



ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE CHIMICE
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ
„PETRU PONI” DIN IAȘI
Domeniul CHIMIE

NOI COMPUȘI ORGANOSILICONICI
FUNCȚIONALI

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Dr. MARIA CAZACU

Student-doctorand:

GEORGIANA-OANA ȚURCAN-TROFIN

2025

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

Doamnei/Domnului.....

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de **24.09.2025**, ora **12⁰⁰**, în **Sala de Conferințe a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat „*Noi Compuși Organosiliconici Funcționali*”, autor **Georgiana-Oana Turcan-Trofin**, în vederea acordării titlului științific de doctor.

PREȘEDINTE: CS I Dr. Valeria Harabagiu

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași

CONDUCĂTOR

ȘTIINȚIFIC: CS I Dr. Maria Cazacu

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași

REFERENȚI: Profesor Dr. Doina Humelnicu

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Facultatea de Chimie

Profesor Dr. Habil.ing. Adrian Ungureanu

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de
Inginerie Chimică și Protecția Mediului

CSI Dr. Corneliu Cojocaru

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

Drumul către finalizarea acestei teze a fost lung și presărat cu provocări, dar momentul de față mă umple de o satisfacție personală profundă. A fost un proces de învățare nu doar academică, ci și personală, iar acest rezultat este și rodul sprijinului primit din partea celor din jur.

*Îi mulțumesc cu profundă recunoștință **coordonatorului meu de doctorat, doamnei dr. Maria Cazacu**, pentru sprijinul necondiționat și pentru răbdarea cu care m-a ghidat în toți acești ani. I-am apreciat mereu pasiunea pentru cercetare, deschiderea și generozitatea cu care a împărtășit din vasta sa experiență. Informațiile, perspectivele și încurajările oferite au avut un rol esențial în formarea mea profesională și în finalizarea acestei teze. Mai presus de toate, îi sunt recunoscătoare pentru că, într-un moment în care eu vedeam doar limite, a avut capacitatea și deschiderea de a transforma imposibilul în posibil.*

Deosebite mulțumiri membrilor comisiei de analiză și susținere publică a tezei, pentru disponibilitate, timpul alocat și efortul depus, cât și pentru sugestiile și recomandările valoroase.

*Calde mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare, **Prof. habil. dr. ing. Gabriela Lisa, Dr. Mihaela Dascălu și Dr. Mirela Fernanda Zaltariov** pentru timpul acordat, observațiile valoroase și sfaturile oferite.*

*Le mulțumesc tuturor colegilor din **Laboratorul 62**, care m-au primit cu brațele deschise și au transformat un spațiu de cercetare într-un loc în care m-am simțit acasă. A fost mai mult decât muncă — au fost discuții, râsete, mici ritualuri cotidiene și o echipă care îmi va rămâne mereu în suflet. În același timp, le sunt profund recunoscătoare pentru sprijinul profesional constant: pentru expertiza lor, pentru sfaturile valoroase și pentru ajutorul efectiv oferit ori de câte ori am avut nevoie. Am învățat de la fiecare dintre ei și mă consider norocoasă că am putut face parte dintr-un colectiv atât de generos și implicat.*

*Îi mulțumesc în mod deosebit **doamnei dr. Mihaela Dascălu**, pentru că și-a făcut timp să mă asculte cu răbdare și să-mi fie alături, oferindu-mi cele mai calde, dar și cele mai amuzante perspective, exact când aveam mai multă nevoie. De asemenea, îi sunt recunoscătoare **doamnei dr. Mirela-Fernanda Zaltariov** pentru cunoștințele oferite, pentru entuziasmul și energia cu care a susținut fiecare pas al activității mele, și nu în ultimul rând pentru încurajările sale constante pe parcursul stagiului doctoral.*

Mulțumesc Academiei Române și Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași pentru oportunitatea de a-mi desfășura stagiul doctoral în cadrul Școlii de Studii Avansate a Academiei Române (SCOSAAR), pentru sprijinul financiar acordat și pentru condițiile de lucru oferite, accesul la infrastructura de cercetare și la expertiza colectivului științific.

*Pe plan personal, vreau să mulțumesc soțului meu, **Mihai**, pentru iubirea și sprijinul necondiționat, **copiilor mei, Alexandru și Mara**, pentru bucuria și curajul cu care privesc lumea — o sursă neprețuită de inspirație și putere pentru mine și nu în ultimul rând **părinților mei** pentru dragostea și încrederea oferită.*

Deși acest capitol se încheie, port cu mine recunoștința pentru fiecare om, fiecare zi și fiecare învățătură.

Vă mulțumesc!

CUPRINS

LISTĂ CU ABEVIERI ȘI SIMBOLURI.....	10
LISTĂ DE COMPUȘI	13
INTRODUCERE.....	15
PARTEA I: STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR	21
CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA COMPUȘILOR PE BAZĂ DE SILICIU	21
1.1. Repere istorice	21
1.2. Particularități ale legăturilor siliciului	24
1.3. Compuși organosiliconici. Aplicații	26
CAPITOLUL 2. REACȚII CHIMICE RELEVANTE PENTRU MODIFICAREA COMPUȘILOR ORGANOSILICONICI	30
2.1. Reacții la atomii de siliciu	31
2.1.1. Reacția Piers-Rubinsztajn (PR)	31
2.1.2. Hidrosililarea	33
2.2. Modificarea chimică la grupele organice atașate atomilor de siliciu	35
2.2.1. Reacții de iminizare.....	36
2.2.2. Sinteza eterilor Williamson	38
2.2.3. Reacția de tioalchilare	40
2.2.4. Reacția de cicloadiție Huisgen.....	40
2.2.5. Reacția tiol-enă	42
2.3. Oportunități și provocări.....	46
Partea a II-a: CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	47
CAPITOLUL 3. SILANI/DISILOXANI MODIFICAȚI CU UNITĂȚI DE TRIAZOL .	47
3.1. Contextul și motivația studiului.....	47

3.2. Sinteza compușilor siliconici modificați cu unități de triazol	50
3.3. Caracterizarea structurală a compușilor siliconici modificați cu unități de triazol ...	53
3.3.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	53
3.3.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN).....	55
3.3.3. Analiză cristalografică.....	58
3.4. Studiul proprietăților compușilor siliconici modificați cu unități de triazol	64
3.4.1. Tranziții termice	64
3.4.2. Evaluarea capacității de legare a ionilor metalici	65
3.4.3. Evaluarea activității antimicrobiene	71
3.4.4. Evaluarea balanței hidrofil-lipofile, HLB.....	73
3.4.5. Andocarea moleculară	75
3.5. Concluzii.....	78

CAPITOLUL 4. DERIVAȚI SILOXANICI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPE

CARBOXIL/TIOACETAT 79

4.1. Contextul și motivația studiului	79
4.2. Funcționalizarea derivaților siloxanici cu grupe carboxilice/tioacetat	81
4.3. Caracterizarea structurală a derivaților siloxanici funcționalizați	83
4.3.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	83
4.3.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN).....	84
4.3.3. Spectroscopia de absorbție UV-Vis.....	85
4.4. Evaluarea proprietăților de material ale compușilor siloxanici funcționalizați	86
4.4.1. Studiul proprietăților de suprafață și a capacității de autoasamblare	86
4.4.2. Tranziții termice	91
4.4.3. Răspunsul dielectric.....	93
4.5. Concluzii.....	98

CAPITOLUL 5. COMPLEXAREA CUPRULUI CU CICLOSILOXANI

POLICARBOXILICI 99

5.1. Contextul și motivația studiului.....	99
5.2. Complexarea ionilor de cupru cu ciclosiloxani policarboxilici.....	102
5.3. Caracterizarea structurală a complexșilor de cupru.....	103
5.3.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	103
5.3.2. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX)	108
5.3.3. Spectre UV-Vis în regim de reflexie difuză (DRS).....	109
5.3.4. Difracția de raze X pe pulberi (PXRD)	110
5.3.5. Studiul morfologiei complexșilor de cupru	112
5.4. Studiul proprietăților complexșilor de cupru	116
5.4.1. Comportarea la umiditate	116
5.4.2. Comportare termică	117
5.4.3. Activitate antifungică	119
5.4.4. Activitate catalitică.....	119
5.5. Concluzii.....	122

CAPITOLUL 6. COMPLEXAREA ALUMINIULUI CU ACID SILOXAN-

DICARBOXILIC, AlSiA..... 124

6.1. Contextul și motivația studiului.....	124
6.2. Coordinarea ionilor de aluminiu cu acid siloxan-dicarboxilic, SiA	125
6.3. Izolarea și caracterizarea structurală a 1,3-bis(carboxipropil)tetrametil-disiloxanului, SiA.	127
6.4. Prepararea și izolarea complexului de aluminiu, AlSiA.....	129
6.5. Caracterizarea morfologică și structurală a complexului AlSiA	130
6.5.1. Studiul morfologiei complexului.....	130
6.5.2. Analiza structurală.....	132

6.6. Studiul proprietăților complexului de aluminiu, AlSiA	133
6.6.1. Comportarea termică	133
6.6.2. Comportarea la umiditate	134
6.6.3. Determinarea suprafeței specifice și porozității	136
6.7. Compozit siliconic cu adaos de complex AlSiA	138
6.8. Concluzii.....	141
CAPITOLUL 7. COMPLEXAREA MANGANULUI CU CU ACID SILAN-	
DICARBOXILIC	142
7.1. Contextul și motivația studiului.....	142
7.2. Sinteza complexului de mangan	143
7.3. Caracterizare structurală a complexului de mangan.....	144
7.3.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	144
7.3.2. Analiza cristalografică	145
7.4. Studiul proprietăților complexului de mangan	148
7.4.1. Proprietăți fotofizice	148
7.4.2. Comportarea la umiditate	150
7.4.3. Comportarea termică	153
7.5. Concluzii.....	154
CAPITOLUL 8. PARTEA EXPERIMENTALĂ	156
8.1. Materiale	156
8.2. Tehnici și proceduri de caracterizare.....	158
8.3. Tehnici de evaluare a proprietăților	160
CAPITOLUL 9. CONCLUZII GENERALE	164
9.1. Contribuții originale	164
9.2. Provocări, soluții și perspective.....	166

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ	168
BIBLIOGRAFIE.....	171
ANEXE.....	204
ANEXA 1: Date suplimentare referitoare la compușii obținuți în Capitolul 3	204
ANEXA 2: Date suplimentare referitoare la compușii obținuți în Capitolul 4	222
ANEXA 3: Date suplimentare referitoare la compușii obținuți în Capitolul 5	234
ANEXA 4: Date suplimentare referitoare la compușii obținuți în Capitolul 6	236

INTRODUCERE

De la descoperirea lor în 1934, de către chimistul american James Hyde de la Corning Glass Works, **siliconii**, denumiți astfel 10 ani mai târziu de către Frederic Stanley Kipping, au evoluat semnificativ, istoria lor de 90 de ani fiind marcată de diferite descoperi de procese și produși cu proprietăți și funcționalități noi. În ultimele decenii, interesul pentru materialele pe bază de siliciu a cunoscut o creștere semnificativă, pe fondul extinderii aplicațiilor acestora în domenii precum *biomedicina, cataliza, optoelectronica, protecția mediului și industria materialelor avansate*. Evoluția de la siliciul cristalin utilizat în semiconductorii clasici la polimeri siliconici, compuși organosiliconici și materiale hibride cu diferite funcționalități delimitează o direcție importantă a cercetării actuale. În mod uzual, polimerii organic-anorganici care conțin un schelet polimeric format prin repetarea unităților $-\text{Si-O}-$ cu grupe organice atașate la atomii de siliciu, ca și materialele pe baza lor, se încadrează în categoria *siliconilor*, în timp ce compușii (macro- sau mic-moleculari) care conțin o legătură Si-C sunt considerați *organosiliconi*. Ca urmare, atât polimerii organosiloxanici, cât și moleculele mici cu una sau mai multe unități silanice sau siloxanice, cuplate cu grupări organice, cum sunt și cele raportate în această teză, se încadrează în categoria *organosiliconilor* (organosilicones). În funcție de natura lor, grupele organice atașate conferă funcționalități specifice (activitate biologică, de reținere a ionilor metalici, catalitică, etc.) potențate de co-existența în structură a motivului structural pe bază de siliciu.

Compușii/materialele siliconice sunt derivați sintetici ai *siliciului*, al doilea element ca răspândire în scoarța terestră. Structura acestora se bazează pe siliciu *legat covalent* de oxigen și alte elemente, cum ar fi *carbon, hidrogen, halogeni* sau *grupe organice funcționale*. **Legătura Si-C** nu se găsește în natură, unde siliciul există în general sub formă de compuși cu oxigen (*silicați*) cu care formează cel mai ușor legături. Materia primă de bază pentru obținerea lor este nisipul care este convertit metalurgic în *siliciu metalic*. Acesta este apoi supus sintezei directe (Rochow-Muller) care conduce la *clorsilani*, de exemplu, Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl , MeHSiCl_2 . Aceștia sunt monomerii care stau la baza obținerii oligomerilor și polimerilor siloxanici printr-un proces de hidroliză-condensare, cu formarea *legăturii Si-O* și eliminarea de HCl. Astfel că, deși monomerii sunt înalt funcționalizați, în polimerii rezultați ponderea grupelor funcționale se reduce semnificativ, putând ajunge la zero, ca în cazul *α,ω -bis(trimetilsiloxi)polidimetilsiloxanului*. Aceasta, cumulat cu caracteristicile unice ale *legăturii Si-O-Si* și *Si-C*, conferă stabilitate chimică și termică ridicată polidiorganosiloxanilor, dar și

inertie biologică, față de apă și vapori, biocompatibilitate, rezistență mecanică și electrică, cerute în multe aplicații. Pe de altă parte, funcționalizarea compușilor organosiloxanici prin atașarea de grupe funcționale poate extinde considerabil gama de proprietăți și domeniile de aplicare ale acestora, datorită efectelor sinergetice dintre caracteristicile intrinseci ale fragmentului siliconic și cele ale componentei organofuncționale.

Scopul principal al acestei teze constă în sinteza și caracterizarea unor noi compuși siloxanici și silanici funcționalizați, evaluarea proprietăților și potențialului aplicativ, în principal în reținerea ionilor metalici și în aplicații biologice, ca și pentru dezvoltarea de noi materiale (*agenți de suprafață, catalizatori, materiale hibride avansate*).

