teoretic „Ion Borcea”, Buhuși, Bacău, România

Rezumat. În articol este prezentat modul în care se poate realiza învățarea interactivă bazată pe studiu de caz la disciplina biologie, etape, metoda de lucru, rezultatele cercetării, produse ale elevilor. Acest tip de învățare are valențe aplicative, formative, ludice și euristice și permite abordarea inter și transdisciplinară a unei teme de interes global.

Cuvinte cheie: învățare interactivă, biologie.

INTERACTIVE LEARNING

Abstract. The Article presents how to achieve interactive learning based on case-study on biology discipline, stages, working method, research results, student products. This type of learning has application, formative, playful and Euristic value and allows a cross-disciplinary approach to a topic of global interest.

Keywords: interactive learning, biology.

Introducere

Învățarea realizată în cadrul procesului de învățământ prin organizarea pedagogică a experiențelor de cunoaștere, afectiv-motivaționale și practice ale elevilor presupune asimilarea de către elevi a anumitor valori (cunoștințe, abilități, comportamente, atitudini, competențe etc.), construcția și dezvoltarea de structurii cognitive, psihomotorii și afective și modelarea personalității lor.

Instruirea interactivă este asociată cu un tip superior de învățare, care se realizează grație eforturilor intense ale celor ce învață, se formează și contribuie prin propriile forte la atingerea obiectivelor; ea presupune o ambianță interactivă, un mediu de învățare activizant și creative, care permite elevilor să reflecteze asupra propriei cunoașteri și a modalităților de cunoaștere, să întrebe, să propună, să soluționeze, să descopere, să problematizeze, să cerceteze. În același timp, eforturile proprii elevului sunt înscrise în schimburi sociale active, în interacțiuni intelectuale, sociale, afective care asigură progresul cunoașterii, ajungând la o gândire ce depășește posibilitățile unui singur individ.

J. M. Monteil (1997, p. 89) arată că cercetările au demonstrat că situațiile de învățare structurate cooperativ sunt mai eficace decât situațiile de învățare structurate competitiv. Ele au un efect pozitiv în privința mai multor dimensiuni ale

comportamentului: motivație, strategii de raționament, percepția celui alt drept copartener într-un demers de obținere a unui succes comun.

Metode și materiale

Există, în rândul tinerilor, un procent îngrijorător de mare de fumatori, la care se pot adăuga oricând cei care au încercat cel puțin o dată să fumeze. Realizarea unui studiu al incidenței fumatului în rândul propriilor colegi, adolescenți, constituie un context în care elevii pot integra informații din diverse domenii în produse intelectuale, creative cu impact în dezvoltarea lor (cognitivă, emoțională, social-atitudinală).

Pentru a realiza studiul, o grupă de elevii a ales ca metodă de cercetare chestionarul, pe care l-au administrat colegilor lor de la clasele de liceu.

Rezultate și discuții

Pentru a desfășura activitățile specifice elevii au utilizat cunoștințe dobândite la disciplinele biologie, chimie, matematică, sociologie, tehnologie și artă.

Biologie: Elevii au posibilitatea să aprofundeze cunoștințele privind anatomia și fiziologia sistemului respirator/cardio-vascular, să descopere efectele fumatului asupra organismului, să aprofundeze prin documentare științifică informații privind ecologia unor specii de plante, modalități de utilizare și valențe terapeutice ale acestora.



Fig. 1. Reprezentarea efectelor fumatului asupra organismului

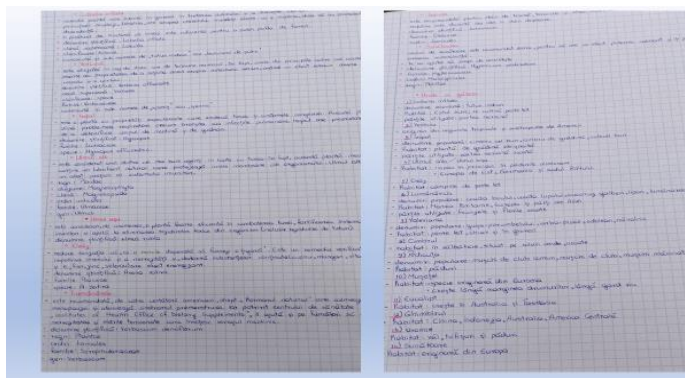


Fig. 2. Informații privind ecologia unor specii de plante cu efect antifumat

De asemenea, elevii pot face corelații de tipul structură-funcție/cauză-efect descoperind informații privind cum afectează fumatul capacitatea respiratorie, rezistența la efort, funcția de transport a sângelui, activitatea sistemului nervos.

