



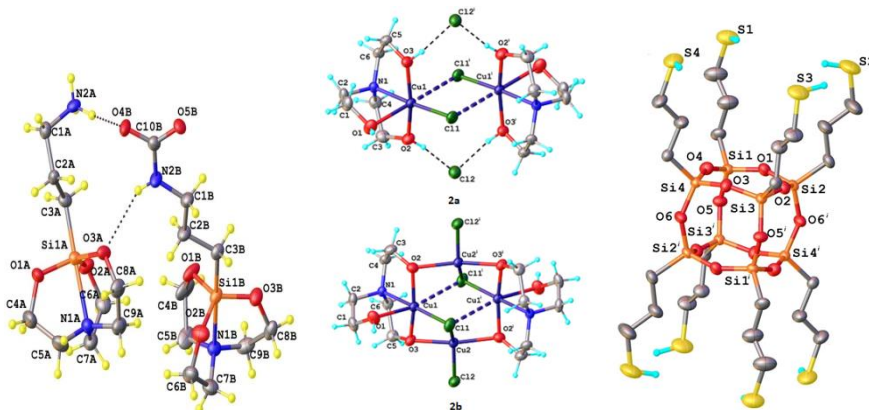
Romanian Academy



ACADEMIA ROMÂNĂ  
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ  
„PETRU PONI” IAȘI

*Structuri heterociclice  
conținând metal și/sau unități  
siloxanice*

Rezumatul tezei de doctorat



Conducător științific:  
CS I Dr. Maria Cazacu

Doctorand:  
Dumitriu Ana Maria Corina

Iași  
2020

**Academia Română**  
**Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași**

Nr. 5597/3 IX 2020.

Doamnei/Domnului.....

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de **25 septembrie 2020**, ora **12:30**, Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași, va organiza în conformitate cu reglementările în vigoare, susținerea publică a tezei de doctorat intitulată **“Structuri heterociclice conținând metal și/sau unități siloxanice”**, autor **Ana-Maria-Corina Moroșanu (căs. Dumitriu)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

*Președinte:* **Dr. Valeria Harabagiu,**

Cercetător Științific gradul I, Director al Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” din Iași

*Conducător de doctorat:* **Dr. Maria Cazacu,**

Cercetător Științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” din Iași

*Referenți:*

1. **Prof. Dr. Aurel Pui**, Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași
2. **Prof. Dr. Gabriela Lisă**, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
3. **Dr. Liviu Săcărescu**, Cercetător Științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” din 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.

Link-ul de acces pentru susținerea online va fi publicat pe site-ul SCOSAAR.



DIRECTOR,

Dr. Valeria HARABAGIU

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Valeria Harabagiu".

## Mulțumiri

Alese mulțumiri și deosebită recunoștință conducătorului științific, doamnei dr. **Maria Cazacu**, pentru încrederea acordată, îndrumarea științifică competentă realizată cu profesionalism pe întreg parcursul perioadei de cercetare și elaborare a tezei, pentru sfaturile utile și sprijinul pe care mi le-a acordat permanent în formarea mea ca cercetător.

Gânduri de recunoștință și alese mulțumiri doamnei dr. **Valeria Harabagiu**, doamnei Prof. Dr. **Gabriela Lisa**, domnilor Prof. Dr. **Aurel Pui** și Dr. **Liviu Săcărescu** care m-au onorat, în calitate de președinte, respectiv referenți, în comisia de doctorat, pentru răbdarea cu care au analizat teza, precum și pentru sugestiile formulate.

Sincere mulțumiri și gânduri de recunoștință **colegilor de laborator** pentru ajutorul, încurajările și sfaturile utile oferite în perioada stagiului doctoral și pentru susținerea acordată pe durata realizării acestei lucrări.

Mulțumiri colegilor din cadrul Laboratorului “Polimeri Anorganici” și tuturor colegilor din Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” pentru sprijinul oferit în realizarea caracterizării compușilor prezentați în cadrul tezei.

Mulțumiri **Academiei Române**, pentru suportul financiar acordat pe parcursul stagiului de pregătire a tezei de doctorat.

Aș vrea să mulțumesc **familiei mele**, pentru încurajare, încredere și permanentă susținere. Dedic această reușită **fetelor mele**, care au crescut odată cu mine, ca specialist, m-au înțeles și m-au susținut, deși asta a însemnat să le răpesc din timpul dedicat lor.

Alese mulțumiri și profundă recunoștință **PUROLITE Romania** și prietenilor pentru sprijinul necondiționat și permanent oferit.

# Cuprins

<b>Introducere.....</b>	<b>4</b>
<b>Scopul cercetării</b>	
<b>Obiectivele studiului</b>	
<b>Structura tezei</b>	
<i>Secțiunea B - Contribuții originale</i>	
<b>Capitolul III. Structuri triheterociclice conținând metal (atrani).....</b>	<b>5</b>
<b>III.2. Sinteză și confirmare structurală</b>	
<b>III.2.1. Sinteză și caracterizarea 1- cloro-cobaltranului.....</b>	<b>5</b>
<b>III.2.2. Sinteză și caracterizarea cupratranului.....</b>	<b>6</b>
<b>III.2.3. Sinteză și caracterizarea nichelatranilor.....</b>	<b>8</b>
<b>III.7. Aplicații.....</b>	<b>9</b>
<b>Capitolul IV. Structuri triheterociclice conținând unități siloxanice (silatrani)....</b>	<b>10</b>
<b>IV.2. Sinteză și confirmare structurală.....</b>	<b>10</b>
* 1-(3-aminopropil)silatranului, 2	
* 1-(3-saliciliminopropil)silatranului, 3	
* 1-(3-(3,5-diclorosalicil)iminopropil)silatranului, 4	
* 1-(3-(3-metoxisalicil)iminopropil)silatranului, 5	
* 1-(3-(3,5-di-tert-butilsalicil)iminopropil)silatranului, 6	
<b>Capitolul V. Octasilsesquioxani și metalsilsesquioxani.....</b>	<b>13</b>
<b>V.2. Sinteză și caracterizare structurală.....</b>	<b>13</b>
*Octakis(3-cloroamoniumpropil)octasilsesquioxan	
*Octakis(3-mercaptopropil)octasilsesquioxan	
*Octakis(cloropropil)octasilsesquioxan	
*Titan-silsesquioxan	
<b>Concluzii și perspective.....</b>	<b>17</b>
<b>Diseminarea rezultatelor.....</b>	<b>19</b>

## Introducere

Compușii heterociclici constituie o clasă principală, foarte numeroasă, de compuși chimici în principal organici care se caracterizează prin structura ciclică și prezența în scheletul acestuia a cel puțin unui heteroelement - atom diferit de carbon (N, O, S, etc.) ceea ce face ca proprietățile să fie diferite de ale homociclicurilor cu carbon. Acești compuși stau la baza multor structuri biochimice esențiale pentru viață și nu numai (acizi nucleici, pigmenți, vitamine, antibiotice, etc.), astfel încât societatea modernă este dependentă de o serie de heterociclici.

O bună parte din literatura de chimie organică este dedicată heterociclicurilor. Mai puțin numeroase și studiate sunt heterociclicurile pe bază sau care conțin alte elemente cum ar fi siliciu sau metalele tranzitionale. Metalele (Ca, Mg, Zn, Co, Ni, Fe, etc.) sunt necesare pentru a suporta procesele vitale, de creștere și dezvoltare a corpului omenesc. Aceștia au fost descoperiți mult mai târziu, și anume în 1946 silsesquioxanii, în 1960 – silatrani, iar în 1965 metalatrani și inițial au fost puține grupuri de cercetare care au abordat cercetări pe aceste tipuri de compuși. Totuși proprietățile, în special cele biologice, dovedite de-a lungul vremii pe acești compuși sunt spectaculoase (de exemplu, politropic, antiviral, anti-inflamator, antitumoral, cicatrizant, antibacterial, antifugal, etc. pentru silatrani), astfel încât dezvoltarea cercetărilor pe această direcție deschisă, aparent incomplet explorată, constituie o oportunitate și în același timp o provocare.

