



ACADEMIA ROMÂNĂ
Școala de Studii Avansate a Academiei Române
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**PROLIGANZI ȘI COMPUȘI DE COORDINARE, AVÂND
FRAGMENTE FLEXIBILE ȘI HIDROFOBE, CAPABILI DE AUTO-
ORGANIZARE**

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:
Dr. MARIA CAZACU

DOCTORAND:
MĂDĂLIN DĂMOC

2023

CUPRINS

LISTĂ CU ABREVIERI ȘI SIMBOLURI	7
LISTĂ COMPUȘI	11
I. INTRODUCERE	14
I.1. Contextul cercetărilor	14
I.2. Importanța, noutatea și actualitatea temei	16
I.3. Premisele cercetării	17
I.4. Scopul tezei	18
I.5. Obiectivele cercetării	18
I.6. Principalele rezultate	18
II. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII	20
II.1. Proliganzi și compuși de coordinare cu flexibilitate conformațională	20
<i>II.1.1. Baze Schiff și complecși metalici ai acestora</i>	20
<i>II.1.2. Liganzi O- sau N- donori</i>	22
<i>II.1.3. Liganzi S- sau P- donori</i>	25
II.2. Particularități ale legăturii Si-O și Si-C. Siloxani/silani	27
<i>II.2.1. Flexibilitatea compușilor siloxanici</i>	27
<i>II.2.2. Reacții la legăturile Si-O și Si-C</i>	30
II.3. Interacțiuni supramoleculare și autoasamblarea/auto-organizarea liganzilor și compușilor de coordinare	32
<i>II.3.1. Hidrofobia metilsiloxanilor</i>	32
<i>II.3.2. Tensiunea superficială a siliconilor</i>	33
<i>II.3.3. Influența ionilor metalici asupra proprietăților de suprafață</i>	37
<i>II.3.4. Principii ale autoasamblării/auto-organizării</i>	38
<i>II.3.5. Cristale lichide (LC)</i>	44
II.4. Concluzii	48

III. CONTRIBUȚIA PERSONALĂ	49
III.1. Baze Schiff derivate de la 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan.....	49
<i>III.1.1. Scopul și motivația studiului</i>	<i>49</i>
<i>III.1.2. Sinteza și caracterizarea noilor compuși</i>	<i>50</i>
<i>III.1.3. Spațiator siloxanic comparativ cu spațiator alchilic: influența asupra reactivității</i>	<i>52</i>
<i>III.1.4. Capacitatea de autoasamblare</i>	<i>54</i>
<i>III.1.5. Capacitatea de complexare a ionilor metalici.....</i>	<i>56</i>
<i>III.1.6. Alți derivați de 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan.....</i>	<i>58</i>
<i>III.1.7. Concluzii.....</i>	<i>61</i>
III.2. Complecși metalici ai bazelor Schiff derivate de la 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan.....	62
<i>III.2.1. Scopul și motivația studiului</i>	<i>62</i>
<i>III.2.2. Sinteza și caracterizarea complexilor metalici.....</i>	<i>63</i>
<i>III.2.3. Comportarea de cristal lichid (LC).....</i>	<i>67</i>
<i>III.2.4. Proprietăți dielectrice</i>	<i>71</i>
<i>III.2.5. Stare cristalină versus stare amorfă.....</i>	<i>74</i>
<i>III.2.6. Emisie indusă de agregare</i>	<i>76</i>
<i>III.2.7. Cristale lichide de tip nematic biaxial</i>	<i>79</i>
<i>III.2.8. Cuplarea mezomorfismului cu proprietățile magnetice.....</i>	<i>82</i>
<i>III.2.8.1. Scopul și motivația studiului</i>	<i>82</i>
<i>III.2.8.2. Sinteza și caracterizarea unui complex dinuclear de Co(II)/Co(III) cu spațiator alchilic ...</i>	<i>84</i>
<i>III.2.8.3. Comportamentul termic și autoasamblarea complexilor de Co(II) și Co(II)/Co(III)</i>	<i>86</i>
<i>III.2.8.4. Studiul proprietăților magnetice ale complexilor de Co(II) și Co(II)/Co(III)</i>	<i>88</i>
<i>III.2.8.5. Autoasamblarea în câmp magnetic a complexului de Co(II).....</i>	<i>89</i>
<i>III.2.8.6. Formulări printabile 3D pe bază de compozit CoL¹/PDMVS cu răspuns la stimuli magnetici...94</i>	
<i>III.2.9. Concluzii.....</i>	<i>97</i>
III.3. Derivatizarea unor compuși pe bază de siliciu prin reacții de eterificare	99

III.3.1. Scopul și motivația studiului	99
III.3.2. Sinteza și caracterizarea noilor compuși	100
III.3.3. Obținerea de noi silacicluri prin reacții în cascadă. Identificarea mecanismului de reacție	101
III.4. Derivatizarea compușilor siliconici cu 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol prin reacții de S-alkilare.....	110
III.4.1. Scopul și motivația studiului	110
III.4.2. Sinteza și caracterizarea noilor compuși	112
III.4.3. Capacitatea de autoasamblare în soluție	115
III.4.4. Proprietăți optice ale agregatelor în soluție.....	118
III.4.5. Obținerea de silanoli utilizând surse de iradiere de energie mare	126
III.4.6. Concluzii.....	128
III.5. Complecși de Au(ii) ai 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazolului S-alkilat cu fragmente siliconice.....	129
III.5.1. Scopul și motivația studiului	129
III.5.2. Sinteza și caracterizarea noilor compuși	129
III.5.3. Concluzii.....	135
III.6. Baze Schiff ale 3,5-dibromosalicilaldehydei cu amine derivate de la 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazolul S-alkilat cu fragmente siliconice.....	137
III.6.1. Scopul și motivația studiului	137
III.6.2. Sinteza și caracterizarea noilor compuși	137
III.6.3. Comportamentul de cristal lichid.....	140
III.6.4. Concluzii.....	143
III.7. Noi derivați siliconici având atașate diverse fragmente organice	144
III.7.1. Acid dicarboxilic prin cicloadiție 1,3-dipolară.....	144
III.7.2. Imină conținând unități de 1,2,4-triazol și tris(trimetilsiloxi)silan	146
III.7.3. Concluzii.....	146
IV. CONCLUZII GENERALE.....	148

V. PERSPECTIVE.....	150
VI. BIBLIOGRAFIE.....	157
VII. ANEXE.....	185
Materiale.....	185
Echipamente și proceduri experimentale.....	186
S1. Baze Schiff derivate de la 1,3-Bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan.....	191
<i>S1.1. Sinteza și caracterizarea noilor compuși.....</i>	<i>191</i>
<i>S1.2. Spațiator siloxanic comparativ cu spațiator alchilic: influența asupra reactivității.....</i>	<i>205</i>
<i>S1.3. Capacitatea de autoasamblare.....</i>	<i>207</i>
<i>S1.4. Capacitatea de complexare a ionilor metalici</i>	<i>208</i>
<i>S1.5. Alți derivați de 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan.....</i>	<i>210</i>
S2. Complecși metalici ai Bazelor Schiff derivate de la 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan....	214
<i>S2.1. Sinteza și caracterizarea complexilor metalici.....</i>	<i>214</i>
<i>S2.2. Comportarea de cristal lichid.....</i>	<i>225</i>
<i>S2.3. Proprietăți dielectrice</i>	<i>226</i>
<i>S2.4. Stare cristalină versus stare amorfă.....</i>	<i>228</i>
<i>S2.5. Emisie indusă de agregare.....</i>	<i>231</i>
<i>S2.6. Cristale lichide de tip nematic biaxial</i>	<i>234</i>
<i>S2.7. Cuplarea mezomorfismului cu proprietățile magnetice</i>	<i>235</i>
S3. Derivatizarea unor compuși pe bază de siliciu prin reacții de eterificare	238
<i>S3.1. Sinteza și caracterizarea noilor compuși.....</i>	<i>238</i>
<i>S3.2. Obținerea de noi silacicluri prin reacții în cascadă. Identificarea mecanismului de reacție.....</i>	<i>245</i>
S4. Derivatizarea compușilor siliconici cu 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol prin reacții de S- alchilare.....	266
<i>S4.1. Sinteza și caracterizarea noilor compuși.....</i>	<i>266</i>
<i>S4.2. Capacitatea de autoasamblare în soluție</i>	<i>285</i>
<i>S4.3. Proprietăți optice ale agregatelor în soluție</i>	<i>291</i>

<i>S4.4. Obținerea de silanoli utilizând surse de iradiere de energie mare.....</i>	<i>299</i>
S5. Complecși de Au(II) ai 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazolului S-alchilat cu fragmente siliconice.....	302
S6. Baze schiff ale 3,5-dibromosalicilaldehidei cu amine derivate de la 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazolul S-alchilat cu fragmente siliconice.....	314
S7. Noi derivați siliconici având diverse funcțiuni organice.....	326

I. INTRODUCERE

Importanța, noutatea și actualitatea temei

Datând de mai bine de 150 de ani, chimia compușilor organosilicici s-a dezvoltat continuu, un punct de cotitură constituindu-l descoperirea, prin lucrările de pionierat ale lui J.F. Hyde și F.S. Kipping din anii 1930–1940, a polimerilor siloxanici (siliconi) care, prin proprietățile pe care le prezintă, au ajuns să fie utilizați în toate domeniile activității umane. Organosiliconii creează o interfață între siliciul anorganic și compușii organici. Printre proprietățile care fac ca derivații de siliciu, în special cei organosiloxanici, să se distingă cel mai mult de alți compuși se numără flexibilitatea conformațională ridicată și energia de suprafață scăzută, care își au originea în natura legăturii siloxanice și respectiv a legăturii Si-C și grupărilor organice (de obicei metil) atașate la atomii de siliciu. Aceasta împiedică asamblarea compușilor în structuri solide bine organizate și de aici limitări în caracterizarea structurală a compușilor formați. De aceea, în ciuda faptului că siliciul ca unități silanice sau siloxanice este prezent într-o gamă largă de compuși și materiale, acest motiv structural este rar întâlnit în compușii de coordonare.