Chimie: Pornind de la noțiunile însușite la disciplina chimie privind metalele grele, și accesând site-uri ale unor instituții ce urmăresc evoluția acestui fenomen,

elevii pot depăși nivelul de cunoștințe dobândit la clasă și, astfel, descoperă informații noi privind diferiți compuși chimici care există în compoziția unei țigări.

Compoziția unei țigări

- Potrivit cercetarilor sunt aproximativ 600 de ingrediente într-o țigară, la care se adaugă alte 7000 de substanțe chimice care se degaja după aprinderea ei.
- Dintre acestea cel puțin 69 s-au dovedit a avea efect cancerigen și multe sunt extrem de otrăvitoare, avertizează Asociația Americană a Plămânilor.
- Câteva dintre ingredientele sunt:
 - Acetona
 - Amoniac
 - Butan
 - Monoxid de carbon
 - Plumb
 - Nicotina
 - Poloniu
 - Mercur



Fig. 3. Material PPT

Sociologie: Realizând o observație activă a grupurilor de fumători, elevii au elaborat un chestionar pe care l-au distribuit colegilor lor, au colectat răspunsurile și au analizat răspunsurile oferite.

Chestionar

Sexul: ☐ F ☐ M

Vârsta:

1. Fumăți ?
☐ da ☐ nu
2. La ce vârstă ați fumat prima țigară ?
.....
3. Ce v-a determinat să fumați ?
☐ curiozitate ☐ amuzament
4. Câte țigări fumați pe zi ?
☐ 1-5 ☐ 6-10 ☐ 11-15 ☐ 16-20 ☐ peste 20
5. Unde fumați ?
☐ acasă pe ascuns ☐ în casă, de față cu părinții
☐ la școală ☐ când ies cu prietenii
6. Cine (mai) fumează în familia dv ?
☐ mama ☐ tata ☐ fratele/sora ☐ ambii părinți ☐ nimeni
7. În ce moment al zilei fumați mai multe țigări ?
☐ dimineața ☐ după-amiaza ☐ seara
8. Ce stare vă determină să aprindeți țigara ?
☐ nervozitate ☐ emoție
9. Notați trei efecte ale fumatului asupra sănătății
.....
.....
.....
10. Ce credeți că ar fi necesar pentru a renunța la fumat ?
.....

Incidența fumatului la adolescenți

Section 1 of 3

Incidența fumatului la adolescenți

Acest chestionar este realizat de un grup de elevi din clasa a IX-a, pentru o temă de proiect. Rezultatele acestui studiu vor fi utilizate pentru a participa la Concursul Interregional "Tinerii cercetători". Vă rugăm să susțineți acest demers răspunzând la câteva întrebări privind fumatul.

After section 1 Continue to next section

Section 2 of 3

Date generale

Description (optional)

Vârsta *

☐ 14

☐ 15

Fig. 4. Chestionarul aplicat eșantionului

Matematică: Utilizând datele obținute prin administrarea chestionarului, elevii au reușit să realizeze corelarea statistică a acestora.

Tehnologie și Artă: Etapa de documentare, organizarea activităților, comunicarea datelor pot fi realizate cu ajutorul aplicațiilor familiare elevilor. De asemenea, impactul determinat de informațiile descoperite în urma activităților și de dezbaterile realizate pe baza temei proiectului au dus la apariția inițiativei de a crea un material video

sugestiv și de a organiza o campanie de informare și conștientizare privind pericolul dependenței.