## Scopul cercetării

În acest context, scopul cercetărilor prezentate în această teză a fost acela de a contribui la îmbogățirea bibliotecii de compuși heterociclici cu metal și/sau siloxan raportați până în prezent în literatură prin obținerea de noi structuri cu date structurale complete, proprietăți evaluate și teste de aplicabilitate.

## Obiectivele studiului

În conformitate cu motivațiile pentru cercetarea în direcția obținerii de structuri heterociclice conținând metal și/sau unități siloxanice s-au stabilit următoarele obiective pentru acest studiu:

- obținerea de metalatrani;
- obținerea de silatrani și derivați ai acestora;
- obținerea de silsesquioxani oligomeri poliedrici (POSS);
- caracterizarea structurală a fiecărui compus și înregistrarea în bazele de date internaționale;
- evaluarea proprietăților în funcție de structură;
- identificarea posibilităților și cuantificarea performanțelor în aplicații practice.

## Structura tezei

Teza este structurată în șase capitole, fiecare cu propriile referințe și este împărțită în două secțiuni, *Secțiunea A. Stadiul actual al cercetărilor*, care include Capitolele I și II, în timp ce Capitolele III-VI alcătuiesc *Secțiunea B. Contribuții originale*.

În Capitolele I și II sunt prezentate aspecte legate de istoric, nomenclatură, particularitățile structurale, proprietățile și utilitatea atranilor și respectiv silsesquioxanilor.

Capitolul III cuprinde aspecte legate de obținerea noilor structuri triheterociclice conținând metal (atrani): preparare, izolare și caracterizare, evaluarea unor proprietăți termice, magnetice și biologice. Se încearcă o aplicație complet nouă pentru acest tip de compuși și anume aceea de potențiatori ai permitivității dielectrice a elastomerilor siliconici destinați utilizării ca elemente active în dispozitive electromecanice.

Capitolul IV este dedicat structurilor triheterociclice conținând unități siloxanice plecând de la organotrialkoxisilan prin tratare cu trietanolamină. Sunt prezentate încercările și protocolul optimizat de obținere a 1-(3-aminopropil)silatranului și caracterizarea structurală a acestuia. Sunt prezentați, de asemenea, derivații iminici în poziție apicală obținuți prin tratarea 1-(3-aminopropil)silatranului cu diferiți compuși carbonilici, caracterizarea structurală și evaluarea proprietăților (termice, optice, biologice, stabilitate hidrolitică).

În Capitolul V sunt prezentate noi heterocicluri conținând unități siloxanice derivate tot de la organotrialkoxisilani, dar ca reactanți unici care în mediu acid suferă succesiv procese de hidroliză și condensare. Sunt obținute structuri de tipul oligomerilor silsesquioxanici poliedrici (POSS) și anume octasilsesquioxani complet condensați conținând diferite grupe organice funcționale atașate la atomii de siliciu: clorhidrat de propilamoniu, mercaptopropil și cianpropil. Sunt prezentate metodele de sinteză, caracterizare structurală completă și evaluarea comportării termice la umiditate și a activității biologice.

Capitolul VI prezintă partea experimentală și include detalii despre materialele utilizate în sinteze și prelucrări, echipamente și tehnici experimentale de monitorizare a reacțiilor chimice, de analiză și caracterizare a compuşilor obținuți, ca și cele de investigare a proprietăților structurale sau de material.

Teza se încheie cu concluziile generale și perspectivele de cercetare pe direcțiile abordate în teză.

\*\*Acest rezumat cuprinde câteva date de literatura referitoare la stadiul actual al cercetărilor în domeniul de interes al tezei și principalele rezultate originale obținute. Numerotarea paginajei, capitolelor, figurilor, tabelelor și referințelor bibliografice corespunde cu cea din teza de doctorat.

\*\***Cuvinte cheie:** atrani, silsesquioxani, metasilsesquioxani, structuri heterociclice

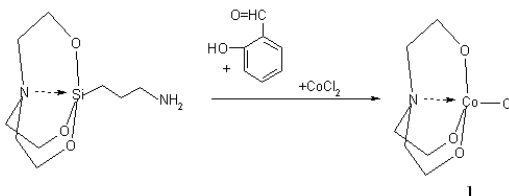
### *Secțiunea B - Contribuții originale*

#### **Capitolul III. Structuri triheterociclice conținând metal (atrani)**

##### **III. 2. Sinteza și confirmarea structurală**

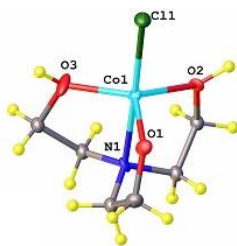
##### **III.2.1. Sinteza și caracterizarea 1- cloro-cobaltranului (1)**

Cobaltranul s-a format, în mod neașteptat, în urma încercării de a obține complexul metalic dintre  $\text{CoCl}_2$  și azometina rezultată in situ din reacția dintre 1-(3-aminopropil)silatran – obținut în laborator și 2,4-dihidroxibenzaldehidă (Schema III.1).



**Schema III.1.** Condițiile în care s-a format 1-cloro-cobaltranul (1)

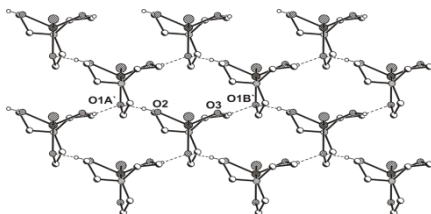
Acest compus este primul exemplu raportat de metalatran conținând cobalt (Figura III.2) (CCDC-832516)<sup>19</sup>.



**Figura III.2.** Structura moleculară a 1-cloro-cobaltranului, **1**. Elipsoizii sunt desenați cu un nivel de probabilitate de 40 %. Codul de simetrie: (i) x, 0.5 - y, z

Studiile de difracție de raze X pe monocristal au demonstrat că ligandul trietanolamină din compusul 1-cloro-cobaltran este coordonat la atomul de cobalt în forma deprotonată, astfel încât balanța sarcinilor este în acord cu formarea speciei de 1-cloro-cobaltran. Două sarcini negative provenite de la atomul de  $\text{Co}^{2+}$  sunt echilibrate de o sarcină negativă de la ligandul tridentat monodeprotonat și o sarcină negativă de la anionul clorură.

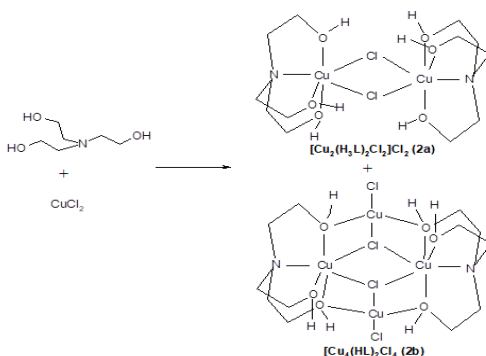
Modelul împachetării în cristal a 1-cloro-cobaltranului este prezentat în Figura III.3.



**Figura III.3.** Aranjarea 2D în structura cristalului de 1-cloro-cobaltran

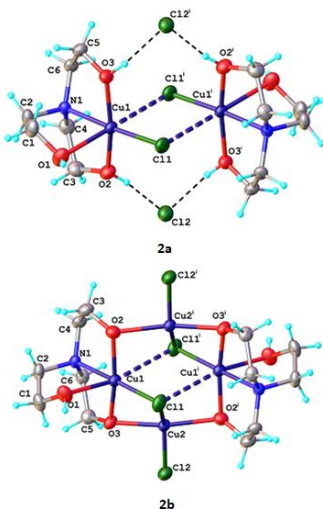
### III.2.2. Sinteza și caracterizarea cupratranului (2)

Cupratranul a fost obținut prin tratarea la cald a trietanolaminei cu clorură de cupru, în raport molar 1:1,5, folosind drept solvent metanolul<sup>21</sup>.