O idee originală abordată în grupul nostru în ultimii ani este aceea de a dezvolta proliganzi conținând segmente înalt flexibile și hidrofobe mai precis tetrametildisiloxan, dimetil/difenilsilan sau trimetilsilil (Turcan-Trofin *et. al.*, 2018; Vlad *et. al.*, 2018; Vlad *et. al.*, 2017; Zaltariov *et. al.*, 2016; Vlad *et. al.*, 2016; Soroceanu *et. al.*, 2015a; Vlad *et. al.*, 2014). În ciuda flexibilității și hidrofobiei crescute a acestor fragmente structurale, s-a reușit izolarea în stare cristalină a complecșilor metalici derivați și elucidarea structurii lor prin difracție de raze X pe monocristal. Clasele de compuși studiate până acum în cadrul colectivului s-au dovedit a avea o capacitate de autosamblare foarte bună (Turcan-Trofin *et. al.*, 2019a; Soroceanu *et. al.*, 2015b), proprietăți catalitice (Zaltariov *et. al.*, 2017; Soroceanu *et. al.*, 2013a), magnetice (Shova *et. al.*, 2017a; Shova *et. al.*, 2017b), sau biologice (Turcan-Trofin *et. al.*, 2019b; Zaltariov *et. al.*, 2015a; Zaltariov *et. al.*, 2015b) de interes.

În cazul acestei teze de doctorat, se propune lărgirea claselor de proliganzi și compușilor de coordonare care conțin segmente flexibile și hidrofobe, mai ales pe bază de siliciu. În schimb, dat fiind faptul că majoritatea acestor molecule sunt amfifile, și prin urmare au capacitate de autoasamblare, aici se propune controlul stărilor de fază rezultate prin auto-organizarea acestor compuși, atât în soluție cât și în masă, și studiul proprietăților rezultate. Trebuie menționat că,

de obicei, atât compușii organici cât și cei anorganici sunt studiați în stare solidă (în special cristalină) sau în soluție, dar stările intermediare sunt adesea ignorate. Printre stările fizice intermediare, sunt de menționat starea amorfă, atât sticloasă cât și înalt vâscoasă, cea de cristal lichid (LC), eventual cu multiple mezofaze, sau diferite stări cristaline, cum ar fi cazul compușilor polimorfi. În funcție de controlul și magnitudinea funcțiilor specifice găsite, se va încerca identificarea potențialului aplicativ.

Obiectivele cercetării

Obiectivele tezei de doctorat constau în:

- Sinteza de proliganzi cu fragmente care conțin siliciu sau fragmente alchilice și caracterizarea structurală;
- Complexarea unor ioni metalici cu proliganzii sintetizați;
- Studiul capacității de autoasamblare a acestor compuși, atât în soluție cât și în masă;
- Studiul proprietăților induse de stările de fază: optice, magnetice sau electrice;
- Abordarea proprietăților identificate din perspectiva aplicabilității compușilor sintetizați.

Principalele rezultate

Au fost sintetizate și caracterizate șase noi clase de compuși organici sau anorganici care conțin siliciu: baze Schiff derivate de la 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan (**I**) și complecși metalici ai acestora (**II**), eteri ai derivaților de salicilaldehidă cu spațiatori alifatici care conțin siliciu și derivatizarea ulterioară a acestora (**III**), derivați S-alchilați de la 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol cu fragmente alifactice care conțin siliciu (**IV**) și complecși dinucleari de Au(II) derivați (**V**) sau baze Schiff ale acestora cu 3,5-dibromosalicilaldehida (**VI**). Pentru a evidenția mai bine particularitățile induse de fragmentele siliconice prezente în structurile acestor clase de compuși, s-au sintetizat și omologi care conțin fragmente alchilice. Pe lângă aceștia, au mai fost sintetizați un acid dicarboxilic prin cicloadiție 1,3-dipolară (cicloadiție Huisgen) și o nouă imină având fragmente tris(trimetilsiloxi)silanice, care vor fi studiați ulterior din punct de vedere al proprietăților fizice și al capacității de complexare a ionilor metalici.

Pentru prima clasă de compuși (**I**), folosind metode spectrofotometrice, a fost studiată capacitatea de complexare a ionilor metalici (Damoc *et. al.*, 2020). S-a găsit că, liganzii cu flexibilitate înaltă au o capacitate mai bună de complexare a ionilor metalici față de liganzii mai

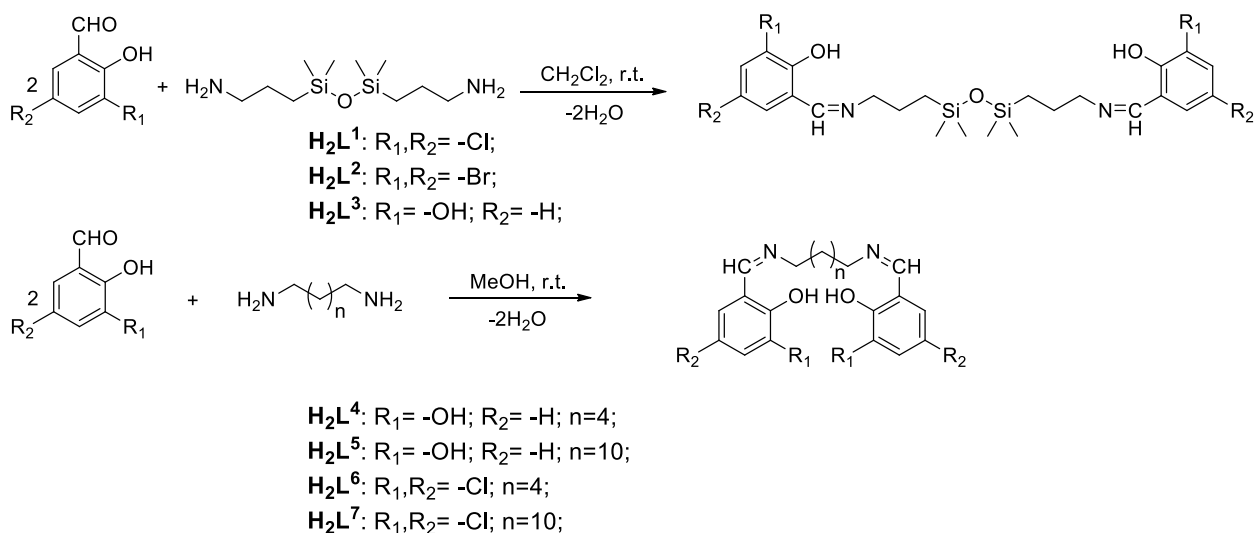
rigizi. Mai mult, a fost identificată posibilitatea de control termodinamic al reacțiilor chimice prin procese de micelizare. Complecșii metalici (II) ai primei clase de compuși (I), au avut comportament de LC, respectiv faza nematică, prezentând o capacitate foarte bună de orientare în câmp electric și emisie indusă de agregare (Damoc *et. al.*, 2021). Mai mult, s-a evidențiat că, sub formă de coloizi cu comportament și aspect de LC liotrope, aceștia prezintă faza nematic biaxial, având o ordine direcțională suplimentară față de cea principală. Pentru a treia clasă de compuși (III), s-a descris sinteza unuia dintre cele mai mari silacicluri raportate, de 14 atomi, al cărui mecanism de formare a fost studiat prin metode experimentale și calcule teoretice (Damoc *et. al.*, 2022). Pentru cea de-a patra clasă de compuși (IV), s-au evidențiat procese fotofizice precum fluorescență dublă, fosforescență, transfer de protoni în stare excitată, toate acestea fiind cauzate de agregarea compușilor (Damoc *et. al.*, 2023). Pentru clasele (V) și (VI), sunt prezentate doar procedurile sintetice elaborate și caracterizarea structurală a compușilor. Studiile preliminare au aratat că aceștia prezintă potențial de funcționare ca termoactuatori pe bază de cristale lichide, materiale pentru stocare de energie, și fotoactuatori.

Teza prezintă un caracter interdisciplinar, abordând domenii precum chimia organică, chimia anorganică, chimia coloidală și spectroscopia, sau “soft robotics”. Unele dintre rezultatele obținute în cadrul acestei teze, de altfel foarte promițătoare, nu au fost încă publicate din cauza complexității și a timpului necesar finalizării studiilor.

III. CONTRIBUȚIA PERSONALĂ

III.1. Baze Schiff derivate de la 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan

Acest capitol este dedicat sintezei unor noi baze Schiff derivate de la 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan cu diferite aldehide, și comparației acestora cu baze Schiff similare derivate de la amine alifatiche. Noile baze Schiff au fost sintetizate prin reacția unui echivalent de diamină siloxanică sau alifatică cu doi echivalenți de aldehydă corespunzătoare (Schema 1).



Schema 1. Sinteza noilor baze Schiff pe bază de diamine siloxanice sau alifatiche.

Deoarece spațiatorii alchilici nu posedă o flexibilitate la fel de înaltă ca siloxanii, compusul H_2L^7 a putut fi cristalizat și analizat prin difracție de raze X pe monocristal. După cum se poate observa (**Figura 1**), compusul are o structură liniară și o configurație *trans*.

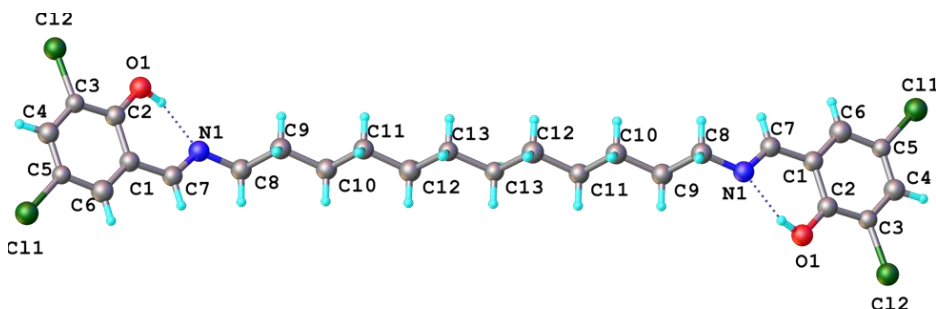


Figura 1. Structura moleculară pentru H_2L^7 , determinată prin difracție de raze X. Lungimea legăturii intramoleculare de hidrogen: $\text{O1-H1}\cdots\text{N1}$ 2,584 Å.

