

Moștenirea profesorului Gheorghe Spacu – direcții de cercetare la Institutul de Chimie „Coriolan Drăgulescu”*

*Otilia Costișor***

Profesorul Gheorghe Spacu a fost întemeietorul școlii de chimie anorganică la Universitatea românească „Regele Ferdinand” din Cluj. Deși nu a desfășurat o activitate profesională la Timișoara, fără domnia-sa, drumul chimiei în Timișoara nu ar fi fost cel (de acum) parcurs în ultimii 70 de ani. A fost prezent prin discipolii săi, care i-au purtat știința, conduita, filosofia și, până la urmă, aplecarea spre binele națiunii.

Cu adânc respect și recunoștință voi arăta pe scurt moștenirea profesorului Gheorghe Spacu la Institutul de Chimie „Coriolan Drăgulescu” din Timișoara (ICT).

Începutul învățământului și cercetării în domeniul chimiei la Timișoara este legat de prezența profesorilor Ilie Murgulescu și Coriolan Drăgulescu – iluștri elevi ai profesorului Gheorghe Spacu. Profesorul Ilie Murgulescu și-a elaborat teza de doctorat (Cu – tiosulfat) sub conducerea profesorului Gheorghe Spacu. În 1934 ocupă prin concurs postul de conferențiar la Politehnica din Timișoara, iar în anul 1945 devine profesor și apoi rectorul acestei instituții. Profesorul Coriolan Drăgulescu – cu doctorat în chimie fizică la profesorul Dan Rădulescu – își continuă activitatea didactică și de cercetare în laboratoarele profesorului Gheorghe Spacu. Cei doi studenți și apoi colaboratori ai profesorului Spacu se reîntâlnesc la Politehnica din Timișoara în 1940, odată cu refugiul Universității din Cluj. Împreună au militat pentru înființarea Facultății de Chimie Industrială, înfiptuită în 1948 și apoi, a Bazei de cercetări din Timișoara a Academiei Române, în cadrul căreia a luat ființă Secția de

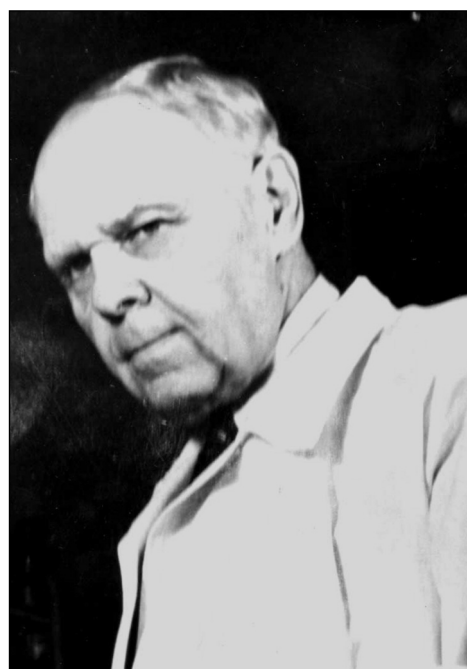


Fig. 1. Profesorul Gheorghe Spacu

chimie în anul 1951. Dar studiile în domeniul chimiei anorganice încep odată cu înființarea primelor laboratoare de cercetare ale Academiei Române în jurul Catedrei de chimie anorganică și analitică a nou înființatei facultăți.

Bazat pe programul de cercetare specific, Laboratorul de chimie anorganică (LCA) al Academiei Române a rămas ca unitate administrativă bine conturată până în prezent, și-a păstrat identitatea indiferent de schimbările suferite de forul/instituția căreia îi era subordonat. Astăzi, Laboratorul de chimie anorganică este unitate de cercetare a Institutului de Chimie „Coriolan Drăgulescu”.