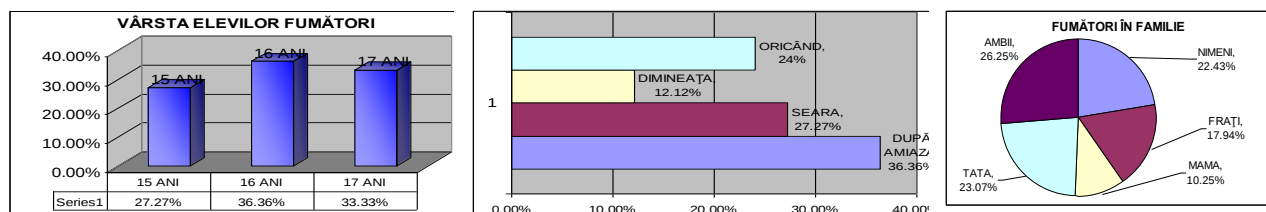


Fig. 5. Reprezentarea statistică a datelor



Fig. 6. Material video destinat campaniei antifumat

Concluzii

Exploatarea în activități cooperative a unui caz cu potențial educativ, sesizat de elevi în viața de zi cu zi și care prezintă relevanță pentru aceștia poate crea premisele favorabile unei instruiți interactive. Instruirea bazată pe studiul de caz presupune angajarea activă și interactivă a elevilor în desfășurarea de activități de analizare și dezbateri colective a unui caz, de identificare și examinare a variantelor de acțiune și de luare de decizii în conformitate cu propriul sistem de valori.

Bibliografie

1. APOSTOLACHE, R. Învățarea bazată pe investigație cu ajutorul calculatorului. În: Educația digitală. Iași: Polirom, 2020, p. 162-174.
2. BOCOȘ, M.D. Instruirea interactivă. Ghidul profesorului. București: Polirom, 2013, 470 p.
3. CHIȘCA, D., COROPCEANU, E., ROTARI, N. Proiectele STE(A)M – metodă complexă de dezvoltare a competențelor inter- și transdisciplinare la chimie. În: Învățământ superior: tradiții, valori, perspective. Vol. 1, 29-30 septembrie 2020, Chișinău, Republica Moldova: UST, 2020, pp. 320-324.
4. https://www.edu.ro/repere_metodologice_aplicare_curriculum_clasa_IX_an_scolar_2021_2022

CZU:371.314.6:53+355.216

DEZVOLTAREA UNOR COMPETENȚE PROFESIONALE ȘI TRANSVERSALE PENTRU STUDENȚII DE LA FIZICĂ, PRIN INTERMEDIUL PROIECTELOR DE VOLUNTARIAT

UDRISTIOIU Mihaela Tinca, SARARU Silviu Constantin, PETRISOR Iulian

Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Craiova, 13 A.I. Cuza Str.,
Craiova, 200585, Romania

Rezumat. Scopul acestui articol este de sublinia importanța implicării studenților de la Fizică în organizarea și desfășurarea unor proiecte de voluntariat care contribuie la dezvoltarea unor competențe profesionale și transversale pe care educația formală nu le poate oferi. Din perspectiva angajatorilor, sunt extrem de apreciate la absolvenți competențe precum lucrul în echipă, comunicarea la orice nivel și în toate mediile, gândirea critică, managementul de proiect, educația pentru mediu, spiritul antreprenorial, învățarea continuă și îmbrățișarea inovației și tehnologiei ca stil de viață. Din perspectiva comunității, se așteaptă de la absolvenți o gândire în beneficiul comunității, în favoarea celei la nivel individual, o adaptabilitate la nivelul provocărilor tehnologice actuale și al crizelor generate de un mediu într-o continuă schimbare. Vor fi prezentate perspective, implicații și avantaje ale dezvoltării unei rețele regionale de senzori în cadrul unor proiecte de voluntariat, focusate pe monitorizarea calității aerului. De asemenea, va fi realizată o scurtă descriere a activităților organizate în cadrul unor proiecte care aduc valoare adăugată educației formale.

Cuvinte cheie: voluntariat, competențe profesionale și transversale, rețea de senzori, monitorizarea calității aerului.

DEVELOPMENT OF SOME PROFESSIONAL AND TRANSVERSAL SKILLS OF THE PHYSICS STUDENTS WITHIN VOLUNTEER PROJECTS

Abstract. The aim of this paper is to highlight the importance of involving Physics students in the organization and development of volunteer projects that contribute to the development of some professional and transversal skills that formal education cannot provide. From the employers' perspective, are highly valued at graduates' skills as team work, communication at all levels and in all environments, critical thinking, project management, environmental education, entrepreneurship, lifelong learning and embracing innovation and technology as a life style. From the community's point of view, it is expected for graduates to think rather for the benefit of the community than from individual perspective, adaptability to the current technological challenges and crises generated by an environment in a continuous changing. Also, a short description of the activities organized in the framework of some projects that bring added-value to the formal education will be made.