Tema abordată se situează în linia cercetărilor actuale privind *obținerea de compuși și materiale hibride organic-anorganice*, pentru aplicații în domenii prioritare ale științei și tehnologiei, precum *chimia medicinală, chimia coordonativă, cataliză și știința materialelor*. Noutatea constă în principal în sinteza unor compuși originali, în care *fragmente siloxanice* sau *silanice nepolare*, hidrofobe și stabile chimic, sunt asociate cu fragmente organice polare și reactive prin reacții de tioalchilare și adiție tiol-enă, acestea din urmă fiind considerate reacții „click”. Deși domeniul compușilor organosiliconici funcționalizați este într-o continuă dezvoltare, iar literatura de specialitate oferă o bază de date în creștere, contribuțiile prezentate în această teză se disting prin **originalitatea abordărilor** – de la selecția precursorilor și metodele de cuplare, la structurile obținute, proprietățile evidențiate și potențialul aplicativ, toate demonstrate prin tehnici adecvate. Cercetările efectuate contribuie la înțelegerea relației structură–proprietăți în astfel de sisteme. Integrarea acestor structuri în complecși metalici și rețele metal-organice (MOF-uri) a condus la obținerea unor materiale cu morfologii controlabile și cu proprietăți reglabile, precum sorbția de umiditate, activitatea catalitică, stabilitatea termică și luminiscentă.

Tema propusă se aliniază *preocupărilor internaționale* actuale din domeniul chimiei materialelor hibride și funcționale, mai precis a celor organosiliconice, cu activitate biologică, catalitică, capacitate de complexare selectivă a ionilor metalici, proprietăți optice, răspunzând unor direcții de cercetare prioritare promovate de platforme internaționale precum *Horizon Europe* și *inițiativele privind materialele avansate*.

La nivel național, cercetarea se încadrează în direcțiile strategice definite de *Planul Național de Cercetare-Dezvoltare (PNCD)*, în special în domeniile chimiei avansate și nanotehnologiilor. De asemenea, tema este în concordanță cu interesele științifice și expertiza colectivului de cercetare în

cadru la care a fost realizată teza, cu experiență în chimia siliconilor, în chimia coordinativă și în dezvoltarea de materiale hibride cu aplicații variate.

Ipoteza de cercetare a pornit de la ideea că, legarea chimică a unor fragmente siloxanice și silanice cu fragmente organice funcționalizate, datorită naturii lor diferite, va conduce la compuși și materiale hibride cu comportări duale (*flexibil-rigid, hidrofob-hidrofil, amorf-cristalin*) și proprietăți noi, care să poarte această amprentă. Prin alegerea strategică a precursorilor, funcționalitatea compuşilor rezultați ar putea fi dirijată către anumite aplicații (*biologie, mediu, chimie preparativă, materiale avansate*).

Obiectivele științifice:

- Sinteza de noi derivați bis-triazolici cu punți siloxanice și silanice prin reacții de tioalchilare a disiloxanilor și silanilor dihaloalchilați cu mercaptotriazoli substituiți, caracterizarea structurală, studiul proprietăților, al capacității de coordonare a ionilor metalici și al activității biologice.

- Modificarea chimică cu grupe carboxil sau tioacetat a substraturilor siloxanice (*disiloxani, ciclotri- și tetrasiloxani*) prin *adiție tiol-enă*, caracterizare structurală și studiul proprietăților (*de suprafață, termice, electrice*).

- Utilizarea organosiliconilor carboxi-funcționalizați pentru complexarea ionilor metalici; caracterizare structurală, studiul proprietăților și identificarea potențialului aplicativ al materialelor rezultate.

Cercetările abordate în această teză sunt în principal unele fundamentale, constând în studii de literatură, pe baza cărora s-au formulat ipotezele de lucru, s-au proiectat experimentele și strategiile de analiză. *Cercetările experimentale* au constat în efectuarea de reacții (*tioalchilare, adiție tiol-enă, coordonare*), caracterizarea structurală folosind tehnici adecvate (*analiză elementală, spectrală, cristalografică*), studiul proprietăților (*termice, electrice, optice, de suprafață*), evaluarea potențialului pentru unele aplicații, dar și colectarea datelor, prelucrarea și interpretarea rezultatelor.

Activitățile de cercetare efectuate pentru atingerea acestor obiective și rezultatele obținute alcătuiesc conținutul acestei teze, a cărei structurare este prezentată în continuare. În **Introducere** se motivează alegerea temei, și sunt evidențiate noutatea și actualitatea temei și încadrarea în contextul preocupărilor la nivel național și internațional. Sunt formulate ipotezele de cercetare și obiectivele științifice, și prezentate particularitățile tezei (*metodologie, rezultate, grad de interdisciplinaritate*,

limitări și perspective ale studiului). Rezultatele activităților desfășurate sunt grupate în două părți. *Partea I, „Stadiul actual al cercetărilor în domeniul tezei”* constă în două capitole. **Capitolul 1** contextualizează și definește domeniul tezei, prezintă tipurile de compuși organosiliconici și aspecte deja explorate ale acestora, identificând direcții relevante abordate pe plan internațional cât și în cadrul laboratorului în care s-a elaborat teza și nișele de cercetare cu potențial în acest domeniu. În **Capitolul 2** sunt prezentate tipuri de reacții relevante, aplicabile pentru modificarea chimică a organosiliconilor și proprietățile care pot fi conferite prin aceasta.

Contribuțiile originale fac obiectul *Părții a II-a* care cuprinde șase capitole, fiecare având propriile secțiuni de stabilire a contextului și motivației studiului, dedicat unui anumit tip de compuși, ca și propriile concluzii. **Capitolul 3. Silani/Disiloxani modificați cu unități de triazol** prezintă structuri variate de compuși cristalini obținuți prin reacții de tioalchilare, și care au activitate antibacteriană și antifungică, dar și capacitatea de a lega selectiv ioni de Cu(II), sugerând aplicații posibile ca senzori chimici și agenți biologic activi. **Capitolul 4. Derivați siloxanici modificați chimic cu grupe carboxil/tioacetat** oferă rezultate privind obținerea de compuși siliconici mic-moleculari cu grupări carboxil/tioacetat prin adădire tiol-enă, lichide care prezintă proprietăți amfifile, capacitate de autoasamblare, tranziții vitroase scăzute și valori ridicate ale constantei dielectrice, ceea ce îi recomandă ca potențiali electroliți lichizi, fără solvent pentru baterii ionice. **Capitolul 5.** Complexarea Cu(II) cu ciclosiloxani policarboxilici este dedicat complexării ionilor Cu(II) în soluție alcoolică, generând structuri cu morfologie sferică stabilă, proprietăți hidrofobe și stabilitate termică. În timp ce ciclosiloxanii policarboxilici pot fi utilizați ca agenți de extracție a metalelor, complexii formați pot fi catalizatori eficienți în reacții organice sau agenți cu activitate biologică. **Capitolul 6. Complexarea aluminiului cu acid siloxan-dicarboxilic** descrie obținerea unei structuri de tip MOF, un compus amorf insolubil, cu structură asemănătoare fumaratului de aluminiu comercial *Basolite A520*, care prezintă caracter hidrofob, tranziție vitroasă joasă. Acesta este promițător ca material ranforsant pentru siliconi, obținându-se un compozit siliconic nou care a fost evaluat din punct de vedere al morfologiei, proprietăților mecanice și optice. **Capitolul 7. Complexarea manganului cu acid silan-dicarboxilic** face referire la un polimer de coordonare unidimensional, obținut prin autoasamblarea *bis(p-carboxifenil)difenilsilanului* cu ioni *Mn(II)* în condiții solvotermale. Compusul este unul stabil termic și hidrofob, cu proprietăți fotofizice promițătoare (emisie violet-albăstrui și transparență în regiunea vizibilă). În **Capitolul 8. Partea experimentală** sunt prezentate materialele, protocoalele de

lucru și tehnicile de caracterizare și testare. În **Capitolul 9. Concluzii generale**, sunt expuse succint principalele rezultate și contribuțiile originale ale cercetării, sunt evidențiate provocările întâmpinate și soluțiile propuse, iar în final sunt estimate direcțiile viitoare de dezvoltare a cercetărilor din domeniul tezei. Teza se încheie cu Lista publicațiilor și activităților pe domeniul tezei și Referințe.

În **Anexele I-IV**, sunt prezentate date, figuri, informații suport pentru raportările conținutului **Capitolelor 3-6** ale tezei.

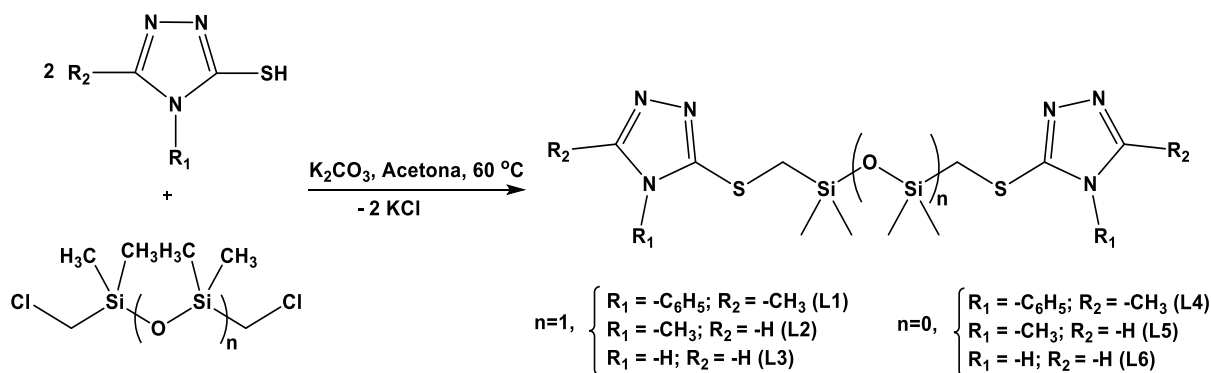
S-a sintetizat un număr de 22 de compuși, din care 8 au fost înregistrați în baza de date cristalografice CCDC. Rezultatele se regăsesc în șase articole asociate tezei, publicate în reviste de specialitate (2Q1 și 4Q2 cu FIC: 24,8).

Partea a II-a: CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 3. SILANI/DISILOXANI MODIFICAȚI CU UNITĂȚI DE TRIAZOL

3.2. Sinteza compușilor siliconici modificați cu unități de triazol

S-a realizat *S-alchilarea* a trei mercaptotriazoli, și anume 3-mercapto-1,2,4-triazol, 3-mercapto-4-metil-1,2,4-triazol și 3-mercapto-4-fenil-5-metil-1,2,4-triazol, cu doi agenți de alchilare, care conțin siliciu, 1,3-bis(clorometil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxan și bis(clorometil)dimetilsilan (**Schema 3.1**).



Schema 3.1. Reacția de alchilare a derivaților de 3-mercapto-1,2,4-triazol cu 1,3-bis(clorometil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxan și bis(clorometil)dimetilsilan care conduce la compușii **L1 – L6**.

În timp ce toți ceilalți reactivi sunt disponibili comercial, 3-mercapto-4-fenil-5-metil-1,2,4-triazolul (**1** din **Schema 3.1**) a fost sintetizat și caracterizat în laborator (S3.1, **Figurile S3.1 - S3.3**). Reacțiile de tioalchilare (**S3.2-S3.7**) au fost conduse în prezența K_2CO_3 în *acetona*, la temperatura de reflux. Randamentele variază de la bun la excelent, iar puritatea produșilor separați a fost mare, așa cum o arată rezultatele analizei elementale (**S3.2-S3.7**).

3.3. Caracterizarea structurală a compușilor siliconici modificați cu unități de triazol

3.3.3. Analiză cristalografică

Noii compuși siliconici cu unități triazolice **L1**, **L3-L6** ca și precursorul **1** (3-mercapto-4-fenil-5-metil-1,2,4-triazol), fiind izolați în stare cristalină adecvată, au fost studiați prin difracție de raze X pe monocristal. Datorită flexibilității ridicate a spațiatorului, compușii cu punte siloxanică pot adopta conformații, fie *trans*, fie *cis*, în timp ce derivații silanici au o geometrie tetraedrică.

Părțile asimetrice ale structurilor cristaline ale compușilor **L4**, **L5** și **L6**, cu spațiator dimetilsilan sunt ilustrate în **Figura 3.7**. În cristalele compușilor **L4** și **L5**, împachetarea moleculelor neutre arată prezența unei rețele supramoleculare bidimensionale, după cum se poate vedea în **Figura 3.8**. În cazul compusului **L4**, sunt formate straturi 2D datorită interacțiunii intermoleculare π - π dintre inelele triazolice centro-simetrice la 3.447 Å (**Figura 3.8a**). În cazul cristalului compusului **L5**, formarea rețelei 2D de tip valuri este dirijată de legăturile de hidrogen intermoleculare C-H $\cdots$ N (**Figura 3.8b**).

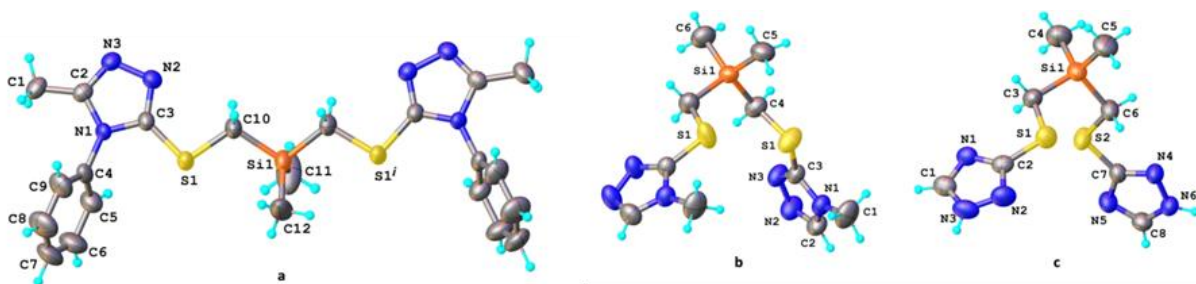


Figura 3.7. Structura moleculară de raze X pentru: **a)** compusul **L4**; **b)** compusul **L5**; **c)** compusul **L6**, cu atomii etichetați și elipsoizi termici la o probabilitate de 50%. Cod de simetrie *i*) 1 - *x*, *y*, *z*.