*Alocuțiune susținută la simpozionul „Gheorghe Spacu – 140 de ani de la naștere” (13 decembrie 2023, Aula Academiei Române)

**Dr., directorul Institutului de Chimie „Coriolan Drăgulescu”



Fig. 2. În vizită la Laboratorul de chimie anorganică: acad. Ilie Murgulescu, dr. Tului Simonescu, șeful Laboratorului de chimie anorganică, acad. Coriolan Drăgulescu și dr. Radu Vâlceanu, secretar științific

Programul de cercetare al Laboratorului – indisolubil legat de personalitatea acad. Coriolan Drăgulescu – era guvernat de interesul acestuia pentru valorificarea resurselor naturale din țară, în special ale celor din Banat (vezi minele de la Ciudanovița). Astfel studiile efectuate erau orientate către:

- chimia în soluție a unor metale rare și disperse, cu precădere, chimia bismutului, beriliului și uraniului;
- stabilitatea în soluție a combinațiilor complexe ale unor metale rare și disperse cu liganzi de chelare;
- elaborarea unor noi metode de determinare cantitativă prin metode fizico-chimice (spectrofotometrică și entalpimetrică) a unor ioni metalici (Ga, In, Sc, Y, La, Ta, Au, Zr, Hf etc.);
- izolarea unor elemente rare și disperse, cum sunt Sc, Y, La, Ta din ocurente regionale;
- prelucrarea serpentinelor din Banat, a dolomitelor și a minereului beril;
- recuperarea unor metale rare din haldele unor mine.

Cercetările în aceste domenii erau realizate în cadrul programelor de doctorat conduse de profesorul Coriolan Drăgulescu, doctoranzii fiind profesorii și cercetătorii de mai târziu. Studiile efectuate au constituit fundamentul colectivelor cu profil științific bine conturat în cadrul Laboratorului de chimie anorganică, după cum urmează:

Colectivul de radiochimie, constituit ca **unitate nucleară**, efectua studii privind:

- compoziția și structura unor compuși ai uraniului și bismutului;
- mecanismele reacțiilor de hidroliză, complexare, formare de săruri bazice studiate prin cinetica proceselor de schimb izotopic;
- echilibrele chimice în reacții de hidroliză-complexare ale uraniului și bismutului studiate prin metode fizico-chimice ca potențimetria, polarografia, voltametria ciclică, electroforeza;
- compuși coordinativi ai Fe(II)/Fe(III), U(IV)/U(VI), Mo(VI)/Mo(V) cu liganzi aminopolicarboxilici și polifosforici ca modele pentru fixarea azotului molecular de către enzime ce conțin Mo și Fe.

În anii în care cercetarea aplicativă era prioritară s-au elaborat tehnologii și s-au obținut – ca microproducție sub formă de reactivi *chimic puri* – săruri de uraniu și săruri de mangan recuperate din diferite halde.

Odată cu dezvoltarea industriei chimice, în cadrul Laboratorului s-au format două colective cu profil predominant tehnologic: cel al oxizilor metalici și cel de tehnologie anorganică.

Primul dintre acestea, **colectivul de compuși oxidici** cuprindea proiecte de cercetare ce vizau obținerea de oxizi cu proprietăți specifice unor domenii de utilizare precise, cum sunt industria farmaceutică, a maselor plastice și cauciucului, emailuri etc. Studiile s-au finalizat prin elaborarea de tehnologii specifice, brevetate și aplicate în industrie. Totuși, datorită interesului și dedicării cercetătorilor, studiile cu caracter fundamental nu au fost neglijate. Astfel s-au elaborat nouă teze de doctorat și s-au publicat lucrări științifice în reviste importante la acea vreme, privind:

- relația compoziție-structură-culoare, cu scopul de a explica mecanismul de dezvoltare a culorii;
- metode numerice de rezolvare a amestecurilor pentru pigmenți heteromorfi;
- evoluția parametrilor rețelelor cristaline oxidice prin substituții cationice izo- și heterovalente urmarită prin spectroscopia de difracție de raze X;
- echilibrul fazal și mecanisme de reacție în sisteme MeO-SiO_2 , (Me : Mg, Zn) capabile să dezvolte proprietăți pigmentare și de fluorescență cu emisii în domeniile verde și roșu ale spectrului.

