|  |  |
| --- | --- |
| **Programul:** | **IDEI** |
| **Tipul proiectului:** | [**Proiecte de cercetare**](http://www.mct-excelenta.ro/index.php?id=415) **exploratorie** |
| **Cod proiect:** | **PCE\_2012-4-0261** |
| **Nr. contract** | **53/02.09.2013** |
| **Denumirea proiectului:** | **Noi reţele de coordinare conţinând punţi flexibile polifuncţionale** |

**RAPORT ȘTIINȚIFIC**

**ANUL 2016**

**Obiective:**

* 1. **Prepararea de reţele extinse pe bază de clusteri metalici preformati sau formați *in situ* și a liganzilor obținuți în cadrul proiectului**
  2. Prepararea de reţele pe bază de liganzi flexibili și diferiți precursori metalici.
  3. Determinarea compoziţiei chimice şi structurii compuşilor metalici obţinuţi utilizând metode fizice de analiză: analiză elementală, TGA, FTIR (MIR/FIR), EDXRF, incusiv metoda de analiză cu raze X pe monocristal.
  4. Selectarea structurilor de interes şi investigarea lor prin SEM, TEM, AFM pentru evaluarea morfologiei şi porozităţii; studiul proprietăţilor de suprafaţă prin DVS.
  5. **Evaluarea unor proprietăți și aplicații potențiale pentru rețelele metalo-siliconice obținute**

2.1. Testarea funcționării rețelelor în găzduirea diferitelor molecule oaspete cu rol de depozitare, separare, cataliză, etc.

**Rezultate preconizate:**

**🗹Cel puţin o rețea nouă conținând clusteri metalici și punți flexibile**– ***obiectiv îndeplinit***

***S-au obtinut noi rețele pe bază de liganzi flexibili și diferiți precursori metalici*** a căror structură a fost confirmată prin metode fizice de analiză: analiză elementală, TGA, FTIR (MIR/FIR) EDXRF și prin difracție de raze X pe monocristal. Pentru structurile de interes au fost evaluate morfologia (prin AFM, SEM și TEM) și porozitatea (din izotermele de sorbție/desorbție a H2 și N2) precum și proprietățile de suprafață (din izotermele de sorbție/desorbție a vaporilor de apă-DVS).

**🗹Rezultatele la cel puțin un test de aplicabilitate pentru trei rețele obținute** -  ***obiectiv îndeplinit***

***Pentru structurile de interes obținute în cadrul proiectului (rețele extinse conținând metal sau pe bază de clusteri metalici preformați sau formați in situ și diferiți liganzi obținuți în cadrul proiectului)*** au fost evaluateunele propretăți și aplicații potențiale în domenii precum: cataliză, activitate antimicrobiană, fluorescență, magnetism. De asemenea s-a estimat din punct de vedere teoretic și practic funcționarea acestora în găzduirea diferitelor molecule ospete (N2, H2, CO2, vapori de apă, etc ).

**🗹Cel puţin o prezentare la o manifestare ştiinţifică**-  ***obiectiv îndeplinit***

Rezultatele cerecetărilor efectuate în această etapă a proiectului au fost prezentate ***în cadrul manifestărilor științifice naționale și internaționale sub forma a 4 comunicări orale, dintre care una premiata la o conferință internaționalăsi un poster.***

***Prezentăriorale la manifestăriștiințificeinternaționale:***

1. Mirela-Fernanda Zaltariov**,** NicoletaVornicu, Maria Cazacu, Angelica Vlad, **Evaluarea activității biologice a unor complecși metalici cu liganzi flexibili de tip baze Schiff,** Zilele Universității Apollonia “Pregătim viitorul promovând excelența” 3-5 martie **2016**, Iasi**– prezentare orala**.
2. Mirela Zaltariov**,** Maria Cazacu, Angelica Vlad, Sergiu Shova, **Coordination polymers of bis(p-carboxyphenyl)diphenylsilane and Zinc(II) ions: structural diversity and photoluminescence properties***, SCTE 2016 - 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, April 11th – 15th, Zaragoza, Spania,**2016 – lucrare premiată.**
3. Angelica Vlad, Mirela Zaltariov, Maria Cazacu, Sergiu Shova, **Synthesis, structure and magnetic properties of manganese-organic frameworks of a V-shaped bis(p-carboxyphenyl)diphenylsilane,***SCTE 2016 - 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, April 11th – 15th, Zaragoza, Spania, **2016 –prezentare orala**.
4. Mirela-Fernanda Zaltariov, Maria Cazacu, GhenadieNovitchi, Cyrille Train, SergiuShova, Vladimir Arion, **Synthesis, structural characterization and ferromagnetic interactions in a silicon-containing chloride-bridged cluster [Co2Cl2(HL)4][CoCl4]·4CH3CN,***ACS on Campus*, University Politehnica of Bucharest*,* May 13, **2016 – prezentare orala.**
5. Mirela-Fernanda Zaltariov, Maria Cazacu, Angelica Vlad, **MOFs built on tri-, tetra-, penta- and infinite nuclear clusters and silane polycarboxylic acids**, *Eighth CristoforI. Simionescu Symposium Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science, June, 1-2, Iasi,* **2016 – poster.**