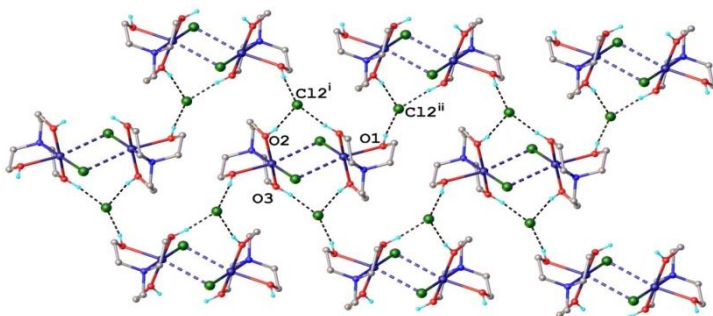
**Schema III.2.** Schema de reacție pentru obținerea cupratranului (**2**)

În urma procesului de evaporare, peste noapte, se obțin cristale de culoare verde (Figura III.4), de o înaltă calitate și într-un randament rezonabil, care se pretează la analiza prin difracție de raze X (CCDC-883527)<sup>19</sup>.



**Figura III.5.** a) Structura moleculară determinată prin XRD a componentei ionice dinucleare  $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  (**2a**); b) Structura moleculara determinată prin XRD a  $[\text{Cu}_4(\text{HL})_2\text{Cl}_4]$  (**2b**). Elipsoizii termici sunt reprezentați cu un nivel de probabilitate de 50%

Structura cristalului, bazată pe ambii componenți ai cupratranului (Figura III.6), este caracterizată ca o arhitectură supramoleculară bidimensională, asamblată printr-o rețea complexă de legături de hidrogen dintre  $\text{O} - \text{H} \dots \text{Cl}$ .

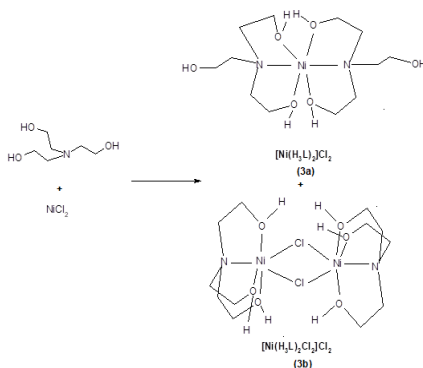


**Figura III.6.** Strat supramolecular bidimensional în structura cristalului **2** bazat pe componentul **2a**



### III.2.3. Sinteza și caracterizarea nichelatranului (3)

Prin tratarea trietanolaminei cu clorura de nichel (Schema III.3.) în raport molar 1:2, în aceleași condiții ca și în cazul cupratranului, se obțin două tipuri de compuși cristalini, **3a** și **3b**), separate prin filtrare, având culori diferite: albastru și respectiv verde<sup>21</sup>.



Schema III.3. Schema reacției de formare a nichelatranilor (3)

Cristalele obținute sunt de o calitate și o puritate deosebite, putând fi analizate prin difracție de raze X pe monocristal (CCDC-883526 și CCDC-883528)<sup>19</sup>. Compusul **3a** este format prin coordinarea a doar două molecule de trietanolamină la un centru de nichel. Doar două grupe etanolamină din molecula de trietanolamină coordonează metalul, a treia fiind liberă. Acesta are o structură de cristal ionic construită din cationi complecși [Ni(H<sub>3</sub>L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> legați centrosimetric prin legături de hidrogen și contra-anionii clorură, așa cum este prezentat în Figura III.8. Atomul de nichel adoptă o coordonare octaedrică ușor distorsionată, conferită de două molecule de trietanolamină care acționează ca liganzi tridentati ne-deprotonați prin atomul de azot și două grupe hidroxil. Una din grupările hidroxil ale ligandului nu este implicată în coordonarea atomului de nichel.

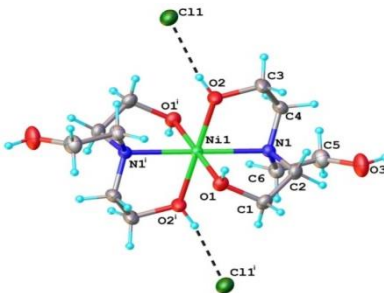
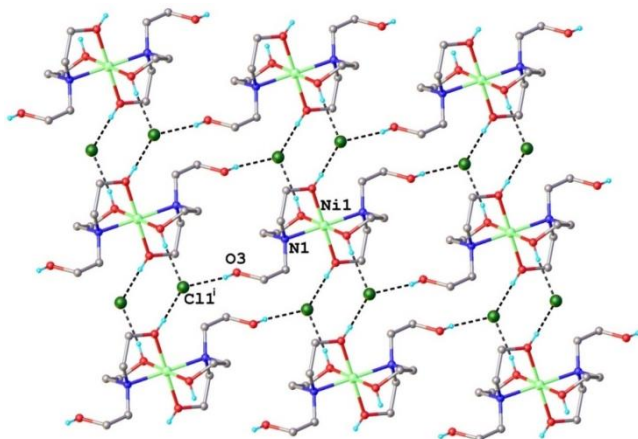
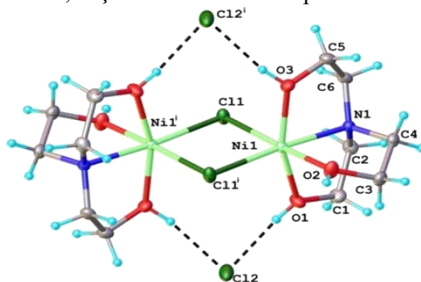


Figura III.8. Structura moleculară determinată prin difracție de raze X a compusului [Ni(H<sub>3</sub>L)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Elipsoizii termici sunt reprezentați cu o probabilitate de 50%



**Figura III.9.** Arhitectura supramoleculară 2D în structura cristalului  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}_2$

Cea de-a doua categorie de cristale, compusul **3b**, de culoare verde, obținute din filtratul limpede, colectat după separarea cristalelor albastre de  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}_2$ , au fost analizate prin difracție de raze X pe monocristal, obținându-se structura prezentată în Figura III.10.



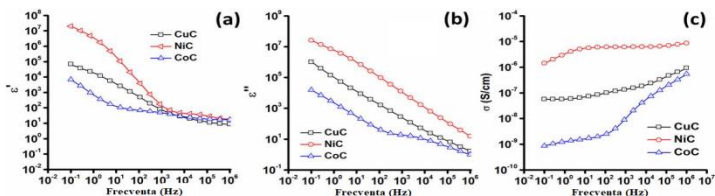
**Figura III.10.** Structura moleculară determinată prin difracție de raze X a compusului  $[\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  Elipsoizii termici sunt reprezentați cu o probabilitate de 50%

### III.7. Aplicații

Pentru a le testa potențialul aplicativ de a acționa ca potențiatori ai permitivității dielectrice a elastomerilor siliconici, cei trei complecși de Cu(II), Ni(II) și Co(II) ai trietanolaminei sintetizați în cadrul tezei, codificați CuC, NiC, CoC<sup>21</sup>, au fost încorporați, pe lângă silice, în rapoarte de 2 și 8 părți la 100 părți polimer siliconic.