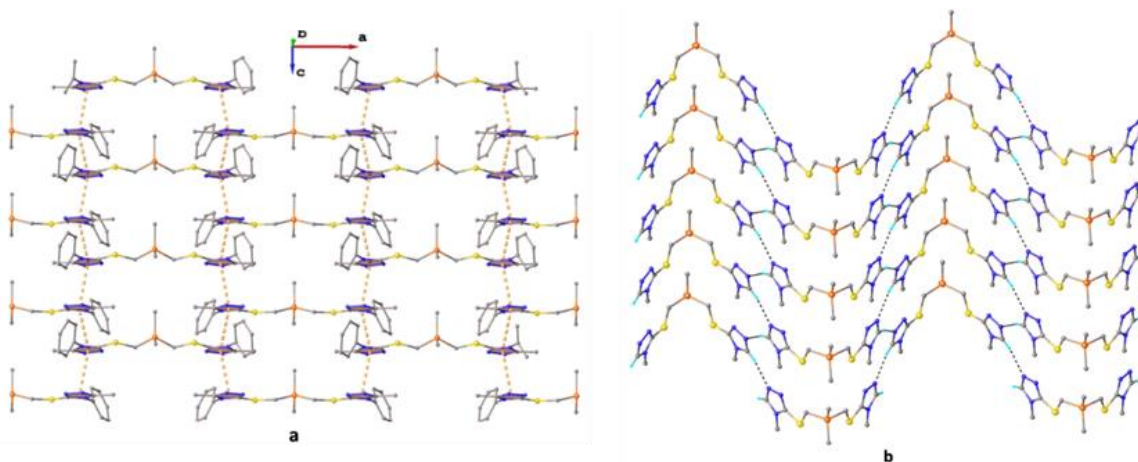


Figura 3. 8. Imaginea arhitecturii supramoleculare bi-dimensionale în structura cristalului **L4** (a) și **L5** (b). Distanțele centroid-centroid și legăturile de H sunt reprezentate cu linie punctată portocalie și neagră. Atomii de H nerelevanți nu sunt arătați. Parametrii legăturii H: C2-H...N2 [C2-H 0,93 Å, H...N2 2,501 Å, C2-H...N2(1,5 - x, y - 0,5, 1 - x) 3,406(3) Å, $\angle$ C2HN2 164.4°].

3.4. Studiul proprietăților compușilor siliconici modificați cu unități de triazol

3.4.2. Evaluarea capacității de legare a ionilor metalici

Capacitatea de legare a cationilor a fost studiată prin monitorizarea modificărilor spectrelor de absorbție în timpul titrării derivaților de triazol cu o soluție de CuCl₂ în metanol. Spectrele de absorbție ale derivaților triazolici **L1-L6**, înregistrate în soluție de metanol (**Figura 3.10**) relevă un maxim la 240 - 257 nm, atribuit tranzițiilor π - π^* din inelul triazol. Adăugarea de volume diferite de soluții de CuCl₂ 0,1 mM (0,05 până la 2 mL) a deplasat, cu 12-20 nm spre roșu, banda alocată inelului triazol. Noua bandă a fost atribuită LMCT ($d\pi(\text{Cu(II)}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$), confirmând coordinarea ionului Cu²⁺ de către inelul triazol.

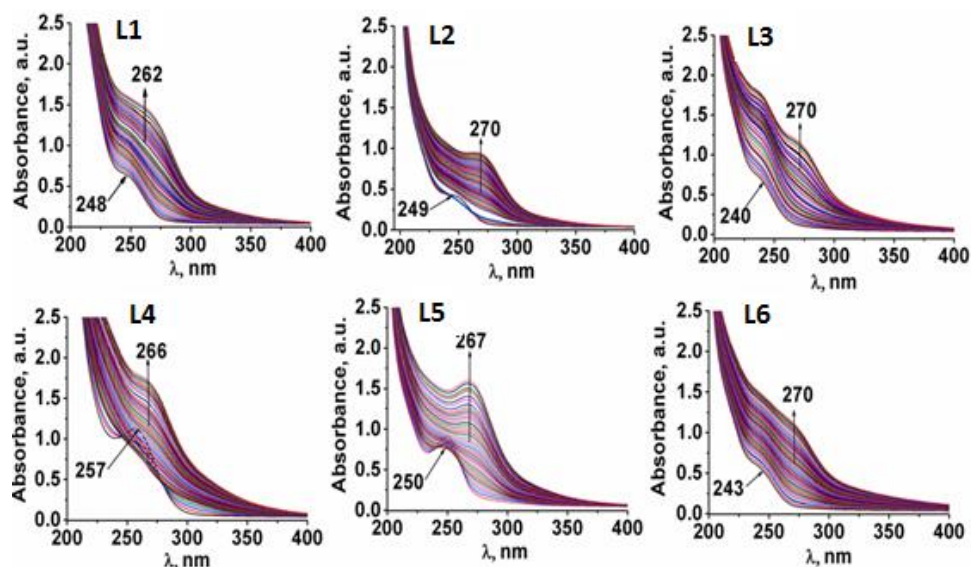


Figura 3.10. Modificări în spectrele UV-Vis ale derivaților triazolici **L1-L6** în timpul titrării cu soluție de CuCl₂ ([Cu²⁺] mol/L între 1.75×10^{-6} și 1.04×10^{-4}).

Proprietățile de detecție ale bis-triazolilor **L1-L6** au fost, de asemenea testate, în aceleași condiții, față de Mn²⁺ și Zn²⁺, primul și respectiv ultimul din seria lui Irving ([Irving, 1953](#)), dar nu s-a observat nicio modificare a maximului de absorbție sau apariția unei benzi noi după adăugarea secvențială a volumelor crescânde de soluții, care conțin, Zn²⁺ sau Mn²⁺, la soluția de bis-triazol. Prin urmare, bis-triazolii **L1-L6** demonstrează o selectivitate ridicată față de Cu²⁺ în soluție metanolică.

3.4.3. Evaluarea activității antimicrobiene

Ținând cont de faptul că derivații triazolici stau la baza multor medicamente antiinfecțioase și antifungice, cum ar fi fluconazol, voriconazol, itraconazol și posaconazol (Ayati, 2016), pentru compușii **L1-L6**, s-au făcut teste *in vitro* pentru evaluarea activității lor–antibacteriene și antifungice față de cinci tipuri de culturi de fungi (*Aspergillus niger*, *Penicillium frequentans*, *Penicillium fumigatus*, *Alternaria alternate*, *Fusarium*) și bacterii Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) și Gram-pozitive (*Bacillus polymyxa*). Valorile găsite pentru concentrația minimă inhibitorie (MIC) sunt prezentate numeric în **Tabel S3.1 (Anexa 1)** și grafic în **Figura 3.14**.

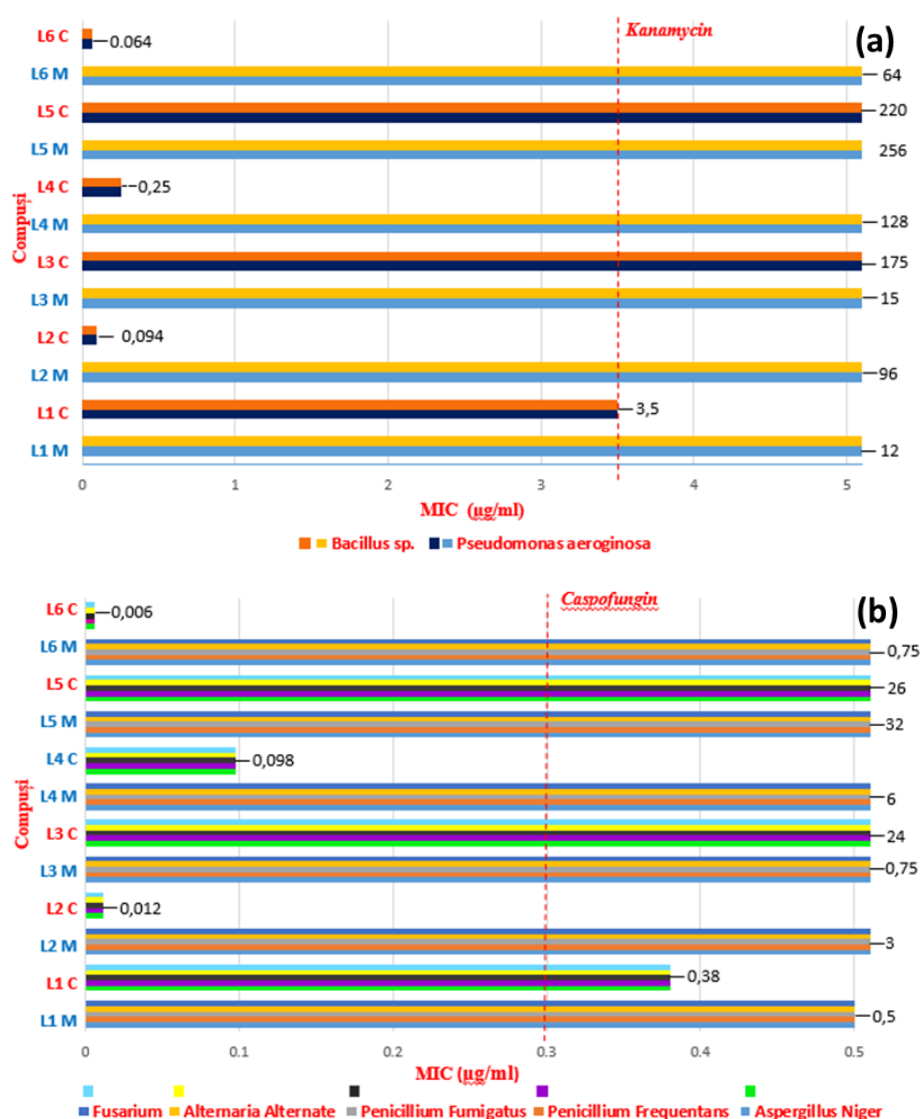


Figura 3.14. Reprezentarea comparativă a activităților antibacteriene (a) și antifungice (b) (exprimate ca valori MIC) ale bis-triazolilor **L1-L6** ca soluții 1,5 % în metanol (M) și cloroform (C).

În seria compușilor testați, cea mai bună activitate biologică a fost înregistrată pentru compusul **L6** la concentrația de 1,5 % în cloroform, condiții în care acesta a fost mai activ decât referința. Valorile *MIC* pentru acest compus sunt de 0,006 $\mu\text{g/mL}$ pentru toate tipurile de fungi, în comparație cu 0,3 $\mu\text{g/mL}$ pentru *caspofungin*. În același timp, valorile *MIC* sunt 0,064 $\mu\text{g/mL}$ pentru ambele specii de bacterii, în comparație cu 3,5 $\mu\text{g/mL}$ pentru *kanamycin*.

În contrast, activitatea antimicrobiană a compusului **L6** în soluțiile metanolice este semnificativ mai mică, cu valori *MIC* de 0,75 $\mu\text{g/mL}$ pentru fungi și 64 $\mu\text{g/mL}$ pentru bacterii. Compușii **L2** și **L4** au prezentat rezultate bune ale activității antibacteriene (valori *MIC* de 0,094 și respectiv 0,25 $\mu\text{g/mL}$) și antifungice (valori *MIC* de 0,098 și respectiv 0,012 $\mu\text{g/mL}$), în cazul în care s-a utilizat o soluție de cloroform de 1,5%. Compusul **L1** prezintă o activitate antimicrobiană care este similară sau comparabilă cu cea a medicamentelor de referință.

3.4.4. Evaluarea balanței hidrofil-lipofile, HLB

Ținând cont de faptul că studii anterioare realizate cu mai multe tipuri de derivați de 3-mercapto-1,2,4-triazol au arătat că activitatea antibacterială este corelată cu valorile momentului de dipol (Plech, 2013), a fost calculată cu metoda HF/Lan2DZ și această caracteristică pentru compușii nou sintetizați **L1 – L6**, valorile obținute fiind reprezentate grafic în **Figura 3.15**.

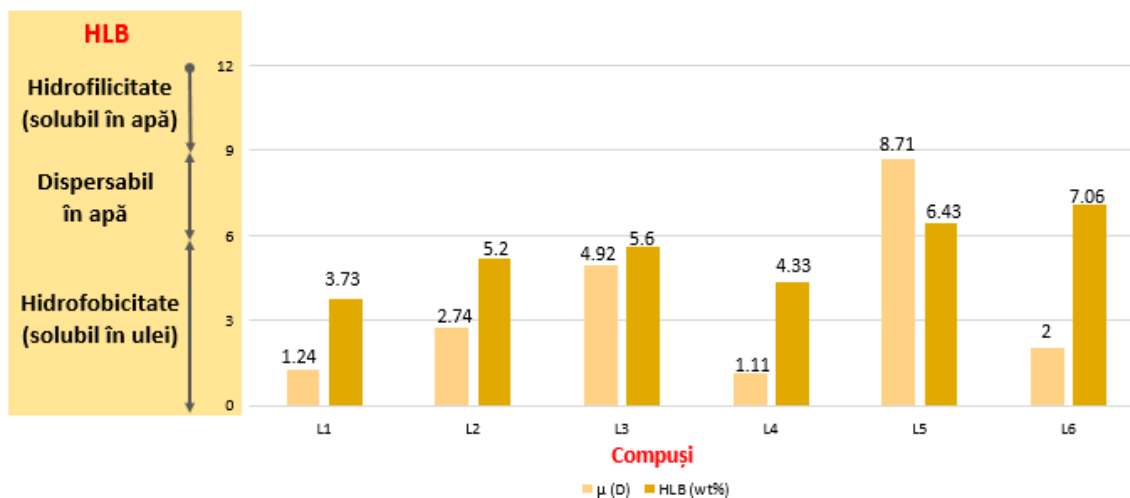


Figura 3.15. Reprezentare grafică comparativă a valorilor momentului de dipol (μ) calculate folosind teoria HF/Lan2DZ și balanța hidrofil-lipofilică (HLB) a compușilor **L1-L6**.