În prezent, colectivul – adaptat interesului științific – abordează teme privind sisteme cu

proprietăți optice și magnetice speciale de tip: matrici amorse, matrici anorganice de silice, matrici hibride organice-anorganice, materiale compozite monolitice sau straturi subțiri pe bază de oxizi de fier și oxizi ai altor metale tranziționale utilizând surse de energie neconvenționale (ex. ultrasunete).

Cel de al doilea colectiv cu profil tehnologic avea ca obiectiv elaborarea sau optimizarea tehnologiilor de obținere a carbonaților și oxidului de magneziu și a carbonatului de calciu cu proprietăți adecvate utilizării lor în prelucrarea maselor plastice și cauciucului, industria farmaceutică, a nutrienților pentru animale, materialelor plastice, de lacuri și vopsele, cosmetică și electronică. Tehnologiile respectau criteriile de valorificare ecologică a materiilor prime indigene: dolomite, serpentinit, apa de mare. Și în acest caz, tehnologiile elaborate au fost brevetate și aplicate la combinatele chimice din țară. În acest colectiv s-au elaborat cinci teze de doctorat, dintre care două în domeniul chimiei fizice referitoare la creșterea cristalelor de calcit.

Colectivul de **chimie coordinativă** abordează în principal studiul compușilor în stare solidă. S-au obținut noi combinații complexe ale metalelor tranziționale cu liganzi de tip complexonic, acizi diaminosuccinic, oxalic, carminic, citric etc. S-au sintetizat combinații complexe, utilizând ca liganzi produse farmaceutice, cum sunt cele din clasa pirazolonelor, având ca scop obținerea de informații privind mecanismului de acțiune, în special cea antipiretică.

În cadrul unui program de cooperare stabilit între Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie din România și National Science Foundation SUA a fost abordată tema cu titlul „Cercetări în domeniul chimiei bioanorganice”, în cadrul căreia s-au sintetizat peste 60 de combinații complexe ale unor metale platinice cu aminoacizi, compuși cu potențială acțiune anticancer. Competențele câștigate s-au reflectat în îndeplinirea contractului de cercetare cu caracter aplicativ *Tehnologia de obținere a compusului cis-diclorodiaminoplatina (cis-DDP)*, medicament anticancer cunoscut, cu activitate antitumorală specifică. Pe baza a două brevete de invenție, medicamentul „Romcis” s-a fabricat în țară, având ca substanță activă *cis-DDP* sintetizată ca microproducție în laboratoarele acestui colectiv.



Fig. 3. Colectivul de chimie coordinativă implicat în realizarea contractului *Tehnologia de obținere a compusului cis-diclorodiaminoplatina*.

Jos: Dr. Ana Maurer, dr. Septimia Policec, rândul de sus dr. Otilia Costișor, dr. Maria Mracec și as. Mariana Hălmăgean

Studiul comparativ al produsului de import *cis-DDP* și al produsului românesc „Romcis” efectuat la Institutul Oncologic „Prof. Chiricuță” din Cluj-Napoca pe tumori sarcom 180 (șoareci Swiss), carcinom Lewis (șoareci C57Black/6) și carcinosarcom Walker (una dintre cele mai sensibile tumori la acest citostatic) au arătat **„efect paralel cu excepția sarcomului 180 unde acțiunea Romcis a fost superioară”**.