Mai întâi, au fost evaluate caracteristicile dielectrice ale complecșilor prin spectroscopia dielectrică, rezultatele indicând valori suficiente de mari pentru aceste caracteristici. După cum se poate observa (Figura III.16 a, b, c), complexul cu nichel prezintă cele mai mari valori pentru permitivitatea dielectrică, dar și pentru pierderi dielectrice și conductivitate ( $\epsilon' = 178000$  și  $17,8$ ;  $\epsilon'' = 928000$  și  $15,7$ ;  $\sigma = 5,55 \times 10^{-6}$  și  $8,71 \times 10^{-6}$  S/cm la 10 și respectiv 105 Hz), în timp ce în cazul complexului de cobalt valorile sunt mai mici ( $\epsilon' = 122$  și  $16,7$ ;  $\epsilon'' = 275$  și  $0,975$ ;  $\sigma = 1,64 \times 10^{-9}$  și  $5,42 \times 10^{-7}$  S/cm). Valorile pentru complexul de cupru sunt situate între cele ale celorlalți doi complecși metalici. Cu toate că se înregistrează o scădere a

valorilor constantei dielectrice cu creșterea frecvenței, acestea rămân încă ridicate ( $\epsilon' > 10$ ) comparativ cu cele specifice pentru siloxan ( $\epsilon' \sim 3$ ) chiar la frecvențe mari de (106 Hz).



**Figura III.16.** Spectrele dielectrice pentru complexii metalici CuC, NiC și CoC

Acest comportament justifică alegerea și utilizarea complexelor ca material de umplură în prepararea elastomerilor dielectrice. Nu există nici o mențiune în literatura de specialitate pentru utilizarea anterioară a unor astfel de complecși în acest scop.

Prezența complexilor induce o creștere a capacității de sorbție a umidității și doar o ușoară creștere a permitivității dielectrice. În cazul complexului Cu(II) s-au înregistrat o creștere a valorilor alungirii la rupere a materialului compozit față de cele ale matricii siliconice simple.

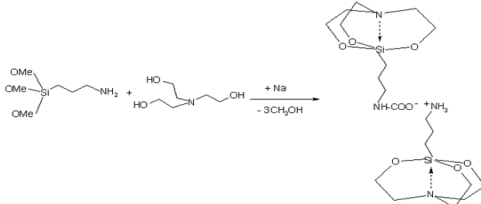
#### Referințe

19. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.34.76, (2003).
21. A.M.C. Dumitriu, M. Cazacu, A. Bargan, S. Shova, & C. Turta, "Cu(II) and Ni(II) complexes with a tri-, tetra- or hexadentate triethanolamine ligand: Structural characterization and properties", *Polyhedron*, 2013, 50, 255–263, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.11.009>

### Capitolul IV. Structuri triheterociclice conținând unități siloxanice (silatrani)

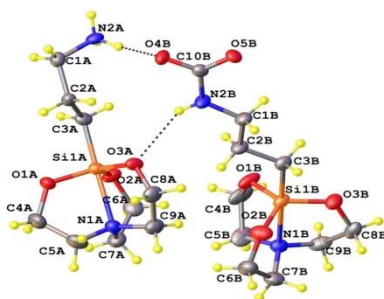
#### IV.2.1. Sinteza și caracterizarea 1-(3-aminopropil)silatranului în prezență de Na metallic (Compus 1)

În urma reacției de condensare dintre (3-aminopropil)trimetoxisilan și trietanolamină, în prezența de Na metallic și în absența solventilor, conform procedurii descrise în ref.22, în mod neașteptat s-a obținut carbamatul de silatran, 1 (Schema IV.1).



**Schema IV.1.** Schema de obținere a 1-(3-aminopropil)silatran carbamatului, 1

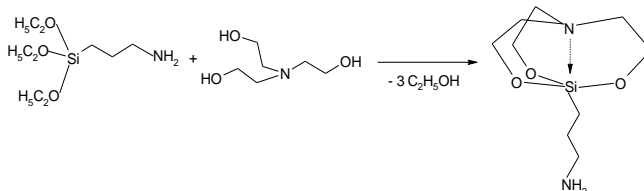
Investigațiile cu raze X pe monocristal dezvăluie faptul că atomul de siliciu este pentacoordinat cu o geometrie trigonal-bipiramidală cu o ușoară dezordine. Cristalul compusului 1 are o structură ionică, construită din cationi de  $\text{RNH}_3^+$  și anioni  $\text{RNHCO}_2^-$  în raport 1:1, în care radicalul R este propilsilatran (Figura IV.1.)



**Figura.IV.1.** Structura moleculară a compusului **1**

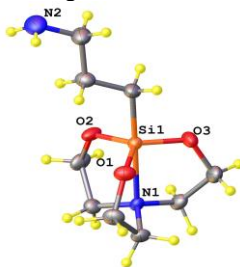
#### IV.2.2. Sinteza și caracterizarea 1-(3-aminopropil)silatranului în absența Na metalic (Compus **2**)

Prin reacția de condensare, dintre (3-aminopropil)trietoxisilan și trietanolamină, de data aceasta în soluție și în absența sodiului metalic, s-a obținut 1-(3-aminopropil)silatran, **2**, (Schema IV.2), denumit conform normelor IUPAC 1-(3-aminopropil)-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo [3.3.3.01,5]undecan.



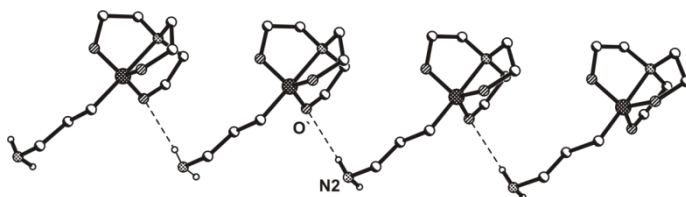
**Schema IV.2.** Schema de obținere a 1-(3-aminopropil)silatranului, **2**

Acesta a fost izolat sub forma de cristale de culoare albă, a căror structură a fost analizată prin difracție de raze X pe monocristal<sup>25</sup> (CCDC-832514). Structura cristalului de 1-(3-aminopropil)silatran este prezentată în Figura IV.3.



**Figura IV.3.** Structura 1-(3-aminopropil)silatranului, **2**

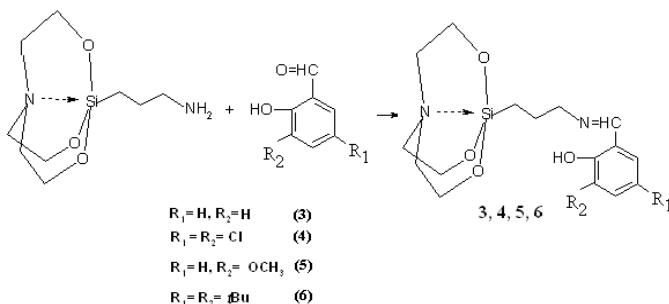
Structura compusului **2** este formată printr-o împachetare paralelă a unor lanțuri infinite în zig-zag stabilizate prin legături de hidrogen intermoleculare N1-H...O1, așa cum este prezentat în Figura IV.4.



**Figura IV.4.** Lanț 1D asamblat prin legături de hidrogen în structura compusului **2**. N1–H···O1 [N1–H 0.898 Å, H···O1 2.472 Å, N1···O1(x-1, y, z) 3.327(4) Å, N1–H···O1 159.1°]

### IV.2.3. Sinteza unor noi baze Schiff pornind de la 1-(3-aminopropil)silatrane. Caracterizare

1-(3-Aminopropil)silatranele preparat conform protocolului prezentate anterior<sup>22</sup> a fost tratat în raport molar de 1:1 cu patru derivați de aldehydă salicilică substituită cu: hidrogen, 3,5-dicloro-, 3-metoxi- și 3,5-di-terț-butilsalicilaldehidă conform Schemei IV.3, obținându-se astfel patru compuși de tip bază Schiff, **3**, **4**, **5** și respectiv **6**, izolați cu randamente mari (78-87%) în formă pură, cristalină. Structurile lor au fost determinate prin diferite metode (analiză elementală, spectrală, difracție de raze X pe monocristal).