Așa cum se poate observa, în seria compușilor cu spațiator siloxanic (compușii **L1-L3**), momentul de dipol crește, de la derivatul 3-mercapto-4-fenil-5-metil-1,2,4-triazol la 3-mercapto-4-metil-1,2,4-triazol și 3-mercapto-1,2,4-triazol. În contrast, în seria cu spațiator silanic, ierarhia

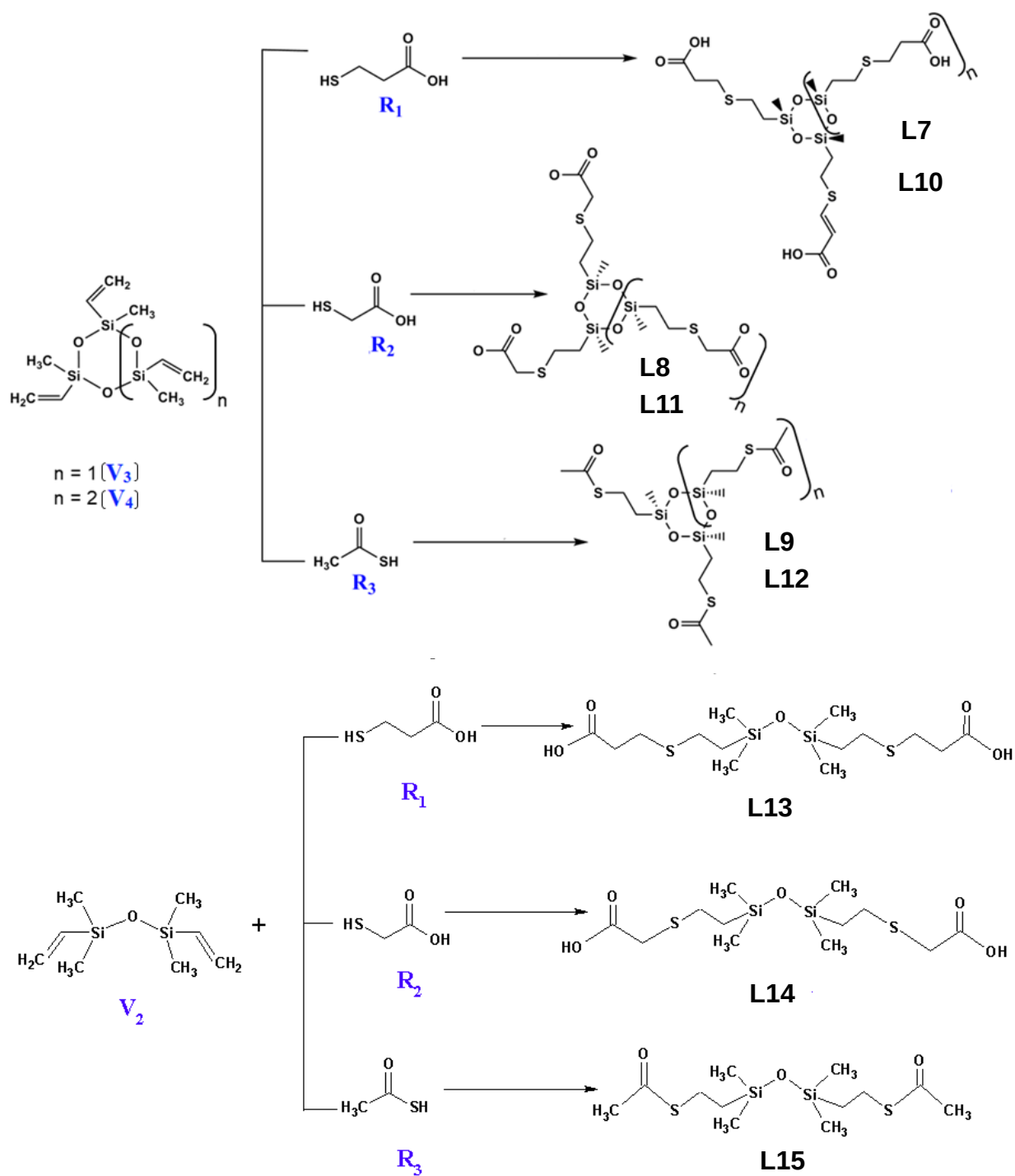
este deranjată de compusul **L5**, derivat de la 3-mercapto-4-metil-1,2,4-triazol. Ca urmare, aceste valori nu pot explica singure activitatea antibacteriană înaltă a compusului **L6**, de exemplu. Responsabili de această ierarhie ar putea fi și factorii conformaționali. De aceea, s-a calculat balanța hidrofil-lipofilă (HLB), folosind formula lui Griffin ([Griffin, 1949](#); [Griffin, 1954](#)) și Davies ([Davies, 1957](#)): $HLB = (\% \text{ masice de părți hidrofile})/5$.

Valorile obținute, redate grafic în **Figura 3.16**, sunt cuprinse între 3,73 și 7,06, fiind caracteristice pentru compușii hidrofobi care includ de la materiale insolubile în apă până la materiale dispersabile în apă. Compusul **L6** are cea mai mare valoare HLB (7,06), fiind cel mai puternic candidat la calitatea de surfactant din seria de compuși, în concordanță cu comportamentul raportat în ref. ([Davies, 1957](#)). Pentru ceilalți compuși activi, **L2**, **L4** și **L1**, activitatea antibacteriană descrește cu scăderea valorilor HLB. Nici unul dintre compușii analizați nu prezintă o activitate antimicrobială semnificativă în metanol, în timp ce în cloroform aceștia sunt foarte activi. Acest lucru ar indica faptul că solventul care poate direcționa conformația și factorii de auto-asamblare sunt responsabili pentru activitatea biologică observată.

CAPITOLUL 4. DERIVAȚI SILOXANICI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPE CARBOXIL/TIOACETAT

4.2. Funcționalizarea derivaților siloxanici cu grupe carboxilice/tioacetat

S-au utilizat în acest caz, pentru prima dată ca substraturi, un disiloxan cu câte o unitate vinil la fiecare atom de siliciu **V2** - *1,3 divinil tetrametildisiloxan*, un ciclosiloxan cu trei unități siloxanice **V3** - *1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxan* și unul cu patru unități siloxanice **V4** - *2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxan*, care s-au supus reacției de *adiție tiol-enă*. Ca sursă de grupe carboxilice s-au utilizat **R1** - *acidul 3-mercaptopropionic*, **R2** - *acidul tioglicolic* și **R3** - *acidul tioacetic* (Schema 4.1).



Schema 4.1. Funcționalizarea cu grupe carboxil a derivaților siliconici prin adiție tiol-enă.

Protocolul de lucru constă, în principiu, în amestecarea substraturilor siliconice (**V2**, **V3** sau **V4**) cu tioderivații (**R1**, **R2** sau **R3**) într-un raport molar de 1:1,1 (vinil: grupe tio) în tetrahidrofuran (*THF*). Pentru a activa reacția termic sau fotochimic s-a adăugat la amestecul de

reacție ca inițiator 2,2'-azobis(isobutironitril) (AIBN) și respectiv 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA). Pentru reacția activată termic, amestecul de reacție s-a refluxat la temperatura de fierbere a solventului pentru 3 h, cu agitare magnetică, după care fracțiunile volatile (în principal solvent și exces de tioderivat) s-au îndepărtat prin distilare la vid. În cazul reacției activată fotochimic, amestecul de reacție a fost supus iradierii UV la $\lambda = 320$ nm.

4.3. Caracterizarea structurală a derivaților siloxanici funcționalizați

4.3.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Desfășurarea adiei tiol-enă a fost monitorizată inițial prin spectroscopie IR (**Figura 4.2a, Anexa 2**), urmărindu-se dispariția benzii de absorbție corespunzătoare legăturii C-H din grupele vinil, de la 3057 și 1597 cm^{-1} în **V3**, 3055 și 1597 cm^{-1} în **V4** și 3057 și 1597 cm^{-1} în **V2**, precum și benzile de la 2666 și 2567 cm^{-1} corespunzătoare legăturii S-H din *mercapto-derivați* (Cao, 2014). În spectrele produșilor de reacție, banda medie de la $1416\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ și cea slabă de la 2850 cm^{-1} pot fi asociate legăturilor (S-)CH₂- (întindere asimetrică și respectiv δ) (Pretsch, 2009). În plus, sunt prezente banda corespunzătoare grupării carboxilice ν_{as} (C-O), în jurul aceleiași valori (1711 cm^{-1}) ca în tiolii de pornire (1709 cm^{-1}), precum și benzile caracteristice unității dimetilsiloxanice: ν_s (Si-O-Si) în domeniul $1010\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ și 1256 cm^{-1} atribuite ν (Si-CH₃). Band de absorbție specifică, corespunzătoare ν (Si-O-Si) apare la $1010\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ în trimerii siloxanici ciclici, la $1070\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ în tetrameri, în timp ce la membrii superiori ai seriei această bandă se lărgesște și se despică (Launer, 1987; Racles, 2017). Forma și poziția benzii de absorbție ν (Si-O-Si), de la 1074 , 1078 și 1078 cm^{-1} , din spectrele compușilor **L10-L12**, 1015 , 1013 și 1013 cm^{-1} din spectrele produșilor **L7-L9**, și de la 1053 , 1059 și 1062 cm^{-1} din spectrele compușilor **L13-L15** indică specii de tip tetramer, trimer și respectiv dimer (**Figura 4.2b**). Formarea structurilor este susținută și de datele analizei RMN.

4.4. Evaluarea proprietăților de material ale compușilor siloxanici policarboxilați

4.4.1. Studiul proprietăților de suprafață și a capacității de autoasamblare

Pornind de la ipoteza potrivit căreia prezența în aceeași moleculă a unei părți nepolare și a grupelor polare conduce la o tendință de asociere și auto-asamblare, acest fenomen a fost urmărit și în cazul compușilor raportați în acest capitol. Prezența agregatelor este demonstrată prin analiza de urmărire a nanoparticulelor (NTA) realizată în soluție cu echipamentul NANOSIGHT. Cu ajutorul acestei tehnici s-au înregistrat o serie de imagini video, iar în **Figura**

4.4. este ilustrată agregarea în soluție pentru compusul **L8**, împreună cu distribuția particulelor. Analiza a fost realizată folosind soluții concentrate (10%) de compus polisiloxanic policarboxilat iar dimensiunea medie a particulelor estimată prin această tehnică este ușor mai mare decât cea estimată de DLS (de exemplu 293 nm față de 200 nm).

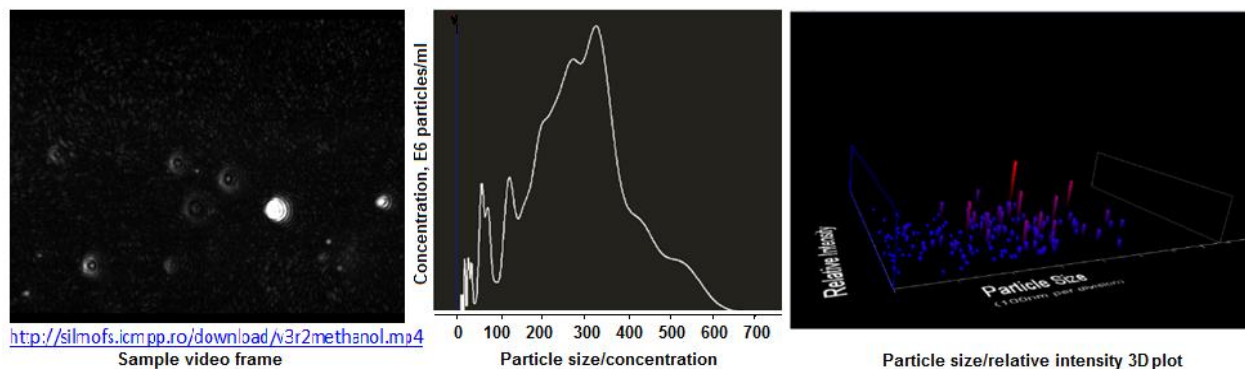


Figura 4.4. Agregarea în soluție pusă în evidență prin analiza de urmărire a nanoparticulelor (NTA) pentru **L8** 10% în metanol (dimensiunea medie a particulei: 293 nm).

Izotermele de sorbție-desorbție a vaporilor de apă înregistrate în regim dynamic (**Figura 4.5**) indică pentru proba L10, de exemplu un câștig masic de 6,82% la umiditatea maximă (RH - 90%), iar cantitatea de apă reținută este complet eliberată la desorbție, proba revenind la masa inițială. Această valoare găsită pentru sorbția de umiditate poate fi considerată una modestă, având în vedere densitatea mare a grupelor *carboxil*, extrem de polare, din compus. Această hidrofobicitate poate fi pusă pe seama *grupelor metil* care migrează întotdeauna la interfața cu aerul, constituind astfel o barieră pentru vaporii de apă.

4.4.3. Răspunsul dielectric

Prezența grupărilor carboxil într-o proporție mare în compușii în stare lichidă sau în stare topită, în condiții normale, crează premiza funcționării lor ca electroliți lichizi, fără adaos de solvenți. Interesul pentru electroliții pe bază de polisiloxani datează încă din 1980, fiind investigați în special polisiloxani substituiți cu *polietilen-oxid (PEO)*. Conductivitatea lor ionică este atribuită fragmentului flexibil care garantează o stare amorfă completă a polimerului ([Zhang, 2005](#)). În **Figura 4.7** este prezentată comparativ variația constantei dielectrice ϵ' , asociată cu energia stocată într-un material datorită polarizării dielectrice a dipolilor, cu frecvența pentru derivații vinilsiloxanici puri și produșii lor obținuți prin adădire tiol-enă, ca atare (reprezențați prin simboluri deschise) sau dopați cu *Li* (reprezențați prin simboluri pline). Vinilsiloxanii

V3, V4 și **V2** (datorită caracterului nepolar) luați ca referință, prezintă cele mai mici valori ale constantei dielectrice pe întreg domeniul de frecvență, datorită caracterului nepolar. Așa cum era de așteptat, spectrul dielectric arată o creștere atât a permitivității dielectrice, cât și a conductivității, de la vinilsiloxani la produșii adiției tiol-enă și, mai semnificativ, la derivații dopați cu litiu. Valorile parametrilor electrice combinate cu starea lor fizică (lichide vâscoase) și stabilitatea termică în condiții normale creează premisa adecvării acestora pentru utilizarea ca electroliți lichizi fără solvenți în bateriile ionice.

