



**ȘCOALA DE STUDII AVANȘATE A ACADEMIEI ROMÂNE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE CHIMICE
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ
„PETRU PONI”
Domeniul CHIMIE**

***COMPUȘI DE COORDINARE DE DIFERITE
DIMENSIONALITĂȚI CU LIGANZI CONȚINÂND
SPAȚIATORI SILOXANICI***

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:
CS I. DR. MARIA CAZACU

Student-doctorand:
ALEXANDRU-CONSTANTIN STOICA

2023

ACADEMIA ROMÂNĂ
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

Doamnei/Domnului.....

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de **12.12.2023**, ora **12⁰⁰**, în **Sala de Conferințe a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat „*Compuși de coordinare de diferite dimensionalități cu liganzi conținând spațiatori siloxanici*”, autor **Alexandru-Constantin Stoica**, în vederea acordării titlului științific de doctor.

PREȘEDINTE: **CS I Dr. Anton Airinei**
 Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași

CONDUCĂTOR

ȘTIINȚIFIC: **CS I Dr. Maria Cazacu**
 Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași

REFERENȚI: **Prof. univ. Dr. Vladimir Arion**
 Universitatea din Viena, Austria
Prof. univ. Dr. Doina Humelnicu
 Universitatea „Al. Ioan Cuza” Iași, Facultatea de Chimie
CS I Dr. Valeria Harabagiu
 Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica aprecierile și observațiile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

Mulțumiri

Soluționarea provocărilor apărute pe durata stagiului de doctorat nu ar fi fost posibilă fără persoanele care au avut încredere în mine, m-au ajutat și susținut, iar pentru acest lucru le mulțumesc.

Cele mai sincere mulțumiri, profund respect și recunoștință, ***conducătorului de doctorat, doamnei Dr. Maria Cazacu*** pentru îndrumarea excepțională, răbdarea aproape infinită, cunoștințele transmise, sfaturile acordate pe parcursul stagiului doctoral, în cel mai profesionist mod posibil. Sunt profund recunoscător pentru că m-a învățat să fiu un chimist adevărat, să îmi pun întrebări și să răspund la acestea, să fiu curios și să aplic curiozitatea pentru dezvoltarea ariei de activitate. Îi mulțumesc pentru că m-a învățat să fiu un om mai bun, să accept provocările și să le rezolv, pentru a atinge de fiecare dată un țel tot mai înalt.

Recunoștințele mele se îndreaptă și către doamna ***Dr. Mirela-Fernanda Zaltariov***, primul meu mentor din cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, pentru încrederea și sprijinul constant.

Deosebite mulțumiri membrilor comisiei de analiză și susținere publică a tezei, ***Prof. Dr. Vladimir Arion, Prof. Dr. Doina Humelnicu și CSI Dr. Valeria Harabagiu***, pentru disponibilitate, timpul alocat și efortul depus, ca și pentru sugestiile și recomandările valoroase.

De asemenea, doresc să exprim sincere mulțumiri ***comisiei de îndrumare***, formată din ***Dr. Carmen Racleș, Dr. Mihaela Dascălu și Dr. Sergiu Shova***, pentru sprijinul și orientarea oferite pe parcursul acestui demers academic complex, și care mi-au îmbogățit experiența în mod substanțial prin cunoștințele și sfaturile oferite cu generozitate. Sincere mulțumiri doamnei ***Dr. Carmen Racleș*** pentru discuțiile utile, evaluarea detaliată și constructivă a unor rezultate, sfaturile științifice competente și pentru tot timpul oferit. Mulțumiri și recunoștință domnului ***Dr. Sergiu Shova*** pentru oportunitatea oferită de a pătrunde în domeniul fascinant al cristalografiei, și împărtășirea cunoștințelor de înalt nivel legate de aceasta, și al chimiei anorganice în general, pentru provocările lansate, ca și pentru încurajare permanentă și încrederea acordată. Deosebite mulțumiri doamnei ***Dr. Mihaela Dascălu*** care a fost mereu prezentă și dispusă să mă ajute, necondiționat, făcându-și timp pentru a mă asculta și a mă sfătui, ori de câte ori a fost nevoie. Îi sunt profund recunoscător pentru că m-a provocat și m-a „obligat” mereu să îmi depășesc limitele și să fiu din ce în ce mai bun pe plan profesional și nu numai.

Mulțumesc ***Academiei Române*** pentru oportunitatea oferită de a-mi efectua stagiul de doctorat în cadrul ***Școlii de Studii Avansate a Academiei Române (SCOSAAR)*** și pentru sprijinul financiar acordat pe parcursul stagiului de doctorat.

Mulțumesc ***conducerii Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”*** pentru condițiile de lucru oferite, accesul nelimitat la infrastructură și la expertiza întregului corp de cercetare și pentru tot sprijinul acordat pe parcursul stagiului de doctorat.

Vreau să îi mulțumesc colegului meu ***Drd. Mădălin Dămoc***, pentru toate discuțiile și „disputele” științifice constructive pe care le-am avut de-a lungul timpului și pentru colaborarea constantă.

Mulțumiri tuturor ***colegilor din Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”*** pentru tot ajutorul și sprijinul acordate pe tot parcursul stagiului de doctorat. În mod special aș dori să mulțumesc ***colegilor din cadrul Laboratorului de Polimeri Anorganici (Dr. Adrian Bele, Dr. George Știubianu, Dr. Codrin Țugui, Dr. Alexandra Bargan, Dr. Alina Soroceanu,***

Drd. Bianca-Iulia Ciubotaru și tehnician Ing. Roxana Solomon) pentru toate sfaturile și ajutorul acordat în timpul stagiului de doctorat.

Mulțumiri ***profesorilor de la Facultatea de Chimie, din cadrul Universității „Alexandru Ioan Cuza” Iași***, pentru cunoștințele transmise cu răbdare și generozitate, care au constituit baza formării mele profesionale.

Mulțumesc doamnei ***Angelica Vlad***, de la care, chiar dacă perioada de colaborare a fost una scurtă, am reușit să-i „fur” unele din secretele obținerii celor mai bune cristale.

În mod deosebit aș dori să mulțumesc familiei, soția mea ***Ștefania și părinții***, pentru susținerea necondiționată și încurajarea constantă pe tot parcursul elaborării tezei de doctorat.

Vă mulțumesc!

CUPRINS

LISTĂ DE ABREVIERI.....	5
LISTĂ DE COMPUȘI.....	7
I. INTRODUCERE.....	9
<i>I.1. Contextul și motivația alegerii temei de cercetare.....</i>	<i>9</i>
<i>I.2. Importanța, noutatea și actualitatea temei.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3. Încadrarea temei în preocupările internaționale, naționale ale colectivului de cercetare.....</i>	<i>12</i>
<i>I.4. Formularea ipotezei de cercetare.....</i>	<i>13</i>
<i>I.5. Obiectivele științifice.....</i>	<i>14</i>
<i>I.6. Prezentarea pe scurt a conținutului lucrării, cu sublinierea rezultatelor obținute....</i>	<i>14</i>
II. DEFINIREA CONTEXTULUI CERCETĂRILOR ABORDATE ÎN TEZĂ.....	17
<i>II.1. Compuși de coordinare – stadiul actual.....</i>	<i>17</i>
<i>II.2. Conceptul de dimensionalitate și particularități structurale.....</i>	<i>25</i>
<i>II.3. Liganzi siloxanici – influența legăturii siloxanice asupra caracteristicilor spațiale....</i>	<i>29</i>
<i>II.3.1. Legătura siloxanică – particularități structurale.....</i>	<i>31</i>
<i>II.3.2. Legătura siloxanică din perspectiva teoriei electronice.....</i>	<i>32</i>
<i>II.4. Criterii de selecție a liganzilor.....</i>	<i>35</i>
<i>II.5. Criterii de selecție a ionilor metalici.....</i>	<i>38</i>
<i>II.6. Metode de sinteză utilizate.....</i>	<i>40</i>
III. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	42
<i>III.1. Combinații coordinative 0D cu liganzi care conțin legătura siloxanică.....</i>	<i>42</i>
<i>III.1.1. Abordări sintetice și amprenta spectrală a 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)-tetrametildisiloxanului (SFA).....</i>	<i>43</i>
<i>III.1.2. Reacția de iminizare a SFA, mecanismul de reacție și dovezi structurale.....</i>	<i>46</i>
<i>III.1.3. Dirijarea reacției de hidroliză a ligandului siloxanic.....</i>	<i>58</i>
<i>III.1.4. Aplicații ale produsului de hidroliză.....</i>	<i>68</i>
<i>Concluzii.....</i>	<i>75</i>
<i>III.2. Polimeri de coordinare (PC).....</i>	<i>75</i>
<i>III.2.1. Polimeri de coordinare 1D (PC 1D, PC-1÷9).....</i>	<i>76</i>
<i>III.2.1.1. Sinteza polimerilor de coordinare 1D (PC-1÷9).....</i>	<i>77</i>
<i>III.2.1.2. Caracterizarea structurală a polimerilor de coordinare 1D.....</i>	<i>79</i>
<i>Concluzii.....</i>	<i>88</i>
<i>III.2.2. Rețele de coordinare.....</i>	<i>88</i>
<i>III.2.2.1. Polimeri sau rețele de coordinare 2D (PC 2D).....</i>	<i>89</i>
<i>III.2.2.1.1. Sinteza polimerilor de coordinare 2D (PC-10, PC-11).....</i>	<i>89</i>

III.2.2.1.2. Caracterizarea structurală a polimerilor de coordinare 2D (PC-10, PC-11).....	91
III.2.2.1.3. Delaminarea compușilor 2D (PC-10, PC-11) și caracterizarea nano-foițelor.....	98
III.2.2.1.4. Obținerea de compozite siliconice cu rețele 2D delaminate (MC, MC-1÷6).....	99
III.2.2.1.5. Caracterizarea materialelor compozite MC-1÷6.....	99
Concluzii.....	105
III.2.2.2. Polimeri sau rețele de coordinare 3D (PC 3D).....	106
III.2.2.2.1. Sinteza polimerilor de coordinare 3D (PC 3D).....	106
III.2.2.2.2. Caracterizarea polimerilor de coordinare 3D.....	108
Polimerul de coordinare 3D PC-13.....	108
Investigarea unor proprietăți.....	112
Polimerul de coordinare 3D PC-14.....	116
Investigarea unor proprietăți.....	119
III.2.2.2.3. Potențialul aplicativ al polimerilor de coordinare 3D.....	124
Compozite siliconice având ca filler polimerul de coordinare 3D PC-13 (MC-7÷MC-9).....	124
Compozite siliconice având ca filler polimerul de coordinare 3D PC-14 (MC-10÷MC-11).....	127
Concluzii.....	131
III.2.2.3. Compuși de coordinare cu liganzi policarboxilici având miez octasilsesquioxanic.....	132
III.2.2.3.1. Proliganzi octasilsesquioxanici policarboxilați (COOH-PSx).....	132
III.2.2.3.2. Coordinarea cu COOH-PSx a ionilor metalici.....	134
Concluzii.....	138
CONCLUZII GENERALE.....	139
PERSPECTIVE.....	143
BIBLIOGRAFIE.....	144
ANEXA 1. Date suplimentare referitoare la compușii 0D.....	166
ANEXA 2. Date suplimentare referitoare la compușii 1D.....	183
ANEXA 3. Date suplimentare referitoare la compușii 2D.....	190
ANEXA 4. Date suplimentare referitoare la compușii 3D.....	194
ANEXA 5. Date suplimentare referitoare la POSS.....	200
ANEXA 6. Materiale și metode.....	211
Activitatea științifică și diseminare.....	215

I. INTRODUCERE

I.1. Contextul și motivația alegerii temei de cercetare

În epoca modernă, siliciul și compușii derivați au permis dezvoltarea de materiale de interes, de la domeniul computerelor - siliciul stând la baza multor componente electrice și electronice la aerospațial, contribuind astfel la modelarea tehnologiei secolului al XX-lea și începutului secolului al XXI-lea. Pe de alta parte, cerințele noilor tehnologii au stimulat dezvoltarea rapidă a chimiei siliciului ca parte a „renașterii” chimiei anorganice [2]. Începutul cercetărilor în domeniul chimiei siliciului datează din secolul al XX-lea, primii compuși bazați pe siliciu fiind considerați „compuși miracol” și au continuat să se dezvolte continuu, beneficiind de o mare atenție din partea comunității științifice și nu numai. Interesul crescut în acest domeniu rezultă din caracteristicile deosebite și versatilitatea compușilor pe bază de siliciu, care pot fi proiectați pentru a răspunde celor mai exigente cerințe pentru aplicații țintă din diverse domenii, precum electronică (traductori, procesoare), optică (lentile, lentile de contact), industria auto (cauciucuri vulcanizate, garnituri, furtunuri), medicină (diverse dispozitive medicale și implanturi), spațiu (garnituri, acoperiri), etc. Ținând cont de performanțele demonstrate și de potențialul de diversificare pe care îl prezintă această clasă de compuși și materiale, s-a creat o motivație puternică pentru continuarea cercetărilor în acest domeniu, care să permită lărgirea gamei de proprietăți și utilizări.

În același timp, siliciul se regăsește și în compușii de coordinare. Compușii de coordinare în general, se bucură de un interes deosebit din partea comunității științifice datorită proprietăților lor variate și a potențialului de aplicare într-o gamă largă de domenii, inclusiv chimie supramoleculară, cataliză, chimie medicinală și tehnologia materialelor. Capacitatea de coordinare a siliciului a atras atenția cercetătorilor din domeniu, care au dezvoltat o gamă largă de complecși sofisticăți cu siliciu hipervalent (penta-/hexa-coordinat) sau cu valență scăzută, abordând metodologii sintetice noi, elucidări structurale, analize de legături și posibile aplicații în cataliză sau transformări chimice. Chimia de coordinare a liganzilor conținând siliciu cu valență scăzută a fost stabilită ca un domeniu de cercetare independent, în expansiune rapidă. O descoperire majoră a fost cea a compușilor de coordinare stabili ai sililenelor. Utilizarea disilanilor permite accesul la o nouă clasă de liganzi cu bazicitate crescută [3,4].

I.2. Importanța, noutatea și actualitatea temei

O cale de a exploata particularitățile legăturii siloxanice în compușii de coordinare este includerea acestora ca fragmente în structura unor liganzi cu grupe de coordinare uzuale (-COOH, -CN, -C≡N-, etc.), care a fost abordată și în teza de față. Este o direcție cu un grad ridicat de originalitate, raportări pe o astfel de abordare fiind foarte puține în literatură. Cauzele ar putea fi sensibilitatea legăturii siloxanice la unele săruri metalice, la medii puternic acide sau bazice, atunci când sintezele impun astfel de condiții sau flexibilitatea extremă a acestui fragment, care nu este favorabilă asamblării și stabilizării compușilor în structuri ordonate, adecvate pentru a fi analizate prin analiză cristalografică, ceea ce constituie o mare provocare în cazul unor astfel de compuși. Efectuând o interogare după fragmentul Si-O-Si în baza de date *CCDC*, versiunea 5.43 – actualizată la finalul anului 2022 s-a obținut un număr de 3487 de rezultate (dintre care 232 structuri cu fragment bis-(metilen)tetrametildisiloxanic), constând în principal în compuși anorganici sau organosiloxanici și de coordinare. Peste 60 dintre acestea sunt compuși de coordinare care au fost înregistrați de grupul ICMPP după 2010. Numărul mic de astfel de structuri (față de 122276 de structuri găsite după „etilendiamină”, de exemplu) confirmă dificultatea izolării și caracterizării lor.

În ciuda acestor limitări, introducerea legăturii siloxanice, mai precis a fragmentului tetrametildisiloxanic, prin caracterul pronunțat flexibil și hidrofob, în co-existență contrastantă cu blocurile de coordinare rigide și polare, creează premise pentru manifestarea caracterului amfifil cu implicații specifice în toate proprietățile compușilor rezultați, care se deosebesc semnificativ de analogii pe bază de liganzi total organici. Dezvoltarea de astfel de cercetări implică chimia compușilor organosiliconici. Astfel, utilizarea liganzilor siloxanici pentru complexarea ionilor metalici constituie o abordare relativ recentă în chimia coordinativă, rezultatele existente aparținând în principal grupului în care această teză a fost elaborată, și poate aduce o perspectivă inovatoare asupra acestui domeniu.