Keywords: volunteering, professional and transversal skills, sensors network, air quality monitoring.

Introduction

Sustainable development means to have an intergenerational equity, to preserve resources for future generations, long-term stability of the economy and environment [1]. The education plays an important role in achieving a sustainable development of each region/country. Higher education students are valuable because they represent the future human resource that will work for the existent companies or will start some new

ones. The environment where future graduates will evolve is in a dynamic change. For this reason, future graduates need to be aware of the effects of the environment pollution and climate change, to understand what are their effects on health and how they could adapt at all these effects. Education has the role of helping students to start thinking in terms of recyclable/reusable, circular economy, respect for environment and natural resources and embrace the innovation and technology as a life style. Anyway, the curricula of most specializations/branches, including Physics, do not include courses in fields like pollution, climate change, alternative sources of energy, advanced technologies in working with big data, open sources big data, circular economy, waste management, etc.

In the following, it will be shared the contribution of two volunteer projects (Clear Air Craiova and Clear Air Oltenia) [2,3] to the development of some students' professional and transversal skills. Moreover, it will be underlined the community engagement of the University of Craiova, during these projects. Clear Air Craiova and Clear Air Oltenia were implemented during pandemic and were sponsored by OMV Petrom Romania, in 2020 and 2021, in the framework of the volunteer championship, organized by this company. The target group of these projects was represented by Physics students, high school students and teachers from Craiova (in 2020) and from Southwestern Oltenia region (in 2021). Southwestern Oltenia region is one of the eight regions

Results and discussions

It is well known that people's exposure to large temperature variations induced by climate change and polluted air are two important factors in increasing the risk of mortality due to cardiovascular and respiratory diseases and have to be studied [5-6]. In agreement with the statistics given by the National Institute of Statistics, Southwestern Oltenia region is on the 2nd place at the incidence of ischemic heart disease and stroke, on the 3rd place at the incidence of obstructive pulmonary disease and on the 5th place at the incidence of asthma. Both implemented volunteer projects, have started from the same need of the community, to try finding the reasons for which Southwestern Oltenia region occupies such a undesirable ranking.

Volunteer projects with educational and environmental components might help Physics students to become more sensitive regarding environment issues, to understand the importance for community of a local independent network of particulate matters (PM) sensors which is able to monitor the air quality in real-time. Physics students

have found out which are the recommended by WHO limits for PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations [7-8] and how different are affected people from poor, average and well-developed cities by air pollution [9-12]. Also, developing awareness campaigns for the large public in mass-media about environment pollution and climate change issues, students from universities, teachers and students from high-schools might contribute to the visibility and involvement of the University of Craiova, as a vector of change in Craiova city and Oltenia region. These projects brought at the same table students from higher education, teachers, academic staff, specialists from meteorology, researchers in climate change, students and teachers from high schools, entrepreneurs, people from mass-media, volunteers to talk about important issues of the community and to act together.

The currently network of sensors from Craiova (Figura 1 (a)) has 13 sensors and 2 meteorological stations. Most important, the local community has contributed with another 10 PM sensors.

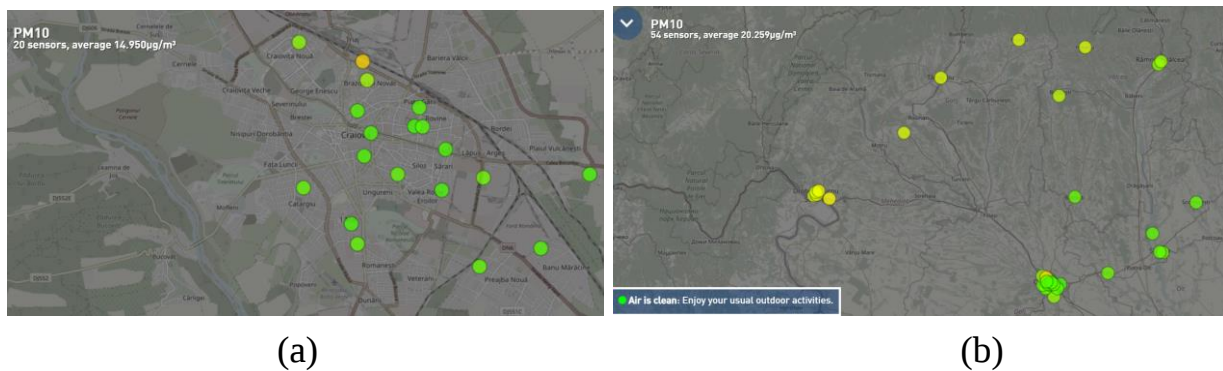


Fig. 1. The map of the sensors (a) from the Craiova network (b) Oltenia network [4]