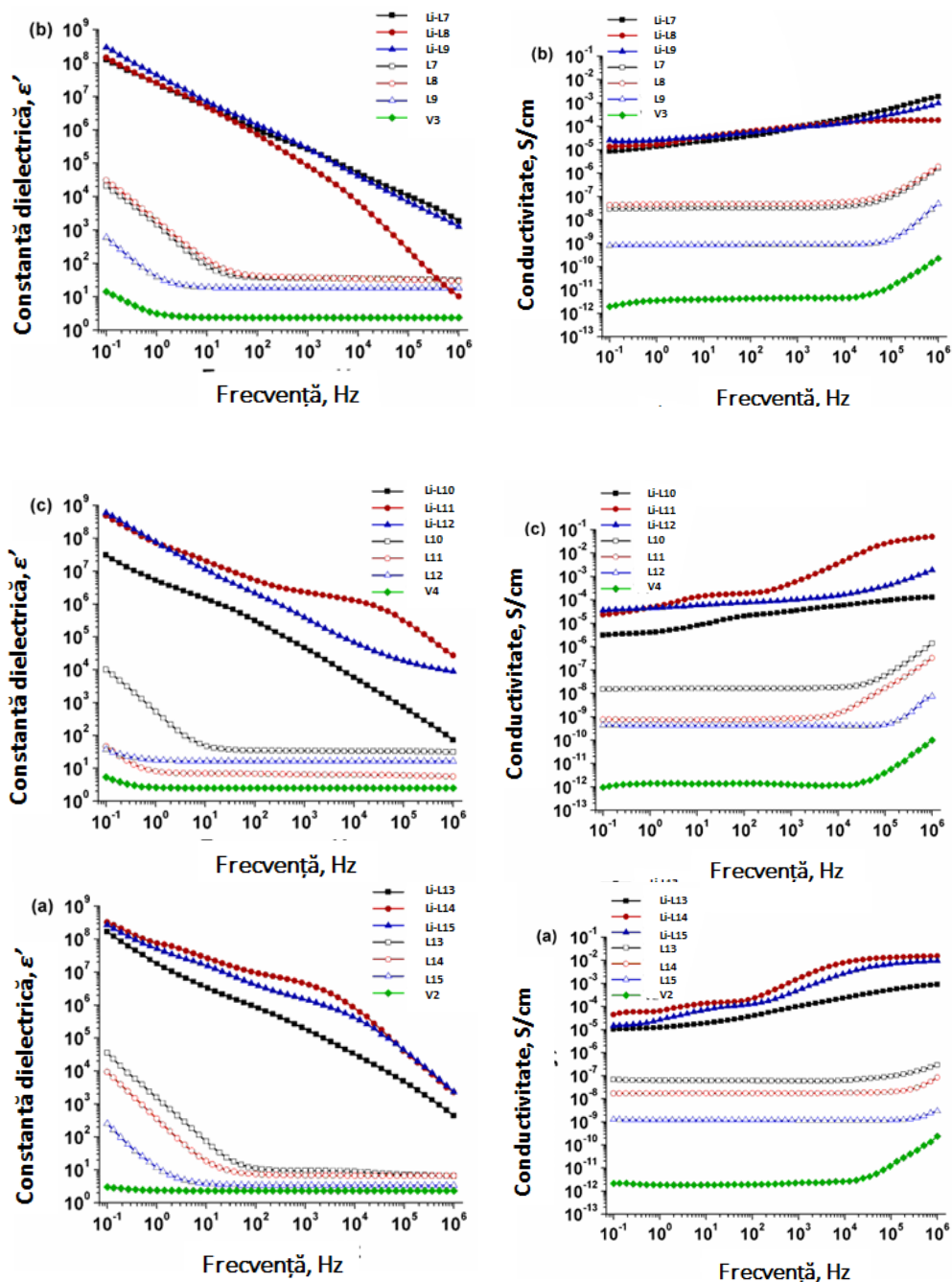


Figura 4.7. Reprezentarea permitivității dielectrice (stânga) și conductivității (dreapta) în funcție de frecvență pentru siloxanii puri: a-V2, b-V3, c-V4, derivații lor obținuți și produși dopați cu litiu.

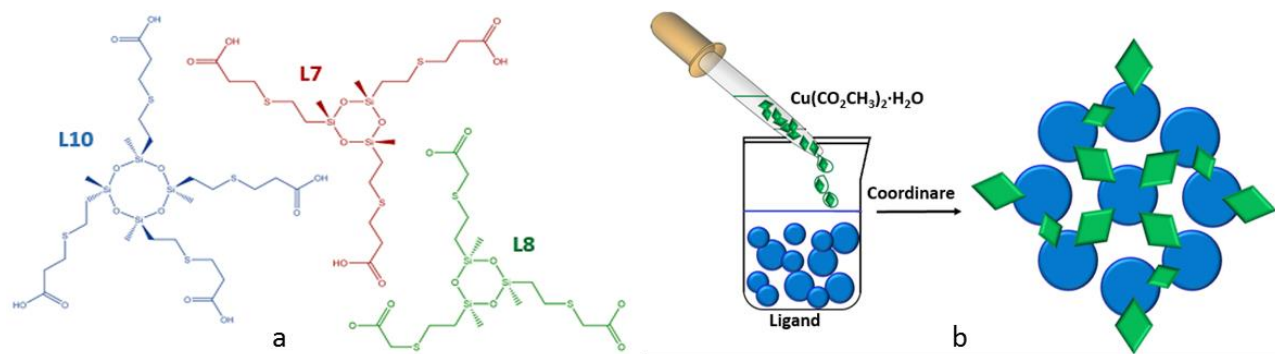
Valorile parametrilor electrici combinate cu starea lor fizică (lichide vâscoase) și stabilitatea termică în condiții normale creează premisa adecvării acestora pentru utilizarea ca electroliți lichizi fără solvenți în bateriile ionice. Potrivit studiilor de literatură ([Georén, 2003](#)), un electrolit amfifil ar putea îmbunătăți proprietățile electrochimice - precum stabilitatea electrochimică și rezistența la transferul de sarcină - ale unui electrod dintr-o baterie, datorită proprietăților specifice de suprafață.

CAPITOLUL 5. COMPLEXAREA CUPRULUI CU CICLOSILOXANI POLICARBOXILICI

5.2. Complexarea ionilor de cupru cu ciclosiloxani policarboxilici

În această capitole, este raportată sinteza și proprietățile unor noi complecși de cupru ai unor ciclosiloxani funcționalizați cu grupe carboxilice prezentați în Capitolul 3.2.

Pentru acest studiu s-au ales trei compuși heterociclici (siloxanici) care diferă între ei, pe de o parte prin mărimea ciclului, și pe de altă parte prin lungimea spațiatorului dintre gruparea carboxil și atomul de siliciu de care este atașat. Structurile celor trei compuși luați în considerare, **L7**, **L8** și **L10**, ca și protocolul pentru complexarea ionilor de cupru, sunt prezentate în **Schema 5.1**. S-au preparat soluții alcoolice (metanol sau etanol) de concentrație 10% ale celor trei liganzi **L7**, **L8** și **L10**. Aceste soluții au fost tratate cu un mic exces de *acetat de cupru* (rapoarte molare $VnRm:Cu(Ac)_2 = 1:3,3$, $1: 3,3$, și respectiv $1: 4,4$) dizolvat în metanol pentru a forma soluții de concentrație 10%. Soluția de acetat de cupru a fost adăugată încet prin picurare pe pereții recipientului, la temperatura camerei. Instantaneu, s-a format și depus un precipitat albastru-verzui, în cazul compușilor **L7Cu** și **L10Cu**, și un precipitat de culoare verde-smarald în cazul compusului **L8Cu**, iar faza lichidă a rămas de culoare albastră datorită excesului de acetat de cupru.



Schema 5.1. Derivații siloxanici funcționalizați cu grupe carboxilice multiple utilizați ca liganzi (a); reprezentarea schematică a modului de preparare a complexelor metalici ai liganzilor cu schelet ciclosiloxanic (b).

5.3. Caracterizarea structurală a complexelor de cupru

Modul de coordonare și structura complexelor au fost studiate *prin spectroscopie FTIR* și *UV-Vis de reflexie difuză (DRS)*, *spectroscopiei cu raze X cu dispersie de energie (EDX)* și *difracție de raze X la unghiuri mari (WAXRD)*, în timp ce morfologia a fost analizată prin *microscopie electronică (TEM, SEM)*.

5.3.2. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX)

Rezultatele analizelor *EDX* pentru compușii de coordonare obținuți (**Figura 5.5**) indică pentru Si și Cu, elemente cheie în elucidarea raportului de coordonare, un raport molar în jur de 2:1 în toate cele trei cazuri, așa cum ar trebui să fie la un grad de complexare de 100%.

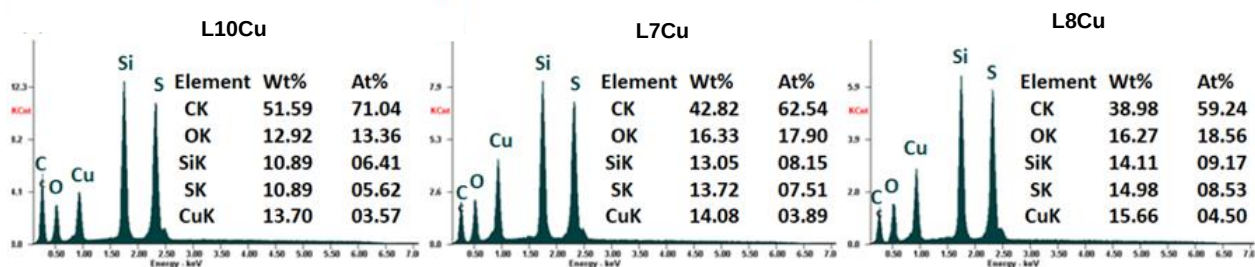


Figura 5.5. Spectrele EDX pentru complexii de cupru.

Prin urmare, indiferent de modul de coordonare, ionul de cupru este coordonat de patru atomi de oxigen aparținând la două sau mai multe grupări carboxil care, în funcție de conformație și de factorii sterici, pot fi de la aceeași moleculă sau de la moleculele de ligand vecine. În plus, grupe acetat se regăsesc în complex atașate metalului, fie în modul bidentat fie chelat.

5.3.5. Studiul morfologiei complexelor de cupru

Produceii izolați au fost analizați din punct de vedere al morfologiei prin *SEM* și *TEM* (**Figurile 5.8, 5.9**).

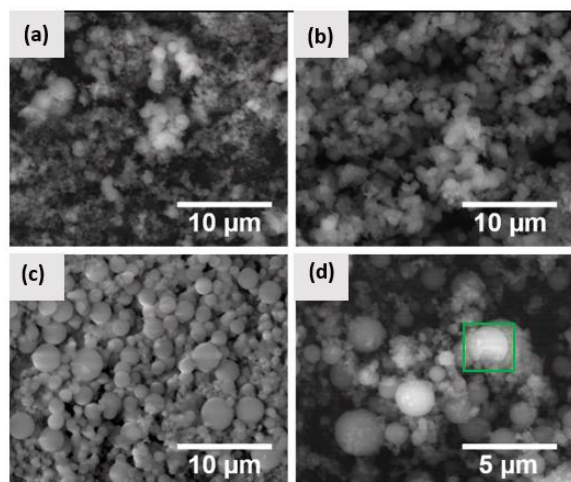


Figura 5.8. Imagini SEM ale complexelor:
a) L10Cu, b) L7Cu, c,d) L8Cu

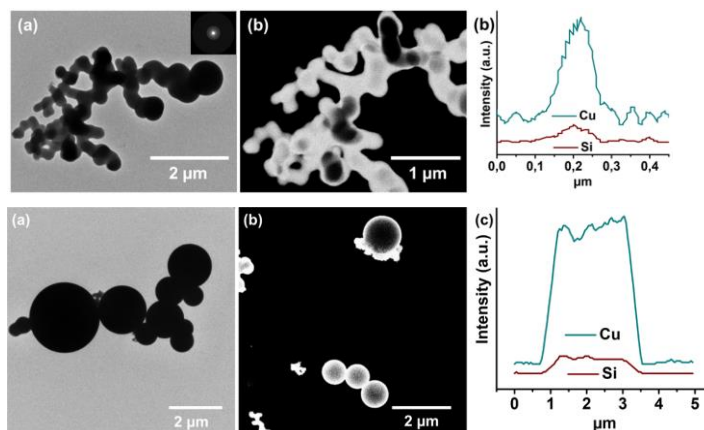


Figura 5.9. Imagini TEM (a) și STEM (b) exemplificate pentru probele: L10Cu (sus) și L8Cu (jos); Liniile EDS indică prezența siliciului și cuprului (conținutul ridicat de cupru este datorat grilei TEM).

Imaginile SEM relevă, în toate cele trei cazuri, o morfologie de tip sfere libere, mai mult sau mai puțin polidisperse ca mărime (**Figura 5.8**). Detaliul din **Figura 5.8d** (chenarul verde) indică sfere pline. Imaginile TEM dezvăluie de asemenea o morfologie sub formă de sfere polidisperse ca mărime și rar interconectate, așa cum se poate observa în **Figura 5.9**, unde sunt prezentate ilustrativ imagini pentru compușii L10Cu și L8Cu. În timpul măsurărilor, s-a putut observa că probele au fost rezistente la fasciculul de electroni, indicând un conținut mare de parte anorganică. Analiza STEM (**Figura 5.9b**), care produce un contrast mai mare prin evidențierea diferențelor în densitățile electronilor, indică faptul că sferile ar fi pline, în timp ce imaginea de difracție arată cristalinitatea.

Prezența agregatelor este demonstrată și prin imaginile video realizate *in situ* prin tehnica de analiză și vizualizare a nanoparticulelor (NTA) în soluțiile liganzilor, arătate ilustrativ pentru compusul L8 în **Figura 5.11** împreună cu distribuția dimensiunii particulelor. Așa cum se poate observa, este o polidispersitate dimensională destul de largă.

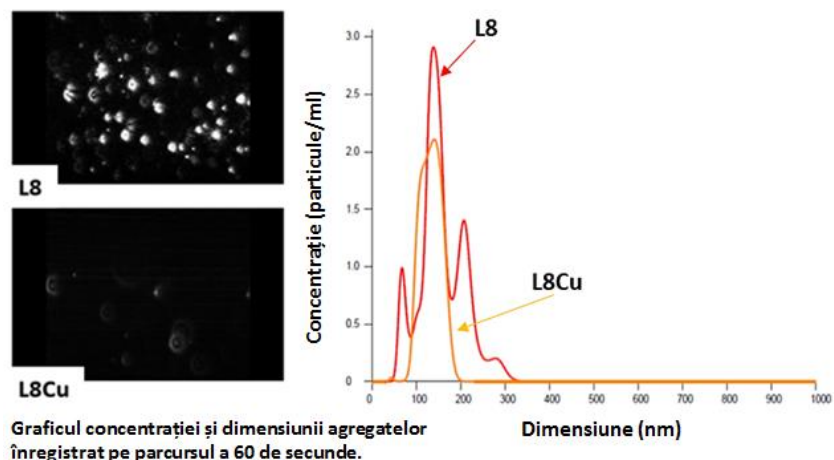


Figura 5.11. Evidențierea cu echipamentul NANOSIGHT al agregării în soluție (10% concentrație în metanol) exemplificată pentru ligandul **L8** și complexul cupric **L8Cu** în timpul formării acestuia la simpla amestecare a ligandului cu acetatul de cupru (acces video: <http://www.icmpp.ro/nta/nta1.mp4> și <http://www.icmpp.ro/nta/nta2.mp4>).