**Schema IV.3.** Schema generală a reacțiilor de obținere a bazelor Schiff conținând secvența propilsilatrane

Tranzițiile moleculare electronice ale compușilor în solvenți cu diferite polarități au fost investigate prin spectrofotometrie UV. Comportarea lor termică a fost studiată atât prin analiză termogravimetrică, cât și prin calorimetrie cu scanare diferențială, termocromismul evidențiat de aceasta din urmă fiind dovedită și de apariția în spectrul IR a benzilor de absorbție caracteristice formei enolice la temperatura corespunzătoare fiecărei probe. Capacitatea de sorbție dinamică a vaporilor de apă și stabilitatea compușilor în mediu umed au fost investigate prin analiză de sorbție a vaporilor de apă, în regim dinamic și spectroscopie IR. Activitatea biologică a compușilor a fost studiată prin teste specifice. Prelucrarea chimică a cozii silatranice, folosind diferiți substituenți va permite ajustarea fină a proprietăților compușilor obținuți.

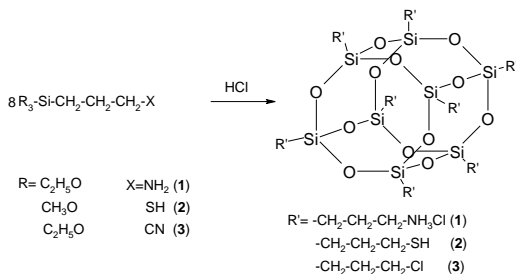
### Referințe

22. A.M.C. Dumitriu, M. Cazacu, S. Shova, C. Turta, B.C. Simionescu, "Synthesis and structural characterization of 1-(3-aminopropyl)silatrane and some new derivatives", *Polyhedron*, 2012, 33, 119-126, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.11.014>
25. *CrysAlis RED*, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.34.76, 2003.

## Capitolul V. Octasilsesquioxani și metalsilsesquioxani

### V.2. Sinteza și confirmarea structurală

Organotrialkoxisilani, și anume 3-aminopropiltrietoxisilanul, 3-mercaptopropiltrietoxisilanul și 3-cianopropiltrietoxisilanul au fost hidrolizați în prezență de acid clorhidric, la temperatura camerei (Schema V.1), aceasta fiind una din cele mai folosite căi de sinteză a oligosilsesquioxanilor și homoderivaților lor.



**Schema V.1.** Reacția de hidroliză care conduce la obținerea octasilsesquioxanilor **1**<sup>26</sup>, **2**<sup>27</sup> și **3**<sup>28</sup> (POSS)

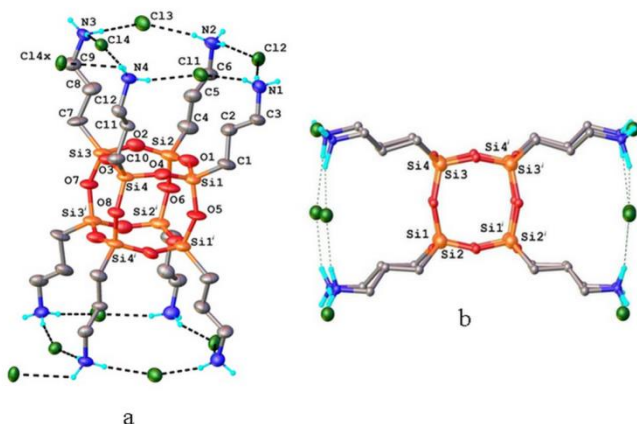
După o perioadă de timp, în regim static, silsesquioxanii cubici au separat sub formă de monocristale. Dacă în cel de-al doilea caz, grupa funcțională s-a păstrat, în primul caz aceasta a rezultat în formă de clorohidrat, în timp ce, în cel de-al treilea caz, gruparea cianopropil a suferit o schimbare chimică neașteptată, transformându-se în derivatul halogenat octakis(3-cloropropil)octasilsesquioxan, așa cum rezultă din difracția de raze X și datele analizei elementale și spectrale. Obținerea octakis(cloropropil)octasilsesquioxanului a fost neașteptată, deoarece în aceste circumstanțe, ar fi fost mai probabilă hidroliza grupei CN la COOH, fiind cunoscut că asemenea reacții au loc în prezența acidului clorhidric concentrat.

#### *Analiza cristalografică*

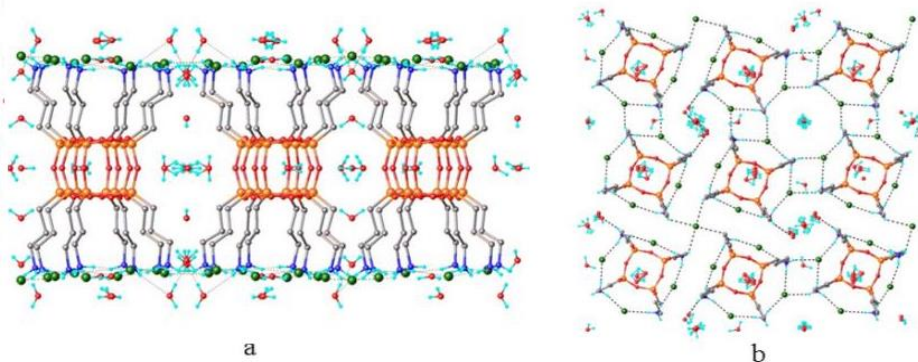
Conform analizei de difracție de raze X pe monocristal, compusul **1** prezintă structură cristalină ionică construită din cationi de octakis(3-amoniopropil)octasilsesquioxan, anioni clorură și molecule de apă ca solvat. Structura cristalină a compusului **1** este caracterizată de dezordine în cazul pozițiilor brațelor laterale amină, la fel și pentru amândoi anionii, astfel că rolul legăturilor de hidrogen în formarea structurii cristaline în acest caz nu a fost discutat. Cei patru anioni clorură sunt și ei dezordonați între cinci poziții cristalografice, ocupate parțial. Aceasta se presupune a se datora caracteristicilor de împachetare care au ca scop crearea condițiilor necesare formării tuturor legăturilor de hidrogen posibile atât intra- cât și intermoleculare cu  $NH_3^+$  ca donor. (Figura V.3).

Componentele structurii sunt aranjate în spațiul cristalului în două straturi bidimensionale (Figura V.4) datorită multiplexelor interacțiuni N-H...Cl, N-H...O și C-H...Cl.

În ansamblu, structura cristalină poate fi caracterizată ca o arhitectură supramoleculară complexă tridimensională care conține canale largi ocupate de molecule de apă statistic distribuite, poziții care nu sunt complet ocupate. Volumul accesibil solventului calculat folosind un subprogram al softului Olex2 constituie 33.8%.

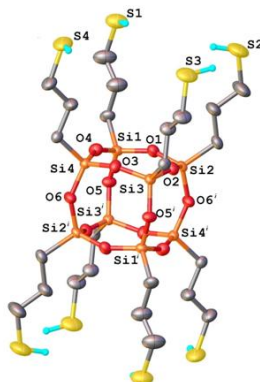


**Figura V.3.a** – Structura pe baza difracției de raze X a unității  $[\text{ClH}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  în structura cristalină a compusului **1**. Elipsoizii termici sunt desenați cu un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen nerelevanți nu sunt vizualizați pentru claritate. Toate siturile anionice sunt parțial ocupate; b - Orientarea turtită a brațelor 3-aminopropil în 1. Cod de simetrie: i) x, y, 1-z.