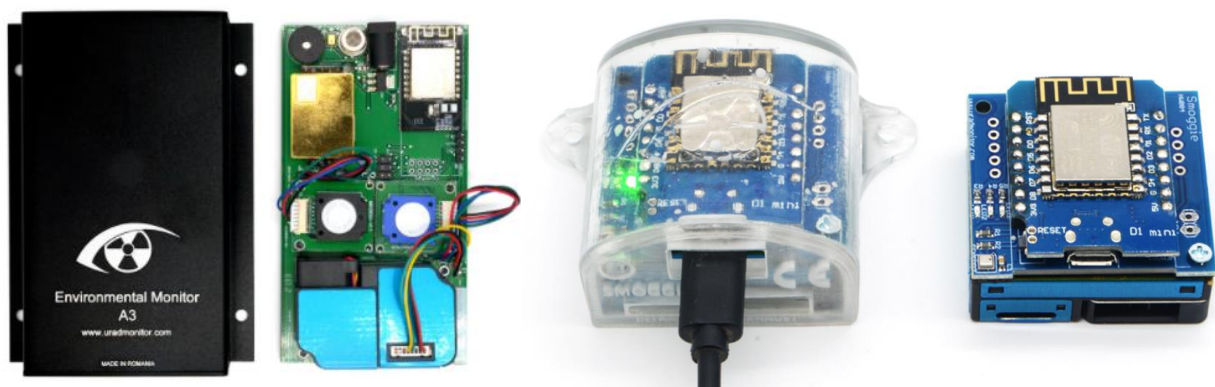


Fig. 2. The image of a sensor (a) type A3 (b) type Smoggie [4]

From those 13 sensors, one is more complex, type A3, (Figura 2 (a)) and measures parameters (Figura 3) like noise (analogue sound sensor), temperature (T), air pressure (P), relative humidity (using some micro-electro-mechanical systems) (RH), CO₂ (using a nondispersive infrared sensor), formaldehyde (using an electrochemical method), Ozone(electrochemical), volatile organic compounds (estimated for alcohol), particulate matter with a diameter size of 1.0 nm, 2.5 nm and 10 nm (using Laser scattering method).

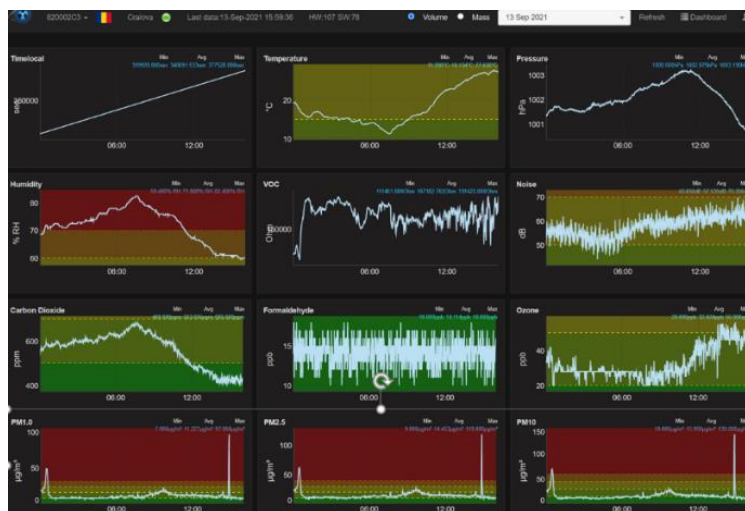


Fig. 3. The graphs in time of the parameters measured by sensors type A3 (T, P, RH, VOC, Noise, CO₂, Formaldehyde, Ozone, PM1, PM2.5, PM10) [4]

Twelve sensors Figura 2(b)) are simpler, type Smoggie, and measure only particulate matter (PM1, PM2.5 and PM10), temperature (T), relative humidity (RH) and air pressure (P).