**🗹Cel puţin două articole ştiinţifice trimise la o revistă cotată ISI**- ***obiectiv îndeplinit***

Rezultatele obținute în această etapă a proiectului s-au concretizat în ***7 publicatii în reviste de specialitate cotate ISI*** al căror factor de impact însumează **15.536**.

**Lucrăripublicate:**

1. Mirela-Fernanda Zaltariov, Maria Cazacu, Liviu Sacarescu, Angelica Vlad, Ghenadie Novitchi, Cyrille Train, Sergiu Shova,Vladimir B. Arion, *Oxime-Bridged Mn6 Clusters Inserted in One-Dimensional Coordination Polymer*, **Macromolecules**, DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01149, **2016**(**F.I. 5.554**).
2. Mirela-Fernanda Zaltariov, Corneliu Cojocaru, Sergiu Shova, Liviu Sacarescu, Maria Cazacu, *Synthesis, structural characterization and quantum chemical studies of silicon-containing benzoic acid derivatives*, **Journal of Molecular Structure**, **2016**, 1120, 302-316 (**F.I. 1.780**).
3. Angelica Vlad, Mirela-Fernanda Zaltariov, Sergiu Shova, Maria Cazacu, Mihaela Avadanei, Alina Soroceanu, Petrisor Samoila, *New Zn(II) and Cu(II) complexes with in situ generated N2O2 siloxane Schiff base ligands*, **Polyhedron, 2016**, 115, 76-85 (**F.I. 2.108**).

## [Angelica Vlad](http://pubs.rsc.org/en/results?searchtext=Author%3AAngelica%20Vlad),  [Mirela-Fernanda Zaltariov](http://pubs.rsc.org/en/results?searchtext=Author%3AMirela-Fernanda%20Zaltariov),  [Sergiu Shova](http://pubs.rsc.org/en/results?searchtext=Author%3ASergiu%20Shova),   [Ghenadie Novitchi](http://pubs.rsc.org/en/results?searchtext=Author%3AGhenadie%20Novitchi),  [Cyrille Train](http://pubs.rsc.org/en/results?searchtext=Author%3ACyrille%20Train),  [Maria Cazacu](http://pubs.rsc.org/en/results?searchtext=Author%3AMaria%20Cazacu), *Metal–organic frameworks based on tri- and penta-nuclear manganese(II) secondary building units self-assembled by a V-shaped silicon-containing dicarboxylate*, RSC Advances, 2016, 6, 37412-37423 (F.I. 3.289).

1. Ana-Maria-Corina Dumitriu, Mihaela Balan, Alexandra Bargan, Sergiu Shova,Cristian-Dragos Varganici, Maria 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 (**F.I. 1.780**).
2. R. I. Gurtovyi, L. V. Tsymbal, S. Shova, Ya. D. Lampeka, *Effect of the structure of aromatic nitro compounds on the efficiency of luminescence quenching of the metal–organic framework of zinc(II) 4,4-diphenyldicarboxylate*, **Theoretical and Experimental Chemistry, 2016,** 52, 44-50 (**F.I. 0.815**).
3. Ana–Maria-Corina Dumitriu, Alexandra Bargan, Mihaela Balan, Cristian-Dragos Varganici, Sergiu Shova, Maria Cazacu, Synthesis and characterization of octakis(3-chloroammoniumpropyl)octasilsesquioxane***,* Revue Roumaine de Chimie** **2016**, 61(4-5), 387-395 **(F.I. 0.21).**

**🗹*Raport ştiinţific***-***obiectiv îndeplinit.***

Tabel centralizator cuprinzând o parte din rezultatele obținute în această etapă a proiectului