Pentru a observa influența fragmentului siloxanic asupra reacției de formare a bazelor Schiff, s-au determinat constantele de viteză pentru formarea H_2L^1 , H_2L^6 , și H_2L^7 . Din măsurătorile cinetice efectuate, a rezultat că, din punct de vedere al reactivității, diamina siloxanică se află între cele două amine alifatiche luate în studiu, hexametildiamina, și respectiv dodecametildiamina. Reactivitatea cea mai mare a avut-o hexametildiamina ($5,32 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$). Reactivitatea mai scăzută a diaminei siloxanice ($2,67 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) a fost atribuită tensiunii superficiale a acesteia, 24,93 mN/m, valoare mai scăzută decât în cazul hexametildiaminei, 35,3 mN/m, cauzând migrarea diaminei siloxanice la interfața solvent/aer. În scopul obținerii

mai multor informații despre aceste procese, s-a efectuat un alt experiment. Astfel, s-a monitorizat prin ^1H RMN reacția de formarea a H_2L^3 comparativ cu H_2L^4 . Rezultatele au indicat că inițial reacția diaminei siloxanice cu aldehida este mult mai lentă decât cea a aminei alifatică. În cazul diaminei alifatică, echilibrul se stabilește după aproape 1000 min, la o conversie a aldehidei de 85%. Pentru diamina siloxanică, echilibrul s-a stabilit mai lent, după 2000 de minute, dar cu o conversie mult mai mare, 97,6 %. Conversia mai mare a celei din urmă a fost atribuită fragmentului siloxanic, care a cauzat migrarea noului compus (imina) la interfață, împiedicând accesul apei și reversibilitatea reacției. Aceasta poate constitui o nouă variantă de control termodinamic al reacțiilor de formare a bazelor Schiff (Figura 2).

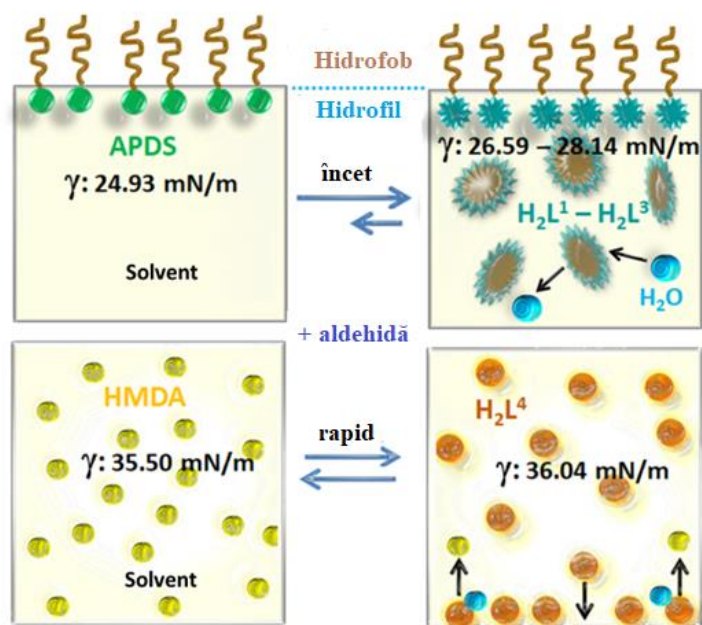


Figura 2. Reprezentare schematică a controlului termodinamic prin micelizare în DMF (γ : 37,1 mN/m). APDS (1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan); γ (tensiunea superficială); HMDA (hexametildiamina).

Scopul final al acestui prim studiu din cadrul tezei de doctorat a fost de a evalua afinitatea noilor imine pentru ioni metalici. S-au ales ioni de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , și Zn^{2+} . Complexarea acestor ioni a fost testată în amestec metanol-DMF la temperatura camerei atât cu baze Schiff cu spațiator siloxanic cât și cu cele cu spațiator alchilic. Valorile determinate ale constantelor de legare variază în următoarea ordine: $\text{CuL}^1 > \text{NiL}^1 > \text{ZnL}^1 > \text{CoL}^1$ (Tabel 1). Aceste valori sunt în concordanță cu seria lui Irving și Williams (Irving și Williams, 1953; Jadhav *et. al.*, 2015). Efectul de alungire și compresie, conform teoriei Jahn-Teller, afectează interacțiunea donor-

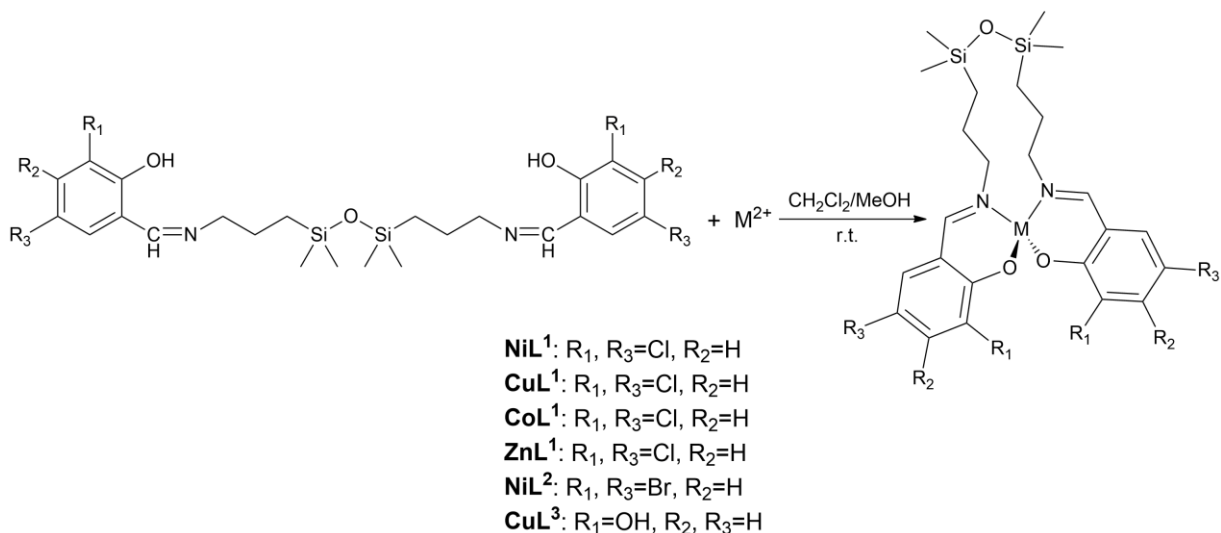
acceptor în special în cazul Cu^{2+} (Pui și Cozma, 2003). În mod similar, lungimea și flexibilitatea ligandului pot fi factori cheie. În unitatea dimetildisiloxan bariera energiei de rotație a legăturii Si-O-Si este aproape de 0 kJ/mol. Complexând ioni metalici cu liganzi care conțin unitatea disiloxanică, acest fapt se poate transpune în stabilizarea mai ușoară de complecși ciclici în configurație *trans* sau chiar *cis*. În cazul spațiatorilor alchilici, bariera energiei de rotație de 14 kJ/mol, conduce la o stabilizare mult mai greoaie a complecșilor metalici cu liganzi care conțin această unitate (Dalia *et. al.*, 2018). Ca urmare, așa cum reiese și din **Tabelul 1**, constantele de legare ale bazelor Schiff cu spațiator alchilic, au avut valori mai mici comparativ cu ale celor conținând spațiator siloxanic.

Tabel 1. Constante de legare (K) determinate prin metoda Hildebrand-Benesi.

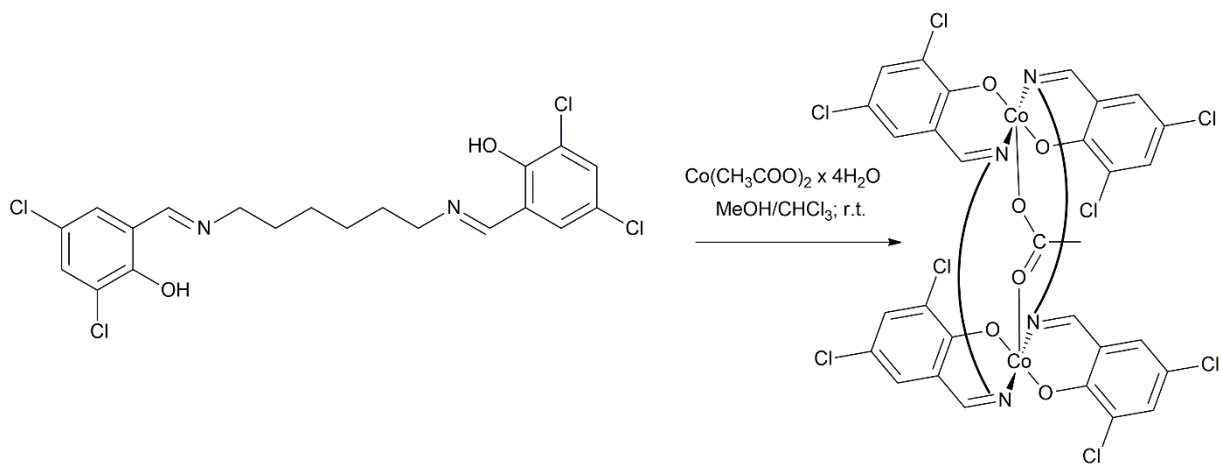
Compus	Log K
CuL^1	4,52
ZnL^1	4,42
NiL^1	4,47
CoL^1	3,88
NiL^2	4,37
CuL^3	4,47
CuL^4	3,75
CuL^5	4,34
CuL^6	4,34
CuL^7	4,40

III.2. Complecși metalici ai bazelor Schiff derivate de la 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan

În continuare, sunt abordați din punct de vedere supramolecular compuși de coordinare ai unora dintre bazele Schiff prezentate anterior. Șase noi compuși de coordinare au fost sintetizați prin reacția bazelor Schiff preparate cum s-a descris anterior cu ionul metalic corespunzător în raport 1:1 (**Schema 2**).



Schema 2. Reprezentarea reacțiilor care au condus la noii compuși de coordinare.



Schema 3. Reacția de obținere a complexului model de cobalt cu ligand organic și structura acestuia, conform datelor disponibile, [μ -acetato-Co₂(L⁶)₂] (parantezele reprezintă fragmentul hexilenic).