I.4. Formularea ipotezei de cercetare

Prin tema propusă se vizează îmbogățirea clasei de compuși de coordinare, care conțin în structură fragmentul tetrametildisiloxanic, cu noi reprezentanți constând în compuși de coordinare de diferite dimensionalități, de la compuși mic moleculari (0D) la polimeri de coordinare 1D-3D folosind drept liganzi compuși disponibili comercial sau derivați care conțin acest motiv structural și care diferă prin grupa de coordinare (-COOH, -C≡N-, -HC=N-). Derivați de piridil (4,4'-etilendipiridil și 4,4'-azopiridină) au fost utilizați în calitate de co-liganzi pentru a modela structurile. Ca specii metalice, s-au selectat ioni de Mn, Co, Ni, Cu, Zn și Cd pe baza

aplicabilității largi deja dovedite a complecșilor acestora cu liganzi convenționali, organici. În combinație cu liganzii organic-anorganici abordați în teză, se așteaptă obținerea de proprietăți specifice induse de aceștia din urmă.

I.5. Obiectivele științifice

În vederea realizării tezei, s-au stabilit ca obiective:

- obținerea de compuși de coordinare de diferite dimensionalități prin alegerea adecvată a ligandului și metalului, a raportului acestora și condițiilor de reacție;
- studiul experimental și teoretic al reactivității chimice a ligandului și a modului cum se reflectă aceasta asupra produșilor de reacție;
- caracterizarea structurală a compușilor obținuți (analiză elementală, spectrală, cristalografică);
- identificarea proprietăților remarcabile ale compușilor obținuți (optice, termice, electrice, de suprafață);
- teste de valorificare aplicativă a compușilor obținuți, singuri sau în sisteme mixte (compozite cu matrice siliconică).

I.6. Prezentarea pe scurt a conținutului lucrării, cu sublinierea rezultatelor obținute

Teza de doctorat este structurată în două părți: prima cuprinde capitolul al II-lea, în care sunt prezentate date din literatură care fundamentează cercetarea propusă, iar partea a doua, constituită din capitolul al III-lea, este dedicată contribuțiilor originale, care se referă în principal la obținerea a patru clase de compuși diferind prin dimensionalitatea lor. Astfel, în Subcapitolul III.1. sunt prezentate reacții de derivatizare a unei diamine siloxanice, 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)tetrametildisiloxan, cu studiul compușilor OD obținuți și a mecanismului reacției care conduce la formarea lor. Subcapitolul III.2.1. prezintă obținerea de polimeri de coordinare 1D. Au fost sintetizați, izolați în stare cristalină și caracterizați din punct de vedere structural, nouă polimeri noi. S-a utilizat ca ligand un compus silico-organic, 1,3-bis(cianpropil)tetrametildisiloxan, disponibil comercial, dar care până acum nu a fost utilizat în acest scop. Același ligand s-a utilizat și pentru obținerea a doi polimeri de coordinare 2D care fac obiectul Subcapitolului III.2.2.1. S-a observat că, prin schimbarea naturii contraionului se pot obține arhitecturi diferite și o nouă topologie de rețea. Un al treilea polimer de coordinare 2D a fost obținut ca produs secundar în reacția de complexare a cadmiului cu un amestec de doi liganzi și anume 1,3-bis(carboxipropil)tetrametildisiloxan și 4,4'-azopiridină, de unde a fost separat cu succes, puritatea de fază fiind demonstrată prin difracție de raze X pe pulbere. De asemenea, pe baza polimerilor de coordinare sintetizați au fost preparate o serie

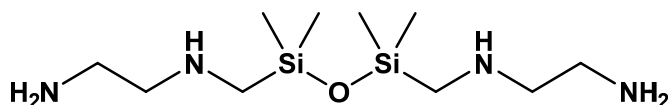
de materiale compozite. Materialele au fost testate din punct de vedere al proprietăților dielectrice, mecanice și răspuns la stimuli. În subcapitolul **III.2.2.2.** sintezele au fost conduse pentru obținerea de structuri de coordinare 3D folosind amestecuri de liganzi: 1,3-bis(carboxipropil)-tetrametildisiloxan cu 4,4'-etilendipiridil și respectiv cu 4,4'-azopiridină. Acestea sunt primele MOF-uri 3D construite cu ligand conținând spațiator siloxanic raportate de grupul nostru. Compușii au fost caracterizați din punct de vedere structural, și li s-au studiat proprietățile și potențialul aplicativ. Ulterior acești compuși au fost încorporați ca filleri în matrici de PDMS, materialele compozite, rezultate, fiind testate în vederea determinării potențialului aplicativ.

În subcapitolul **III.2.3.** este prezentată sinteza a doi noi proliganzi, derivați de silsesquioxani, care au fost utilizați pentru complexarea Ni^{2+} , Cu^{2+} și Cd^{2+} din soluții apoase. Complecșii noi formați au fost testați în vederea determinării activității lor catalitice în reacțiile de descompunere a apei oxigenate și de fotodegradare a colorantului roșu de Congo.

III. CONTRIBUȚII ORIGINALE

III.1. Combinații coordinative 0D cu liganzi care conțin legătura siloxanică

În continuarea cercetărilor grupului privind combinațiile coordinative cu liganzi pe bază de 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan, în această teză, s-a intenționat diversificarea acestor clase de compuși, prin folosirea ca purtător de fragment siloxanic, a unei noi diamine, 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)-tetrametildisiloxan (SFA) (Schema 8). Această diamină este disponibilă comercial cu un grad de puritate de 95%, singura utilizare raportată până acum pentru aceasta fiind aceea de agent de întărire a rășinilor epoxidice [202,203] sau pentru reținerea de CO_2 [204].



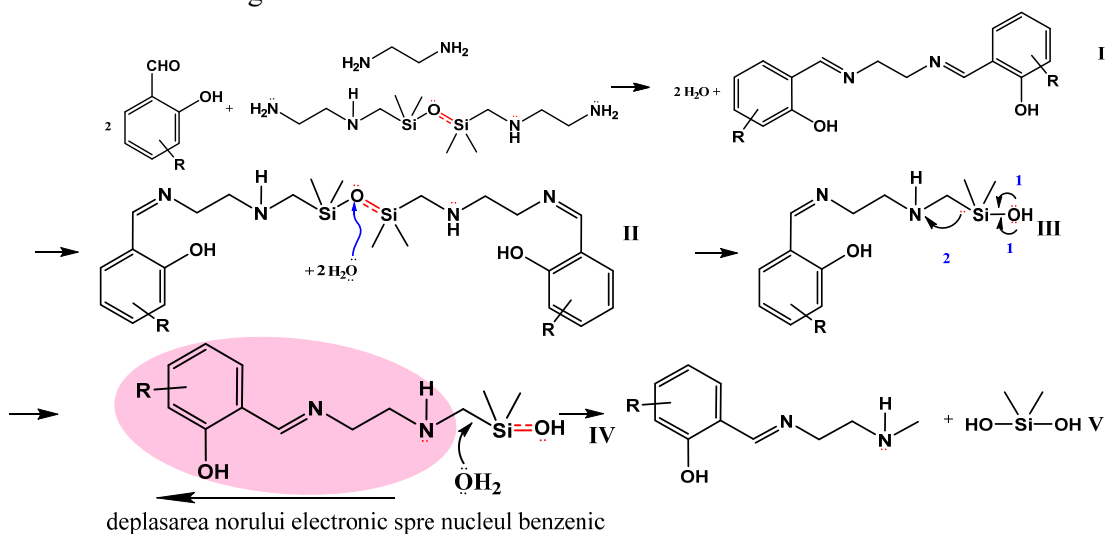
Schema 8. 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)tetrametildisiloxan (SFA)

Ar fi de așteptat ca grupele amină secundară să se implice cel puțin în interacțiuni supramoleculare care să contribuie la consolidarea structurii cristaline. Dar, deoarece în cursul implementării programului experimental de sinteze pe baza acestui compus, s-a constatat producerea altor reacții decât cele așteptate, s-a considerat necesară studiarea reactivității acestui compus și a mecanismului și condițiilor în care se produce fragmentarea acestuia.

III.1.2. Reacția de iminizare a SFA, mecanismul de reacție și dovezi structurale

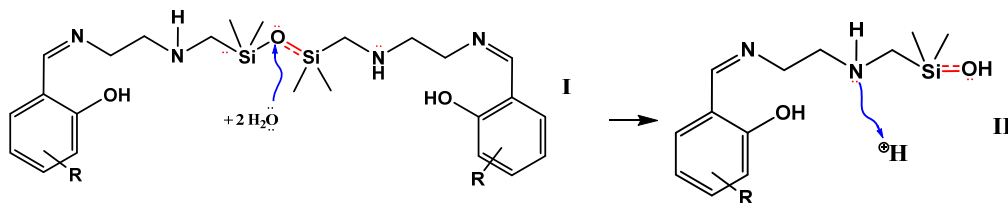
În urma mai multor încercări de obținere a bazelor Schiff derivate s-a ajuns la concluzia că această diamină este instabilă în mediul de reacție, iar pe baza structurilor formate, s-a încercat explicarea acestei instabilități și propunerea unui mecanism de reacție (Schema 18).

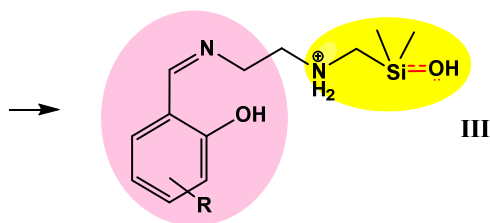
Conform lui Dankert și Hänisch [5], există două tipuri de interacțiuni de hiperconjugare vicinală în siloxani. Primul implică electronii $2p$ ai oxigenului, care interacționează cu orbitalul $3d$ al siliciului, adică $p(O) \rightarrow d(\text{Si})$. Al doilea tip implică electronii $2p$ ai oxigenului care interacționează cu orbitalul molecular virtual $\sigma^*(\text{Si-R})$, adică $p(O) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-R})$. Ambele tipuri de interacțiuni sunt cunoscute ca „back-bonding”. Aceste interacțiuni de hiperconjugare vicinală pot provoca, de asemenea, competiție între donarea de electroni către electrofili și stabilizarea legăturii Si-O. Studiile anterioare au subliniat că atât interacțiunile $p \rightarrow d(\text{Si})$ cât și $p(O) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-R})$ sunt prezente simultan în siloxani. În cazul de față, prezența atomului de azot în poziția β , adică în cadrul restului R ($\text{R} = -\text{CH}_2-\text{NH}-$), are o influență asupra interacțiunii de hiperconjugare, $p(O) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-R})$, ceea ce duce la destabilizarea legăturii Si-O.



Schema 18. Mecanism propus pentru scindarea aminei SFA în reacția cu compuși carbonilici

Conform mecanismului propus (Schema 19), prin protonarea mono-bazei Schiff la azotul aminic secundar se formează două regiuni electronice, stabilizând astfel legătura silanolică.





Schema 19. Mecanismul de reacție propus în mediu acid

Au fost efectuate o serie de sinteze, în vederea obținerii de structuri cristaline, utilizând SFA. Totuși în timpul implementării programului experimental s-au obținut o serie de compuși (comuși organici sau complecși) în care s-a observat scindarea diaminei. Singurul caz în care siliciu a fost păstrat (sub formă de grupare silanolică) este complexul **a1**, celelalte structuri obținute, în încercări diverse de stabilizare, au condus la formarea de liganzi total organici, respectiv combinațiile complexe ale acestora. Datele experimentale și premisele mecanismului sunt susținute de calculele teoretice. Principalele structuri obținute, care demonstrează ipotezele mecanismului, sunt prezentate în Figurile 15-17. Astfel, din categoria complecșilor OD, pe bază de liganzi care conțin siliciu, face parte doar complexul **a1**, complex utilizat ulterior pentru funcționalizarea unei plăcuțe de sticlă.

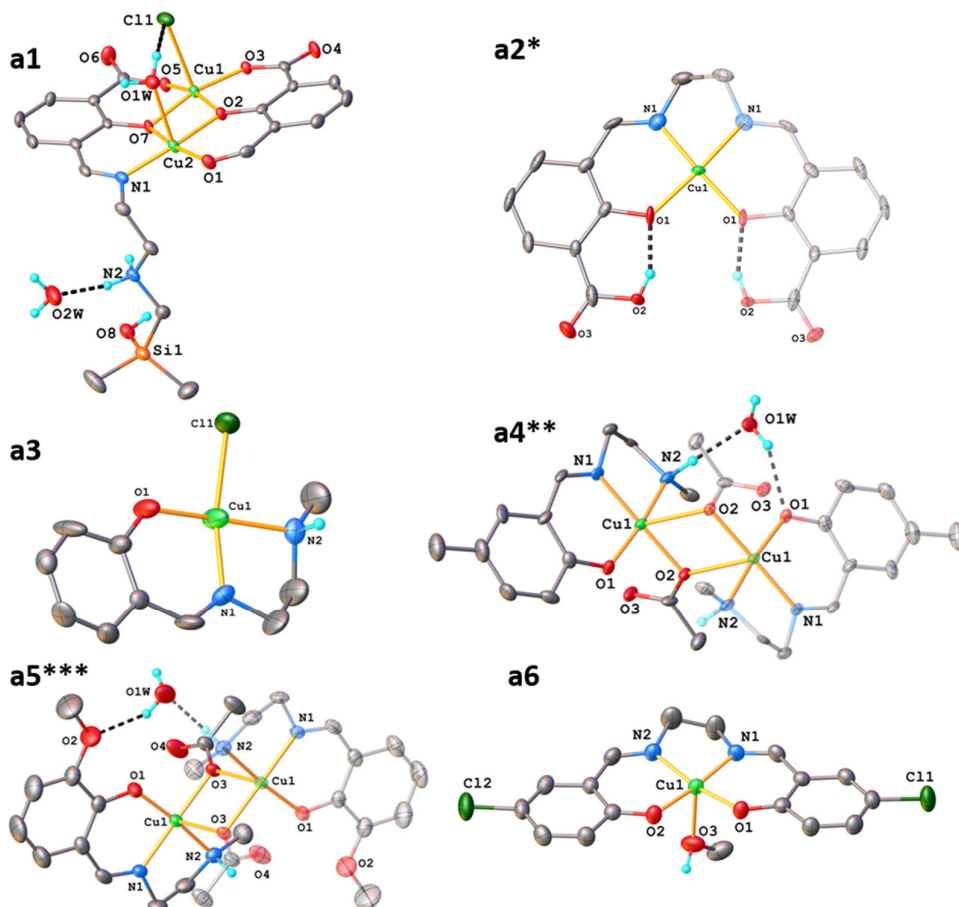


Figura 15. Analiza SC XRD pentru compușii **a1-a6** (cod de simetrie: *- $1-x, +y, \frac{1}{2}-z$; **- $1-x, 2-y, 1-z$; ***- $1-x, 1-y, 1-z$). Număr CCDC: a2: 818612, [207])

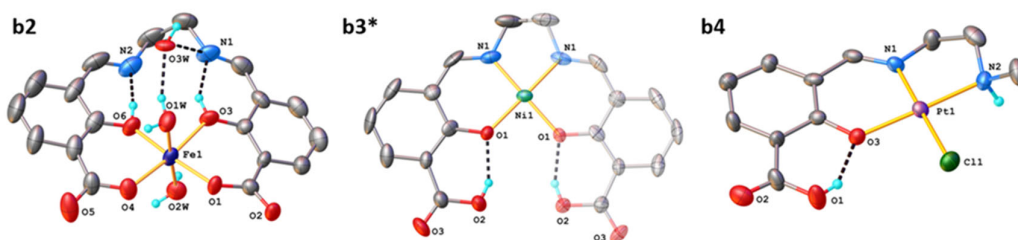


Figura 16. Analiza SC XRD pentru compușii **b2-b4** (cod de simetrie: $^* - 3/2 - x, + y, 1 - z$)

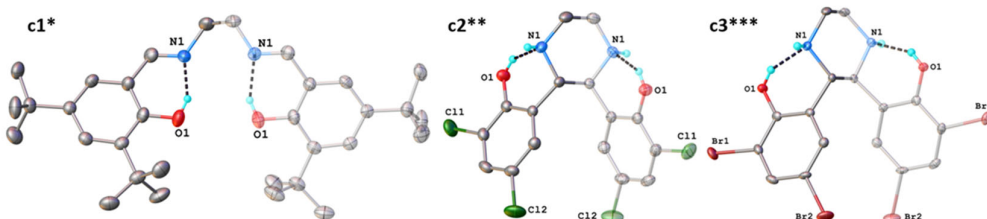


Figura 17. Analiza SC XRD pentru compușii **c1-c3** (cod de simetrie: $^* - 1 - x, + y, 1/2 - z$ (număr CCDC: 102872, 253998, [208]); $^{**} - 3/2 - x, + y, 1 - z$; $^{***} - 1/2 - x, + y, 1 - z$)

III.2. Polimeri de coordinare (PC)

Polimerii de coordinare au fost și continuă să fie studiați din ce în ce mai mult datorită proprietăților lor electronice, magnetice și porozității. De asemenea, aceștia beneficiază de posibilitatea de reglare fină a proprietăților prin varietatea largă de liganzi organici și de posibilități de funcționare chimică directă. În acest capitol sunt raportați complecși obținuți prin utilizarea ligandului silico-organic, 1,3-bis(cianpropil)tetrametildisiloxan (**Cy**), disponibil comercial, dar care până acum nu a fost utilizat în acest scop. Prin reacționarea acestuia cu topiturile sărurilor metalice (perclorați metalici) s-au obținut o serie de polimeri de coordinare 1D (**PC-1÷6**). De asemenea, a fost obținut și un polimer de coordinare 1D, utilizând benzoatul de cupru drept sursă de ioni metalici (**PC-7**). Utilizând o reacție de dublu-schimb ionic s-au obținut doi noi polimeri de coordinare 1D (**PC-8, PC-9**).