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Nr. Crt.** | **Tip compus/structură** | **Metode de confirmare, investigare** | ***Observații*** |
| **Obiectiv 1. Prepararea de reţele extinse pe bază de clusteri metalici preformați sau formați *in situ* și a liganzilor obținuți în cadrul proiectului*.*Indicator prevăzut: cel puţin o rețea nouă conținând clusteri metalici și punți flexibile; *Indicator Realizat.***  ***1.1.Prepararea de reţele pe bază de liganzi flexibili și diferiți precursori metalici- obiectiv îndeplinit;***  ***1.2.Determinarea compoziţiei chimice şi structurii compuşilor metalici obţinuţi utilizând metode fizice de analiză: analiză elementală, TGA, FTIR (MIR/FIR), EDXRF, inclusiv metoda de analiză cu raze X pe monocristal -obiectiv îndeplinit***  1.3. ***Selectarea structurilor de interes şi investigarea lor prin SEM, TEM, AFM pentru evaluarea morfologiei şi porozităţii; studiul proprietăţilor de suprafaţă prin DVS- obiectiv îndeplinit*** | | | |
| **1.** | * ***Obținerea de rețele de coordinare pe baza clusterului tetranuclear preformat [Cu4(μ4-O)(L)2(CH3COO)2]***   **D:\My Documents\Desktop\SCHEMA POLIMERI ACP_CU4.tif**  Reacţia de obţinere a rețelelor de coordinare **P1-P4**pornind de la clusterul preformat [Cu4(μ4-O)(L)2(CH3COO)2].  **D:\RAPORT STIINTIFIC IDEI 2013_MIRELA\2016\shI_3132_MZ.jpg**  Structura determinată prin difractie de raze X pe monocristal și spectrul FTIR al clusterului tetranuclear preformat [Cu4(μ4-O)(L)2(CH3COO)2].  Spectrele FTIRale retelelor de coordinare **P1**si**P3**  D:\RAPORT STIINTIFIC IDEI 2013_MIRELA\2016\shI_3104_MC.jpg  Structuradeterminată prin difracție de raze X pe monocristal a rețelei de coordinare **P4** | FTIR (MIR/FIR)  EDXRF  XRD | Indicator de realizare |
| **2.** | Reacţia de obţinere a rețelei de coordinare**Zn\_MOF\_1**    Spectrele FTIR: MIR si FIR ale retelei de coordinare **Zn\_MOF\_1**  D:\My Documents\Desktop\p2_.tif  Spectrul EDXRF și structura clusterului de oxid de zinc din structura retelei de coordinare **Zn\_MOF\_1**  D:\My Documents\Desktop\469_4.tif  Structura determinată prin difracție de raze X pe monocristal a rețelei de coordinare **Zn\_MOF\_1**  D:\My Documents\Desktop\tg mof 10 mkg.tifD:\My Documents\Desktop\dsc mof 10 mkg.tif  Curbele TG/DTG si DSC ale rețelei de coordinare **Zn\_MOF\_1**  D:\My Documents\Desktop\dvs mof a0 mkg.tif  Izotermele de sorbție/desorbție a vaporilor de apă și a N2 ale rețelei de coordinare **Zn\_MOF\_1** | FTIR (MIR/FIR)  Analiză elementală  XRD  TG/DTG  DSC  DVS  Sorbția de N2 | Indicator de realizare |
| **3.** | Reacţia de obţinere a rețelei de coordinare **Zn\_MOF\_2**    Spectrele FTIR și EDXRF ale retelei de coordinare**Zn\_MOF\_2**  D:\My Documents\Desktop\P1_3cps.tif**D:\My Documents\Desktop\dvs 3cps zn.tif**  Structura 3D a rețelei de coordinare **Zn\_MOF\_2** și izotermele de sorbție/desorbție a vaporilor de apă  **D:\My Documents\Desktop\tg 3cps.tifD:\My Documents\Desktop\dsc 3cps zn.tif**  Curbele TG/DTG și DSC ale rețelei de coordinare **Zn\_MOF\_2** | FTIR (MIR/FIR)  Analiză elementală  XRD  TG/DTG  DVS | Indicator de realizare |
| 4. | Structura determinată prin difracție de raze X pe monocristal a polimerului de coordinare [MnIII6(µ3-O)2(salox)6(H2salox)(μ-L)(H2O)3]n    Distribuțiadimensiuniiagregatelorformate in DMF (a) șicloroform (b).  D:\DRAFTURI\LUCRARE MN6\Mn 6 aprilie 2016\figuri Mn6\f9.tif  Imaginile TEM ale agregatelor obținute din DMF (a), cloroform (b), prin evaporarea solventului, imaginile SEM ale filmului obtinut din cloroform (c), structura posibilă a unei vezicule (d).    Imaginile AFM ale filmului format prin evapoarea solventului în absența câmpului magnetic (stânga) și în prezențacâmpului (dreapta) la temperature camerei și presiune normala | Evaluarea morfologiei prin SEM, TEM, AFM și DLS | Indicator de realizare |