Pentru a avea un termen de comparație pentru proprietățile complexului **CoL¹**, s-a sintetizat un complex de cobalt omolog cu spațiator alchilic prin reacția cu Co(Ac)₂x4H₂O a bazei Schiff rezultată din condensarea 3,5-diclorosalicilaldehidei cu hexametildiamina (**Schema 3**). Datele de analiză cristalografică obținute indică formarea unui complex dinuclear, în care ionii de cobalt sunt interconectați, atât prin două molecule de ligand **L⁶**, cât și printr-un ion acetat punte, [μ -acetato-Co₂(L⁶)₂]. Starea de oxidare a ionilor metalici este mixtă, respectiv Co(II) și Co(III), iar geometria de coordinare a ionilor de cobalt este piramidal pătrată în configurație *trans*. Totuși, având în vedere calitatea scăzută a monocristalelor și respectiv a datelor de analiză colectate, structura acestui complex dinuclear de valență mixtă trebuie confirmată printr-o

analiză de raze X de înaltă rezoluție. Analiza DSC a indicat că, derivatul obținut prin înlocuirea spațiatorului tetrametildisiloxanic cu cel hexilenic, $[\mu\text{-acetato-Co}_2(\text{L}^6)_2]$, nu prezintă nici-o tranziție de fază în domeniul de temperatură în care s-a făcut studiul, -150 - +200 °C. (**Figura 3a**). Maximul endoterm de la 79 °C a fost asociat cu îndepărtarea solventului rezidual (-1,28 %), în bună concordanță cu analiza termogravimetrică. Lipsa tranzițiilor de fază ale $[\mu\text{-acetato-Co}_2(\text{L}^6)_2]$ au fost confirmate și de investigarea prin POM.

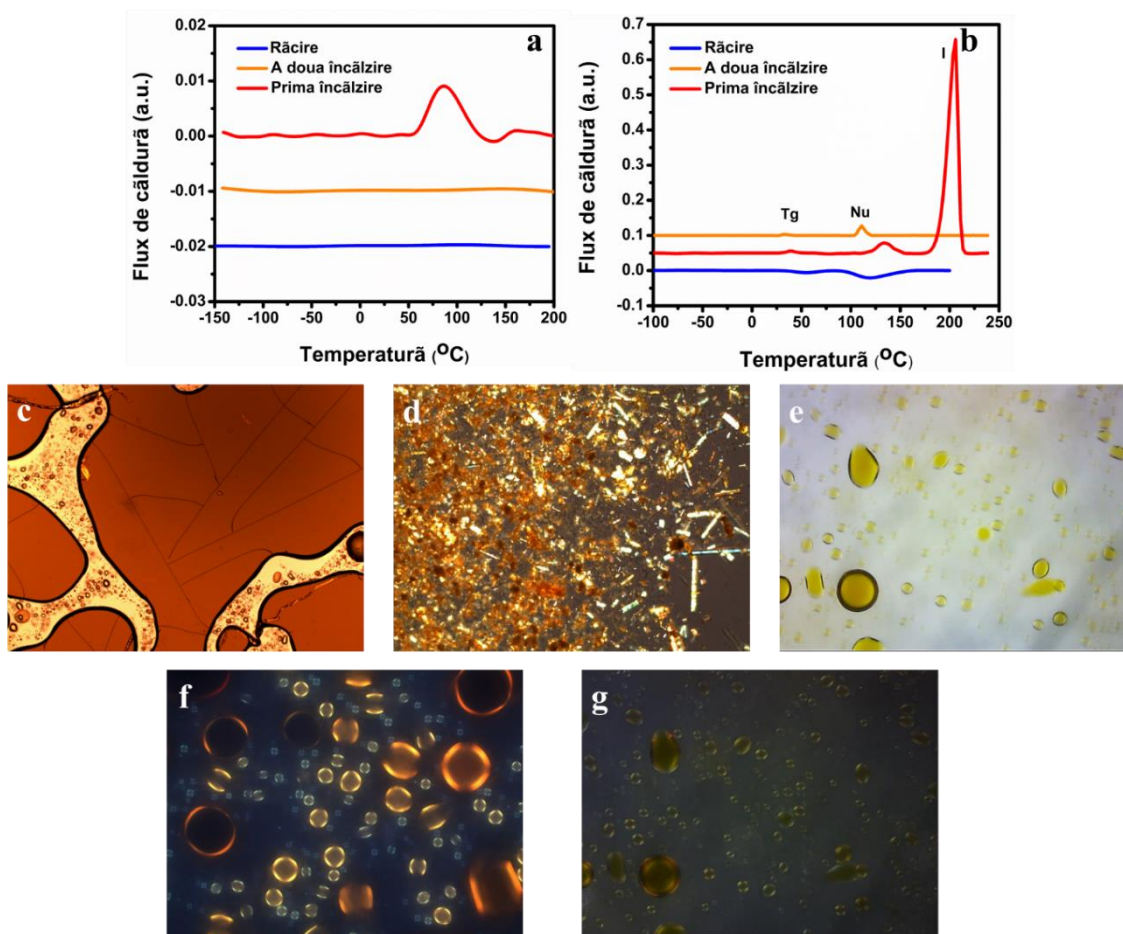


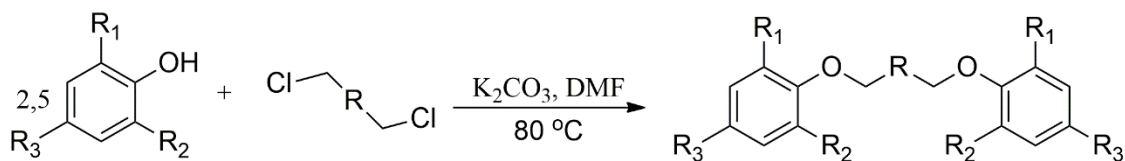
Figura 3. Curba DSC pentru $[\mu\text{-acetato-Co}_2(\text{L}^6)_2]$ (a); Curba DSC pentru CoL^1 (b); Imagini POM ale complexului CoL^1 în diferite stări: starea sticloasă la temperatura camerei, 10x (c); pulbere cristalină la temperatura camerei, 10x (d); LC nematice văzute cu polarizori aliniați la 150 °C, 10x (e); câmp întunecat la 150 °C, 50x (f); și cu polarizori în cruce la 150 °C, 10x (g).

În schimb, complexul CoL^1 prezintă multiple tranziții de fază: tranziție sticloasă la temperatura camerei, caracteristici mezomorfe peste 110 °C, și izotropizare la 201 °C (**Figura 3b–g**). Prin urmare, se poate concluziona că inserarea unității tetrametildisiloxanice este o strategie de

succes pentru autoasamblarea prin tratament termic. Chiar dacă temperatura de formare a cristalelor lichide este mare, acestea s-au dovedit a fi stabile timp de câteva zile la temperatura camerei.

III.3. Derivatizarea unor compuși pe bază de siliciu prin reacții de eterificare

Pentru a diversifica gama de proliganzi conținând siliciu în structură, cu capacitate de complexare a ionilor metalici, în particular de Pt^{2+} , una dintre abordări a fost aceea de a sintetiza noi aldehide pentru a fi iminizate și folosite în acest scop. În timp ce sinteza organică a condus la produsul dorit, reacția de complexare a ionilor de Pt^{2+} nu a avut loc, aceștia catalizând reacții care au condus la noi structuri organice, neașteptate. Una dintre aceste structuri s-a dovedit a fi un silaciclu care, pe baza documentației făcute, s-a găsit a fi unul dintre cele mai mari silacicluri raportate în literatură (Han *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020; Lips *et al.*, 2014). Pornind de la 2,5 echivalenți de derivat fenolic și 1 echivalent de derivat siliconic dihalogenat, în prezență de K_2CO_3 și utilizând N,N-dimetilformamida (DMF) ca mediu de reacție, s-au obținut trei noi eteri cu două funcțiuni formil libere (**Schema 4**).



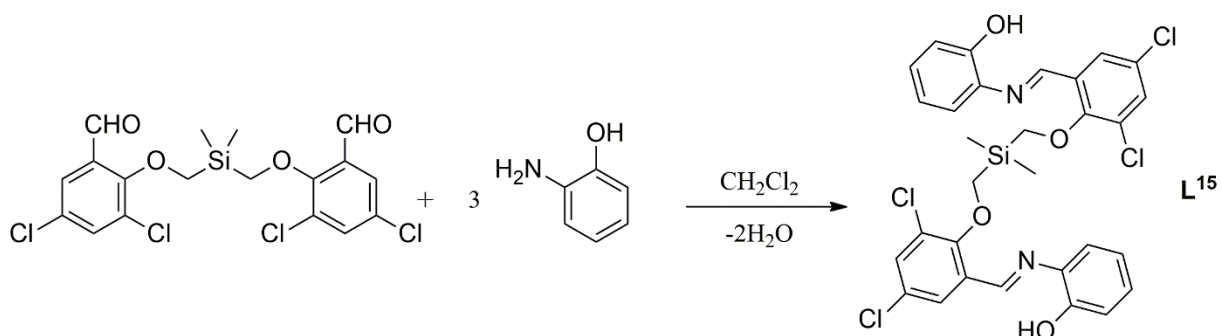
L¹²: R=-Si(CH₃)₂-; R₁=-CHO; R₂,R₃=-Cl

L¹³: R=-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-; R₁=-CHO; R₂,R₃=-H

L¹⁴: R=-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-; R₁,R₂=-H; R₃=-CHO

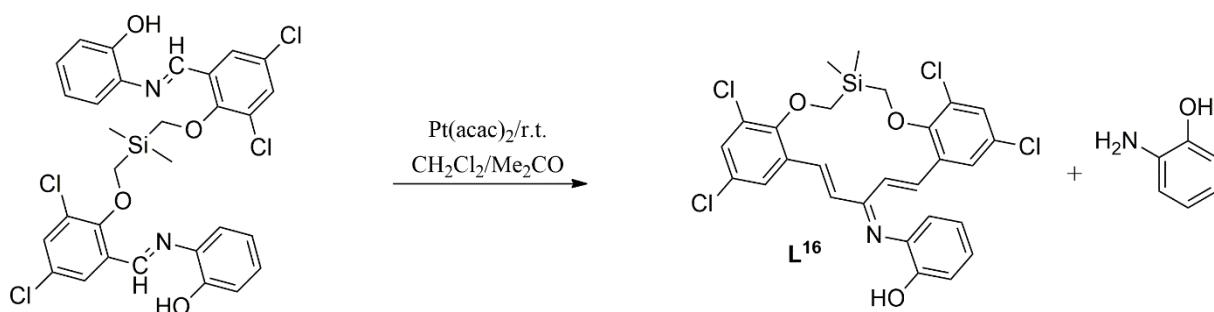
Schema 4. Derivatizarea unor compuși pe bază de siliciu prin reacții de eterificare.

În scopul obținerii unui nou compus cu capacitate de coordonare a ionilor metalici, bis-aldehida **L¹²** a fost reacționată cu 3 echivalenți de 2-aminofenol, obținând o nouă bis-imină, **L¹⁵** (**Schema 5**).