III.2.1.2. Caracterizarea structurală a polimerilor de coordinare 1D

Pentru seria de polimeri de coordinare pe bază de 1,3-bis(3-cianopropil)-tetrametildisiloxan cu perclorați de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} (**PC-1÷3**), analiza SC XRD a evidențiat faptul că cei trei polimeri de coordinare sunt izostructurali, unitatea asimetrică fiind constituită dintr-o moleculă de **Cy**, un ion metalic, patru molecule de H_2O de coordinare și doi anioni perclorat, $\{[MCy(H_2O)_4](ClO_4)_2\}_n$. Atomii metalici ocupă o poziție specială care coincide cu poziția centrului de inversiune. Înconjurarea metalului este octaedrică, ușor distorsionată, baza octaedrului fiind alcătuită din patru molecule de apă de coordinare, iar în poziție axială se află doi atomi de N din **Cy**, ligandul acționând pe post de punte (Figura 40).

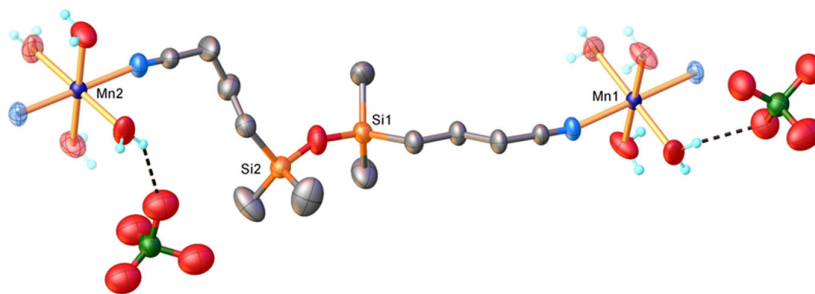


Figura 40. Unitatea asimetrică în cazul complexilor PC-1÷3

Rezultatele analizei capacității de sorbție a vaporilor de apă în regim dinamic (DVS) a evidențiat că, în comparație cu ligandul (care are o capacitate de sorbție de 1,7%), complexii obținuți sunt hidrofilii (Figura 43).

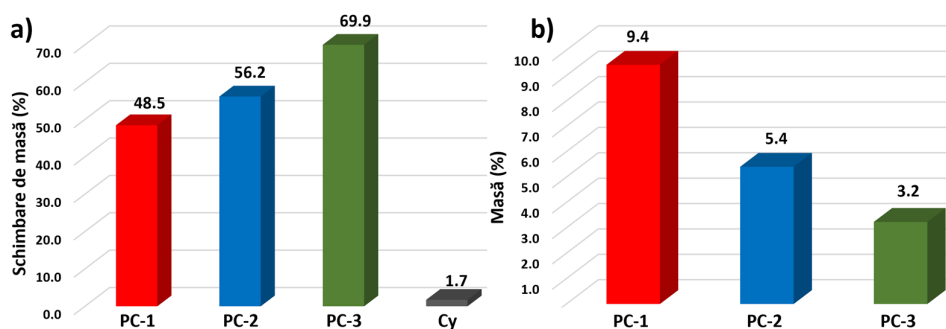


Figura 43. Analiza DVS: a – procentul maxim de apă absorbită, b – procentul de apă reziduală după desorbție

Un caz aparte îl reprezintă complexul de cupru(II) ($[\text{CuCy}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2]_n$), în care ionul metalic prezintă o înconjurare distorsionată pseudo-octaedrică de tip 4+2. Anionul perclorat pseudo-coordinează la atomul de Cu (Cu-O 2,48(16) - 2,5(16)) în poziție apicală, iar două molecule de apă de coordinare și doi atomi de N se află în poziție ecuatorială (Figura 44).

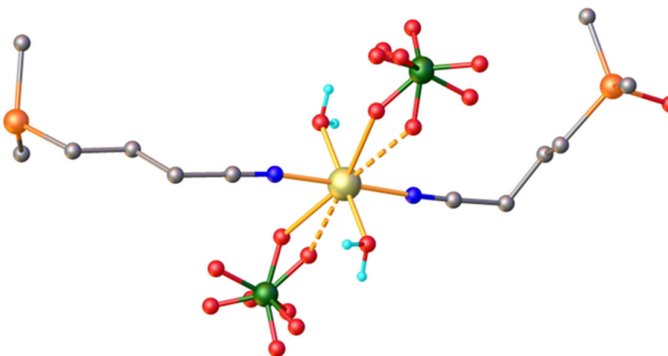


Figura 44. Unitatea asimetrică în cazul complexului PC-4

Analiza prin metoda de difracție de raze X a demonstrat izostructuralitatea compușilor pe bază de Cy și Fe^{2+} sau Co^{2+} (PC-5, PC-6), aceștia având parametrii celulei elementare asemănători. Structura lor cristalină este constituită din cationi moleculari $[\text{Cy}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ și polimerici $[\text{CyFe}(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{2+}$ (Figura 45 – exemplificată pentru PC-5) și anioni ClO_4^- în raport molar 1:1:4.

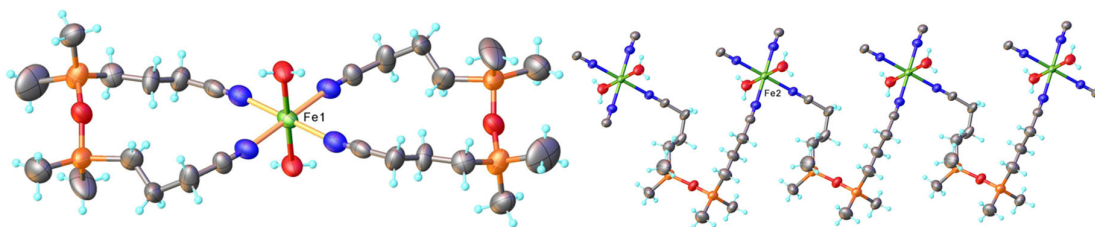


Figura 45. Structura de raze X a complexelor PC-5(similar pentru PC-6); unitatea structurii mic moleculare și lanț polimeric 1D

În cazul PC-7 analiza SC XRD evidențiază formarea unui polimer de coordinare 1D în formă de zig-zag. Nodurile de rețea sunt formate din dimeri de tip „paddle wheel” $M_2(\text{COO})_4$. Fiecare atom metallic prezintă o înconjurare de tip piramidal-pătrată, slab distorsionată (caracteristică pentru astfel de compuși), formată din patru atomi de O carboxilici la baza piramidei și doi atomi de N în vârful acesteia (Figura 47). Structura supramoleculară este alcătuită din lanțuri suprapuse la un unghi de aproximativ 90° , straturile fiind alcătuite din lanțuri 1D dispuse paralel între ele.

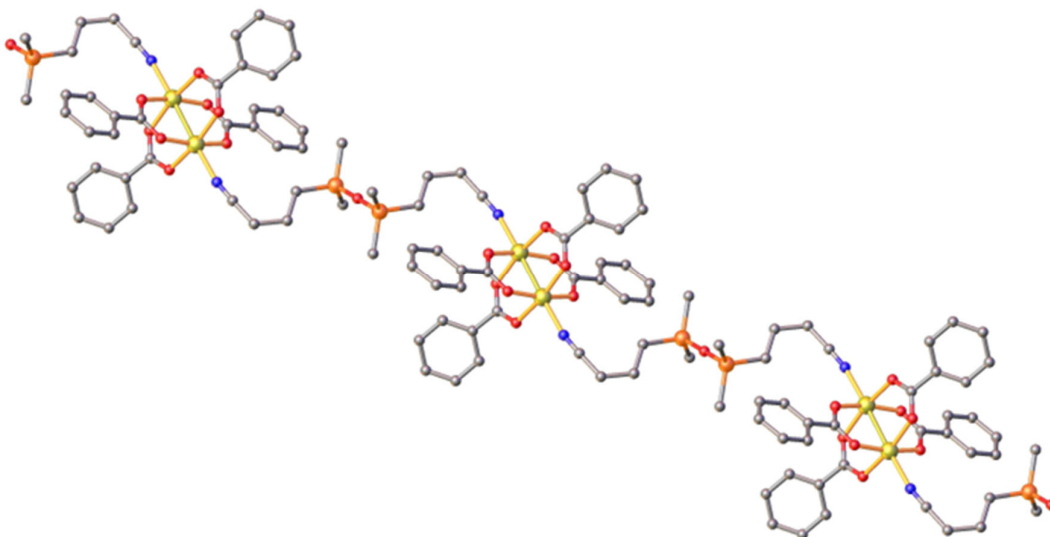


Figura 47. Fragment din polimerul de coordinare PC-7

Analiza SC XRD, în cazul polimerilor de coordinare PC-8 și PC-9 cu ligand Cy a evidențiat faptul că, polimerii de coordinare sunt izostructurali, unitatea asimetrică fiind formată dintr-o jumătate de moleculă de Cy, un ion metallic, două molecule de H_2O de coordinare, un anion iodură și o moleculă de H_2O de co-cristalizare. Înconjurarea metalului este octaedrică, ușor distorsionată, baza octaedrului fiind alcătuită din patru molecule de H_2O de coordinare, iar în poziție axială se află cei doi atomi de N din Cy, ligandul având rol de punte (Figura 49 – exemplificat pentru PC-8). În ambele cazuri, atomii metalici se află într-o poziție specială care coincide cu centrul de inversiune.

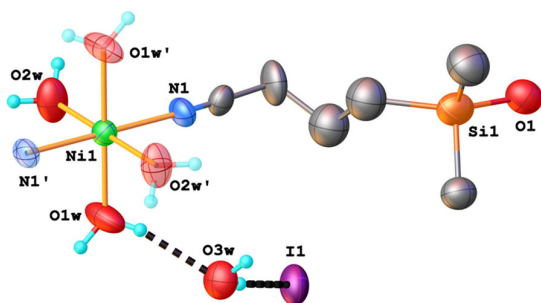


Figura 49. Unitatea asimetrică a polimerilor de coordinare PC-8, PC-9. Cod de simetrie '1-x, 1-y, 1-z

Structura cristalină este constituită dintr-un lanț polimeric 1D, cationic, sarcinile fiind contrabalansate de prezența, în vecinătatea centrilor metalici, a câte doi anioni iodură.

Structura supramoleculară este determinată de punțile de hidrogen care se formează între H₂O de coordinare cu anionul și moleculele de H₂O de co-cristalizare. În toate cazurile, Cy prezintă o configurație spațială transoidă (Figura 50).

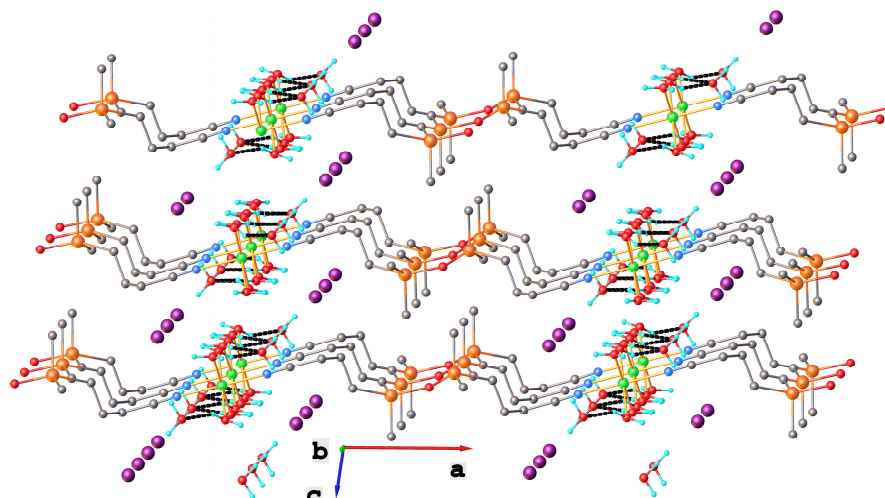


Figura 50. Structura supramoleculară a polimerilor de coordinare PC-8, PC-9

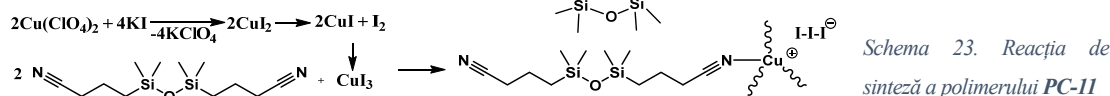
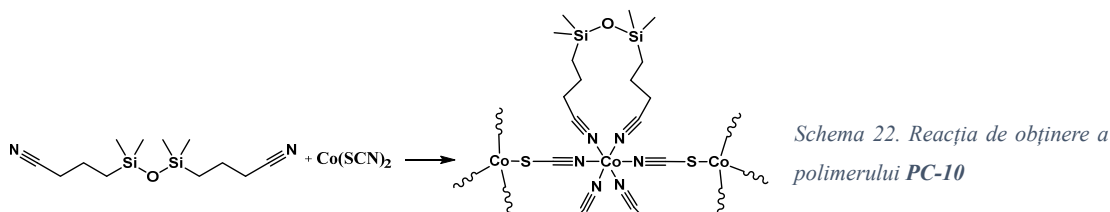
III.2.2. Rețele de coordinare

În general folosirea unui raport 1:1 ligand:metal poate conduce la obținerea de lanțuri polimerice 1D, în timp ce prin schimbarea stoechiometriei, crescând raportul ligand:metal, este favorizată formarea de rețele de coordinare bi- sau tridimensionale. Prezența și natura liganzilor auxiliari sau a contraionilor pot de asemenea să favorizeze formarea de polimeri de coordinare 1D sau a rețelelor 2D sau 3D [222].

III.2.2.1. Polimeri sau rețele de coordinare 2D (PC 2D)

Posibilitatea extinderii spațiului dintre straturile 2D, indusă de molecule oaspete și favorizată de interacțiunile slabe, cum ar fi interacțiunile Van der Waals, forțele ion-dipol, legăturile de hidrogen și atracțiile dipol-dipol, fac din rețelele topologice 2D prototipuri rezonabile pentru acces și stocare selectivă de molecule oaspete. Volumul și polaritatea moleculelor țintă adsorbite pot fi un factor semnificativ în schimbul de molecule „oaspete” în „gazdele” cristaline poroase

[224]. În cadrul acestei teze au fost sintetizați doi polimeri de coordinare 2D, pe bază de **Cy** și tiocianat de cobalt, respectiv triiodură de cupru (Schemele 22-23).



III.2.2.1.2. Caracterizarea structurală a polimerilor de coordinare 2D (PC-10, PC-11)

În cazul polimerului **PC-10**, analiza SC XRD a evidențiat faptul că unitatea asimetrică este constituită din doi centri metalici și dintr-un ligand de tip **Cy** care coordinează (în formă cisoidă) la un atom de Co. Atomul de Co1 cu înconjurare octaedrică, ocupă o poziție specială care coincide cu centrul de inversiune, iar atomul de Co2 (înconjurare tetraedrică) ocupă o poziție generală. De asemenea, în unitatea asimetrică sunt prezente trei grupări tiocianat. Ligandul **Cy** coordinează la atomul de Co1, ocupând pozițiile ecuatoriale, iar contraionul tiocianat ocupă pozițiile apicale. Interacțiunea dintre atomii de Co1 și Co2 se realizează prin intermediul unei punți tiocianat (Figura 51).

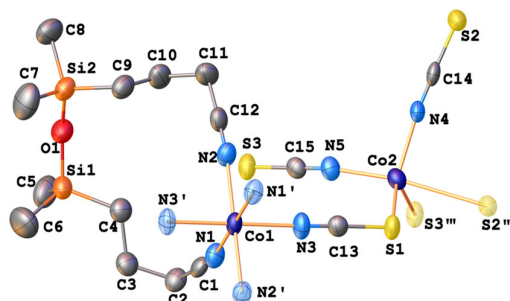


Figura 51. Unitatea asimetrică a polimerului PC-10; Cod de simetrie: '1 - x, 2 - y, - z')2 - x, 2 - y, 1 - z''1 - x, 2 - y, 1 - z

Auto-asamblarea unității asimetrice conduce la formarea unui polimer de coordinare 2D, de tipul $\{\text{CoCy}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]_2\}_n$, neutru din punct de vedere electric (Figura 52).