All sensors are certified by the laboratories of some prestigious national and international institutions and at the AIRLAB International Microsensors Challenge 2021, the manufacturer that produces these models of sensors (models A3 and Smoggie) for measuring outdoor air was one of the winners of the competition [13].

In the most important cities of Oltenia region (Slatina, Drobeta Turnu Severin, Râmnicu Vâlcea, Târgu Jiu, Horezu, Bălcești, Potcoava, Scornicești, Filiași, Balș, Novaci), another 20 sensors were installed (Figura 1 (b)). The colours of the sensors from the Figura 1 (a) and (b) are correlated with air quality index (AQI) value, calculated on the basis of the CO, NO₂, SO₂, PM2.5 and PM10 pollutant concentrations recorded by sensors. AQI is calculated based on the European quality standard, after a conversion of the unit of measurement transmitted by the sensor 'ppm' (parts per million) to 'μg/m³'. A very low level of pollution is indicated by the green

colour ($<25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), an average level of pollution is indicated by yellow ($50\text{--}75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and a very high level of pollution is given by red ($>100 \mu\text{g}/\text{m}^3$). There are another two intermediate values, high level of pollution indicated by orange ($75\text{--}100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and low level of pollution given by light green ($25\text{--}50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [14].

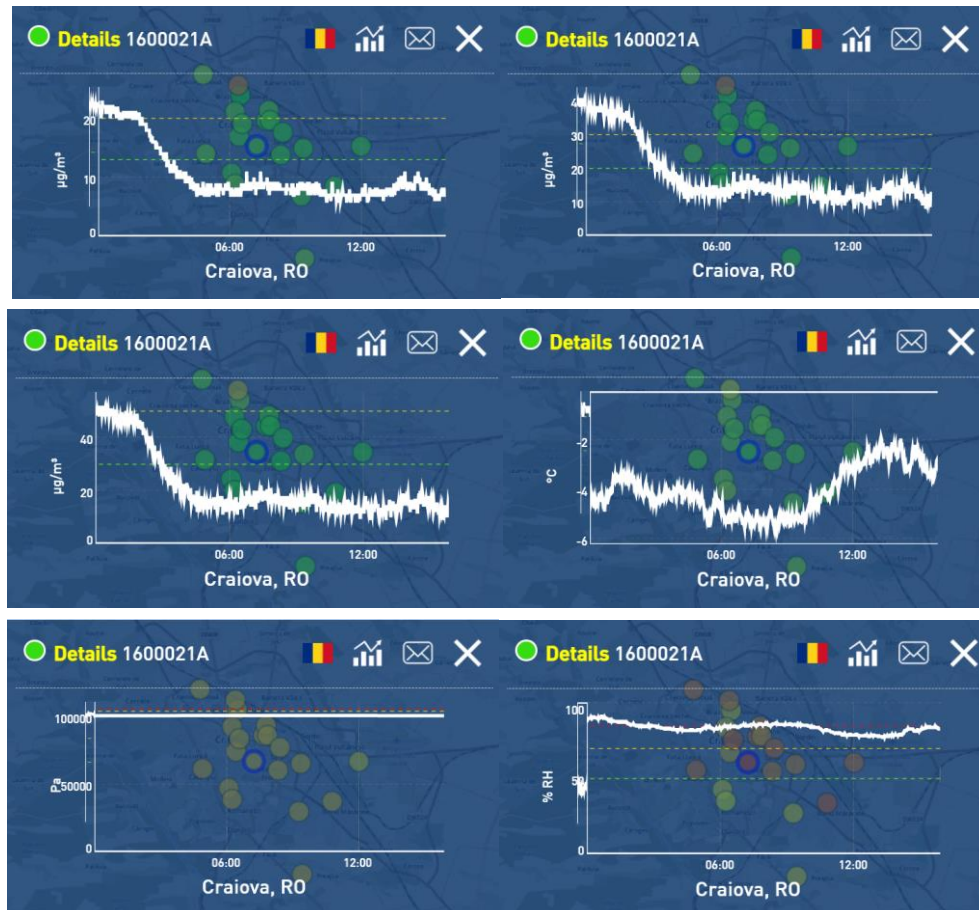


Fig. 4. The graphs in time of the parameters measured by Smoggie sensors (March, 06, 2022, values of the PM1, PM2.5, PM10 concentrations, T, P, RH) [4]

Into these projects were organized 33 meetings with students and teachers from the high-schools from Oltenia to show them why is important for their high school to adopt such a sensor, to explain them how is influenced their health by the air quality and to help them to understand how they can read the values of the parameters measured by sensors. Physics students that have participated to these meetings have developed their abilities to speak in public. Furthermore, students from those high schools represent an important source of recruitment for future Physics students.