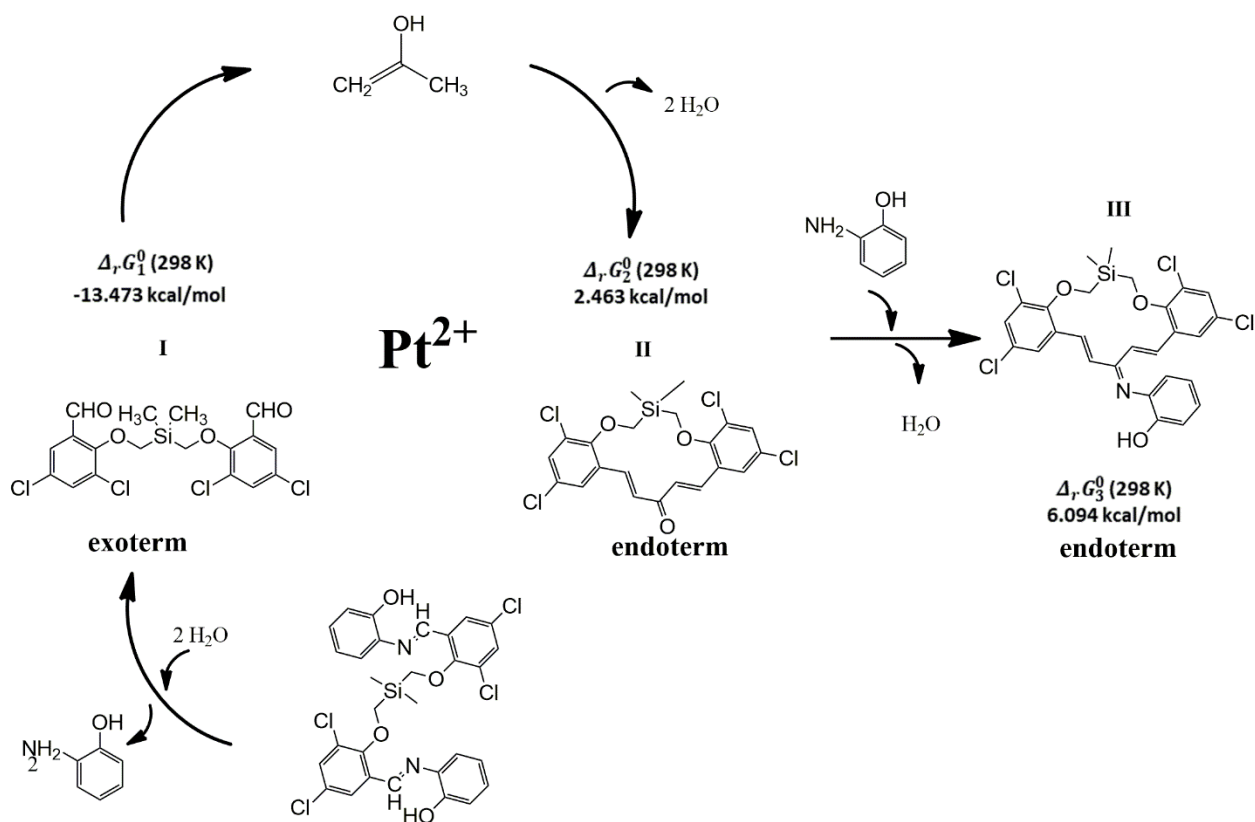
Schema 5. Reacția bis-alhidei **L¹²** cu 2-aminofenolul conducând la formarea unei noi bis-imine, **L¹⁵**.

În continuare, bis-imina **L¹⁵** a fost reacționată cu $\text{Pt}(\text{acac})_2$, pentru a obține noi complecși de Pt(II). Toate analizele au indicat o acțiune catalitică a compusului de Pt(II), care a facilitat obținerea unei structuri organice, respectiv un silaciclu de 14 membri (**Schema 6**), fără a se forma vreun complex metalic.



Schema 6. Formarea silaciclului **L¹⁶** de 14 atomi în reacția bis-iminei **L¹⁵** cu $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

Luând în considerare toate datele de mai sus, se poate propune un mecanism de reacție (**Schema 7**). În prima etapă, se presupune formarea unui complex de Pt(II) intermediar care suferă o rupere a legăturii iminice indusă de ionii de Pt^{2+} , rezultând bis-aldehida **L¹²** și două molecule de 2-aminofenol. Observând structura silaciclului **L¹⁶**, se consideră că acetilacetona sau acetona pot fi implicate în procesul de ciclizare. Acetilacetona ar putea participa în reacție prin gruparea metilen activă (condensare Knoevenagel) sau prin gruparea metil (condensare aldolică) ([Martichonok et al., 2014](#)). Acetona ar putea participa prin condensare aldolică ca un tautomer enol ([Bohre et al., 2015](#)). După cum au arătat experimentele efectuate, acetona este implicată în procesul de ciclizare printr-o dublă condensare aldolică. În a treia etapă, gruparea carbonil rămasă liberă ar reacționa cu o moleculă de 2-aminofenol rezultând silaciclul **L¹⁶**.

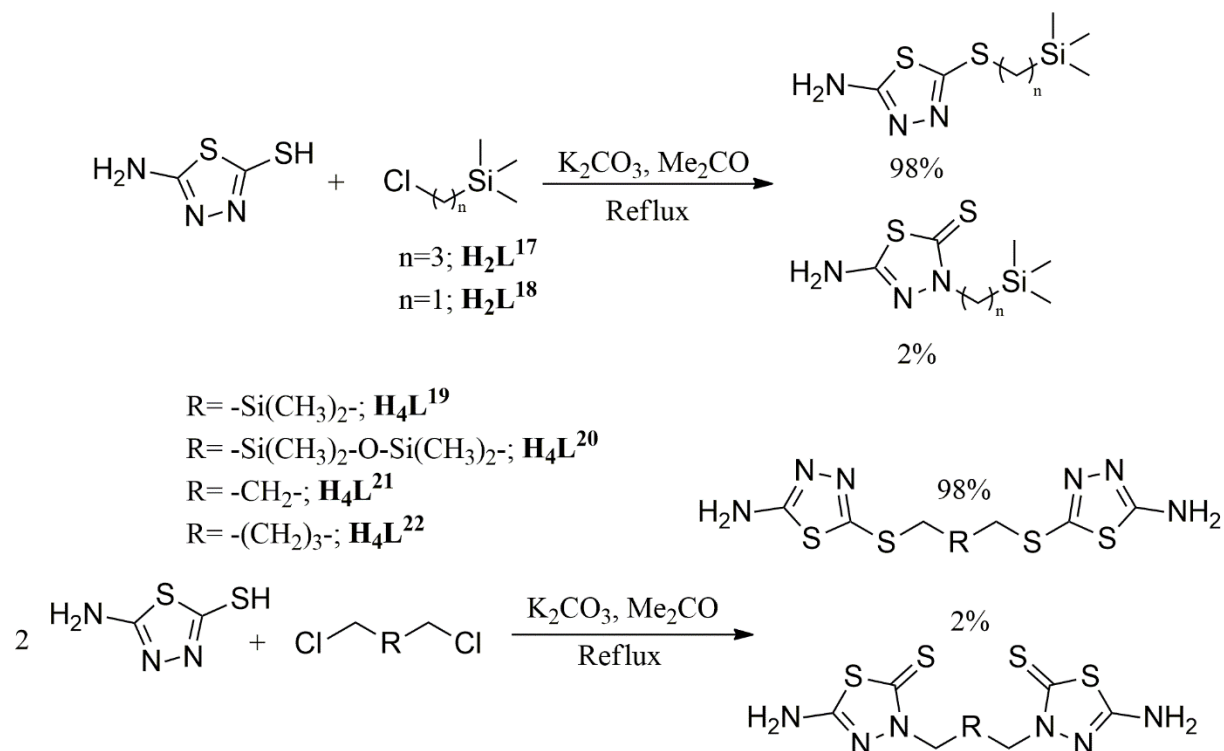


Schema 7. Mecanismul de reacție propus pentru formarea silaciului **L**¹⁶.

III.4. Derivatizarea compușilor siliconici cu 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol prin reacții de S-alchilare

Pentru a sintetiza noi luminofori cu performanțe fotofizice înalte, 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazolul a fost alchilat la gruparea mercapto cu halogenuri alifatiche care conțin silan (**H**₂**L**¹⁷, **H**₂**L**¹⁸, **H**₄**L**¹⁹), disiloxan (**H**₂**L**²⁰), sau hidrocarburi (**H**₂**L**²¹, **H**₂**L**²²) (Schema 8). Pe lângă produșii de reacție S-alchilați, au fost identificați și produși secundari N-alchilați, cca. 2 % din masa totală, care au fost îndepărtați prin spălare cu acetonă și eter de petrol. Au fost alese cele două clase de unități slab conjugate, și anume, compuși pe bază de siliciu permetilat și hidrocarburi, pentru a le compara proprietățile optice. În structura cristalină a compușilor **H**₂**L**¹⁷, **H**₄**L**²⁰, și **H**₄**L**²², au fost puse în evidență legături de hidrogen intermoleculare N-H...N care creează o arhitectură supramoleculară 2D. Pe de altă parte, structura cristalină a compusului **H**₂**L**¹⁸ are la bază o arhitectură 1D. Un caz aparte este cel al compusului **H**₄**L**¹⁹. Interacțiunile

intermoleculare ale acestui compus sunt suplimentate de cele π - π între inelele tiadiazolice cu distanțe centroid-centroid de 3,772(3) Å, dând naștere unei structuri supramoleculare 3D.



Schema 8. S-alkilarea 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazolului cu halogenuri alifatiche.

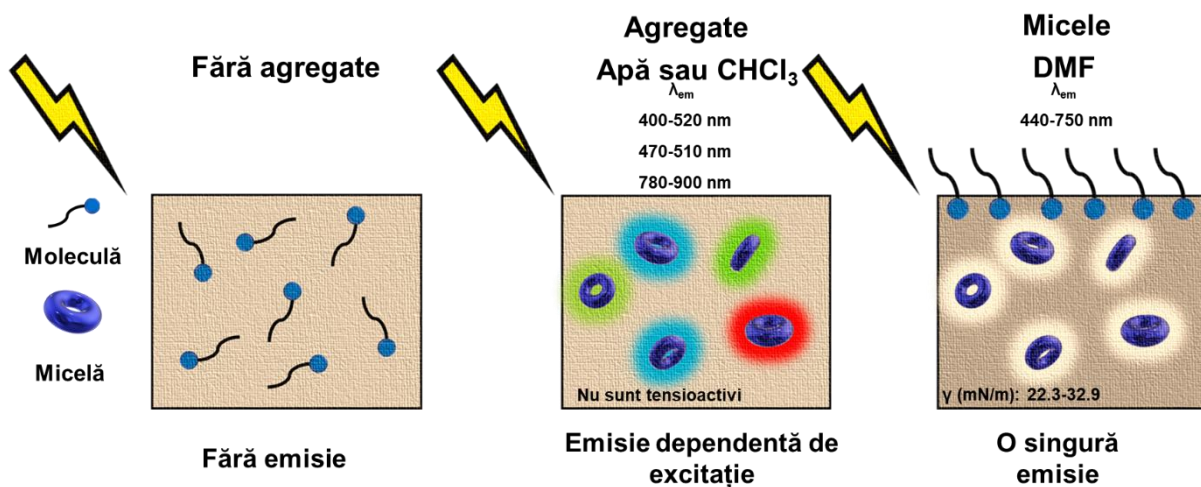


Figura 4. Reprezentare grafică a emisie indusă de agregare. În stare solidă, compușii au avut același comportament ca în apă și CHCl_3 .