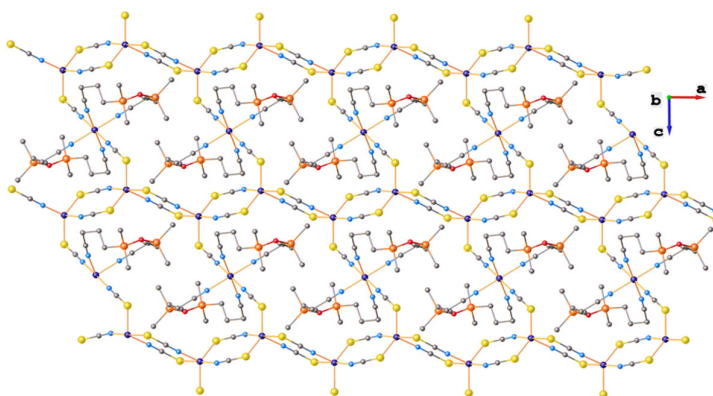


Figura 52. Structura 2D a polimerului de coordinare PC-10

Compusul PC-10 a fost analizat prin tehnica DVS, rezultatele evidențiind o capacitate maximă de absorbție a apei de 32,0 gr% la o umiditate relativă de 80%, și un conținut de apă

reziduală după desorbție de 2,6 gr %.

Conform datelor de analiză SC XRD, compusul **PC-11** are o structură de tip polimer 2D, $\{[\text{Cu}(\text{Cy})_2]\text{I}_3\}_n$, fragmentul **Cy** prezentând o conformație cisoidă (Figura 55).

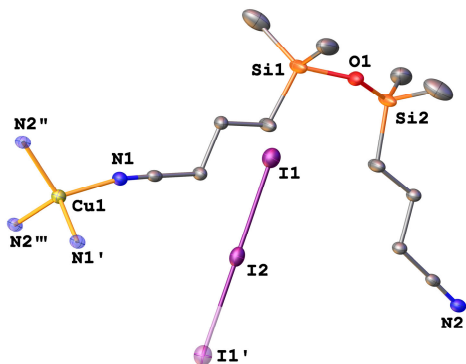


Figura 55. Unitatea asimetrică a **PC-11**. Coduri de simetrie: ') $1-x, +y, 3/2-z$; ") $+x, -1+y, 1+z$ ") $1-x, -1+y, 1/2-z$

Auto-asamblarea unității asimetrice, în cristal, conduce la formarea unui polimer de coordinare 2D $\{[\text{Cu}(\text{Cy})_2]\text{I}_3\}_n$. Rețeaua polimerului 2D este de tip 4+2, atomul de Cu având rol de nod de rețea, iar ligandul având rol de punte (Figura 56). Structura cristalină rezultă din împachetarea paralelă a straturilor 2D, prin interacțiuni Van der Waals între straturi (Figura 57), distanța interstrat (calculată ca distanța Si-CH₃-Si-CH₃) fiind de 3,004(10) Å.

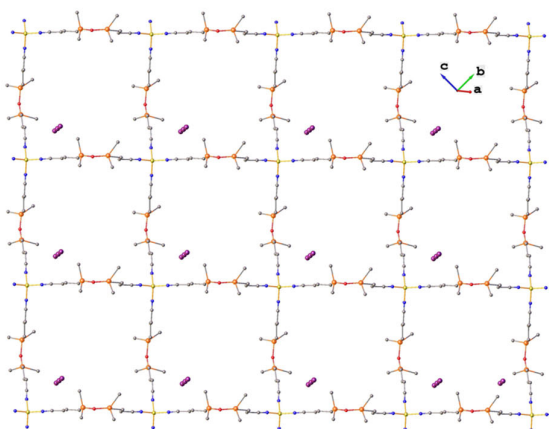


Figura 56. Rețeaua plan-pătrată a polimerului de coordinare **PC-11**

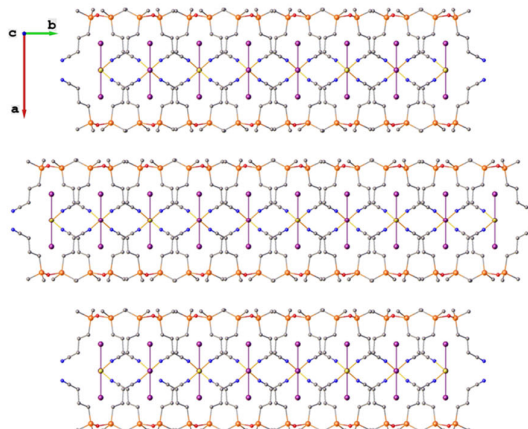


Figura 57. Structura cristalină a polimerului **PC-11**

III.2.2.1.3. Delaminarea compușilor 2D (**PC-10**, **PC-11**) și caracterizarea nano-foițelor

Pentru a profita la maximum de proprietățile unui material 2D este necesar ca acesta să fie delaminat. Delaminarea, în cazul ideal până la un monostrat atomic, conferă materialului 2D un raport grosime suprafață cât mai mic, ceea ce conduce la un număr mare de centrii activi de pe suprafața materialului. Prin delaminarea polimerilor de coordinare 2D se poate asigura o creștere a proprietăților acestora, cum ar fi de exemplu o activitate catalitică mai mare, reținerea de sarcini electronice sau de ioni etc. Având în vedere interacțiunile slabe dintre straturile 2D ale acestor compuși, se pot folosi ca metode de delaminare, atât intercalarea chimică cât și ultrasonarea în solvent. Pentru a avea o delaminare cât mai eficientă, s-a recurs la combinarea acestor două metode și anume intercalarea unor molecule de THF între straturile compușilor. Pentru a realiza aceasta, delaminarea a fost asistată de ultrasunete și o cantitate foarte mică de metanol. Suspensia

rezultată a fost introdusă într-o matrice de PDMS pentru a împiedica restivuirea nanofoițelor. Filmul astfel obținut a fost analizat prin tehnica SEM-EDX (Figura 66).

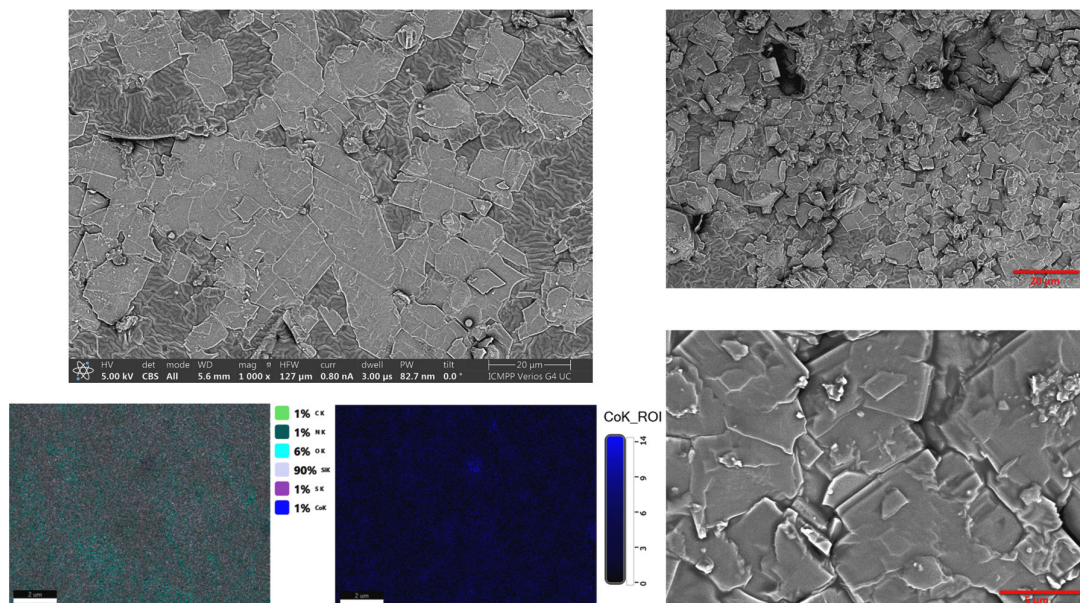


Figura 66. Imagini SEM ale compozitelor cu filler PC-10, respectiv harta distribuției elementelor în material

III.2.2.1.5. Caracterizarea materialelor compozite MC-1÷6

Materialele au fost testate din punct de vedere al proprietăților mecanice, observându-se că alungirea la rupere, efortul la deformare și modulul lui Young cresc odată cu creșterea cantității de complex încorporat în matricea siloxanică (Figura 67), ceea ce indică efectul ranforsant al acestuia (MC-1: 5%, MC-2: 10%, MC-3: 20 % filler PC-10).

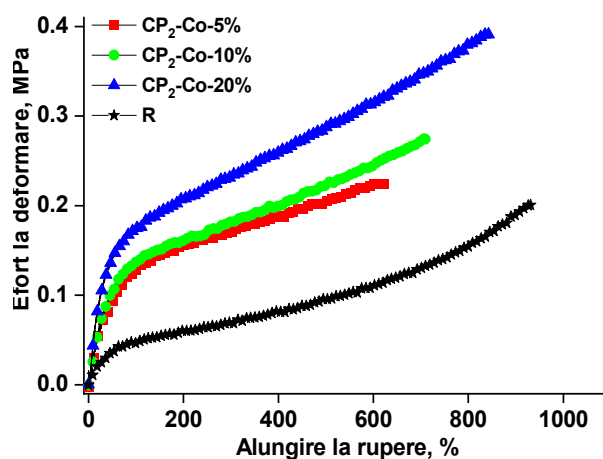


Figura 67. Curbele efort-deformare pentru compozitele MC cu filler PC-10 în comparație cu proba fără filler, R

Pentru materialul compozit care conține 5% filler (MC-1), s-au înregistrat spectrele UV-Vis în absorbantă. Analiza a evidențiat prezența a trei benzi de absorbție în regiunea 530-730 nm. Având în vedere structura filler-ului, în care centrii metalici prezintă înconjurări diferite, s-a decis să se studieze efectul vaporilor de solvenți. S-a observat că la creșterea timpului de expunere, banda de absorbție de la 612 nm suferă o deplasare batocromă până la 630 nm, compusul schimbându-și culoarea din albastru-verzui în albastru intens, iar spectrul prezintă un efect hipercrom, toate benzile de absorbție (586, 630 și 690 nm) devenind mai pronunțate (Figura

69). Pentru a vedea dacă procesul de absorbție a vaporilor de acetona este reversibil, s-au înregistrat spectrele UV-Vis pentru materialul lăsat în repaus, în condiții normale. Materialul a fost monitorizat timp de 80 de minute, analiza evidențiind un efect hipocrom general datorat desorbției vaporilor de solvent. De asemenea, s-a observat că procesul de desorbție este mult mai lent comparativ cu procesul de absorbție. În cele 80 de minute de monitorizare, analiza a evidențiat faptul că banda de absorbție de la 630 nm suferă o ușoară deplasare hipocromă până la 623 nm (Figura 70). *Rezultatele testelor efectuate, recomandă acest material ca element activ în senzori de detectare a vaporilor de solvenți.*

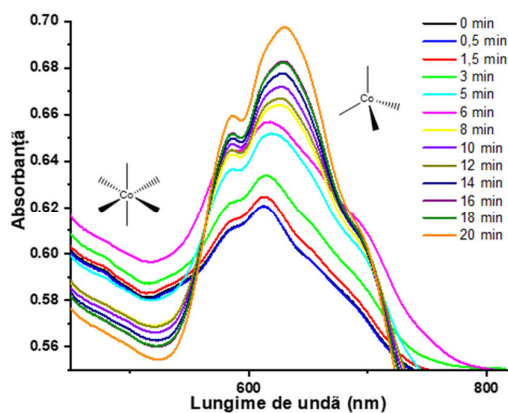


Figura 69. Spectrele de absorbție în UV-Vis pentru compozitul MC-1, expus la vaporii de acetona

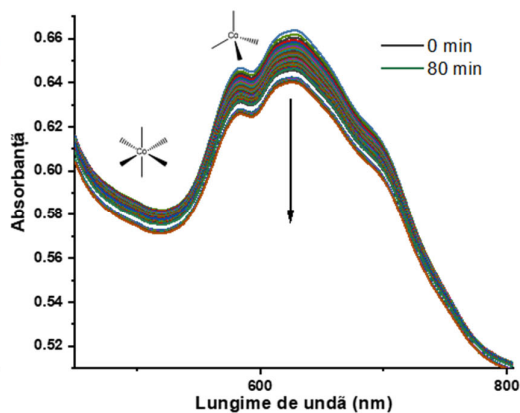


Figura 70. Modificarea în timp a spectrului de absorbție în UV-Vis a compozitului MC-1 după expunere în mediu de vaporii de acetona

Un alt polimer de coordinare 2D utilizat ca filler a fost **PC-11**. După delaminare, filler-ul a fost încorporat în matrice, în proporții de 1, 5 și 10 gr% (**MC-4÷6**). În toate cazurile, s-a observat o bună compatibilitate cu matricea siliconică obținându-se materiale aparent omogene. Similar cu materialele pe bază de **PC-10**, și în acest caz materialele rezultate sunt reticulate și stabile în atmosferă normală.

Curbele efort-deformare (Figura 73) indică faptul că, la încorporarea de 1 și 5 %gr. filler, modulul Young crește de circa două ori, față de valoarea înregistrată pentru proba de referință, indicând un efect ranforsant al filler-ului, în timp ce alungirea la rupere scade de 1,3-1,5 ori. Totuși, la 10 gr% încărcare cu filler, modelul curbei efort-deformare și valorile rezistenței la rupere și modulului lui Young se apropie de cele ale probei de referință, în timp ce alungirea

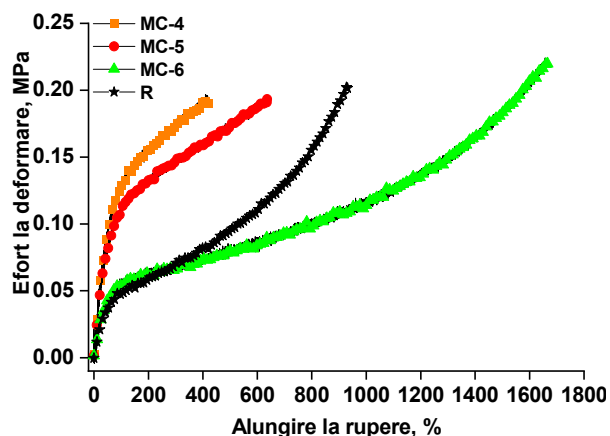


Figura 73. Curbele efort-deformare pentru compozitele cu filler PC-11 și materialul de referință, R

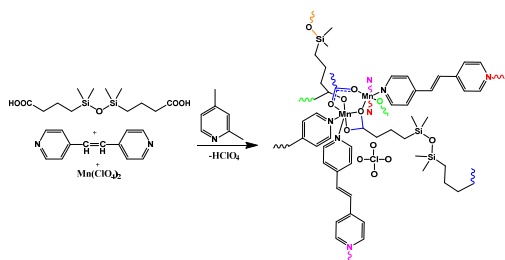
la rupere crește semnificativ, de circa 1,8 ori față de proba martor, ajungând la 1664%, ceea ce indică manifestarea și a altor efecte la creșterea concentrației filler-ului.

III.2.2.2. Polimeri sau rețele de coordinare 3D (PC 3D)

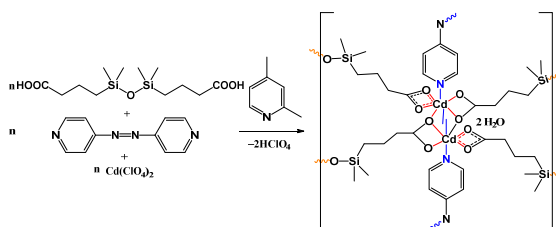
În ultimele decenii, polimerii de coordinare sub formă de rețele metal-organice tridimensionale (MOF-uri 3D) poroase care, în general, se remarcă prin suprafață specifică substanțială, porozitate pronunțată și structuri chimice modificabile au fost studiate pe larg mai ales din punct de vedere al potențialului aplicativ pentru sorbția și separarea gazelor. Proprietăți magnetice și electrice ale MOF-urile flexibile pot fi modulate prin sorbția de gaze [221,226]. MOF-urile care prezintă conductivitate electrică au fost studiate pe larg pentru utilizările lor potențiale în tehnologiile legate de energie și senzori. Spre deosebire de MOF-urile convenționale, în cadrul acestei teze de doctorat sunt raportate polimeri de coordinare 3D, care prezintă ligand siloxanic, însă structura cristalină a acestor polimeri de coordinare este una extrem de densă, în general datorată flexibilității ridicate a ligandului. Polimerii 3D obținuți se încadrează în clasa materialelor izolatoare, de asemenea, prezintă o bună stabilitate termică.