Also, it was organized a virtual visit for students from University of Craiova to a Romanian start-up that produces PM sensors. Physics students watched in real time how is made a PM sensor, talked with the owner of a Romanian start-up about

difficulties encountered and main steps to start an innovative business. In this way, students have developed some entrepreneurial skills. Another idea, that was emphasized during this meeting, was to help students to understand why is important for them to learn Python programming language. They connected theory with practice because they understood that all these sensors are built using an Arduino microcontroller or a Raspberry PI small single board computer and need small programmes. Moreover, Physics students heard about Internet of Things (IoT) as a number of sensors and their connectivity and have understood why the data base generated by the network of sensors is Open Source and valuable for the benefit of their community. Furthermore, Physics students have learned how useful might be some advanced technologies as Artificial Intelligence and Machine Learning in working with Big Data. The independent network of sensors generates a lot of data that might be used by students as subjects for their Bachelor or Master thesis.

Into the project Clear Air Oltenia was given a course to 100 teachers from high schools from Oltenia about climate change and pollution. Teachers might help in organizing presentations in their high schools of the branches of Physics (Medical Physics and Computational Physics), in the process of the recruitment of future Physics students.

Conclusions

Volunteering for community has helped Physics students to think for the benefit of their community, not only for individual. Students involved as volunteers in such projects have developed their transversal competences like working as a team, developing their ability to talk in public, communication at all levels, handling social-media communication, taking care of the network of sensors, entrepreneurial skills. Volunteer projects might contribute to the developing some professional skills (e.g. software and site development, data analysis, data infrastructure, networks) for Physics students. It is an alternative way to train Physics students for future professions like big data analyst, Machine Learning specialist, Web Developer, UX designer specialist, Artificial Intelligence ethicist, etc. [15-17]

The network of sensors is an independent one and for this reason there is more transparency for community related to the correctness of data offered by the official network of sensors [18].

These projects have improved the relationship between universities and high schools, between universities and graduates, companies, institutions and communities.

During time, the data given by the independent network of sensors may become valuable, especially when it is interpreted in relation with factors like weather conditions, fuels used to heat homes, urban traffic, illegal waste incineration, degree of poverty of the inhabitants, as a sequence of the students' education. There is an inherent limitation, places where the high schools are not always located in the busiest/polluted places from cities.

Acknowledgement: *The authors thank to all volunteers that have contributed to the development of the independent PM sensors network for producing and making data available. Also, the authors thank to OMV Petrom company that has sponsored Clear Air Craiova and Clear Air Oltenia projects.*

References

1. G. ZAMAN, Z. GOSCHIN, Multidisciplinaritate, interdisciplinaritate și transdisciplinaritate: abordări teoretice și implicații pentru strategia dezvoltării durabile postcriză, Simpozionul „Criza globală și reconstrucția științei economice”, ASE, Bucuresti, 2010.
2. <https://www.clearaircraiova.ro/>
3. <https://www.clearairoltenia.ro/>
4. <https://www.uradmonitor.com/>
5. L. VELEA, M.T. UDRISTIOIU, R. BOJARIU, S.C. SARARU, L. PRUNARIU, AIP Conf. Proc. 1796, 040003, (2017).
6. G. NICHITA and M. SAV, http://www.dsdpdlj.ro/raport_2015.pdf, (2015).
7. World Health Organization, WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, (2021).
8. <https://www.who.int/news/item/12-05-2016-air-pollution-levels-rising-in-many-of-the-world-s-poorest-cities>
9. J.H. SEINFELD, S.N. PANDIS, Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change (second ed.), 978-0-471-72018-8, Wiley, New York, (2006).
10. J. LI, P. BISWAS, Optical characterization studies of a low-cost particle sensor. Aerosol Air Qual. Res. 17, 1691–1704, (2017).
11. https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12677-Revision-of-EU-Ambient-Air-Quality-legislation/public-consultation_en
12. https://www.unep.org/news-and-stories/story/air-pollution-and-climate-change-two-sides-same-coin?_ga=2.67527569.1046261966.1631531862-136266624.1631531862.