Pentru a demonstra rolul acestor interacțiuni asupra proprietăților fotofizice, a fost necesar să se evalueze cât de răsucite/plane sunt structurile supramoleculare. A fost evidențiat că structurile care conțin siliciu posedă arhitecturi supramoleculare răsucite, în timp ce structurile care conțin

fragmente alchilice adoptă arhitecturi supramoleculare planare. Toți cei șase aminotiadiazoli S-alchilați nu au prezentat emisie în soluție, ci doar prin agregarea acestora sau în stare solidă. Acești compuși au prezentat multiple emisii dependente de lungimea de undă de excitație în domeniul Vis și NIR, depinzând și de mediul de dispersie (**Figura 4**).

Măsurătorile “*time resolved*” au indicat două fluorescențe, atât albastră cât și verde, și fosforescență în domeniul NIR (**Figura 5**). Prin absorbție tranzitorie în nanosecunde s-au găsit procese în stare excitată de energie înaltă, care au fost asociate cu procesul pseudo-ESIPT (transfer de protoni intermolecular în stare excitată), datorate structurii supramoleculare care conține legături de hidrogen puternice N-H...N. A fost găsit că structurile răsucite au randamente cuantice mai mari decât cele planare. Benzile de absorbție în stare excitată, timpii de viață ai emisiei dependenți de lungimea de undă de excitație, randamentul cuantic dependent de lungimea de undă de excitație, și diferențele dintre spectrele de absorbție și cele de excitație au demonstrat că transferul de protoni are loc într-o manieră anti-Kasha.

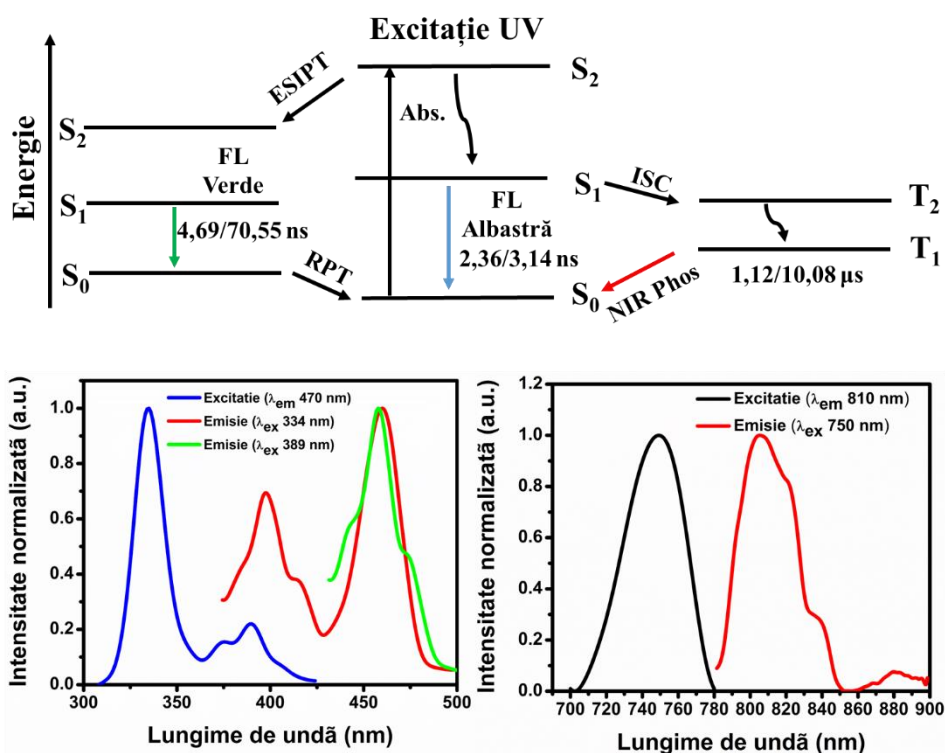
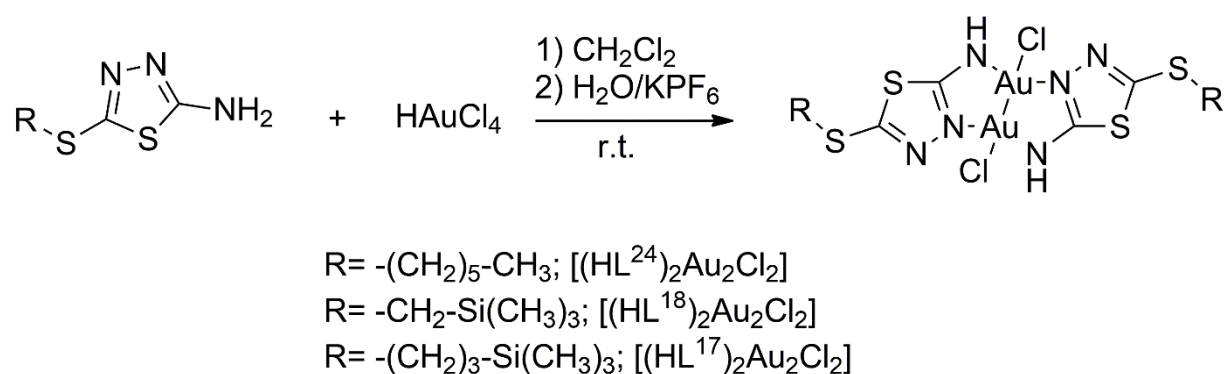


Figura 5. Reprezentare schematică a proceselor fotochimice ale aminotiadiazolilor S-alchilați (sus) și spectrele de excitație/emisie ale acestora (jos).

III.5. Complecși de Au(II) ai 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazolului S-alchilat cu fragmente siliconice

Următoarea etapă sintetică după S-alchilarea aminotiadiazolilor cu derivați siliconici a fost complexarea unor ioni metalici. Deoarece ionii de Auⁿ⁺ sunt cunoscuți ca fiind tiofilii (Pyykkö, 2004), dar și datorită proprietăților lor fotofizice cunoscute (Fujisawa *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2019), aceștia au fost selectați pentru reacția de complexare. Trei aminotiadiazoli S-alchilați, H₂L¹⁷, H₂L¹⁸, și H₂L²⁴, au fost reacționați cu HAuCl₄ obținând noi complecși dinucleari de aur: [(HL¹⁷)₂Au₂Cl₂], [(HL¹⁸)₂Au₂Cl₂], și [(HL²⁴)₂Au₂Cl₂] (Schema 9).



Schema 9. Sinteza noilor complecși dinucleari de Au(II).

Cei trei noi complecși au fost izolați sub formă de cristale aciforme roșii și analizați prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 6). După cum se poate observa, cei trei compuși au structuri similare. Astfel, fiecare ion de Au²⁺, are un număr de coordinare 4 și o geometrie plan pătrată. Ionii de Au³⁺ inițiali au fost reduși la Au²⁺. Surprinzător, ionii de Au²⁺ nu coordonează la atomul de S, ci la un N din inelul tiadiazolic, la gruparea -NH₂ prin monodeprotonarea acesteia, păstrează un atom de Cl, și mai formează o legătură metalică cu un alt ion de Au²⁺. Lungimea legăturii Au-Au are valori de 2,5383(5) Å pentru [(HL¹⁷)₂Au₂Cl₂], 2,5344(14) Å pentru [(HL¹⁸)₂Au₂Cl₂], și 2,5293(18) Å pentru [(HL²⁴)₂Au₂Cl₂], iar toate structurile sunt în configurație *trans*. Prin intermediul legăturilor Au-Au se formează două cicluri chelat de cinci atomi.

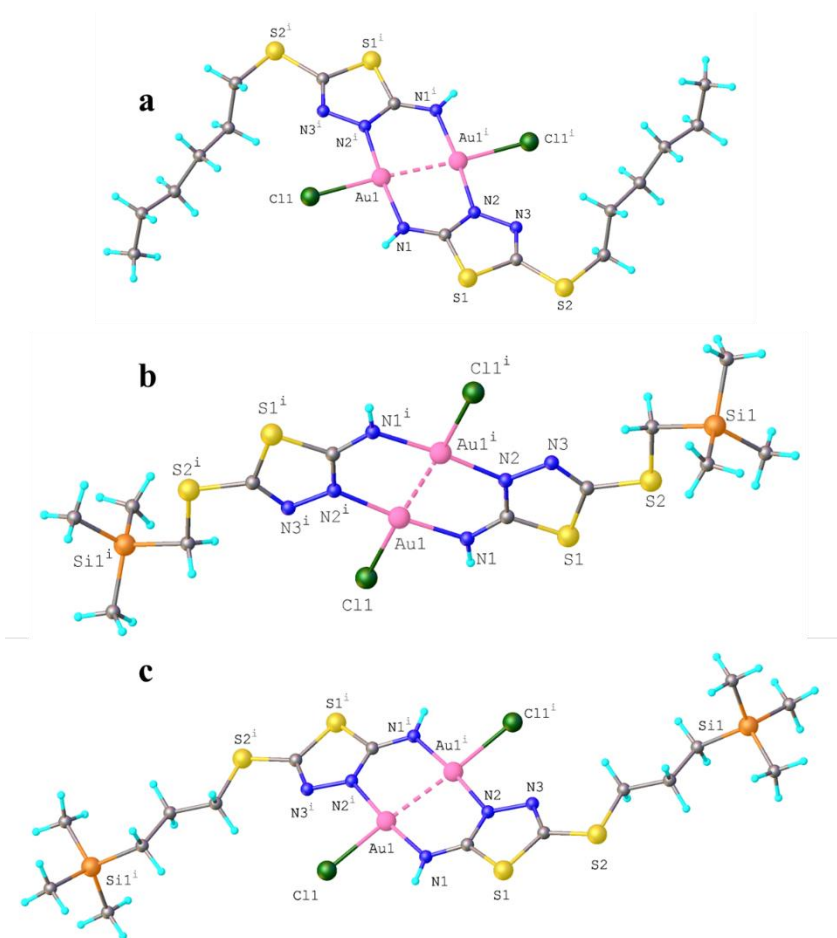
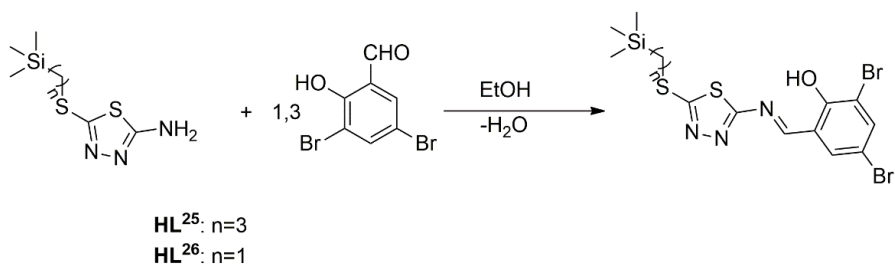