III.2.2.2.1. Sinteza polimerilor de coordinare 3D (PC 3D)

În încercările de sinteză a polimerilor de coordinare 2D, prin tehnica care presupune utilizarea unui ligand și a unui co-ligand, la o ușoară modificare a raportului reactanților au fost obținuți doi polimeri de coordinare 3D (Schemele 24-25). Rolul co-ligandului este acela de a oferi rigiditate sistemului, aceasta ajutând în procesul de cristalizare.



Schema 24. Reacția de sinteză a polimerului PC-13



Schema 25. Reacția de sinteză a polimerului PC-14

III.2.2.2.2. Caracterizarea polimerilor de coordinare 3D

Analiza SC XRD a arătat că **PC-13** este constituit dintr-un polimer de coordinare cationic 3D și anioni ClO_4^- . Unitatea asimetrică (Figura 77) cuprinde doi ioni Mn^{2+} în poziții generale, 1,5 fragmente de liganzi dublu deprotonați Cx^{2-} , 2,5 molecule *etdipy* și un contra-anion perclorat. Cele opt sarcini pozitive de la patru ioni $\text{Mn}(\text{II})$ sunt contrabalansate de opt sarcini negative de

la trei liganzi deprotonați Cx^{2-} și doi anioni ClO_4^- din afara sferei de coordinare, astfel încât echilibrul de sarcină este în acord cu formula $\{[Mn_4(Cx)_3(etidipy)_5] \cdot 2ClO_4\}_n$.

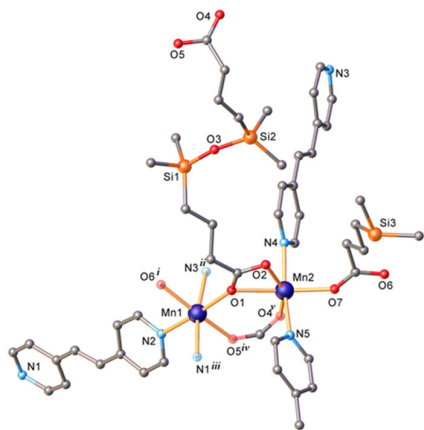


Figura 77. Unitatea asimetrică, care evidențiază coordonarea atomilor de Mn(II) din PC-13. Ionii de ClO_4^- din sfera de ionizare au fost omiși pentru claritate. Pozițiile atomilor generate prin simetrie sunt reprezentate în culori estompate. Coduri de simetrie: ⁽ⁱ⁾ $1-x, 1-y, -z$; ⁽ⁱⁱ⁾ $x, 1/2-y, 1/2-z$; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ $-x, -1/2+y, 1/2-z$; ^(iv) $-1+x, 1/2-y, -1/2+z$; ^(v) $-1+x, 1/2-y, -1/2+z$.

Ambii atomi de Mn(II) prezintă număr de coordinare 6, dar au geometrii de coordinare diferite. Poliedrul de coordinare al Mn1 este descris ca un octaedru N_3O_3 ușor distorsionat. În ceea ce privește Mn2, dacă cele trei grupări carboxilat de tip punte ar ocupa o singură poziție de coordinare, s-ar putea presupune că geometria de coordinare este o bipiramidă trigonală distorsionată. Analiza structurii a relevat că grupările carboxilat îndeplinesc trei funcții diferite, fiind coordonate ca liganzi de tip bidentat *syn-syn*, bidentat *syn-anti* și tridentat, care generează formarea matricei unidimensionale, așa cum se arată în Figura 78. Distanțele $Mn1 \cdots Mn2$ și $Mn1 \cdots Mn2^i$ din polimerul de coordinare 1D sunt 5,72(15) Å și, respectiv, 3,85(13) Å. Interconectarea ulterioară a lanțurilor 1D are loc prin linkerii Cx^{2-} și *etidipy* pentru a forma o rețea densă de coordinare tridimensională, așa cum se arată în Figura 79.

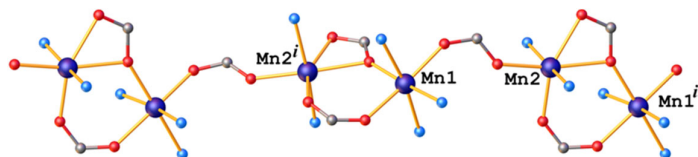


Figura 78. Aranjamentul 1D al ionilor metalici, evidențiind funcțiile de coordinare ale grupărilor carboxilat. Coduri de simetrie:

(i) $x, 1/2 y, -1/2 + z$; (ii) $x, 1/2 - y, 1/2 + z$

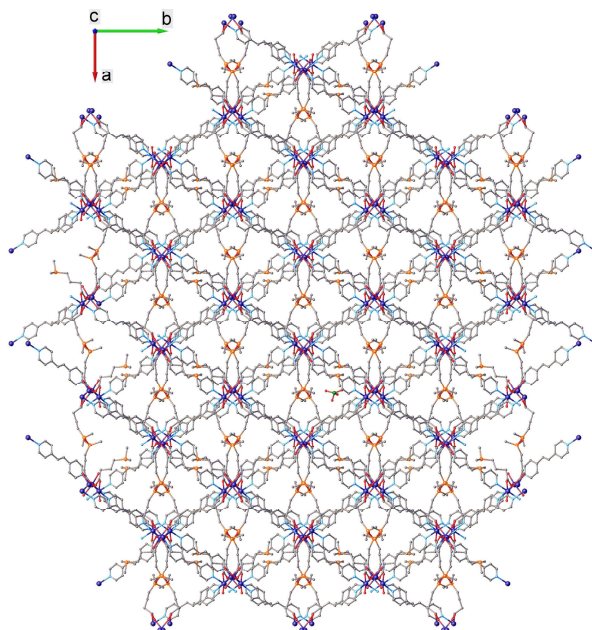


Figura 79. Structura cristalină a compusului PC-13

Densitatea ridicată a rețelei 3D menționate mai sus, ca și prezența contra-anionilor ClO_4^- în afara sferei de coordinare și a fragmentelor de siloxan foarte flexibile, dezordonate statistic, determină reducerea drastică a zonelor accesibile solvenților din cristal. Utilizând funcțiile din programul Olex2, s-a determinat că volumul accesibil pentru solvent reprezintă mai puțin de 2,3%. Suprafața BET estimată pe baza izotermelor de sorbție de azot este extrem de scăzută, de 0,478 m^2/g .

Analiza SC XRD relevă (în cazul **PC-14**) formarea unui polimer de coordinare neutru din punct de vedere electric (sarcinile pozitive ale atomului de cadmiu sunt contrabalansate de sarcinile negative ale ligandului dublu deprotonat, de tipul $[\text{Cd}(\text{CxAzopy}) \cdot 1,85\text{H}_2\text{O}]_n$. Unitatea asimetrică este constituită dintr-o moleculă de H_2Cx dublu deprotonată (Cx^{2-}), o moleculă **AzoPy** și un atom de Cd (Figura 87).

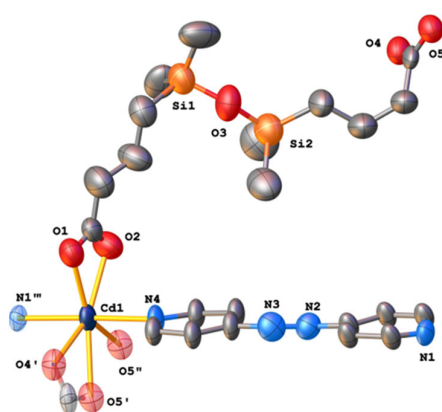


Figura 87. Unitatea asimetrică a compusului **PC-14**. Moleculile de apă din sfera de hidratare au fost omise pentru claritate. Pozițiile atomilor generate prin simetrie sunt reprezentate în culori estompate. Coduri de simetrie: $^1 - \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; $^2 3/2 - x, \frac{1}{2} + y, 3/2 - z$; $''' - \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, + z$

Două grupări carboxilat din ligandul disiloxanic prezintă funcții structurale diferite fiind coordonate în modurile k^2O, O' bidentate *syn-syn* și $k^3O, O':O$ tridentat-punte. Atomul de Cd prezintă număr de coordinare 6, având o înconjurare O_5N_2 într-o geometrie bipiramidal-trigonală, admițând că fiecare grupare carboxilat ocupă un vârf al poliedrului de coordinare. De asemenea, există fragmente dinucleare în structura 3D a polimerului, unde distanța interatomică Cd-Cd este de 3,84(11) Å.

Este de remarcant faptul că rețeaua 3D este stabilizată de interacțiunile $\pi-\pi$ între fragmentele aromatice, evidențiate de distanța scurtă centroid-centroid de 3,9(16) Å. O proiecție a structurii polimerului 3D este ilustrată în Figura S25, volumul liber accesibil solventului fiind de 896,8 Å³ (14,8%), calculat cu ajutorul programului Olex2.

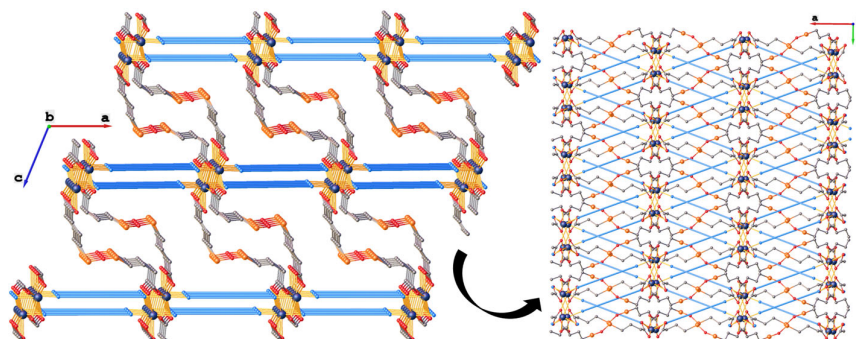


Figura S25 Modul de asamblare a polimerului urmărind ligandul H_2Cx . Fragmentul **AzoPy** a fost înlocuit cu o linie albastră pentru claritate

Prezența în structură a *AzoPy*, cunoscută pentru capacitatea sa de fotoizomerizare *trans-cis* [250], creează premisele pentru posibilitatea de control a unor proprietăți prin iradiere UV-Vis. Studiile din literatură evidențiază că prin fotoizomerizarea unor compuși de coordonare ai *AzoPy* permitivitatea dielectrică scade. Acest fenomen a fost evidențiat și în cazul compusului **PC-14**, însă având în vedere structura tridimensională a acestui compus, fenomenul de fotoizomerizare este reversibil (Figura 94). Fenomenul a fost surprins și în soluție, urmărind modificările spectrelor UV-Vis, la diferiți timpi de iradiere. O comparație a spectrelor pentru *AzoPy* și **PC-14** este prezentată în Figura 91.

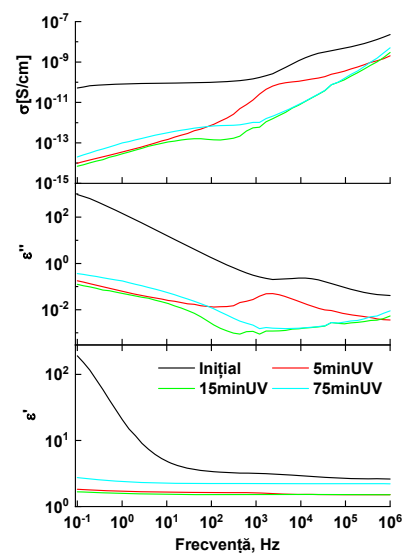


Figura 94. Spectrul dielectric pentru compusul **PC-14**

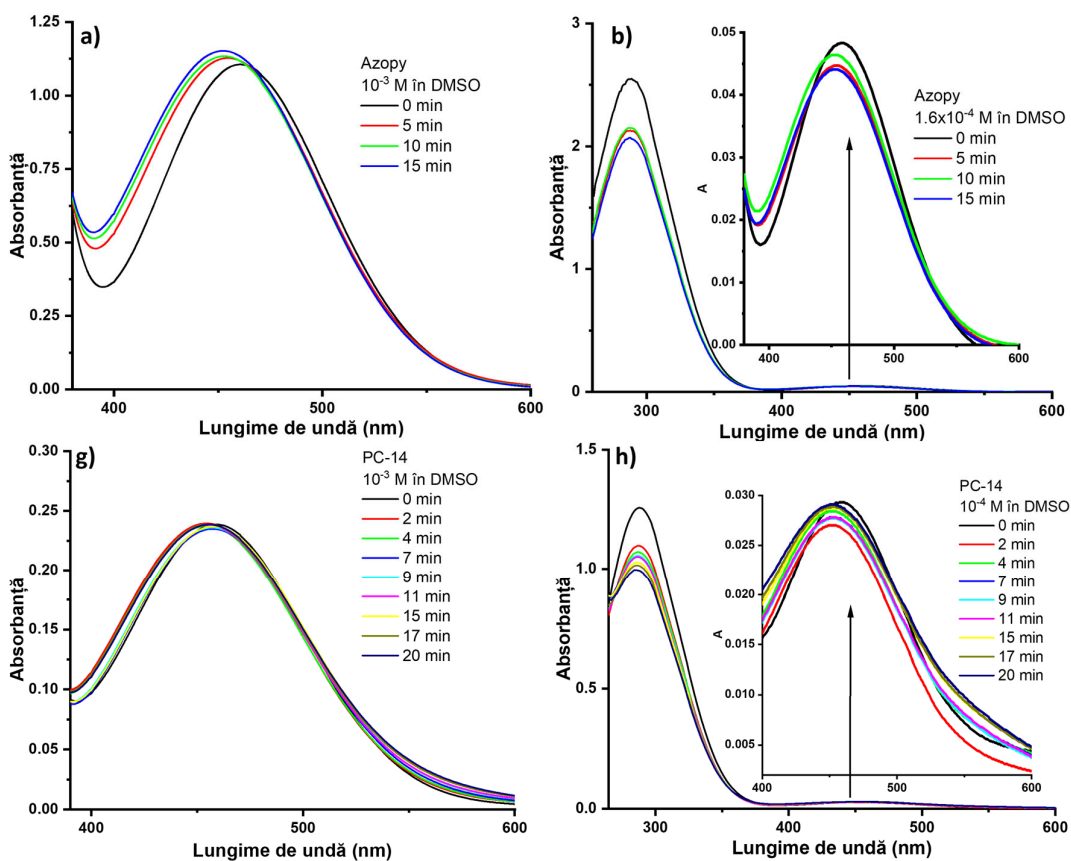


Figura 91. Fenomenul de fotoizomerizare evidențiat prin spectrele UV-Vis ale *AzoPy* și compusului **PC-14** în soluții de diferite concentrații (stânga - 10^{-3} M și dreapta - 10^{-4} M)

Atât studiile în soluție cât și cele efectuate în stare solidă evidențiază reversibilitatea sistemului, astfel este consolidată ipoteza conform căreia reversibilitatea, chiar și în condiții de iradiere continuă, este datorată structurii tridimensionale a polimerului.

III.2.2.2.3. Potențialul aplicativ al polimerilor de coordinare 3D

Având în vedere structura polimerilor de coordinare obținuți, prin care sunt create premisele unei bune compatibilități cu matricea de PDMS, s-a decis introducerea acestor complecși ca filleri într-o astfel de matrice pentru obținerea de noi materiale compozite, care pot avea combinații de proprietăți de interes aplicativ. Prin adăugarea de filleri în matricea de PDMS, aceștia pot acționa ca ranforsanți, care pot îmbunătăți proprietățile mecanice ale materialului compozit, de asemenea, pot influența proprietățile electrice sau magnetice ale materialului compozit, dacă se urmărește acest aspect.

Compozite siliconice având ca filler polimerul de coordinare 3D PC-13 (MC-7÷MC-9)

Filmele compozite obținute, cu **PC-13**, au fost testate în vederea determinării proprietăților mecanice. Analiza a evidențiat că, odată cu creșterea cantității de filler are loc o creștere a modulului lui Young, indicând astfel că filler-ul are rol de ranforsant (Figura 97). Ușoara scădere a rezistenței la rupere concomitent cu creșterea gradului de încărcare cu filler s-ar putea datora prezenței aglomerărilor cristaline.

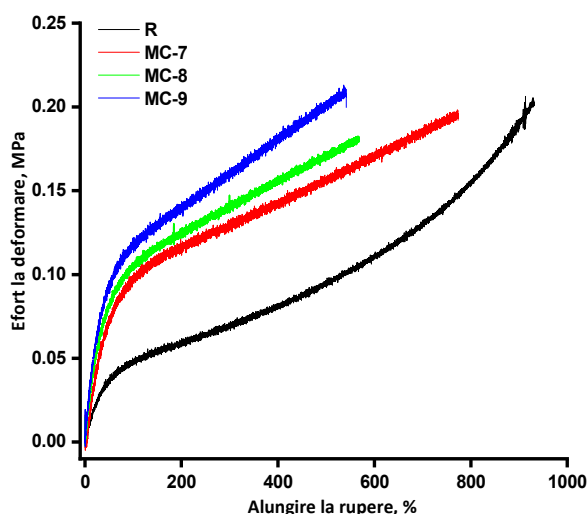


Figura 97. Curbele efort-deformare pentru compozitele cu filler PC-13 și materialul de referință

Rezistența la străpungere în câmp electric a crescut odată cu creșterea cantității de filler. Pentru compozitul cu 10% filler (MC-8) s-a înregistrat o dublare a valorii intensității câmpului electric, comparativ cu martorul utilizat (Figura 98).