| **Obiectiv 2. Evaluarea unor proprietăți și aplicații potențiale pentru rețelele metalo-siliconice obținute; Indicator prevăzut: Rezultatele de la cel puțin un test de aplicabilitate pentru trei rețele obținute. *Indicator realizat.***   * 1. ***Testarea funcționării rețelelor în găzduirea diferitelor molecule oaspete cu rol de depozitare, separare, cataliză, etc. -obiectiv îndeplinit*** | | | |
| **1.** | * ***Evaluarea proprietăţilor antimicrobiene ale unor complecși metalici de Cu2+şi Zn2+ cu liganzi de tip baze Schiff*** | Studiile privind activitatea antimicrobiană s-au efectuat pe trei specii de fungi (Aspergillus fumigatus ATCC 66567, Penicillium chrysogenum ATCC 20044, Fusarium ATCC 20327 ) şi două de bacterii (Pseudomonas sp. ATCC 15780 și Bacillus sp. ATCC 31073) | Indicator de realizare |
| **2.** | * ***Evaluarea proprietăţilor de emisie (fluorescență) ale unor complecși metalici și rețele extinse pe baza ionilor de Zn2+si liganzi de tip baze Schiff și acizi carboxilici***       Spectrele de fluorescenţă ale a-[Zn(LA)2] şi b-[Zn(HLB)2(H2O)2]2+ | UV-vis  Fluorescenta | Indicator de realizare |
| **3.** | * ***Evaluarea proprietăţilor catalitice în hidrocarboxilarea alcanilor liniari și ciclici ale complexului [Cu4(μ4-O)(L2)2Cl4]***     Hidrocarboxilarea, într-o singurăetapă în condiţii blânde, a alcanilor C*n* (*n* = 5−8) în acizi carboxilici C*n*+1în prezențacatalizatorului [Cu4(μ4)(L2)2Cl4]  Versatilitatea substratului şi selectivitatea în hidrocarboxilarea directă a alcanilor ciclici şi liniari la acizi carboxilici în prezenţacatalizatorului de cupru(II)     * ***Oxidarea peroxidativă a ciclohexanului***     Oxidareaciclohexanului la ciclohexanol şi ciclohexanonă în prezențacatalizatorului [Cu4(μ4)(L2)2Cl4] | Hidrocarboxilarea alcanilor liniari și ciclici;  Oxidarea peroxidativă a ciclohexanului;  Oxidarea 1-feniletanol cu ajutorul microundelor, în absenţa solvenţilor; | Indicator de realizare |
|  | Randamentul total (ciclohexanol şi ciclohexanonă) în funcție de timp în oxidareaciclohexanului de H2O2 (50% soluţie apoasă) la 50 °C in CH3CN catalizată de complexul de cupru(II)     * ***Oxidarea 1-feniletanol cu ajutorul microundelor, în absenţa solvenţilor***     Oxidarea 1-feniletanol la acetofenonă prin iradiere cu microunde, în absenţa solvenţilor în prezențacatalizatorului [Cu4(μ4)(L2)2Cl4]  Rezultatele catalizei în prezenţa complexului de cupru a 1-feniletanol în acetofenonă prin iradiere cu microunde în absenţa solventului |  | Indicator de realizare |
| **4.** | ***Testarea funcționării rețelelor în găzduirea diferitelor molecule oaspete cu rol de depozitare, separare, cataliză, etc***   * ***Evaluarea capacității de sorbție de gaze (H2 și N2)***   Datele sorbţiei pentru rețeaua de coordinare [Zn2(azopy)2H2L]n      Izotermele de sorbţie/desorbţie de H2 și N2si reprezentare a retelei de coordinare [Zn2(azopy)2H2L]n    Reprezentare a retelei de coordinare  si izotermele de sorbţie/desorbţie de N2a retelei de coordinare *{[Zn2(COO)4(DMF)2]·0.8DMF}n*   * ***Estimarea volumului accesibil pentru diferite molecule oaspete: vapori de apă, N2, H2, CO2 a rețelelor de coordinare Zn\_MOF\_1 și Zn\_MOF\_2*** | Sorbtia de gaze  DVS  Olex 2  Mercury | Indicator de realizare |
|  | Estimarea teoretică a volumului liber accesibil la diferite molecule oaspete a rețelei Zn\_MOF\_1  Estimarea teoretică a volumului liber accesibil la diferite molecule oaspete a rețelei Zn\_MOF\_2 |  |  |

***Toate obiectivele prevăzute în planul de realizare a proiectului în etapa 2016 au fost îndeplinite!***