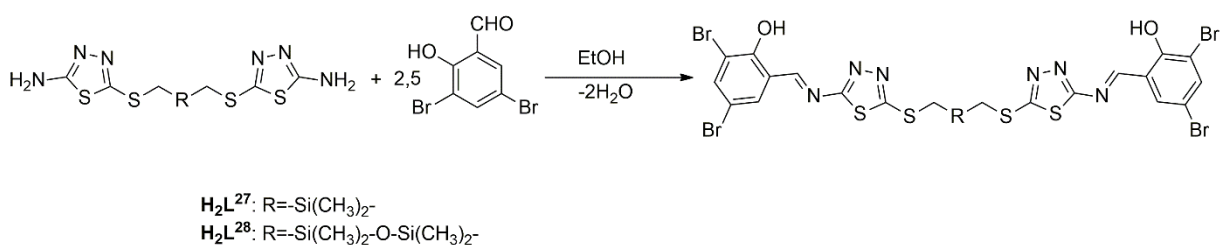
Figura 6. Structurile noilor complecși de Au(II) determinate prin difracție de raze X: $[(HL^{24})_2Au_2Cl_2]$ (a); $[(HL^{18})_2Au_2Cl_2]$ (b); și $[(HL^{17})_2Au_2Cl_2]$ (c).

III.6. Baze Schiff ale 3,5-dibromosalicilaldehydeii cu amine derivate de la 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazolul S-alchilat cu fragmente siliconice

După identificarea proprietăților de LC în cazul complecșilor metalici cu liganzi de tip salen cu spațiator siloxanic, s-au proiectat și alte structuri conținând fragmente siliconice cu premise de a manifesta comportare de LC. Astfel, s-a recurs la derivatizarea aminotiadiazolilor S-alchilați cu fragmente siliconice cu 3,5-dibromosalicilaldehydă. Prin reacția 3,5-dibromosalicilaldehydeii cu aminotiadiazolii S-alchilați (Schemele 10–11), H_2L^{17} , H_2L^{18} , H_4L^{19} , și H_4L^{20} , s-au obținut patru noi imine: două mono-imine (HL^{25} și HL^{26}) și două bis-imine (H_2L^{27} și H_2L^{28}).



Schema 10. Sinteza compușilor HL^{25} și HL^{26} .



Schema 11. Sinteza compușilor H_2L^{27} și H_2L^{28} .

Mono-iminele au fost cristalizate și analizate din punct de vedere supramolecular prin difracție de raze X. Dintre interacțiunile intermoleculare, în particular, cele π - π reprezintă un interes aparte pentru inducerea unor proprietăți electrice îmbunătățite. În cazul compusului HL^{26} , interacțiunile π - π au loc între un inel aromatic și unul tiadiazolic cu distanțe centroid-centroid de 3,735–3,797 Å (**Figura 7**). Pentru imina HL^{25} , nu au fost observate aceste tipuri de interacțiuni. Din alt punct de vedere, compusul HL^{25} , adoptă o structură supramoleculară chirală sub formă de helix (**Figura 8**). Structura cristalină a constat doar din enantiomerul R (dreapta). Pasul elicoidal (helical pitch), care descrie distanța dintre moleculele care alcătuiesc un inel din spirală, este de 5,856(3) Å. Acest fapt se transpune în chiralitatea LC, care este prezentată mai jos.

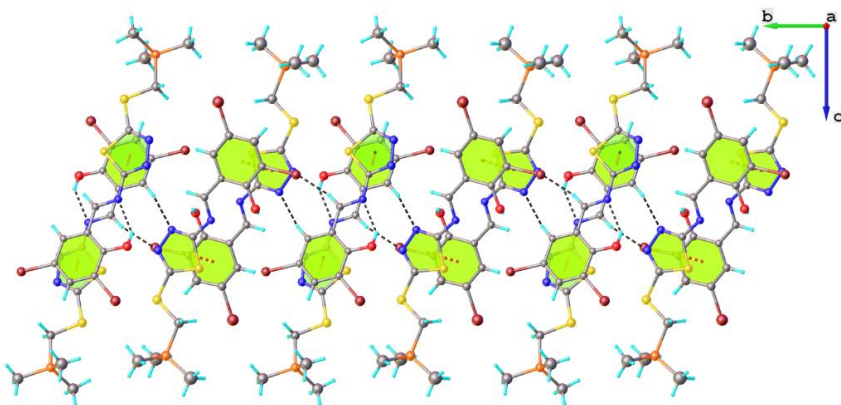


Figura 7. Structura supramoleculară 2D a compusului HL^{26} .

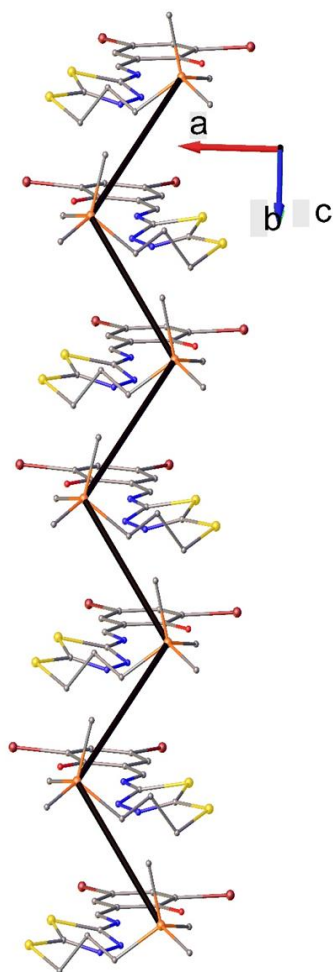


Figura 8. Structura supramoleculară elicoidală (R) a compusului **HL**²⁵.

Utilizând tehnica DSC, au fost identificate mai multe tranziții de fază. Astfel, toate cele patru imine au prezentat temperatură de tranziție sticloasă în intervalul 10–30 °C. În intervalul 50–140 °C, fiecare compus prezintă mai multe tranziții endoterme. Multiplele tranziții endoterme au fost atribuite trecerii în stare de LC și izotropizării. Izotropizarea are loc la 101,2 °C ($\Delta H, 14,45 \text{ J/g}$). Pe a doua încălzire, LC nematice columnare apar la 30 °C, iar distribuția fazei este omogenă (**Figura 9a**). În jur de 40 °C, mezofazele nematice chirale (**Figurile 9b și c**) și smectice (**Figura 9d**) apar concomitent, iar distribuția acestora este neomogenă. Picăturile nematice apar la 85 °C ($\Delta H, -4,48 \text{ J/g}$), indiferent de treapta de încălzire a acestora, adică prima sau a doua încălzire, sau răcire (**Figurile 9e și f**).