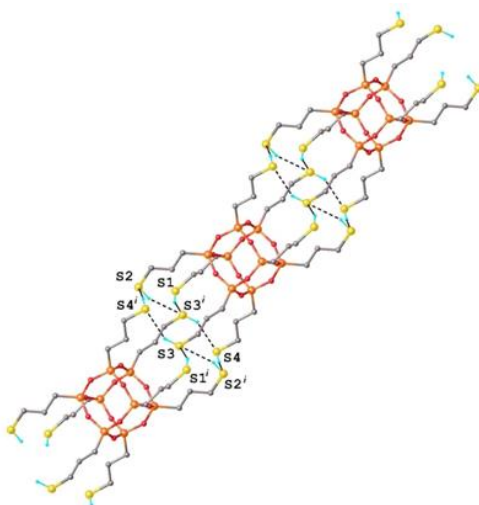
**Figura V.4.a** – Proiecția straturilor supramoleculare bi-dimensionale de-a lungul axei cristalografice b în structura cristalină **1**; b – Proiecția stratului supramolecular bidimensional de-a lungul axei cristalografice c în structura compusului **1** (codurile culorilor: Si – portocaliu, Cl – verde; O - roșu, C – gri, H – albastru)

Structura moleculară a compusului **2**, așa cum a fost obținută din datele de difracție de raze X, este prezentată în Figura V.5. Molecula  $[\text{HS}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (**2**) este generată din centrul de simetrie cristalografic, care este localizat în centrul cuștii octasilsesquioxanului. Structura monocristalinului arată că molecula **2** adoptă o conformație “squashed” turtită pentru cei opt substituenți 3-mercaptopropil și cubul  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  este alungit.



**Figura V.5.** Structura moleculară din difracția de raze X pentru  $[\text{HS}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (**2**). Atomii de hidrogen nerelevanți sunt omiși pentru claritate. Elipsoizii termici sunt desenați cu un nivel de probabilitate de 50%

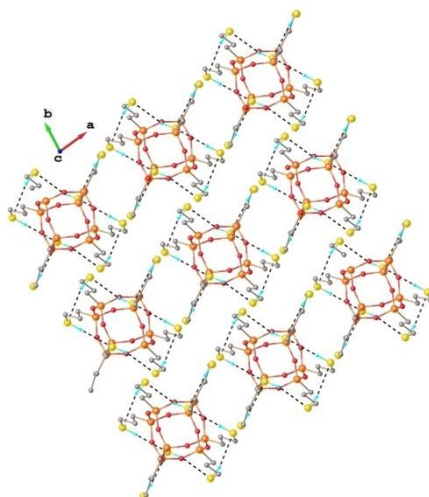
Structura moleculară a compusului **2** din datele de difracție de raze X demonstrează că, cușca  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  nu corespunde unui aranjament cubic ideal așa cum s-a observat pentru ceilalți compuși similar substituiți<sup>35-38</sup>  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{R}_8$ . Moleculele  $[\text{HS}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  adiacente sunt asociate în lanțuri supramoleculare uni-dimensionale (Figura V.6) datorită legăturilor de hidrogen intermoleculare S-H...S.



**Figura V.6.** Proiecția lanțului supramolecular 1D în structura cristalină a compusului **2**. Codurile de simetrie utilizate pentru generarea atomilor echivalenți: i) 1 - x, -y, 1 - z.

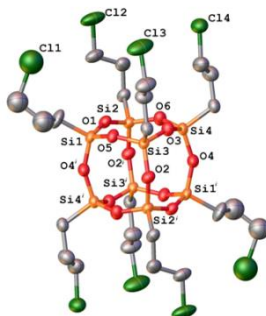
Structura cristalină este construită prin împachetarea paralelă 1D a arhitecturilor supramoleculare de-a lungul axei c, așa cum se arată în Figura V.7.





**Figura V.7.** Structura cristalină a compusului **2** de-a lungul axei *c*

Conform difracției de raze X, partea asimetrică a celulei elementare din structura cristalină a compusului **3**, octakis(3-cloroamoniumpropil)octasilsesquioxan, 3-Cl-POSSQ, conține două jumătăți de moleculă independente cristalografic și geometric  $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (notate cu *A* și *B*). Fiecare astfel de unitate este poziționată pe centrul de inversie și de aceea ele sunt centrosimetrice, așa cum este prezentat în Figura V.8.

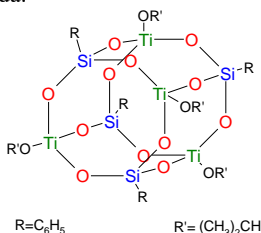


**Figura V.8.** Structura moleculară din difracția de raze X a compusului **3**,  $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (3-Cl-POSSQ) (doar pentru componentul *A*). Atomii de hidrogen nerelevanți nu sunt arătați pentru claritate. Elipsoizii termici sunt desenați cu un nivel de probabilitate de 50%. Doar o poziție dezordonată pentru grupa 3-cloropropil este prezentată

Primul studiu al cristalului la temperatura camerei<sup>46</sup> a sugerat că acest compus suferă o tranziție de fază dependentă de temperatură. Cel mai probabil, acest comportament reflectă flexibilitatea în conformație a grupărilor 3-cloropropil, care pot determina diferite împachetări ale moleculelor neutre în cristal.

#### V.2.4. Titan-silsesquioxan

Titan-silsesquioxanul, F3 (Figura V.16), a fost obținut prin reacția fenilsilanetriolului cu  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ <sup>53</sup> și caracterizat prin diferite metode analitice (IR, RMN, spectrometrie ED-XRF). Compusul este stabil în stare solidă.



**Figura V.16.** Structura titan-silsesquioxanului

Silsesquioxanul T8 având patru atomi de Si înlocuit alternant cu Ti (titan-silsesquioxan) a fost folosit ca adaos de 5% gr la o matrice siliconică. Incorporarea s-a realizat în soluție, iar compozitul rezultat s-a prelucrat sub formă de film reticulat de sine stătător. Studiile efectuate au relevat faptul că acest adaos afectează nesemnificativ comportarea la umiditate, dar induce o creștere semnificativă a permitivității dielectrice și o ușoară creștere a răspunsului electromecanic.

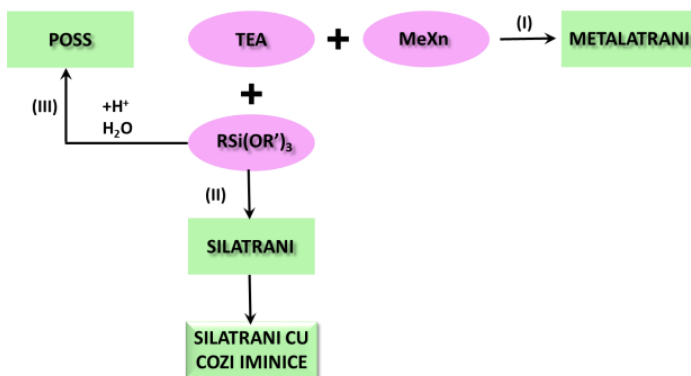
#### Referințe

26. A.M.C. Dumitriu, A. Bargan, M. Balan, C.D. Varganici, S. Shova, M. Cazacu, „Synthesis and characterization of octakis(3-chloroammoniumpropyl)octasilsesquioxane”, *Revue Roumaine de Chimie*, 2016, 61(4-5), 385-393, [http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2016/04/Art\\_24.pdf](http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2016/04/Art_24.pdf)
27. A.M.C. Dumitriu, M. Cazacu, A. Bargan, M. Balan, N. Vornicu, C.D. Varganici, S. Shova, „Full functionalized silica nanostructure with well-defined size and functionality: Octakis(3-mercaptopropyl)octasilsesquioxane”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, 799-800, 195-200, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.09.025>
28. A.M.C. Dumitriu, M. Balan, A. Bargan, S. Shova, C.D. Varganici, M. Cazacu, „Synthesis of functionalized silica nanostructure: Unexpected conversion of cyanopropyl group in chloropropyl one during HCl-catalysed hydrolysis of the corresponding triethoxysilane”, *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1110, 150-155, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.043>
46. B. Marciniak, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, M. Kubicki, “New, Effective Method of Synthesis and Structural Characterization of Octakis(3-chloropropyl)octasilsesquioxane”, *Organometallics*, 2008, 27 (4), 793-794, <https://doi.org/10.1021/om700962x>
53. N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H.W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, “Stable silanetriols as building blocks for the synthesis of titanasilasesquioxanes-model compounds for titanium-doped zeolites”, *Angewandte Chemie International Edition Engl.*, 1994, 33 1352-1354, <https://doi.org/10.1002/anie.199413521>

#### Concluzii generale și perspective

În contextul stabilit pe baza studiului de literatură s-au obținut o serie de compuși heterociclici cu siliciu și/sau metal și materiale pe baza lor de interes științific, atât fundamental cât și aplicativ.