5.4. Studiul proprietăților complexelor de cupru

Au fost studiate comportarea la umiditate și termică, ca și activitatea antifungică și catalitică.

5.4.2. Comportare termică

Analiza termogravimetrică (**Figura 5.15**) indică modele de descompunere foarte asemănătoare pentru probele **L10Cu** și **L7Cu**, având același ligand carboxilic (*acid 3-mercaptopropionic*), în timp ce pentru **L8Cu** cu ligand cu brațe mai scurte (*acid tioglicolic*) este ușor diferită. Aceasta ar sugera că stabilitatea termică este influențată de natura/lungimea spațiatorului dintre atomul de siliciu și gruparea carboxil a ligandului. Probele se descompun în patru etape, etapa principală având un maxim la 193 °C, pentru complexii **L10Cu** și **L7Cu** și la 183 °C pentru complexul **L8Cu**. În plus, **L8Cu** are o pierdere în masă la aproximativ 60 °C, dar acest lucru este atribuit plecării solventului reținut. Curbele DSC nu indică prezența nici unei tranziții la temperaturi mai mari decât temperatura camerei (**Figura 5.15b**).

5.4.4. Activitate catalitică

Deoarece cationul metalic este de obicei localizat la interfața hidrofil-hidrofobă a agregatului, metalosurfactanții sunt de interes în cataliza organică, unde pot reacționa atât cu substraturile hidrofile, cât și cu cele hidrofobe.). Cei trei complecși de cupru obținuți au fost utilizați în activarea reacției de descompunere a H_2O_2 , care, așa cum se știe, este de mare interes aplicativ (Brown, 1993; Skounas, 2010; Racles, 2016). Metoda de testare utilizată este metoda gazometrică (Goldstein,

1974). O reprezentare grafică a conversiei H_2O_2 (%) în funcție de timp (s) în prezența celor trei complecși de cupru **L7Cu**, **L8Cu** și **L10Cu**, drept catalizatori, în mediu alcalin, este prezentată în **Figura 5.18a**. Curbele au fost înregistrate până la o conversie de 25%, cât a permis instalația. Această valoare a conversiei (25%) a fost atinsă cel mai rapid în prezența compusului **L7Cu** (90 s), urmată de compusul **L8Cu** (165 s) și mult mai lent în prezența compusului **L10Cu** (4140 s). Deoarece activitatea catalitică depinde de o serie de factori, cum ar fi accesul H_2O_2 la speciile catalitice, în cazul complecșilor de cupru s-a constatat o corelație între activitatea catalitică și numărul de poziții de coordinare libere (Brown, 1993).

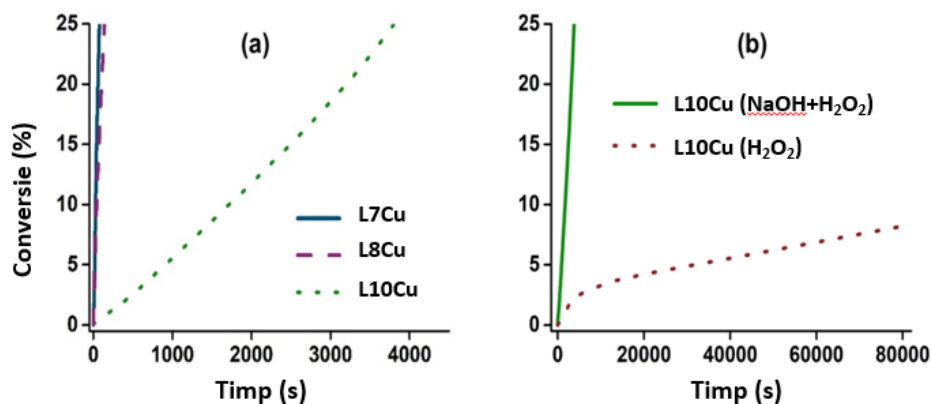


Figura 5.18. Reprezentarea comparativă a conversiei reacției de descompunere a H_2O_2 catalizată de cei trei complecși de cupru în condiții normale de temperatură și presiune: (a) în mediu alcalin; (b) în apă la pH neutru.

În cazul de față, după cum se poate observa, complecșii de cupru pe bază de liganzi ciclotrisiloxanici, **L7Cu** și **L8Cu**, sunt mult mai activi decât compusul pe bază de ligand ciclotetrasiloxanic **L10Cu**. Acest lucru ar putea fi atribuit existenței unor poziții de coordinare libere pentru primii, rămase datorită constrângerilor conformaționale impuse de planeitatea ciclului trisiloxanic. Activitatea catalitică a fost testată și fără utilizarea NaOH (**Figura 5.18b**).

Se afirmă că în sistemele simple $\text{Cu(II)/H}_2\text{O}_2$, în mediul neutru, concentrațiile speciilor reactive cu viață scurtă sunt prea mici pentru a fi evaluate cu exactitate (H. Lee, 2016). După cum era de așteptat, activitatea catalitică a scăzut drastic atunci când mediul de reacție a avut un pH neutru. Analizând rezultatele noastre se poate observa, de exemplu, că, după 60 minute, compusul **L10Cu** descompune 23,2% din H_2O_2 inițial, în timp ce la pH neutru numai 2,1%. După 22 h de utilizare a **L10Cu** în mediu cu pH neutru, aproximativ 8% din H_2O_2 a fost descompusă. Cu toate acestea, volumul de oxigen eliberat este unul rezonabil care ar putea crea un mediu oxidativ adecvat pentru anumite reacții. Compusul **L8Cu** nu prezintă nicio activitate în mediu neutru.

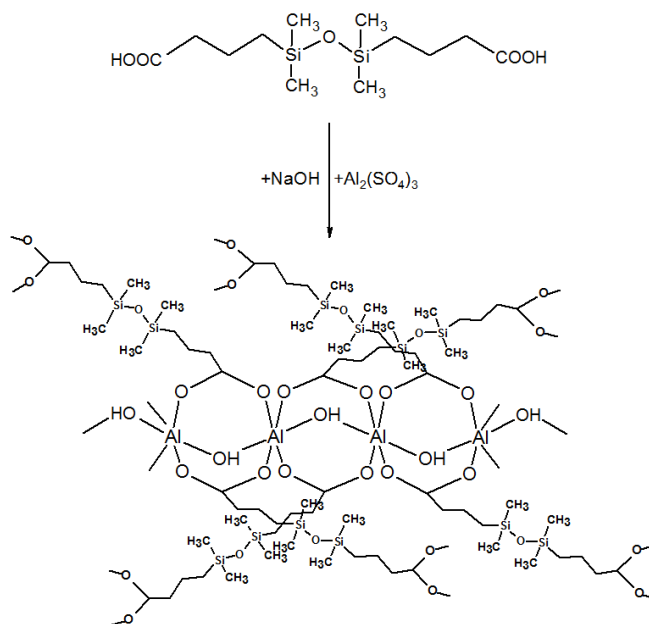
CAPITOLUL 6. COMPLEXAREA ALUMINIULUI CU ACID SILOXAN-DICARBOXILIC, **AlSiA**

6.2. Coordinarea ionilor de aluminiu cu acid siloxan-dicarboxilic, **SiA**

Protocolul raportat în literatură pentru sinteza fumaratului de aluminiu (ex. Basolite A520) ([Alvarez, 2015](#)) a fost adaptat prin înlocuirea acidului fumaric cu un derivat siliconic dicarboxilic (*1,3-bis(carboxipropil)tetrametildisiloxan*, **SiA**), ca o alternativă a acidului alifatic, pentru a obține un nou compus, **AlSiA**. Procedura constă în adăugarea soluției apoase de **SiA** cu exces de NaOH pre-încălzită la 60°C prin injectare în masa soluției de sulfat de aluminiu. Se formează instantaneu un precipitat alb care este izolat prin filtrare în vacuum, spălare cu apă pentru a elimina excesul de NaOH și apoi cu acetonă, în final fiind uscat.

6.4. Prepararea și izolarea complexului de aluminiu, **AlSiA**

Acidul siloxan-dicarboxilic, obținut anterior, a fost transformat în sare prin amestecarea cu un exces de *NaOH* (raport molar **SiA**:NaOH de 1:3), iar soluția rezultată a fost adăugată peste o soluție apoasă de sulfat de aluminiu în raport molar de 2:1, când s-a format o suspensie albă. Faza solidă a fost izolată, purificată și caracterizată prin procedee adecvate, analizele (FTIR și ¹H RMN în stare de gel în cloroform) indicând un caracter izostructural cu MOF-ul pe bază de acid fumaric, *Basolite A520* ([Stock, 2014](#)) sau cu *alt polimer de coordinare cu aluminiu* ([Krüger, 2017](#)) (**Schema 6.1**). În orice caz, lungimea spațiatorului din **AlSiA** (11 atomi) și flexibilitatea ridicată crează premisele pentru interpenetrare și/sau colapsare, așa cum s-a aratat în alte cazuri ([Bruce, 2011](#)) când spațiatorul a fost extins pentru a crește distanța dintre noduri și implicit pentru a crește porozitatea, dar efectul a fost unul opus. Așa indică și datele de analiză a porozității și sorbția de vapori de apă a acestui compus.



Schema 6.1. Schema de reacție și structura probabilă pentru **AISiA**.

6.5. Caracterizarea morfologică și structurală a complexului de aluminiu

6.5.1. Studiul morfologiei complexului

Imaginile TEM (**Figura 6.4**) ale probei depuse pe grilă ca o dispersie în etanol arată o serie de particule aproximativ sferice, individuale sau agregate de ordinul a câteva sute de nanometri (**Figura 6.4a**).

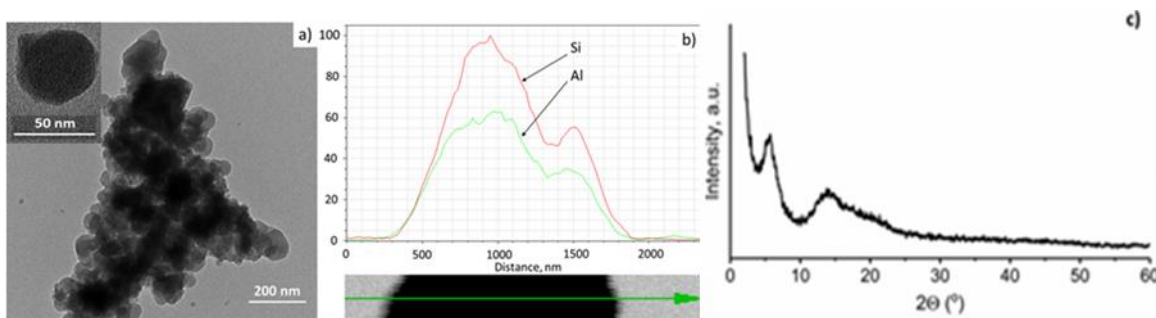


Figura 6.4. Imaginea TEM a dispersiei probei **AISiA** (a); linia TEM-EDX pe formațiunile în forma **AISiA** (b); Modelul XRD pentru proba **AISiA** (c).

Această morfologie, diferită de cea a **AlFA** (**Figura 6.5**), poate fi dictată de natura amfifilă a ligandului. În apă sau în oricare alt mediu polar, ligandul va adopta o conformație care minimizează expunerea segmentului hidrofob, formând agregate sferice cu părți polare pe exterior, unde ionii de aluminiu vor fi coordinați. În stare uscată, din cauza tensiunii superficiale foarte mici, segmentele tetrametildisiloxan foarte flexibile migrează la interfața cu aerul, lăsând

unitățile metalice (SBU) complexate în interiorul ansamblului, atât cât permit constrângerile structurale. Linia TEM-EDX de-a lungul agregatelor indică atât prezența aluminiului cât și a siliciului, cel din urmă fiind într-o concentrație mare, așa cum arată și rezultatele analizei elementale (**Figura 6.4b**). În difractograma *PXRD* (**Figura 6.4c**), pe lângă faza amorfă, se pot observa pic-uri la 5 și 15°, ceea ce indică și o oarecare organizare supramoleculară.

6.7. Compozit siliconic cu adaos de complex de aluminiu *AlSiA*

Luând în considerare performanța scăzută a compusului din perspectiva capacității de adsorbție de gaze la presiune normală, s-a încercat găsirea unei alte utilizări pentru *AlSiA*, și anume ca *material de umplură pentru siliconi*. Având în vedere că produsul obținut este construit cu un ligand siloxanic, există premisele pentru o bună compatibilitate cu o matrice siliconică. Ca urmare, compusul a fost încorporat în proporție de 10 %gr. într-o soluție de *polidimetildisiloxan* în toluen și amestecul ultrasonicat pentru a asigura o bună omogenizare. Peste amestecul de reacție, se adaugă un agent de reticulare și un catalizator, iar apoi se toarnă sub formă de film. Prin reacția agentului de reticulare tetrafuncțional, *TEOS*, cu capetele *Si-OH* ale lanțurilor siloxanice, se formează o rețea care încorporează particule între lanțuri rezultând nanocompozite elastomere. După maturare, filmul a fost analizat din perspectiva proprietăților optice (**Figura 6.11a-insert**) și mecanice.