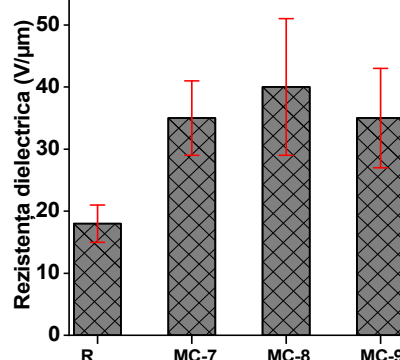


Figura 98. Valorile câmpului electric de străpungere pentru materialele pe bază de PC-13

Compozite siliconice având ca filler polimerul de coordinare 3D PC-14 (MC10-MC11)

Investigarea materialelor compozite din punct de vedere al proprietăților mecanice s-a realizat prin înregistrarea curbelor efort-deformare (Figura 101). Datele obținute indică faptul că introducerea complexului **PC-14** în matricea siliconică are un efect de ranforsare, ducând la creșterea valorilor modulului Young, dar și a rezistenței și a alungirii la rupere, comparativ cu valorile înregistrate pentru proba de referință, R.

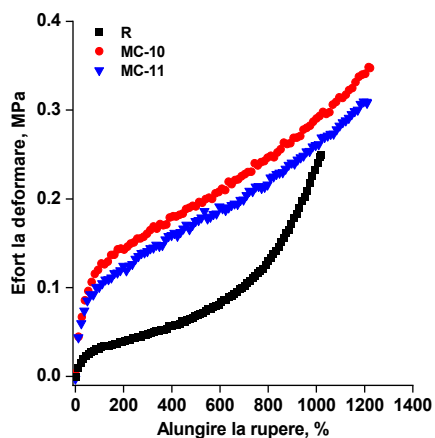


Figura 101. Curbele efort-deformare ale compozitelor siliconice cu PC-14, în comparație cu proba de referință

Având în vedere proprietățile dielectrice ale filler-ului și comportamentul acestuia la iradierea UV, s-a decis investigarea proprietăților materialelor compozite, în aceleași condiții. În cazul compozitelor (Figura 102), fenomenele de polarizare la frecvențe joase sunt mult diminuate, astfel încât valorile permitivității dielectrice sunt relativ mici și constante pe întregul interval de frecvență studiat. După cinci minute de iradiere pot fi observate modificări ale constantei dielectrice a compozitelor în comparație cu referința. Variațiile pierderilor și conductivității cu timpul de iradiere sunt nesemnificative (în domeniul 0,1-10 Hz).

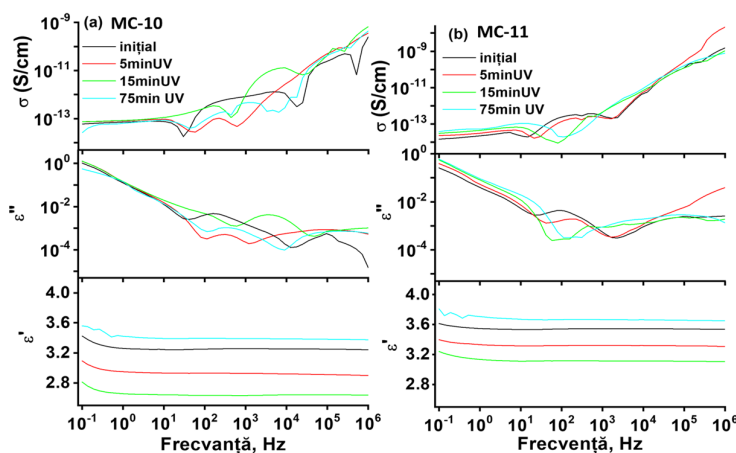


Figura 102. Spectre dielectrice pentru compozitele inițiale și după diferiți timpi de iradiere

Valorile foarte scăzute de conductivitate, indică un caracter puternic izolator al complexului PC-14. Continuând iradierea (75 min.), valorile parametrilor dielectrice revin la cele inițiale sau sunt chiar mai mari. Aceste rezultate urmează aproximativ același model de variație cu cele obținute în cazul iradierii UV-Vis a compusului PC-14 în soluție. O explicație ar putea fi aceea că, sub radiația UV, izomerizarea are loc inițial cu formarea unui procent mic din izomerul *cis*. Datorită constrângerilor impuse de structura 3D covalentă, fenomenul este reversibil. Constantele dielectrice, mai mari decât cele inițiale, pot fi explicate prin formarea aproape totală a izomerului *trans*, în condițiile în care este posibilă existența unei cantități mici de izomer *cis* în proba inițială.

A fost investigată influența concentrației de complex PC-14 în compozitele siloxanice sub formă de filme cu grosimea de ~ 200 μm asupra rezistenței la străpungere electrică (Figura 103).

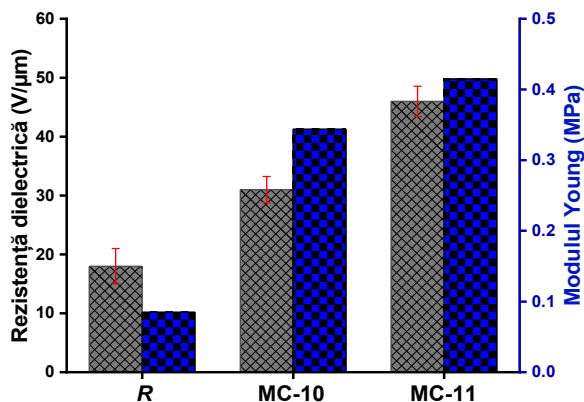


Figura 103. Valorile tensiunii la străpungere și ale modulului Young ale compozitelor MC-10, MC-11, în comparație cu proba de referință

O dată cu creșterea adaosului de umplutură, rezistența dielectrică a materialului crește, ajungând ca, la o încărcare de 20% (proba MC-11), valoarea tensiunii la străpungere ($46 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$) să fie mai mult decât dublă față de martor ($18 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$), mai precis crescând cu 155%. Acest lucru se datorează disipării reduse a energiei fapt reflectat în valorile scăzute ale pierderilor dielectrice ale compozitelor conținând compusul de coordinare PC-14.

III.2.2.3. Compuși de coordinare cu liganzi policarboxilici având miez octasilsesquioxanic

III.2.2.3.1. Proliganzi octasilsesquioxanici policarboxilați (COOH-PSx)

În cazul COOH-PS1, s-a reușit pentru prima dată să se obțină cristale adecvate pentru analiza SC XRD. Baza de date CCDC conține aproximativ 259 de compuși pe bază de T_8 -POSS, sub formă de compuși organici sau complecși, unii dintre aceștia fiind raportați de grupul nostru. Rezultatele studiului SC XRD pentru COOH-PS1 sunt prezentate în Figura 105. Molecula $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (COOH-PS1) ocupă o poziție specială pe centrul de inversiune, situat în centrul cuștii octasilsesquioxanice.

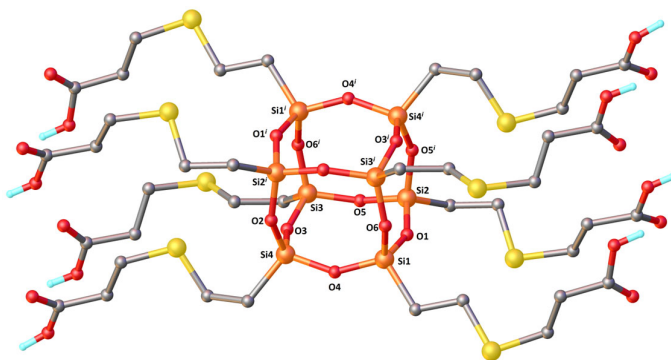


Figura 105. Structura moleculară de raze X a $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ în structura cristalină a COOH-PS1. Atomii de H nerelevanți au fost omiși pentru claritate

Structura moleculară de raze X a COOH-PS1 demonstrează că fragmentul Si_8O_{12} nu corespunde aranjamentului cubic ideal adoptând o configurație cub Si_8O_{12} alungită cu opt substituenți carboxietil-tioetil, ceea ce este demonstrat printr-o comparație a unghiurilor pentru $\text{Si1-O1-Si2}=151,2(3)^\circ$, $\text{Si3-O3-Si4}=151,5(4)^\circ$ cu $\text{Si1-O6-Si3}'=147,5(4)^\circ$, $\text{Si2'-O5-Si4}=148,7(3)^\circ$

și distanțele interatomice $\text{Si1}\cdots\text{Si2}=3,129(5)$ Å, $\text{Si3}\cdots\text{Si4}=3,13(4)$ Å cu $\text{Si1}\cdots\text{Si3}'$ 3,1(4) Å, $\text{Si4}\cdots\text{Si2}'=3,095(5)$ Å. Lungimile legăturilor Si-C, Si-O și C-S se încadrează în intervalul restrâns de $1,827(7) \div 1,854(7)$ Å, $1,601(5) \div 1,629(5)$ Å și $1,719(10) \div 1,812(9)$ Å, fiind în concordanță cu valorile raportate pentru alți silsesquioxani [258–260]. Deși unghiul Si-O-Si variază în general pe un domeniu larg, în cazul acestei structuri se apropie de unghiul tetraedric și este destul de asemănător cu geometria tetraedrică perfectă. În cristal, entitățile $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ formează lanțuri supramoleculare, datorită legăturilor de hidrogen intermoleculare O-H \cdots O care apar între grupările carboxilice ale moleculelor adiacente, așa cum se arată în Figura 106.

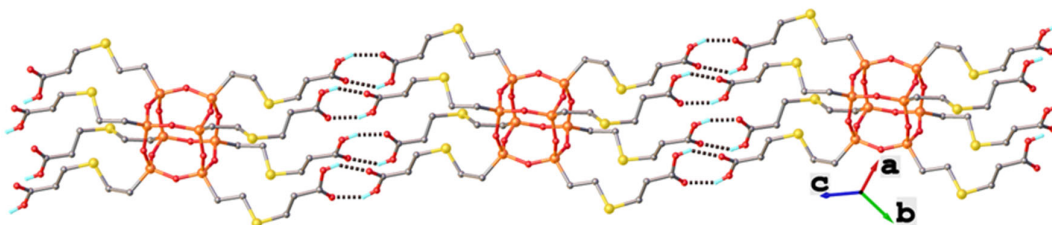


Figura 106. Punți de hidrogen intermoleculare în structura cristalină a *COOH-PSI*

Formarea COOH-PSx a fost confirmată prin spectroscopie FTIR și ^1H RMN. Vibrația de întindere asimetrică a Si-O-Si ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) caracteristică pentru cușca de silsesquioxan a apărut în jur de 1112 cm^{-1} în **COOH-PS1** și 1117 cm^{-1} în **COOH-PS2**, indicând faptul că structura cuștii a rămas intactă. Spectrele FTIR au evidențiat dispariția benzilor de absorbție caracteristice legăturii $\nu_{\text{C=C}}$ de la 1607 și $\nu_{\text{C-H}}$ de la 3069 cm^{-1} pentru grupa vinil, indicând faptul că adiția tiolenă a fost completă. Banda de absorbție caracteristică grupărilor -COOH a apărut la $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$. În spectrele ^1H -RMN dispariția completă a semnalelor din grupările vinil (-Si-CH=CH₂) de la 5,72–6,20 ppm și tiol (-SH) de la 1,37 ppm ale reactanților, cuplată cu apariția de noi semnale în regiunea alifatică (-Si-CH₂- 1,06–1,07 ppm și -CH₂-S-CH₂- 2,58–3,26 ppm) au confirmat că reacția este completă și astfel formarea de silsequioxani funcționaliizați cu tiopropionat sau tioacetat. Spectrele ^1H -RMN ale compușilor au arătat semnale în rapoartele de intensitate care se potrivesc cu structurile propuse. Similar cu reacția de hidrosililare, reacția de adiție tiol-enă dintre alchene și -SH conduce la formarea derivaților silsesquioxan de adiție Markovnikov (α -) sau anti-Markovnikov (β -) [261]. În acest caz, numai produșii anti-Markovnikov (β -) sunt prezenți, probabil datorită împiedicărilor sterice generate de cușca silsesquioxan.

III.2.2.3.2. Coordinarea cu COOH-PSx a ionilor metalici

Silsesquioxanii funcționaliizați cu grupări carboxil (COOH-PSx), care diferă prin lungimea spațiatorului ((CH₂)₂-S-(CH₂)₂ sau (CH₂)₂-S-CH₂) între gruparea carboxil și atomul de siliciu la care este conectat au fost utilizați ca liganzi pentru diferiți ioni de metal

(II). Pentru a studia capacitatea de coordonare a COOH-PSx, grupările de acid carboxilic au fost deprotonate, rezultând săruri carboxilat de sodiu, care ar trebui să ușureze complexarea[262]. Liganzii COOH-PSx au fost ușor transformați în COONa-PSx prin tratare cu hidroxid de sodiu în apă la 25 °C, obținându-se precipitați amorfi. Au fost obținuți compuși de coordonare cu metale Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} (COOM-PSx). Aceștia au fost analizați prin alte metode complementare.

COOM-PSx au fost testați pe post de catalizatori, pentru descompunerea peroxidului de hidrogen (H_2O_2) în mediu alcalin, conform unei proceduri descrise în referința [263], precum și pentru fotodescompunerea roșului de Congo (CR). Ambii complecși de cupru au fost catalizatori activi pentru primul proces și numai **COOCu-PS2** a prezentat o activitate bună în cel din urmă. Pentru restul complecșilor nu s-au obținut rezultate notabile. Figura 107a prezintă conversia în funcție de timp pentru **COOCu-PS1** și **COOCu-PS2** (calculat ca volum de O_2 format raportat la volumul teoretic, per gram de catalizator). **COOCu-PS2** a fost cel mai eficient catalizator pentru descompunerea H_2O_2 , permițând o conversie de aproximativ 40% după 38 de minute, în timp ce, în prezența **COOCu-PS1**, aceasta a fost doar 26% în aceleași condiții. Aceasta fiind o reacție de ordinul întâi, reprezentarea grafică a $\ln(C/C_0)$ în funcție de timp (unde C este concentrația de H_2O_2 – determinată din volumul de O_2 și C_0 este concentrația inițială) a dat constantele vitezei (k , s^{-1}) ca panta dreptelor produse pentru primele 1000 s (Figura 107b).

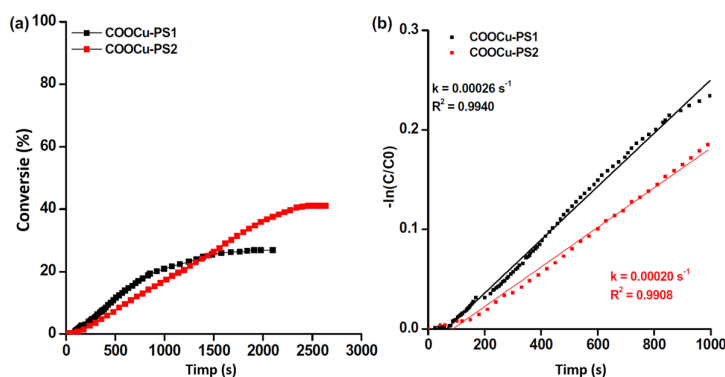


Figura 107. Evoluția (a) și cinetica (b) a descompunerii H_2O_2 în mediu alcalin utilizând **COOCu-PS1/PS2** drept catalizatori

COOCu-PS2 a prezentat o activitate catalitică mai bună pentru fotodegradarea roșului de Congo (CR) sub iradiere UV (Figura 108), fără adăugarea de agenți de oxidare sau modificarea pH-ului. Pe baza datelor existente, activitatea catalitică se bazează, atât pe caracterul hidrofil ridicat, cât și pe dimensiunea porilor, care permit moleculelor CR să pătrundă mai rapid în centrii activi ai catalizatorului.