Clasele de compuși dezvoltate în cadrul tezei sunt prezentate ilustrativ în Schema de mai jos:



• Plecând de la trietanol amină și săruri metalice s-au sintetizat și izolat trei heterocicluri continand metale, metalatrani: cobaltratul, nichelatratul și cupratranul. Aceștia au fost caracterizați din punct de vedere structural prin analize: elementală, spectrală și difracție de raze X pe monocristal. De asemenea, li s-au studiat comportarea termică, proprietățile magnetice și biologice. Analiza dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice pentru cupratran arată prezența interacțiunilor antiferomagnetice  $J=-1,99(7) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2,07$ . În cazul nichelatrului 3b, dependența de temperatură a susceptibilității magnetice, precum și măsurătorile de magnetizare (0-5 T) evidențiază prezența interacțiunilor feromagnetice ( $J=+7,17(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2,35(2)$  cu starea de bază  $S=2$ ). Analiza termogravimetrică a dovedit faptul că, compușii sunt stabili până la 220-290° C, când începe treapta cea mai importantă de descompunere. Acești compuși s-au dovedit a fi filleri eficienți pentru matricile siliconice conducând la creșterea permitivității dielectrice a compozitelor rezultate. De asemenea, cupratranul s-a dovedit a fi biologic activ împotriva câtorva fungi și bacterii.

• Prin hidroliza (3-aminopropil)trimetoxisilanului în prezență de trietanolamină și sodiu metallic s-a obținut (3-aminopropil)silatranel în forma carbatat. În absența sodiului metallic s-a obținut silatranel în stare neutră. Ambii compuși au fost izolați în stare cristalină și au fost caracterizați din punct de vedere structural prin analiză elementală, spectrală și difracție de raze X pe monocristal.

• Prin reacția 3-aminopropil)silatranelui cu patru derivați ai salicilaldehidei având ca substituenți hidrogen, 3,5-dicloro-, 3-metoxi- și respectiv 3,5-di-tert-butil s-au obținut noi baze Schiff, care au fost caracterizate prin analiză elementală, spectrală și difracție de raze X pe monocristal. Cu ajutorul spectrofotometriei UV au fost investigate tranzițiile moleculare electronice ale compușilor în solvenți cu diferite polarități. Comportarea lor termică a fost studiată atât prin analiză termogravimetrică, cât și prin calorimetrie cu scanare diferențială, aceasta din urmă relevând comportarea termocromă a compușilor, dovedită și prin apariția în spectrul IR a benzilor de absorbție caracteristice formei enolice la temperatura corespunzătoare fiecărei probe. În absența altor factori înafara vaporilor de apă, în atmosferă de azot, după expunerea timp de cinci ore, legăturile care sunt susceptibile la hidroliză, Si-C, Si-N și CH = N, nu sunt afectate. Activitatea biologică a compușilor a fost studiată prin teste specifice, dovedindu-se că doar compusul cu substituent metoxi, prezintă activitate biologică.

• 3-Aminopropiltriethoxisilanul, 3-mercaptopropiltrimetoxisilanul și 3-cianopropiltriethoxisilanul au fost hidrolizați în prezență de acid clorhidric, la temperatura camerei obținându-se octakis(3-cloroamoniumpropil)octasilsesquioxan (1), octakis(3-mercaptopropil)octasilsesquioxan (2) și octakis(cloropropil)octasilsesquioxan (3). Compușii

au fost caracterizați din punct de vedere structural prin analize: elementală, spectrală și difracție de raze X pe monocristal. Obținerea octakis(cloropropil)octasilsesquioxanului a fost total neașteptată, deoarece ar fi fost mai probabilă hidroliza grupei CN la COOH. Compusul **1** prezintă o arhitectură supramoleculară complexă tridimensională, compusul **2** are lanțuri supramoleculare unidimensionale, în timp ce în compusul **3** are o structură moleculară, neexistând interacțiuni intermoleculare semnificative, cu excepția câtorva contacte scurte slabe C-H...Cl. Atât stabilitatea termică cât și umiditatea s-au dovedit a fi dependente de natura grupei organice. Silsesquioxanul care conține gruparea mercapto a fost cel mai stabil termic, dar adsorbe cea mai mare cantitate de umiditate. Acest compus a fost singurul care a prezentat activitate biologică.

•Titan-silsesquioxanul, a fost obținut prin reacția fenilsilantriolului cu  $Ti(OiPr)_4$  și folosit ca adaos de 5% gr la o matrice siliconică în soluție. Compozitul rezultat s-a prelucrat sub formă de film reticulat de sine stătător. Astfel:

•S-au obținut 13 structuri heterociclice noi: trei atrani (dintre care unul în două modificații structurale), doi silatrani, patru baze Schiff ale 3-aminopropilsilatranelui și trei silsesquioxani oligomerici poliedri funcționalizați, care au fost complet caracterizate și înregistrate în baza de date cristalografice CCDC (CCDC-832516, CCDC-883527, CCDC-883526 și CCDC-883528, CCDC-832513, CCDC-883526 și CCDC-883528, CCDC-832515, CCDC-1543444, CCDC-1543446, CCDC-1543447, CCDC-959469, CCDC-959470, CCDC-959468). S-a obținut și un titanosilsesquioxan care însă nu a putut fi izolat în stare pură, cristalină.

•Pentru compușii obținuți s-au evaluat proprietăți generale (termice și de suprafață) sau specifice (magnetice, electrice, optice, biologice) care să permită identificarea potențialului lor aplicativ. Atrani și titan-silsesquioxanul s-au folosit ca adaosuri cu rol de potențiatori ai permitivității dielectrice în matrici siliconice evaluându-se performanțele termice, dielectrice, mecanice și electromecanice ale materialelor rezultate.

•Rezultatele prezentate în cadrul acestei teze au fost acceptate de comunitatea științifică, fiind cuprinse în opt articole publicate și prezentate la douăsprezece manifestări științifice.

## **Diseminarea rezultatelor**

### **Lucrări științifice în reviste cotate ISI**

- 1. Dumitriu, A.M.C.;** Cazacu, M.; Shova, S.; Turta, C.; Simionescu, B. Synthesis and structural characterization of 1-(3-aminopropyl)silatrane and some new derivatives, *Polyhedron*, **2011**, 11, 33(1): 119-126, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.11.014>, **F.I.=2.01**
- 2. Dumitriu, A.M.C.;** Cazacu, M.; Bargan, A.; Shova, S.; Turta, C. Cu(II) and Ni(II) complexes with a tri-, tetra- or hexadentate triethanolamine ligand: Structural characterization and properties, *Polyhedron*, **2013**, 2, 50(1): 255-263, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.11.009>, **F.I.=2.01**
- 3. Cazacu, M.;** Racles, C.; Zaltariov, M.F.; **Dumitriu, A.M.C.;** Ignat, M.; Ovezea, D.; Stiubianu, G. Electroactive composites based on polydimethylsiloxane and some new metal complexes, *Smart Materials and Structures*, **2013**, 9, 22(10): 104008, <https://doi.org/10.1088/0964-1726/22/10/104008>, **F.I.=3.543**.
- 4. Stiubianu, G.;** **Dumitriu, A.M.C.;** Varganici, C.D.; Tugui, C.; Iacob, M.; Bele, A.; Cazacu, M. Changes induced in the properties of dielectric silicone elastomers by the incorporation of transition metal complexes, *High Performance Polymers*, **2015**, 28 (8), 915-926, <https://doi.org/10.1177/0954008315610393>, **F.I.=1.584**.