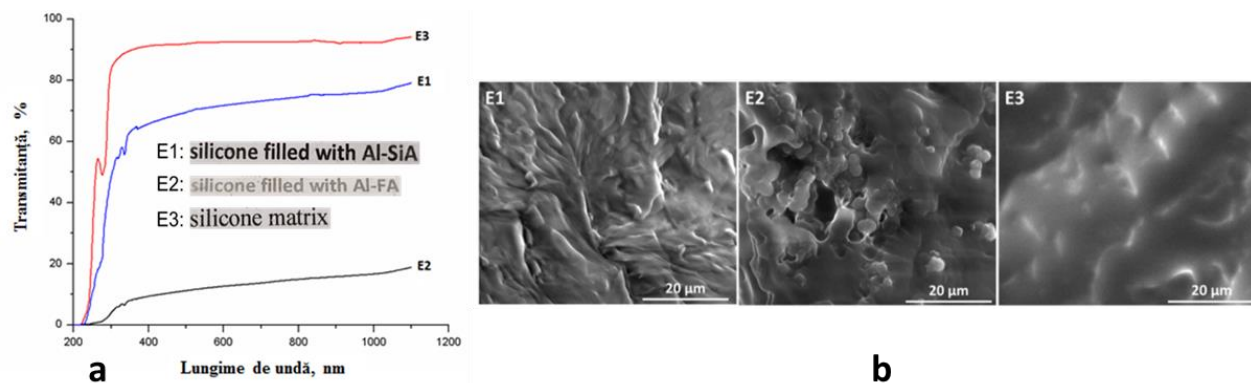


Figura 6.11.a. Curbele UV-Vis în modul transmitanță pentru filmele siliconice cu material de umplură încorporat: E1-10 %gr. *AlSiA*; E2-10 %gr. *AlFA*; E3–silicon simplu (*grosimea filmului*: E1-0.261 mm, E2-0.196 mm, E3-0.183 mm). **Insert:** Poze comparative care ilustrează transparența filmelor siliconice; **b.** Imaginea SEM în secțiunea filmului E1 în comparație cu imaginile corespunzătoare filmelor E2 și E3 (film de referință).

Spectrele UV-Vis înregistrate în transmitanță (**Figura 6.11a**) indică faptul că, prin încorporarea a 10 %gr. *AlSiA*, transparența filmului la 600 nm, de exemplu, scade cu 22,3% comparativ cu cea a unui film martor preparat în condiții similare, dar fără material de

umplutură, în timp ce această scădere este semnificativ mai mică (aproape de patru ori) decât în cazul filmului care conține fumarat de aluminiu, preparat în condiții similare, unde transparența scade cu 86,3% față de matricea simplă de silicon. Acest lucru evidențiază buna dispersie și compatibilitate a materialului de umplutură cu matricea polimerică, aspect susținut și de imaginile SEM (**Figura 6.11b**)

Rezultate remarcabile au fost înregistrate și din punct de vedere al proprietăților mecanice pentru filmul siliconic cu **AlSiA**. Se poate observa că, prin adăugarea a doar 10 %gr. de **AlSiA**, modulul și elongația la rupere cresc la 4,14 MPa și respectiv 1080% comparativ cu 0,78 MPa și 350% în cazul filmului de referință **E3** sau comparativ cu 1,76 MPa și 770% în cazul filmului **E2** umplut cu complexul **AlFA** (**Tabelul 6.3**).

Tabel 6.3. Parametrii mecanici principali determinați pe baza curbelor efort–deformație

Probă	Elongația la rupere, S_m , %	Efort nominal la rupere, T_{nm} , MPa	Modulul Young la 10 % elongație, Y , MPa
E1	1080	2,50	4,14
E2	770	1,76	1,74
E3	350	0,78	0,33

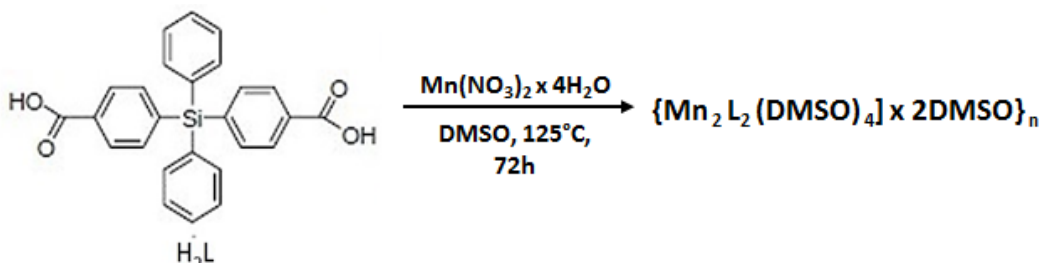
E1 (10 %gr. **AlSiA**), **E2** (10 %gr. **AlFA**), **E3** (fără umplutură).

O astfel de performanță constând în creșteri semnificative ale modulului și elongației, simultan, poate fi explicată prin dispersia bună a umpluturii și interacțiunii interfaciale dintre umplutura și lanțul polimeric. Prin urmare, **AlSiA** poate fi o soluție bună pentru obținerea unui material siliconic transparent și foarte elastic, cu o rezistență mecanică mare.

CAPITOLUL 7. COMPLEXAREA MANGANULUI CU ACID SILAN-DICARBOXILIC

7.2. Sinteza complexului de mangan

$Mn(NO_3)_2 \times 4H_2O$ a fost tratat cu *bis(p-carboxifenil)difenilsilan* (H_2L), **DPCS**, un acid preparat în cadrul laboratorului, în raport molar de 3:1 în **DMSO**, în condiții solvotermale în scopul obținerii compusului de coordinare corespunzător (**Schema 7.1**).



Schema 7.1. Reprezentarea reacției de coordonare a Mn(II) cu *bis(p-carboxifenil)difenilsilan* (H_2L)

7.3. Caracterizare structurală a complexului de mangan

7.3.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Pentru compusul obținut, benzi de absorbție caracteristice grupărilor carboxilice $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ au fost identificate la 1590 și respectiv 1428 cm^{-1} , ceea ce indică modul bidentat de coordonare a grupărilor carboxilice la Mn(II) (**Figura 7.1**). Pe lângă aceste benzi, la 1644 cm^{-1} apare banda atribuită $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ care sugerează că, în compusul obținut, este prezentă și o coordonare monodentată a grupărilor carboxilice. Analiza structurală a confirmat că, într-adevar, există ambele moduri de coordonare a grupărilor carboxilice în produsul izolat: *monodentat* ($\Delta=216\text{ cm}^{-1} > \Delta_{\text{sare de sodiu}}$) și *bidentat-punte* ($\Delta=162\text{ cm}^{-1} < \Delta_{\text{sare de sodiu}}$). Banda prezentă la 1662 cm^{-1} din regiunea spectrală $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrației C=O a moleculelor de apă legate din structura compusului obținut (**Figura 7.1a**). Noile legături Mn-O formate sunt evidențiate prin banda de la 554 cm^{-1} (Nakamoto, 1986).

7.3.2. Analiza cristalografică

Analiza cristalografică a arătat că structura complexului format Mn_2L_2 prezintă un nod dinuclear format din doi atomi de mangan uniți prin două grupări carboxilice în mod bidentat-punte syn-syn, cu o moleculă de apă în mod de legare μ -aqua-bridging.

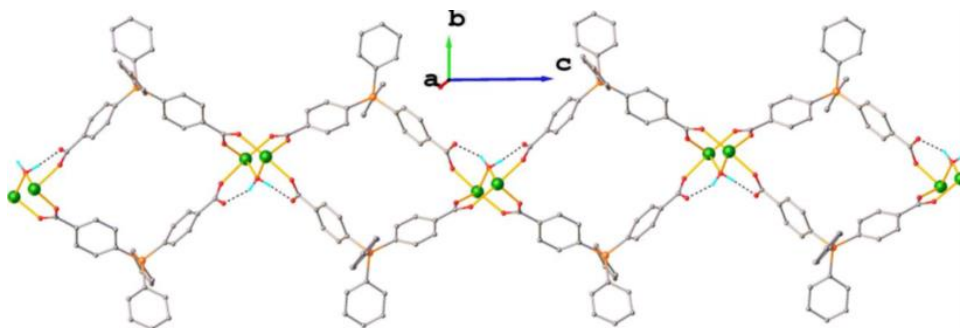


Figura 7.3. Structura polimerului de coordonare 1D din structura cristalului.

Se formează un polimer de coordinare unidimensional (1D), iar cel mai mare gol sferic format în urma împachetării polimerului de coordinare în cristal nu depășește $17,2 \text{ \AA}^3$ (**Figura 7.3**).

7.4. Studiul proprietăților complexului de mangan

7.4.1. Proprietăți fizice

Proprietățile fizice ale ligandului **L** și complexului **Mn₂L₂** sintetizat au fost investigate în soluție, în *DMF*, dar și în stare solidă prin intermediul *spectroscopiei electronice de absorbție și emisie*. Spectrul de absorbție UV-Vis al ligandului **L** din **Figura 7.5** a fost înregistrat în soluție în *DMF*, observându-se picuri foarte slabe la 280 nm ($\epsilon=5378 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$), 288 nm ($\epsilon=4176 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$) și 308 nm ($\epsilon=553 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$) care sunt atribuite tranzițiilor $\pi-\pi^*$ și $\sigma-\sigma^*$ din unitatea de *tetrafenilsilan*. În urma coordinării se produce o deplasare batocromă, a benzii de la 308 nm la 360 nm, concomitent cu reducerea în intensitate și lărgirea acesteia, banda largă atribuită transferului de sarcină ligand - metal.

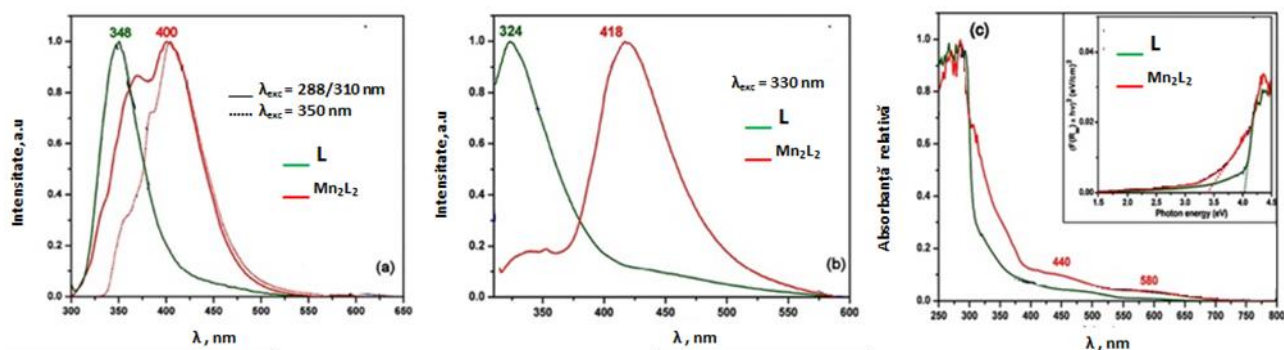


Figura 7.5. Spectrul de fluorescență normalizat al ligandului **H₂L** (DPCS) și complexului **Mn₂L₂** în: **(a)** soluție în *DMF* ($c = 1,12 \times 10^{-4} \text{ M/L}$); **(b)** stare solidă; **(c)** spectrele de reflexie difuză normalizate (DRS) a ligandului DPCS și complexului **Mn₂L₂**; inset: reprezentarea $[F(R_{\infty}) \times hv]^2$ în funcție de energia fotonului.

Fluorescența intensă a ligandului, vizibilă prin maximul de la 340 nm, atunci când este excitat cu lungime de undă de 288 sau 310 nm (**Figura 7.5a**), rezultă din excitarea fragmentului de *tetrafenilsilan*. Spectrul de fluorescență al complexului **Mn₂L₂** constă în două maxime, la 370 și 402 nm. Emisiile violet-albăstrui își au originea în transferul de sarcină dintre ligand și metal. Spectrele de fluorescență ale ligandului și complexului sintetizat în stare cristalină (**Figura 7.5b**) sunt asemănătoare cu cele ale compușilor în soluție, fiind centrate pe ligand. Deplasarea spre roșu a picului de emisie a complexului se datorează coordinării ligandului **L** la metal.

CAPITOLUL 9. CONCLUZII GENERALE

Pe baza studiilor de literatură, s-a identificat potențialul de diversificare a compușilor organosiliconici și performanțelor lor prin căi, deși promițătoare, insuficient explorate până acum.

Astfel, s-a preparat o *serie de compuși noi* prin modificarea chimică a unor precursori siloxanici sau silanici cu grupe funcționale organice, optimizându-se protocoalele experimentale de sinteză, separare și caracterizare. Acești compuși au fost analizați din punct de vedere al structurii și proprietăților (*termice, optice, dielectrice, de suprafață, sorbție de umiditate sau de azot, etc.*). Pentru o parte din compușii obținuți, s-a investigat potențialul aplicativ în domenii precum cel al *agenților antimicrobieni, catalizatorilor sau materialelor dielectrice și electrolitelor*, dar marea majoritate a compușilor funcționalizați obținuți a fost abordată, fie prin studii teoretice, fie experimentale, din perspectiva utilizării acestora ca liganzi în chimia de coordinare a metalelor. Ca și în cazul liganzilor, complexii obținuți au fost caracterizați din punct de vedere structural, al proprietăților și, în unele cazuri, al aplicațiilor.

Contribuțiile personale constau în obținerea și caracterizarea a **22 de compuși noi** (dintre care opt înregistrați în baza de date CCDC), precum și a unui **material** (elastomer siliconic ranforsat cu un MOF pe bază de acid siloxan-dicarboxilic și ioni de aluminiu), sintetizați/preparați și studiați, după cum urmează:

- **Șase noi compuși** obținuți prin modificarea chimică de silani/siloxani biscloroalchilați cu trei derivați de mercaptotriazol diferit substituiți, dintre care unul a fost sintetizat, de asemenea, în cadrul prezentei teze. Compușii obținuți prin reacția de tioalchilare au fost caracterizați prin analiză elementală, spectrală și cristalografică, structurile astfel demonstrate fiind înregistrate în baza de date cristalografică CCDC. Pentru aceștia au fost evaluate comportarea termică, activitatea antimicrobiană și balanța hidrofil-hidrofobă, HBL. În ceea ce privește capacitatea de legare a ionilor metalici, dintre metalele investigate (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+}), s-a constatat că acești liganzi prezintă selectivitate față de ionii Cu^{2+} , indicând un potențial ridicat de utilizare în dezvoltarea senzorilor pentru ioni metalici.

- **Nouă derivați siloxanici funcționalizați cu grupe carboxil/tioacetil** obținuți prin adăugarea tiol- enă (activată fotocatalitic sau termic în prezență de catalizatori adecvați) a trei derivați tiolici: acidul 3-mercaptopropionic, acidul tioglicolic și acidul tioacetic. Producții astfel obținuți au fost caracterizați din punct de vedere structural prin analiza spectrală (FTIR și RMN). Gradul de modificare a grupelor vinil

din precursorii siliconici cu grupe carboxilice, evaluat pe baza spectrelor ^1H RMN, s-a găsit a fi între 69 și 86 mol%. Compușii rezultați prezintă capacitate de autoasamblare în soluție, pusă în evidență prin DLS și NTA. Această comportare este justificată și de valorile calculate pentru balanța hidrofob-hidrofilă (HLB), cuprinse între 8,9-10,94, care-i situează la limita dintre agenți de udare, dispersabili în apă și emulgatori ulei/apă. S-a identificat o corelație între valorile calculate ale momentului de dipol, valorile măsurate ale tranziției vitroase și valorile HLB. Compușii obținuți prezintă valori mai mari ale permitivității dielectrice și conductivității electrice, semnificativ amplificate în cazul dopării cu ioni de litiu, comparativ cu vinilsiloxanii de plecare.