Studiul compușilor coordinativi cu activitate potențial biologică (antimicrobiană, citostatică, antimicotică) s-a dezvoltat în cadrul proiectului *Combinații complexe ale unor elemente 3d cu liganzi de tip baze Mannich*. S-a sintetizat o serie de liganzi polidentati, simetrici față de o punte – piperazina sau etilendiamina – și în care substratul este reprezentat de compuși cu activitate farmacologică recunoscută: antipirina, salicilimina, acid barbituric și veronal. S-au obținut compuși coordinativi mono- și dinucleari cu nuclee izolate, s-a rezolvat structura lor și s-au determinat proprietățile spectrale, magnetice și biologice. Obținerea liganzilor și a combinațiilor complexe, cu caracterizarea primară efectuată în scopul atribuirii structurii, s-a publicat în reviste din țară. Pentru toți liganzii, studii de modelare moleculară și de densitate de sarcină pe atomi au susținut informațiile obținute pe aceste căi indirecte privind structura. Ulterior, odată cu accesul la aparatura corespunzătoare prin colaborările cu laboratoare prestigioase din străinătate, s-a rezol-

vat structura unora dintre compușii pe care am avut norocul și știința de a le obține sub formă de cristale adecvate analizei cristalografice. În ceea ce privește activitatea biologică a combinațiilor, este de remarcat activitatea antitumorală *semnificativă* a unor compuși ai nichelului (II) și cobaltului (II), acțiunea inhibitorie asupra bacteriilor Gram-pozitive și Gram-negative *in vitro* a compușilor de cobalt (II) și cupru (II) cu liganzi pirazolonici.

Studiile efectuate în acest domeniu sunt cuprinse în trei teze de doctorat și publicate în reviste prestigioase din străinătate.

Proiectul de cercetare *Combinații complexe polinucleare* – marcat de personalitatea acad. Maria Brezeanu, și domnia-sa studentă a profesorului Gheorghe Spacu la Universitatea din București – extinde cercetarea combinațiilor complexe dinucleare cu nuclee izolate la studiul compușilor cu legătură metal-metal și a oxalaților complecși. S-a studiat sistemul V(V) – Sn(II) cu formarea legăturii metal-metal. S-a pus în evidență existența speciilor complexe de vanadiu (III), conținând anionul triclorostaniu (II) ca ligand în soluții clorhidrice concentrate și s-au izolat speciile oxovanadium (IV) cu același ligand. S-a demonstrat activitatea catalitică a acestor specii în reacția de descompunere a apei oxigenate și în cea de autoxidare a aldehidelor alifatică cu stabilizarea peroxoacizilor corespunzători. Obținerea peroxoacizilor pe această cale, precum și stabilitatea lor, a prezentat interes pentru uzina de detergenți din Timișoara, peroxo compușii fiind utilizați ca agenți de înălbire.

Combinațiile complexe homo- și heteronucleare ale unor ioni 3d conținând ca ligand anionul oxalat și 2,2-dipiridil sau *o*-fenantrolina ca și coliganzi au constituit o altă temă dezvoltată în cadrul aceluiași proiect. Analiza cristalografică a arătat natura discretă dinucleară pentru unii compuși sau aranjarea în rețele bi- sau tridimensionale, pentru alții. S-a demonstrat capacitatea oxalaților complecși de a fixa reversibil oxigenul și de a funcționa drept catalizatori în procesul de autoxidare a aldehidelor alifatică inferioare la acizii corespunzători. Aceste combinații au constituit obiectul unor brevete de invenție aplicate în fabricarea unor esteri cu proprietăți de arome sintetice.

O altă direcție de cercetare abordată în Laboratorul de chimie anorganică se referă la