- 5. Dumitriu, A.M.C.;** Cazacu, M.; Bargan, A.; Balan, M.; Vornicu, N.; Varganici, C.D.; Shova, S. Full functionalized silica nanostructure with well-defined size and functionality: Octakis(3-mercaptopropyl)octasilsesquioxane, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, 799-800, 195-200. <https://doi.org/10.1016/j.organchem.2015.09.025>. **F.I.=2.173.**
- 6. Dumitriu, A.M.C.;** Balan, M.; Bargan, A.; Shova, S.; Varganici, C.D.; Cazacu, M. Synthesis of functionalized silica nanostructure: Unexpected conversion of cyanopropyl group in chloropropyl one during HCl-catalysed hydrolysis of the corresponding triethoxysilane, *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1110, 150-155. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.043>, **F.I.=1.599**
- 7. Dumitriu, A.M.C.;** Bargan, A.; Balan, M.; Varganici, C.D.; Shova, S.; Cazacu, M. Synthesis and characterization of octakis(3-chloroammoniumpropyl)octasilsesquioxane, *Revue Roumaine de Chimie*, 2016, 61, (4-5), 385-393, [http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2016/04/Art\\_24.pdf](http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2016/04/Art_24.pdf), **F.I.=0.246.**
- 8. Bargan, A.;** Zaltariov, M.F.; Macsim, A.M.; Soroceanu, A.; Vlad, A.; Dascalu, M.; **Dumitriu, A.M.C.;** Shova, S.; Varganici, C.D.; Cazacu, M. Keto-enol tautomerism in new silatranes Schiff bases tailed with different substituted salicylic aldehyde, *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13, 3100-3111, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.09.001>. **F.I.=4.762.**

### **Lucrări științifice în reviste cotate ISI – în domenii conexe tezei**

- 1. Muresan, E.;** Drobeta, M.; Bargan, A.; **Dumitriu, A.M.C.** Hard porous chromium containing microspheres as new catalysts for the esterification reaction of acetic acid with epichlorohydrin, *Central European Journal of Chemistry*, 2014, 4, 12(4), 528-536, <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0403-4>, **F.I.=1.33.**

### **Manifestări științifice naționale**

- C.1.** „Sinteza și caracterizarea structurală a 1-(3-aminopropil)silatranului și derivați ai acestuia”, Dumitriu A.M.C., Cazacu M., Shova S., Turta C., A XXIII-a Sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, Iași, 29 septembrie - 1 octombrie 2011, *Comunicare*
- C2.** “Structuri heterociclice organo-anorganice: sinteză și caracterizare structurală”, Dumitriu A.M.C., Cazacu M., Shova S., Turta C., ZUAIC, 2011, *Poster*
- C3.** “Titaniumsilsesquioxane synthesis and use as filler for silicone polymers”, Dumitriu, A.M.C., Cazacu, M., Nistor, A., Varganici, C.- D., Stiubianu, G., Zilele Universității “Alexandru Ioan Cuza” Iași, 25-26 octombrie 2012, *Poster*
- C4.** “Sinteza unei noi baze schiff conținând metal prin condensarea 1-(3-aminopropil)silatranului cu formil-ferocenu”, Dumitriu A.M.C., Vlad A., Cazacu M., Iacob M., Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari, Iași, 3-5 octombrie 2013, *Poster*
- C5.** “New supramolecular polyhedral oligomeric silsesquioxanes synthesis and structural Characterization”, Dumitriu A.M.C., Cazacu M., Shova S., Recent Achievements in Organic and Supramolecular Chemistry, ZUAIC, 31 octombrie-2 noiembrie 2013, *Comunicare*
- C.6.** “Metal complexes of a siloxane ligand derived from pyrrole 2-carbaldehyde”, Bargan, A., Dumitriu, A. M. C., Vlad, A., Cazacu, M., A XXXV-a Conferință Națională de Chimie Călimănești – Căciulata, 02-05 octombrie 2018, *Poster*
- C.7.** “Sinteza, caracterizarea structurala și proprietatile de interes pentru noi baze Schiff continand silatrani”, Bargan, A., Vlad, A., Dumitriu, A.M.C., Cazacu, M., Shova, S., Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari, Iași, 2-4 octombrie 2019, *Poster*

### **Manifestări științifice internaționale**

**C.1.** „New Cu-, Co-, Ni-a-tranes: synthesis and structural characterization”, Dumitriu, A.M.C., Cazacu, M., Shova, S., Nistor, A., , The XVII-th Conference „Physical methods in Coordination and Supramolecular Chemistry” Chisinau, 24-26 october 2012. *P32-PIII, Poster*

**C.2.** “Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: Synthesis and Structural Characterization”, Dumitriu, A.M.C., Cazacu, M., Shova, S., Nistor, A., - 18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering - Sinaia, septembrie 2013, *Comunicare*

**C3.** „Heterocyclic compounds with silicon and metal”, Dumitriu A.M.C., Bargan A., Cazacu M., The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, 28-30 mai 2014, *Comunicare*

**C.4.** “Polysiloxane - Metal Complexes Composites. Preparation and Properties”, Dumitriu, A.M.C., Bele, A., Stiubianu, G., Cazacu, M., Racleș, C., Bargan, A., XIème Colloque Franco-Roumain sur les Polymères Pitești (Cornul Vanatorului) – Roumanie 27-29 août 2014, *Poster*

**C5.** “Heterocyclic ligands with silatranyl groups : synthesis and properties”, Dumitriu A.M.C., Vlad A., Bargan A., Shova S., Cazacu M., Le huitième colloque franco – roumain de chimie appliquée, Montpellier, France, 15 - 18 Septembre 2014, *Poster*

### **Proiecte de cercetare științifică**

1. Proiect de tip Fonduri Structurale, ID-570, COD SMIS-12473, “Sinteza și studii metalosiloxanilor polimerici - noi materiale de interes pentru cataliză și nanoștiințe – POLISILMET”: Proiect POS CCE: ID 570, Cod SMIS-CSNR 12473, contract nr. 129/2.06.2010-aug 2012.

2. Proiect PN-II-ID-PCE-2012-4, “Noi rețele de coordinare conținând punți flexibile polifuncționale”, Contract 53/2/09.2013, membru, 2013-2016.

3. Proiect bilateral PN-II-CT-RO-AT-2013-1 Romania-Austria, cu tema: "Compuși coordinativi pe bază de liganzi siloxanici/silanici cu acțiune antitumorală", membru, sept 2013- sept 2014

4. Proiectul bilateral 690/16.04.2013 Romania-Republica Moldova, cu tema: "Compuși coordinativi ai elementelor de tranziție pe bază de liganzi polidentati flexibili ca agenți biologice activi și precursori pentru materiale oxidice", membru, apr 2013-sept 2014

### **Premii si distinctii**

\* **Premiul 3-** Dumitriu, A.–M.-C., Cazacu, M., Shova, S., **Nistor, A.**, „New Cu-, Co-, Ni-a-tranes: synthesis and structural characterization”, The XVII-th Conference „**Physical methods in Coordination and Supramolecular Chemistry**” Chisinau, 24-26 october 2012. P32-PIII

\* **Premiul Fotochimica** - Societatea de Chimie din România - Secția Tinerilor Chimiști noiembrie 2013