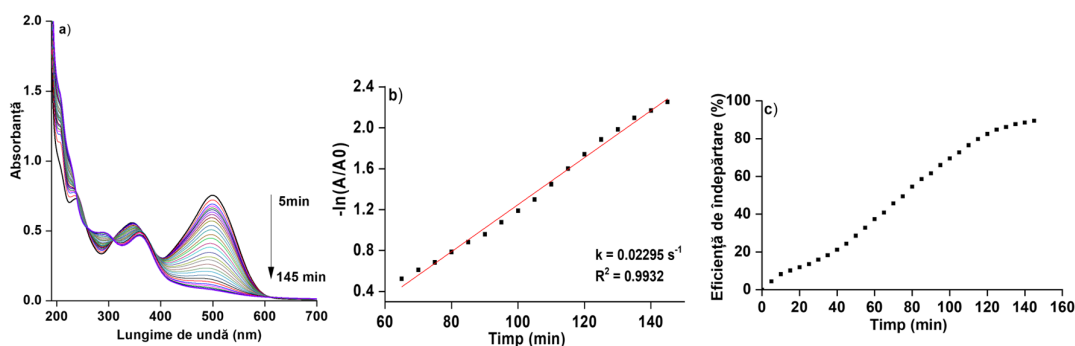


Figura 108. a) Evoluția spectrelor UV-Vis a soluției de Congo Red în timp, în prezența **COOCu-PS2** drept catalizatori eterogen; b) graficul $-\ln(A/A_0)$ vs. timp utilizat pentru a calcula constanta vitezei de reacție de ordinul întâi; c) randamentul de degradare

CONCLUZII GENERALE

În această teză s-au folosit 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)tetrametildisiloxan (SFA), ca precursor de ligand pentru baze Schiff, 1,3-bis(carboxipropil)tetrametildisiloxan și 1,3-bis(cianpropil)tetrametildisiloxan ca liganzi, toți bidentați și având în comun motivul structural bis(metiliden)tetrametildisiloxan ca spațiator foarte flexibil și hidrofob. Pe baza acestora, s-au obținut compuși de coordinare de diferite dimensionalități, de la 0D la 3D, care au fost caracterizați din punct de vedere structural și al unor proprietăți induse de specificul lor. În contextul particular, apărut în experimentele de complexare a metalelor cu bazele Schiff derivate de la SFA, s-au folosit cu succes calculele teoretice pentru explicarea mecanismelor de reacție. Compușii obținuți prezintă o serie de caracteristici interesante și potențial de utilizare în diverse aplicații, putând astfel atrage atenția comunității științifice.

Contribuțiile originale includ:

- Experimentele, susținute și de calculele teoretice, indică faptul că legătura siloxanică suferă procese de hibridizare care sunt influențate de atomii donori de electroni, din poziția β față de atomii de siliciu, și de condițiile experimentale, ceea ce duce la fragmentarea moleculei cu formarea unui amestec de compuși. Această înțelegere a proceselor de hibridizare este esențială pentru a controla și proiecta compuși cu proprietăți specifice. În urma experimentelor efectuate utilizând ca model 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)tetrametildisiloxan (SFA), au fost obținute zece noi structuri, care au fost înregistrate în baza de date CCDC. Pe baza datelor teoretice și experimentale a fost propus un mecanism de reacție care explică comportamentul compusului.

- Utilizarea SFA în reacția cu acidul 3-formilsalicilic (3-FSA), și tratarea ulterioară a amestecului cu sare de cupru, a condus la un complex tetranuclear 0D original, în primul rând

prin prezența brațelor reactive de tip silanol formate ca urmare a scindării legăturii siloxanice. Spre deosebire de compușii de coordinare ai bazelor Schiff derivate de la 3-FSA cu amine organice raportați în literatură, în care atomii de azot iminici și oxigenul carboxilic sunt în poziție *cis*, în complexul format în cazul de față aceștia sunt în poziție *trans*, ca și în cazul complexilor derivați de bază Schiff cu monoamine. Acest aspect ar indica faptul că ruperea legăturii siloxanice a avut loc înainte de realizarea complexării, ipoteză confirmată prin spectrometrie FTIR. Brațele de tip silanol liber foarte reactive permit atașarea covalentă a complexului la substraturi solide adecvate, sticlă în acest caz. Prezența complexului pe suprafața sticlei a fost evidențiată de imaginile AFM și MFM. Acestea din urmă prezintă un contrast de fază ridicat, ceea ce indică existența unor proprietăți magnetice, așa cum ar fi de așteptat în cazul unui derivat tetranuclear de cupru. Analiza XPS a demonstrat legarea chimică a complexului la suprafața sticlei prin legătura Si-O-Si. Posibilitatea imobilizării pe un substrat solid, insolubil, creează premisele pentru o valorificare foarte eficientă a compusului în aplicații precum detecția cu un singur strat sau cataliză eterogenă.

- Au fost sintetizați șase polimeri de coordinare 1D, bazați pe 1,3-bis(3-cianpropil)-tetrametildisiloxan și perclorați metalici. Doi polimeri 1D au fost sintetizați prin reacția de schimb a contraionului perclorat cu iodură. Rezultatele analizei SC XRD au evidențiat că, odată cu schimbarea contraionului, are loc și o modificare a arhitecturii supramoleculare a polimerului. De asemenea, a fost obținut un polimer de coordinare 1D cu unități de construcție de tip *paddle wheel* pe bază de benzoat de cupru și 1,3-bis(3-cianpropil)tetrametildisiloxan. Analiza DVS a evidențiat că polimerii obținuți sunt hidrofilii. Mai mult, aceștia absorb apa atmosferică până la dizolvare, aceasta fiind o caracteristică întâlnită la cristalohidrați (de exemplu clorura de sodiu sau de calciu).

- Au fost obținuți trei polimeri de coordinare de tip 2D, dintre care doi prin reacția dintre 1,3-bis(3-cianpropil)-tetrametildisiloxan și tiocianat de cobalt, respectiv triiodură de cupru, în timp ce un al treilea polimer de coordinare 2D a fost izolat ca produs de reacție secundar în reacția de complexare a cadmiului cu un amestec de liganzi (1,3-bis(carboxipropil)tetrametildisiloxan și 4,4'-azopiridină). PC 2D au fost analizați prin SC XRD, XRD pe pulbere și analize spectrale. Analizele au evidențiat formarea unor compuși originali, fragmentele tetrametildisiloxanice fiind situate pe suprafețele straturilor 2D, conferind astfel hidrofobicitate compușilor, aspect evidențiat de analiza cristalografică și confirmat de analiza DVS. Ca urmare, interacțiunile între straturi sunt slabe, de natura forțelor Van der Waals.

● PC 2D pot fi o alternativă la materialele 2D deja consacrate de natură anorganică oferind avantajul unor posibilități largi de control fin al structurii și implicit al proprietăților, datorită caracterului lor modular (blocuri organice și anorganice). Deși mai puțin explorate din această perspectivă, ele au potențialul de a rezolva unele dintre cerințele neacoperite de omologii anorganici. Printre principalele lor dezavantaje, pentru care se caută soluții, se numără interacțiunile intermoleculare mai puternice care le determină stivuirea și stabilitatea scăzută la umiditate. Polimerii de coordinare 2D dezvoltăți aici sunt originali prin prezența pe suprafața nanofoii a grupărilor metil capabile să limiteze interacțiunile intermoleculare, permițând o delaminare mai ușoară a agregatelor care sunt stivuite în timpul procesului de formare și cristalizare și conferindu-le hidrofobicitate. Coexistența unităților de construcție polare (blocuri de coordinare) și nepolare (spațiatori tetrametildisiloxan) conferă acestor PC 2D o anumită activitate de suprafață și capacitate de auto-asamblare în soluție, atunci când acestea sunt solubile.

● Pentru o manipulare mai ușoară a acestor nanostructuri în anumite aplicații practice, ele au avantajul de a fi încorporate mai eficient în matricele polimerice și filmele subțiri, în comparație cu MOF-urile 3D. Caracterul hidrofob al suprafeței nanofoilor le conferă compatibilitate cu matricele hidrofobe, o primă alegere fiind polidimetilsiloxanii. Acest lucru deschide o altă perspectivă pentru dezvoltarea de noi materiale compozite cu PC 2D ca materiale de umplură.

● Au fost obținuți doi polimeri de coordinare tridimensionali, de tip MOF 3D. Prin reacția dintre 1,3-bis(carboxipropil)tetrametildisiloxan, 1,2-di(4-piridil)etilenă și $Mn(ClO_4)_2$ în prezență de 2,4-lutidină s-a obținut primul MOF 3D care conține fragment siloxanic flexibil raportat de grupul nostru. Analiza SC XRD a evidențiat că polimerul de coordinare are o structură densă de rețea 3D, așa cum a confirmat și analiza BET. Caracterul hidrofob al compusului studiat a fost evidențiat de capacitatea scăzută de sorbție a vaporilor de apă, și prin menținerea integrității picăturii de apă rulată pe suprafața compusului. Polimerul a demonstrat stabilitate într-o atmosferă inertă până la 300 °C, cu o tranziție sticloasă la 24 °C. Compusul este un izolator electric și, datorită hidrofobității sale, această caracteristică nu este afectată de umiditatea mediului. Rezultatele magnetice au indicat o interacțiune antiferomagnetică dominantă de-a lungul lanțului în polimer, evidențiind prezența a două tipuri de punte în lanț. Un polimer de coordinare 3D original a fost de asemenea obținut prin coordonarea cadmiului din $Cd(ClO_4)_2$ cu amestec de liganzi constând în 1,3-bis(3carboxipropil)tetrametildisiloxan și 4,4'-azopiridină. Structura a fost determinată prin analiză elementară, spectrală și SC XRD, analizele indicând o împachetare extrem de densă și, ca urmare, o porozitate foarte scăzută

(volum liber scăzut 14,8%) și hidrofobicitate ridicată (2,7% sorbție de apă la RH 90%) conferite de flexibilitatea ridicată și hidrofobicitatea spațiatorului tetrametildisiloxan. Compusul nu prezintă fluorescența așteptată pe baza prezenței cadmiului în structură, iar izomerizarea *trans-cis* a azopiridinei din structură este limitată de împachetarea densă și ligandul extrem de flexibil. În schimb, s-a dovedit a fi un bun ranforsant mecanic și dielectric pentru un elastomer siliconic, atunci când este încorporat ca umplutură. Rigiditatea dielectrică ridicată este de interes pentru aplicarea compozitelor elastomere rezultate în traductoare electromecanice. Calculele teoretice bazate pe parametrii mecanici și dielectrics sugerează că aceste compozite siliconice sunt potrivite pentru traductoarele electromecanice care funcționează în modul de generatori.

Sinteza de noi compuși de coordinare

În cadrul tezei sunt raportate 25 noi structuri complet caracterizate, o parte din acestea fiind înregistrate în baza de date cristalografice CCDC, din care:

- Nouă structuri 0D, cu liganzi complet organici;
- O structură 0D (un complex tetranuclear de cupru) cu funcțiune silanolică liberă;
- Nouă PC 1D pe bază de 1,3-bis(3-cianpropil)tetrametildisiloxan și diverse săruri metalice;
- Doi PC de tip 2D pe bază de 1,3-bis(3-cianpropil)tetrametildisiloxan și tiocianat de cobalt, respectiv triiodură de cupru;
- Un PC de tip 2D pe bază de 1,3-bis(carboxipropil)tetrametildisiloxan, azopiridină și perclorat de cadmiu, izolat ca produs secundar de reacție;
- Doi PC 3D pe bază de 1,3-bis(carboxipropil)tetrametildisiloxan și 1,2-di(4-piridil)etilenă cu $Mn(ClO_4)_2$ și respectiv 4,4'-azopiridină cu $Cd(ClO_4)_2$;
- Structura unui proligand, sintetizat în laborator, octakis(2-carboxipropil-tioetil)silsesquioxan.

De asemenea, au mai fost obținuți, un ligand sub formă de ulei și opt compuși de coordinare sub formă de pulberi amorfe, structura acestora fiind demonstrată prin tehnici complementare.

Proprietăți studiate în funcție de tipul de compus/material

- reactivitate chimică și mecanism de reacție a SFA;
- capacitatea de sorbție a vaporilor de apă;
- stabilitate termică;
- proprietăți mecanice;

- proprietăți dielectrice;
- răspuns la stimuli (vapori de solvent, lumină UV-Vis);
- proprietăți magnetice.

Materiale dezvoltate pe baza compușilor obținuți:

- sticlă funcționalizată cu compusul de coordinare 0D;
- compozite PC 2D-siliconi;
- compozite PC 3D-siliconi.

Potențiale aplicații identificate:

- senzori (optici, magnetici, electromecanici);
- actuatoare electromecanice;
- generatoare electromecanice.

Rezultatele tezei relevă potențialul semnificativ pe care compușii de coordinare pe baza liganzilor bidentați care conțin spațiatorul tetrametildisiloxanic îl au pentru dezvoltarea de noi materiale funcționale și aplicații tehnologice. Cu toate acestea, mai există multe aspecte de cercetat și optimizat pentru a explora pe deplin potențialul acestor compuși, deschizându-se astfel noi direcții de cercetare care pot aduce contribuții valoroase în domeniul chimiei și materialelor avansate.

PERSPECTIVE

Experiența acumulată și rezultatele obținute precum și provocările apărute în cursul elaborării tezei constituie motivația pentru continuarea cercetărilor pe unele direcții precum:

- Proiectarea și optimizarea sintezelor pentru obținerea de structuri cu dimensionalitate dorită și extinderea gamei de structuri de coordinare, inclusiv prin utilizarea de noi liganzi pentru a dezvolta o bibliotecă diversificată de compuși cu potențial funcțional în diferite domenii;
- Caracterizarea avansată a acestor compuși pentru a le pune în valoare eventuale proprietăți optice, magnetice, catalitice, etc.;
- Diversificarea de noi proliganzi conținând motivul structural siliconic permetilat de diferite dimensiuni și având atașate o gamă mai largă de grupe electrono-donoare, pentru constituirea unei biblioteci de astfel de compuși;
- Continuarea cercetărilor pentru identificarea și dezvoltarea unor aplicații practice avansate pentru acești compuși, cum ar fi senzori optici, magnetici și

electromecanici, catalizatori, sisteme de livrare controlată a medicamentelor, materiale pentru stocarea de energie, în controlul poluării și protecția mediului, etc.

Activitatea științifică și diseminare

Rezultatele originale prezentate în cadrul tezei au fost publicate ca articole științifice în reviste internaționale și naționale cotate ISI.

Lucrări publicate în reviste ISI

1. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Tiron V., Dascalu M., Coroaba A., Shova S., Cazacu M. Silanol-functionalized tetranuclear copper complex and its nanoscale-heterogenization by immobilization on glass surface from solution. *Journal of Molecular Liquids*, 344, 117742 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117742> (**IF = 6.0**)
2. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Zaltariov M.-F., Racles C., Cazacu M. Two-dimensional coordination polymers containing permethylated motifs - promising candidates for 2D emerging materials. Structural, behavioral and functional particularities. *Reactive and Functional Polymers*, 168, 105039 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105039>, (**IF = 5.1**)
3. Dascalu M., **Stoica A.-C.**, Bele A., Macsim A.-M., Barga A., Varganici C.-D., Stiubianu G.-T., Racles C., Shova S., Cazacu M. Octakis(carboxyalkyl thioethyl)silsesquioxanes and derived metal complexes: Synthesis, characterization and catalytic activity assessments. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32, 3955–3970 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02408-8> (**IF = 4.0**)
4. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Cojocar C., Nicolescu A., Shova S., Dascalu M., Cazacu M. Some theoretical and experimental evidence for particularities of the siloxane bond. *Molecules*, 23, 8563 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27238563> (**IF = 4.6**)
5. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Shova S., Novitchi G., Dascalu M., Cazacu M. A Manganese(II) 3D metal–organic framework with siloxane-spaced dicarboxylic ligand: synthesis, structure, and properties, *Inorganics*, 21 (2023). <https://doi.org/10.3390/inorganics11010021> (**IF = 2.9**)
6. Dascalu M., **Stoica A.-C.**, Bele A., Yu L., Ionita D., Vasiliu A.-L., Skov A.L., Racles C., Cazacu M. Fully carboxy-functionalized polyhedral silsesquioxanes as polar fillers to enhance the performance of dielectric silicone elastomers. *Polymer*, 289 (2023) 126492, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126492>. (**IF = 4.6**)
7. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Bele A., Dascalu A., Macsim A.-M., Shova S., Dascalu M., Cazacu M. A dense 3D metal-organic structure built by coordinating Cd(II) with

conformationally flexible mixed ligands – an active filler for silicone elastomers, *Journal of Material Science-under review*

Lucrări publicate în reviste cotate ISI (rezultatele nu sunt incluse în teză)

1. Dămoc M., **Stoica A.C.**, Macsim A.M., Dascălu M., Zaltariov M.F., Cazacu M. Salen-type Schiff bases spaced by the highly flexible and hydrophobic tetramethyldisiloxane motif. Some synthetic, structural and behavioral particularities. *Journal of Molecular Liquids*, 316 113852, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113852> (**IF = 6.0**)
2. Damoc M., **Stoica A.-C.**, Dascalu M., Asandulesa M., Shova S., Cazacu M. Dual crystalline–amorphous salen–metal complexes behave like nematic droplets with AIEgens vistas. *Dalton Transactions*, 50, 13841-13858, (2021). <https://doi.org/10.1039/d1dt01980e> (**IF=4.0**)
3. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Baltag L., Macsim A.-M., Nicolescu A., Dinu M.V., Ionita G., Cazacu M. One-pot reduction-hydrophobization of heterogenized platinum with 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane. *Applied Organometallic Chemistry*, e6485, (2021). <https://doi.org/10.1002/aoc.6485> (**IF = 3.9**)
4. Damoc M., **Stoica A.-C.**, Blaj D., Macsim A.-M., Dascalu M., Cojocar C., Shova S., Cazacu M. Fourteen-member silacycle built by cascade reactions induced by a platinum catalyst. *Journal of Molecular Structure*. 1269, 133760 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133760> (**IF = 3.8**)
5. Damoc M., Tigoianu R. I., **Stoica A.-C.**, Macsim A.-M., Dascalu M., Shova S., Cazacu M. Micellization turned on dual fluorescence and room temperature phosphorescence by pseudo-ESIPT in thiadiazole derivatives. *Journal of Physical Chemistry C*, 127, 99-109 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07651> (**IF = 3.7**)

Cerere de brevet

1. Racleș C., Cazacu M., **Stoica A.-C.**, Diac C. Procedeu de re-valorificare a catalizatorilor auto uzați, A/00272/2020
2. Bele A., Cazacu M., **Stoica A.-C.**, Racleș C., Tiron V., Burducea I., Procedeu de obținere a unui modul de senzori polimerici de presiune pentru detectarea unui impact mecanic, A/00664/2023

Proiecte de cercetare cu finanțare națională

1. Tehnologii eco-inovative de recuperare a grupului de metale platinice din convertorii catalitici auto uzați - ECOTECH-GMP, PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0185
2. Materiale 2D emergente bazate pe rețele metal-organice bidimensionale permetilate, PN-III-P4-ID-PCE-2020-2000

Stagii de cercetare

1. Institutul de Sinteză Organică de la Universitatea Națională Taras Shevchenko din Ucraina, Kiev, 28.08-27.10.2021, în cadrul proiectului H2020-MSCA-RISE-2016, SPINSWITCH No. 734322.
2. Rigaku, MINIFLEX TRAINING (EUROPE), Neu-Isenburg, Germania, 09-10 octombrie 2023.