combinații polinucleare capabile să se asocieze în sisteme extinse cristalin lichide cu proprietăți magnetice speciale, electro-optice sau care să prezinte relevanța pentru sistemele biologice. Nucleul complex al metalomesogenului – determinat de caracteristicile electronice ale metalului, de geometria adecvată – era gândit ca fiind format în jurul ionilor oxovanadium (IV), nichel (II) sau cupru (II). Lucrările au condus la o nouă direcție de studiu, și anume la rolul ionului metalic în sinteza ligandului – efectul template. Au rezultat câteva publicații, inclusiv o monografie care a fost remarcată de Editura Wiley și plasată pe locul 13 al best-sellerelor din anul 2006. În ceea ce privește ligandul, bazele Schiff oferă posibilitatea de a controla alinierea și orientarea compușilor coordinați în mezofaza lor. În plus, combinațiile complexe care le conțin pot genera materiale mesogene cu structuri neconvenționale și proprietăți suplimentare, iar atașarea de lanțuri alchil sau nuclee aromate alchil substituie de diferite dimensiuni oferă posibilitatea obținerii celui mai eficient mesogen. Pentru o serie de combinații complexe di- și polinucleare ale ionilor zinc (II), zinc (II)-lantan (III), fer (II), cupru (II), cobalt (II) și lantan (III) cu liganzi de tip baze Schiff s-a pus în evidență fluorescența, iar pentru cei de cadmiu (II) – polimeri de coordinare – capacitatea de a adsorbi poluanții de natură organică.

Livrarea la țintă a compușilor cu efecte teranostice este, de asemenea, o temă în atenția cercetătorilor LCA. Se remarcă în acest sens lucrarea care are ca obiectiv livrarea unui agent biologic activ – cum este tris-piridilzinc (II) – la țintă prin atașarea lui la o nanoparticulă de aur. Valabilitatea procedurii – validată prin sinteza sistemului cu două unități complexe ancorate pe particula de aur, așa-numita, generație 2 – încurajează abordarea studiilor similare pentru compușii de platină.

În cadrul unui proiect care are ca obiectiv obținerea de combinații complexe cu aplicații în medicină se studiază:

– Sinteza de combinații complexe în care ionul metalic, zinc (II) sau cupru (II), este purtătorul de agent medicamentos, de exemplu, quercetina sau zaharina, ca ligand. Se demonstrează că natura și dimensiunea substituenților (numiți intercalanți) la liganzii neutri, cum sunt 1,10 – fenantrolina sau 2,2' – dipiridilul, aflați în sfera de coordinare a

aceluiași ion metalic, determină crearea unor structuri amfifile care controlează solubilitatea, activitatea antimicrobiană, insecticidă sau de inhibarea unor enzime din țesuturile tumorale.

Obținerea de material funcțional pe bază de combinații complexe ale metalelor din blocul *d* cu proprietăți mesogene. Proprietățile mesogene ale acestor compuși permit controlul și manipularea structurii moleculare la nivelul cristalin, oferind astfel posibilități de proiectare și inginerie la nivel nanoscopic. În astfel de cazuri s-a demonstrat că natura și dimensiunea intercalantului permite funcționarea materialului ca:

- senzor – un exemplu este oferit de electrodul hibrid nanostructurat compus din nanotuburi de carbon și metalomesogen pe bază de zinc(II) care a arătat o foarte bună sensibilitate și o limită de detecție joasă a acidului uric prin tehnica de amperometrie multi-puls (MPA);

- sistem cu emisie de lumină polarizată; de exemplu, unele combinații complexe mesogene ale Zn(II), Cu(I), Pt(II).

*

Prin toată activitatea sa, Institutul de Chimie „Coriolan Drăgulescu” este recunoscător acad. Gheorghe Spacu și discipolilor săi cărora li se datorează demararea și stabilirea direcțiilor de cercetare în domeniul chimiei anorganice. Programul actual de cercetare al institutului are la bază moștenirea științifică a distinșilor înaintași.

Bibliografie

S. Policec, Academia Română. Filiala Timișoara. Istoric 1951 – 1999. Editura Orizonturi universitare, Timișoara 1999, 322 - 348

C. Papilian, M. Mracec, O. Costișor, R. Comes, A. Bara, D. Daicoviciu, D. A. Pop. Cancerul (*Serie Noua*) 1993 1(3) 6 – 11; C. Papilian, M. Mracec, O. Costișor, D. Daicoviciu, D. A. Pop. Clujul medical 1992 1 60-68.