- **Trei complecși de cupru ai ciclosiloxanilor funcționalizați cu grupe carboxil** care diferă între ei prin mărimea ciclului siloxanic (ciclotri- sau ciclotetrasiloxan) și lungimea spațiatorului prin care grupele carboxil sunt atașate la atomii de siliciu. Structurile complecșilor au fost elucidate prin tehnici combinate, incluzând metode spectrale (*IR, UV-Vis în regim de reflexie difuză*), *EDX* și difracție de raze X pe pulberi (*PXRD*). Acești complecși se evidențiază printr-o morfologie sferică, facilitată de autoasamblarea în soluție, înainte de coordinare, a liganzilor utilizați. S-a demonstrat că aceștia prezintă activitate antifungică și catalitică. Calcinarea complecșilor conduce la materiale structurate, care conțin siliciu și cupru într-un raport similar cu cel din compușii inițiali.

- **Un acid dicarboxilic cu spațiator tetrametildisiloxanic (1,3-bis(carboxipropil)-tetrametildisiloxan)** izolat și caracterizat pentru prima dată prin analiză cristalografică. Pe baza acestuia s-a obținut **un complex cu aluminiu**, aparent izostructural cu analogul comercial cu acid adipic și aluminiu, dar caracterizat printr-o împachetare densă cu o *suprafață specifică de doar 28,15 m²/g*, atribuită flexibilității spațiatorului tetrametildisiloxanic. Acest compus s-a dovedit a fi un agent de ranforsare eficient pentru elastomerii siliconici.

- **Un compozit siliconic nou** pe bază de matrice siliconică având încorporat complexul pe bază de aluminiu și acidul dicarboxilic cu spațiator siloxanic. Elastomerul compozit s-a dovedit a avea o transparență bună și proprietăți mecanice superioare unui silicon similar fără vreun adaos.

- **Un polimer de coordinare unidimensional**, pe bază de acid dicarboxilic cu spațiator silanic (*bis(p-carboxifenil)difenilsilan*), obținut anterior, și ioni de Mn(II) , preparat în condiții solvotermale. Structura compusului izolat a fost determinată prin analiză cristalografică, completată de analiza spectrală și elementală. Acest compus prezintă emisie violet-albăstruie și prezintă un potențial de aplicare în dispozitive optoelectronice, în special în cele emițătoare de lumină.

PERSPECTIVE:

- *modificarea substituenților* de la atomii de siliciu și integrarea în structuri hibride avansate pentru reglarea fină a proprietăților electronice, catalitice, optice etc.;
- *exploatarea fragmentului siliconic* în chimia supramoleculară, pentru a promova autoasamblarea, și în generarea de structuri utile în proiectarea sistemelor nanostructurate;
- *exploatarea unor particularități*, cum ar *caracterul hidrofob și voluminozitatea* motivului structural siliconic în proiectarea de compuși cu interacțiuni biomoleculare controlate;
- *abordarea mai intensivă a chimiei computaționale* pentru proiectarea compușilor organosiliconici și predicția comportamentului lor chimic în sisteme complexe.

Aceste perspective evidențiază încă o dată faptul că fragmentul structural conținând siliciu are un potențial care este încă insuficient explorat, materialele organosiliconice continuând să ofere oportunități semnificative pentru dezvoltarea de structuri funcționale inovatoare, cu aplicații în domenii diverse.

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

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

ARTICOLE ISI PUBLICATE ÎN CADRUL TEZEI:

1. **Turcan-Trofin G.O.**, Zaltariov M.F., Roman G., Shova S., Vornicu N., Balan-Porcarasu M., Isac D.L., Neamtu A., Cazacu M. (2019) *Amphiphilic silicone-bridged bis-triazoles as effective, selective metal ligands and biologically active agents in lipophilic environment*. Journal of Molecular Liquids, 111560. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111560>, WOS: 000506712400005 (F.I.=5,3; Q1)
2. **Turcan-Trofin G.O.**, Zaltariov M.F., Iacob M., Tiron V., Branza F., Racles C., Cazacu M. (2019) *Copper(II) complexes with spherical morphology generated in one step by amphiphilic ligands: in situ view of the self-assembling, characterization, catalytic activity*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 123756. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123756>, WOS: 000488954800058 (F.I.=4,9; Q2)
3. **Turcan-Trofin GO**; Asandulesa M., Balan-Porcarasu M., Varganici C.D., Tiron V., Racles C., Cazacu M. (2019) *Linear and cyclic siloxanes functionalized with polar groups by thiol-ene*

addition: *Synthesis, characterization and exploring some material behavior*. Journal of Molecular Liquids, 282, 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.005>, WOS:000465060400021 (F.I.=5,3; Q1)

4. Cazacu M., **Turcan-Trofin G.O.**, Vlad A., Bele A., Shova S., Nicolescu A., Bargan A. (2019) *Hydrophobic, amorphous metal-organic network readily prepared by complexing the aluminum ion with a siloxane spaced dicarboxylic acid in aqueous medium*. Journal of Applied Polymer Science , 47144. doi:10.1002/app.47144, WOS:000454228400035 (F.I.=2,7; Q2)

5. **Turcan-Trofin G.O.**, Avadanei M., Shova S., Vlad A., Cazacu M., Zaltariov M.F. (2018) *Metallo-supramolecular assemblies of dinuclear Zn(II) and Mn(II) secondary building units (SBUs) and a bent silicon dicarboxylate ligand*. Inorganica Chimica Acta, 483, 454-463, <https://doi.org/10.1002/app.47144>, WOS:000445543100058 (F.I.=2,7; Q2)

6. Cazacu M., Damoc M., Dascalu M., **Turcan-Trofin G.-O.** (2025) *Permethylated silicon: a structural motif with a critical role in shaping the properties of organic-inorganic compounds*” Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials – *acceptată* (F.I.=3,9; Q2)

CONFERINȚE:

1. **Turcan-Trofin G.-O.**, Roman G., Vornicu N., Shova S. Cazacu M. *Siloxani funcționalizați cu heterocicluri cu azot*. Zilele Academice Iașene (ZAI), Iași, România, 2017.

2. **Turcan-Trofin G.-O.**, Roman G., Vornicu N., Shova S., Cazacu M. *New silicone derivatives with biocidal activity*, *Current Trends in Bionanotechnologies*, A XXVIII-a ediție a Congresului Internațional sub sloganul „Pregătim viitorul promovând excelența”, Apollonia, Iasi, România, 1-4 martie 2018.

3. **Turcan-Trofin G.-O.**, Zaltariov M.-F., Shova S. Cazacu M. *New ligands and materials developed on silicone substrates*. Tenth Cristofor I. Simionescu Symposium: Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science (CIS), București, România, 11-14 iunie 2018.

4. Zaltariov M.-F., **Turcan-Trofin G.-O.**, Shova S., Racles C. Cazacu M. *Versatility of Silane/Siloxane Building Blocks in Coordination Driven Self-assembling*. Tenth Cristofor I. Simionescu Symposium: Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science, (CIS), Academia Română, București, 8–14 iunie 2018. (*Invited conference*)

POSTERE:

1. **Turcan-Trofin G.-O.**, Zaltariov M.-F., Tugui C., Cazacu M. *Copper coordination compounds with spherical morphology based on methylcyclsiloxanes functionalized with carboxyl groups as ligands*. 12th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-12), Creta, Grecia. 22-28 septembrie 2018.

2. **Turcan-Trofin G.-O.**, Zaltariov M.-F., Shova S., Cazacu M. et al., *Functionalization of siloxane derivatives by attaching polar groups*. 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2018), Viena, Austria, 25-29 martie 2018.

3. Zaltariov M.-F., Avădanei M., **Turcan-Trofin G.-O.**, Vlad A., Cazacu M. Shova, S. *Lanthanide-based MOFs built on silicon-containing carboxylate ligands: Synthetic strategies and properties evaluation*. 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2018), Viena, Austria, 25-29 martie 2018.

4. Cazacu M., **Turcan-Trofin G.-O.**, Zaltariov M.-F., Dascalu M., Vornicu N. Shova S. *Bis-triazoles spaced by a dimethylsilane or tetramethyldisiloxane motif as new ligands and biologically active agents*, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE'21), S6, Constanța-Mamaia, România, 4-7 septembrie 2019.

ALTE ACTIVITĂȚI ȘTIINȚIFICE:

1. 3rd Training School organizat de COST Action CA15119 (NANOUP TAKE); Rzeszow (Poland); 19-21 Septembrie 2018.

PROIECTE DE CERCETARE:

1. Rețele metal-organice cu hidrofobicitate fin controlată utilizând chimia siliconilor (SiMOFs), Contract 114/2017/ Director proiect: Dr. Maria Cazacu
2. Mimarea mecanismelor viului prin abordări ale chimiei supramoleculare, în cinci dimensiuni (5D-nanoP), PN-III-P4-ID-PCCF-2016-0050, Contract 4/2018/ Director proiect: Prof. Aatto Laaksonen; Responsabil partener: Dr. Maria Cazacu

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Alvarez, E., Guillou, N., Martineau, C., Bueken, B., Van De Voorde, B., Guillouzer, C.L., Fabry, P., Nouar, F., Taulelle, F., De Vos, D., Chang, J., Cho, K.H., Ramsahye, N., Devic, T., Daturi, M., Maurin, G. and Serre, C. (2015). The structure of the aluminum fumarate metal–organic framework A520. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(12), 3664–3668. <https://doi.org/10.1002/anie.201410459>
- Ayati, A., Emami, S. and Foroumadi, A. (2016). The importance of triazole scaffold in the development of anticonvulsant agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 109, 380–392. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.01.009>
- Brown, D.G. (1993). *Effects of metal catalysed peroxide decomposition on the bleaching of mechanical pulp*. University of Tasmania. Thesis. <https://doi.org/10.25959/23236583.v1>
- Bruce, D.W., O'Hare, D. and Walton, R.I. (2011) *Energy materials*. Wiley. Chapter 4, 245–272. ISBN:9780470997529
- Cao, Q. and Che, R. (2014) Synthesis of near-infrared fluorescent, elongated ring-like Ag₂Se colloidal nanoassemblies. *RSC Advances*, 4(32), 16641. <https://doi.org/10.1039/c4ra00613e>
- Davies, J.T. (1957). A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. physical chemistry of the emulsifying agent. Gas/liquid and liquid/liquid interface; *Proceedings of the International Congress of Surface Activity*, 426–438.
- Georén, P. and Lindbergh, G. (2003). On the use of voltammetric methods to determine electrochemical stability limits for lithium battery electrolytes. *Journal of Power Sources*, 124(1), 213–220. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(03\)00739-0](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(03)00739-0)
- Goldstein, J. (1974). The kinetics of hydrogen peroxide decomposition catalyzed by cobalt-iron oxides. *Journal of Catalysis*, 32(3), 452–465. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90096-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90096-7)
- Griffin, W.C. (1949). Classification of surface-active agents by 'HLB'. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, (5), 311–326.
- Griffin, W.C. (1954). Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 5(4), 249–256.
- Irving, H., Williams, R.J.P. (1953). The stability of transition-metal complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3192. <https://doi.org/10.1039/jr9530003192>

- Krüger, M., Inge, A.K., Reinsch, H., Li, Y., Wahiduzzaman, M., Lin, C., Wang, S., Maurin, G., and Stock, N. (2017). Polymorphous AL-MOFs based on V-Shaped linker molecules: synthesis, properties, and in situ investigation of their crystallization. *Inorganic Chemistry*, 56(10), 5851–5862. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00202>
- Launer P.J. (1987). *In Silicone Compounds Register and Review*, ed. Arkles, B., Petrarch Systems.
- Lee, H., Lee, H., Seo, J., Kim, H., Shin, Y.K., Kim, J. and Lee, C. (2016). Activation of oxygen and hydrogen peroxide by copper(II) coupled with hydroxylamine for oxidation of organic contaminants. *Environmental Science & Technology*, 50(15), 8231–8238. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02067>
- Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley: New York, USA 203 – 236 ISBN 978-0-471-74493-1, 1986.
- Plech, T., Wujec, M., Kosikowka, U. and Malm, A. (2013). Synthesis and antibacterial activity of 4,5-disubstituted-1,2,4-triazole-3- thiones. *Letters in Drug Design & Discovery*,. <https://doi.org/10.2174/15701808113109990082>
- Pretsch, E., Badertscher, M. and Bühlmann, P. (2009). *Structure determination of organic compounds*. Springer Berlin, Heidelberg, eBook ISBN 978-3-540-93810-1. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>
- Racles, C., Dascalu, M., Bele, A., Tiron, V., Asandulesa, M., Tugui, C., Vasiliu, A. and Cazacu, M. (2017). All-silicone elastic composites with counter-intuitive piezoelectric response, designed for electromechanical applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(28), 6997–7010. <https://doi.org/10.1039/c7tc02201h>
- Racles, C., Zaltariov, M., Iacob, M., Sillion, M., Avadanei, M. and Bargan, A. (2016). Siloxane-based metal–organic frameworks with remarkable catalytic activity in mild environmental photodegradation of azo dyes. *Applied Catalysis B Environment and Energy*, 205, 78–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.034>
- Skounas, S., Methenitis, C., Pneumatikakis, G. and Morcellet, M. (2010). Kinetic studies and mechanism of hydrogen peroxide catalytic decomposition by Cu(II) complexes with polyelectrolytes derived from l-alanine and glycylglycine. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010(1). <https://doi.org/10.1155/2010/643120>
- Stock, N. (2014). Metal-Organic frameworks: aluminium-based frameworks. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 1–16. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2197>

Zhang, Z., Lyons, L.J., Jin, J.J., Amine, K. and West, R. (2005). Synthesis and Ionic Conductivity of Cyclosiloxanes with Ethyleneoxy-Containing Substituents. *Chemistry of Materials*, 17(23), 5646–5650. <https://doi.org/10.1021/cm050742x>