Participare la școli tematice

1. The international school on innovations in homogeneous and supported homogeneous catalysis, 25-28.04.2023, București, România.
2. Thematic school vibrational and electronic spectroscopies applied to the study of reaction mechanisms - MECAREACT, 18-23.06.2023, Paris, France

Premii

1. **Medalia de aur** pentru posterul: Racleș C., Cazacu M., **Stoica A.-C.**, Diac C. Process for reuse of exhausted catalytic converters. XXIVth International Exhibition of Inventions, 29-31.07.2020, Iași, România
2. **Best Young Scientist Poster Presentation** for poster: Stoica A.-C., Dascalu M., Damoc M., Cazacu M. Some coordination polymers with pyridine-based ligands: synthesis and structural characterization. Progress in Organic and Macromolecular Compounds, 29th Edition, 4-6.10.2023, Iasi, Romania.

Comunicări

1. **Stoica A.-C.**, Dămoc M., Cazacu M. O abordare originală asupra unui nou catalizator eterogen pe bază de Pt(0), Scientific Communications Of Young Researchers MacroYouth'2020, 1st Edition, Iasi, November 19, 2020
2. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Stiubianu G., Cazacu M. Permethylated two-dimensional metal-organic frameworks - promising candidates for emerging 2D Materials. AAAFM-UCLA International Conference on Advances in Functional Materials, 18.08.2021, California, Los Angeles.

3. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Dascalu M., Cazacu M. Copper tetranuclear complex bearing silanol functional groups, Scientific Communications Of Young Researchers Macroyouth'2021, 2nd Edition, Iasi, November 19, 2021
4. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Dascalu M., Cazacu M. Particularități în comportarea chimică a 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)tetrametildisiloxanului. Sesiunea De Comunicări Științifice A Studenților, Masteranzilor Și Doctoranzilor, „Chimia - Frontieră Deschisă Spre Cunoaștere” Ediția XIII, Iași, 28 Octombrie 2022
5. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Dascalu M., Cazacu M. Coordination Polymers Built With 1,3-Bis(Cyanopropyl)Tetramethyldisiloxane Ligand, A XXXVI-a Conferință Națională de Chimie –Cnchim-2022 Călimănești – Căciulata
6. Damoc M., **Stoica A.-C.**, Dascalu M., Macsim A.-M., Tigoianu R.I., Blaj D., Rusu A.G., Iacob M., Cazacu M. Siloxane/silane derivatives based on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol and their gold complexes: interfacial phenomena based on photoluminescence. A XXVIII-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari, 7-9.10.2021, Iași, România
7. Damoc M., Tiron V., Tugui C., Varganici C.-D., **Stoica A.-C.**, Novitchi G., Dascalu M., Cazacu M. A Ferronematic Co(II) coordination compound suitable as active filler for magnetically actuated materials. A XXVIII-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari, 7-9.10.2021, Iași, România
8. Damoc M., **Stoica A.-C.**, Blaj D., Macsim A.M., Dascalu M., Cazacu M. Multi-step procedure leading to a heterocycle containing dimethylsilane unit. Scientific Communications of Young Researchers Macroyouth, 19.11.2021, Iași, România.
9. Damoc M., Tigoianu R.I., **Stoica A.-C.**, Macsim A.M., Dascalu M., Shova S., Cazacu M. Efficient light harvesting strategies by suppressing the kasha's rule in thiadiazole derivatives. A XXXVI-a Conferința Națională de Chimie, Călimănești-Căciulata, 4-7.10.2022, Vâlcea, România.
10. Damoc M., **Stoica A.-C.**, Cazacu M. Merging hydrophobic moieties within five-membered heterocycles. Mighty approaches toward achieving some spectacular phenomena. Scientific Communications of Young Researchers Macroyouth, 18.11.2022, Iași, România.
11. Dămoc M., **Stoica A.-C.**, Grecu I., Zaltariov M.-F., Cazacu M. Platinum complex formation ability and stability constants of thiosemicarbazones ligands, A XXXV-a Conferință Națională de Chimie Călimănești - Căciulata, 2-5 octombrie 2018, Vâlcea, România

12. **Stoica A.-C.**, Dămoc M., Dascălu M., Cazacu M. Tetranuclear complex of 3-formylsalicylic acid schiff base carrying silanol tails, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 septembrie 2019, Constanța - Mamaia, România

13. Dămoc M., **Stoica A.-C.**, Dascălu M., Iurașcu A.-M., Cazacu M. Salen-type ligands derived from a highly flexible organic-inorganic diamine and their metal complexes, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 septembrie 2019, Constanța - Mamaia, România

14. **Stoica A.-C.**, Damoc M., Dascalu M., Cazacu M. Liganzi și complecși metalici pe bază de 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)tetrametildisiloxan, , A XXVII-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași Progrese În Știința Compușilor Organici Și Macromoleculari, 2-4 octombrie 2019, Iași, România

15. Dămoc M., **Stoica A.-C.**, Dascălu M., Iurașcu A.-M., Cazacu M. Baze Schiff de tip salen ale 1,3-bis(3-aminopropil)-tetrametildisiloxanului și complecși metalici ai acestora, , A XXVII-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași Progrese În Știința Compușilor Organici Și Macromoleculari, 2-4 octombrie 2019, Iași, România

Postere

1. **Stoica A.-C.**, Dascalu M., Damoc M., Cazacu M. Some coordination polymers with pyridine-based ligands: synthesis and structural characterization. Progress in Organic and Macromolecular Compounds, 29th Edition, 4-6.10.2023, Iasi, Romania.

2. Damoc M., **Stoica A.-C.**, Cazacu M. Engineering organic heterocycles and silacycles through a Pt(II) catalyst. The international school on innovations in homogeneous and supported homogeneous catalysis, 25-28.04.2023, București, România.

3. Damoc M., Tigoianu R.I., **Stoica A.-C.**, Cazacu M. High-energy intermolecular proton transfer generating multiple emissions in aminothiadiazole derivatives. Thematic School Vibrational and Electronic spectroscopies applied to the study of reaction mechanisms – MECAREACT, 18-23.06.2023, Paris, France

4. Dascalu M., **Stoica A.-C.**, Bele A., Yu L., Ionita D., Vasiliu A.-L., Skov A.L., Racles C., Cazacu M. An approach to develop silicone elastomers with enhanced electromechanical transduction properties based on multicarboxy-POSS. 10th European Silicon Days, 10-12.07.2023, Montpellier France.

5. Racleş C., Cazacu M., **Stoica A.-C.**, Diac C. Process for reuse of exhausted catalytic converters, XXIVth International Exhibition Of Inventics, 29-31 iulie 2020, Iași, România

6. **Stoica A.-C.**, Dămoc M., Grecu I., Zaltariov M.-F., Cazacu M. Spectrophotometric evaluation of complex formation between platinum and thiosemicarbazone derivates in aqueous solutions of methanol, dimethylformamide and acetonitrile, A XXXV-a Conferință Națională de Chimie Călimănești – Căciulata, 2-5 octombrie 2018, Vâlcea, România
7. **Stoica A.-C.**, Dămoc M., Grecu I., Zaltariov M.-F., Cazacu M. Spectrophotometric evaluation of versatility of thiosemicarbazones in recovery and valorization of platinum ions, Conferința Facultății de Chimie, Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Iași-Chem, octombrie 2018, Iași, România
8. Dămoc M., **Stoica A.-C.**, Grecu I., Zaltariov M.-F., Cazacu M. Complex formation ability between thiosemicarbazone ligands and platinum ions: stoichiometry, stability constants and kinetic study, Conferința Facultății de Chimie, Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Iași-Chem, octombrie 2018, Iași, România
9. **Stoica A.-C.**, Zaltariov M.-F. Antioxidant activity and biosynthetic process of spirulina platensis of a new ferrocenyl schiff base, 9th International EuroAliment Symposium, 5-6 septembrie 2019, Galați, România
10. Dămoc M., **Stoica A.-C.**, Cazacu M. Attempts to recover the platinum group metals from spent automotive catalytic converters by physical methods, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 septembrie 2019, Constanța – Mamaia, România
11. **Stoica A.-C.**, Vlad A., Dascălu M., Dămoc M., Tiron V., Cazacu M. Polimer de coordinare 2D al Mn(II) capabil să se autoasambleze și să răspundă la un stimul magnetic, A XXVII-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași Progrese În Știința Compușilor Organici Și Macromoleculari, 2-4 octombrie 2019, Iași, România

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

2. Bock H. Fundamentals of Silicon Chemistry: Molecular States of Silicon-Containing Compounds. *Angew Chemie Int Ed English*, 28(12):1627–1650, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.198916271>
3. Zybilla C. The coordination chemistry of low valent silicon. In: Herrmann WA, editor. *Transition Metall Coordination Chemistry*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1992. pages 1–45 1992. DOI: 10.1007/3-540-54324-4_1
4. Inoue S. Coordination chemistry of silicon. Inoue S, editor. Vol. 7, *Inorganics*. Munchen: MDPI; 2019. 2019. DOI: 10.3390/inorganics7010007
5. Dankert F, von Hänisch C. Siloxane Coordination Revisited: Si–O Bond Character, Reactivity and Magnificent Molecular Shapes. Vol. 2021, *European Journal of*

- Inorganic Chemistry. 2021. pages 2907–2927 2021. DOI: 10.1002/ejic.202100275
88. Lippi M, Cametti M. Highly dynamic 1D coordination polymers for adsorption and separation applications. *Coord Chem Rev*, 430:213661, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213661>
202. Li C, Zuo C, Fan H, Yu M, Li B. Novel silicone aliphatic amine curing agent for epoxy resin: 1,3-Bis(2-aminoethylaminomethyl) tetramethyldisiloxane. 1. Non-isothermal cure and thermal decomposition property. *Thermochim Acta*, 545:75–81, 2012. DOI: 10.1016/j.tca.2012.06.031
203. Li C, Fan H, Hu J, Li B. Novel silicone aliphatic amine curing agent for epoxy resin: 1,3-Bis(2-aminoethylaminomethyl) tetramethyldisiloxane. 2. Isothermal cure, and dynamic mechanical property. *Thermochim Acta*, 549:132–139, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.09.008>
204. Perry RJ, Soloveichik GL, Rubinsztajn MI, O'Brien MJ, Lewis LN, Lam, Tunchiao Hubert; Kniajanski S, et al. Liquid carbon dioxide absorbents, methods of using the same, and related system [Internet]. United States: 2018-05-01; 9956520, 2018. 2018.
207. Beale JP, Cunningham JA, Philips DJ. The crystal structure of the copper-magnesium complex with the binucleating schiff base of ethylenediamine with 3-formylsalicylic acid. *Inorganica Chim Acta*, 33(C):113–118, 1979. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)89463-3
208. Darensbourg DJ, Mackiewicz RM, Rodgers JL, Fang CC, Billodeaux DR, Reibenspies JH. Cyclohexene oxide/CO₂ copolymerization catalyzed by chromium(III) salen complexes and N-methylimidazole: Effects of varying salen ligand substituents and relative cocatalyst loading. *Inorg Chem*, 43(19):6024–6034, 2004. DOI: 10.1021/ic049182e
221. Takahashi K, Takeda T, Zheng X, Noro S ichiro, Akutagawa T, Nakamura T. Selective Gas Sensing under a Mixed Gas Flow with a One-Dimensional Copper Coordination Polymer. *Inorg Chem*, 62(37):14942–14948, 2023. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c01641
222. Maxim C. Structuri discrete și extinse în chimia coordinativă construite prin utilizarea de liganzi bază Schiff tridentată și liganzi ciano-bisfosfonat [Internet]. București: TEZĂ DE DOCTORAT; 2009. 2009.
224. Kim G, Kim G, Kim D, Jung OS. Subtle metal(ii) effects of 2D coordination networks on SCSC guest exchange. *CrystEngComm*, 24(34):6038–6044, 2022. DOI: 10.1039/D2CE00837H
226. Do HH, Truong HB. Ni, Co, Zn, and Cu metal-organic framework-based nanomaterials for electrochemical reduction of CO₂: A review. *Beilstein J Nanotechnol*, 14:904–911, 2023. DOI: 10.3762/bjnano.14.74
227. Chen CL, Wang C, Zheng XY, Zhang R, Xu Y, Zhuang GL, et al. Conductive Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Stability. *J Am Chem Soc*, 145(31):16983–16987, 2023. DOI: 10.1021/jacs.3c05336
250. Ren H, Qiu XP, Shi Y, Yang P, Winnik FM. Light, temperature, and pH control of aqueous azopyridine-terminated poly(N-isopropylacrylamide) solutions. *Polym Chem*, 10(37):5080–5086, 2019. DOI: 10.1039/C9PY01086F

258. Dumitriu AC, Cazacu M, Bargan A, Balan M, Vornicu N, Varganici CD, et al. Full functionalized silica nanostructure with well-defined size and functionality: Octakis(3-mercaptopropyl)octasilsesquioxane. *J Organomet Chem*, 799–800:195–200, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.09.025>
259. Zakharov A V, Masters SL, Wann DA, Shlykov SA, Girichev G V, Arrowsmith S, et al. The gas-phase structure of octaphenyloctasilsesquioxane Si₈O₁₂Ph₈ and the crystal structures of Si₈O₁₂(p-tolyl)₈ and Si₈O₁₂(p-ClCH₂C₆H₄)₈. *Dalt Trans*, 39(30):6960–6966, 2010. DOI: 10.1039/C000664E
260. Dias Filho NL, Portugal FCM, Nogueira JMF, Brandão P, Félix V, Vaz PD, et al. An Oligosilsesquioxane Cage Functionalized with Molybdenum(II) Organometallic Fragments. *Organometallics*, 31(12):4495–4503, 2012. DOI: 10.1021/om3003043
261. Rissing C, Son DY. Thiol–Ene Reaction for the Synthesis of Multifunctional Branched Organosilanes. *Organometallics*, 27(20):5394–5397, 2008. DOI: 10.1021/om8003527
262. Boullanger A, Gracy G, Bibent N, Devautour-Vinot S, Clément S, Mehdi A. From an Octakis(3-cyanopropyl)silsesquioxane Building Block to a Highly COOH-Functionalized Hybrid Organic–Inorganic Material. *Eur J Inorg Chem*, 2012(1):143–150, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201101037>
263. Racles C, Zaltariov MF, Iacob M, Silion M, Avadanei M, Bargan A. Siloxane-based metal–organic frameworks with remarkable catalytic activity in mild environmental photodegradation of azo dyes. *Appl Catal B Environ*, 205:78–92, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.034>