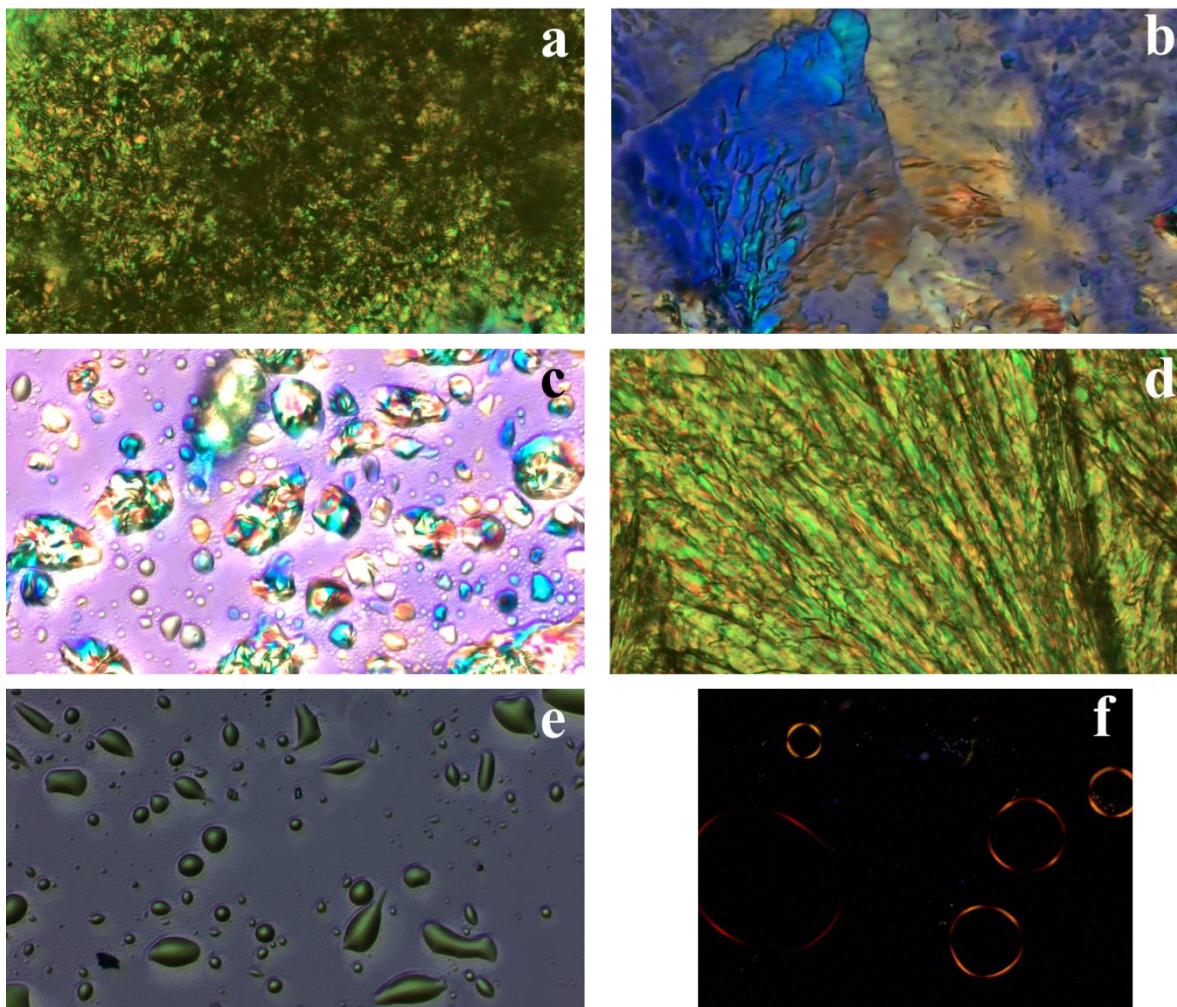
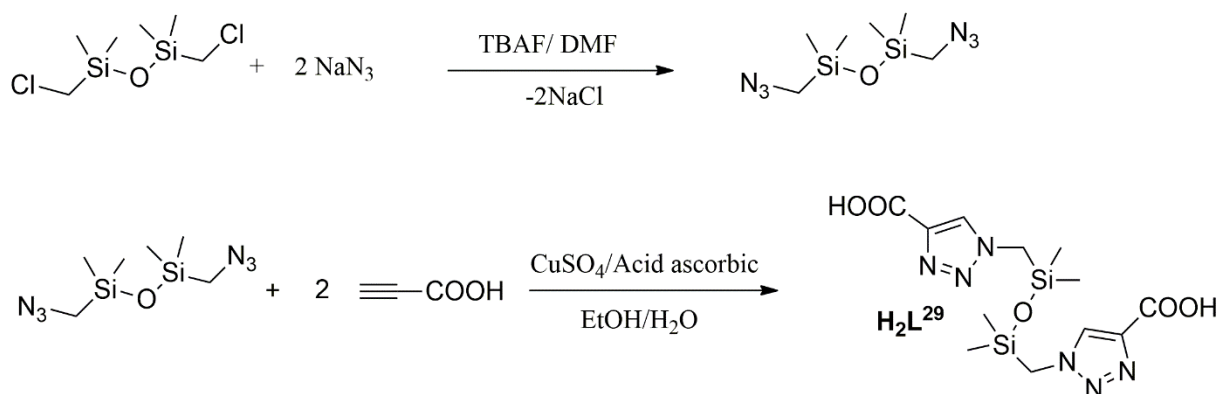


Figura 9. LC ale compusului HL^{26} văzute prin microscopie optică cu lumină polarizată: nematic columnar la 30 °C (a); nematic chiral la 40 °C (b); picături nematice chirale la 40 °C (c); faza smectică 40 °C (d); picături nematice văzute cu polarizori aliniați (e) și câmp întunecat (f) la 85 °C. Imaginile sunt înregistrate la o rezoluție de 0,02 mm.

III.7. Noi derivați siliconici având atașate diverse fragmente organice

Pentru a obține un nou acid dicarboxilic, 1,3-bis(clorometil)tetrametildisiloxanul disponibil comercial a fost tratat cu NaN_3 în DMF utilizând ca agent de transfer de fază fluorura de tetrabutilamoniu, când s-a obținut o bis-azidă. Aceasta a fost izolată și reacționată mai departe cu acidul propiolic în prezența unui catalizator de Cu(I) generat *in situ* prin reducerea CuSO_4 anhidru cu acid ascorbic (Rostovtsev *et al.*, 2002). Această procedură a condus la acidul dicarboxilic H_2L^{29} (Schema 12).



Schema 12. Sinteza compusului **H₂L²⁹** prin cicloadiție 1,3-dipolară Huisgen.

Particularitatea cea mai intrigantă a fost unghiul de legătură Si-O-Si de 180° (**Figura 10**). Acest lucru este rar întâlnit în cazul acestor compuși (*Glidewell și Liles, 1976*), valoare cea mai uzuală fiind în jur de 145°. O valoare de 180° a unghiului siloxanic indică o proporție de legătură π 100 % a legăturii Si-O. Totuși, lungimea legăturii Si-O este de 1,6102(1) Å, cu foarte puțin mai mică decât în alți compuși, ceea ce face ca această ipoteză să nu poată fi susținută.

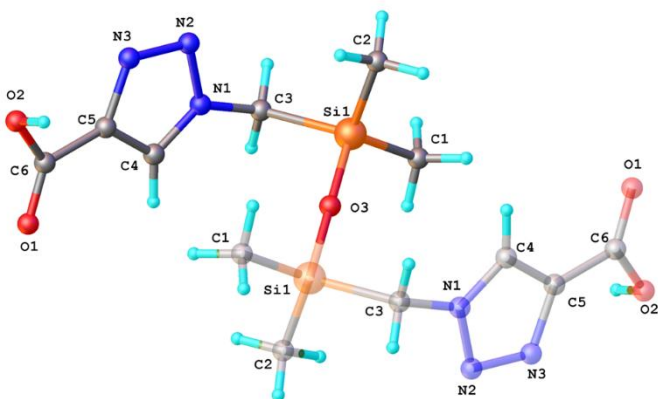
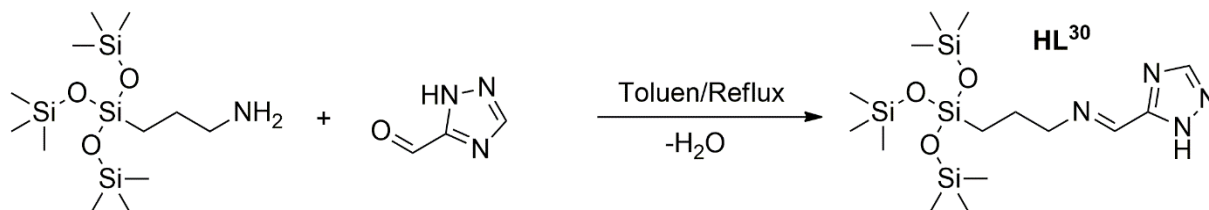


Figura 10. Structura moleculară pentru compusul **HL²⁹**, determinată prin difracție de raze X.

Următorul precursor siloxanic sintetizat este un tris(trimetilsiloxi)silan. Astfel, prin reacția 3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)silanului cu un 1,2,4-triazol având o grupare formil liberă, s-a obținut imina **HL³⁰** (**Schema 13**).



Schema 13. Sinteza compusului **HL³⁰**.

IV. CONCLUZII GENERALE

S-au sintetizat o serie de compuși organosiliconici care conțin grupe funcționale cu capacitate de complexare a ionilor metalici, pentru unii dintre aceștia izolându-se și compușii de coordinare derivați. Au fost optimizate condițiile de reacție și identificate particularitățile acestora. Compușii, constând în proliganzi și compuși de coordinare, sunt originali prin natura fragmentelor structurale asociate chimic, unul dintre acestea fiind întotdeauna o unitate conținând siliciu (silan sau disiloxan), care este laitmotivul tezei de doctorat. Cunoscute ca înalt flexibile și hidrofobe, aceste „motive”, incompatibile fizic cu alte componente organice și anorganice, conferă structurilor care le conțin combinații unice de caracteristici și comportări dar limitează capacitatea de cristalizare a acestora, ceea ce constituie o provocare majoră în ceea ce privește caracterizarea.

Pe baza încercărilor succesive, s-au dezvoltat protocoale experimentale pentru izolarea în stare cristalină a compușilor de acest tip care au putut fi caracterizați din punct de vedere structural prin metode adecvate (inclusiv difracție de raze X pe monocristal). Au fost studiate proprietățile de material (termice, optice, electrice, magnetice) ale acestor compuși, care au fost interpretate în corelație cu capacitatea lor de autoasamblare/auto-organizare în soluție și în masă, iar în unele cazuri s-a identificat potențialul aplicativ.

Contribuțiile personale includ:

1. Sinteza de noi compuși organosiliconici și derivați de coordinare

Folosind ca precursori 7 compuși pe bază de siliciu disponibili comercial, 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan, 1,3-bis(2-aminoetilaminometil)tetrametildisiloxan, 1,3-bis(clorometil)tetrametildisiloxan, bis(clorometil)dimetilsilan, (3-cloropropil)trimetilsilan, clorometiltrimetilsilan, 3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)silan, s-au sintetizat următorii compuși noi, potențiali liganzi și compuși de coordinare derivați:

- 7 baze Schiff de tip salen cu spațiator tetrametildisiloxanic;
- 9 compuși de coordinare
- un silaciclul cu 14 membri, unul dintre cele mai mari raportate;
- un acid dicarboxilic cu spațiator siloxanic având unghiul de legătură Si-O-Si de 180 °;
- un silanol format prin fotoscindarea legăturii Si-O-Si;
- o imină cu “coadă” tris(trimetilsiloxi)silan);

- 3 complecși dinucleari de Au(II);
- înregistrarea a 22 compuși noi noi în baza de date cristalografică, CCDC.

2. Evidențierea particularităților proceselor de sinteză și ale compușilor rezultați

Asocierea fragmentelor siliconice înalt flexibile și hidrofobe cu unele organice mai polare rezultă în compuși având drept particularități:

- control termodinamic al reacției de formare a compușilor;
- caracter amfifil datorită diferenței de polaritate între cele două segmente;
- capacitate de auto-organizare în soluție (de la micelle, la cristale lichide liotrope);
- temperatură de tranziție sticloasă și caracter dual cristalin-amorf;
- comportare de cristal lichid cu multiple mezofaze.

Majoritatea dintre aceste particularități au fost evidențiate prin comparație cu compușii model, special preparați în acest scop.

3. Identificarea unor proprietăți de interes aplicativ

- emisia indusă de agregare (micelle, cristale lichide, cristale);
- controlul stărilor de fază prin utilizarea unor stimuli externi, precum cei magnetici;
- controlul proprietăților magnetice prin starea de fază (de ex., paramagnetic în stare cristalină și superparamagnetic în mezofaza nematică);
- controlul proprietăților dielectrice prin starea de fază (permitivitate dielectrică mai bună în stare amorfă sau lichid cristalină decât în stare cristalină).

În timp ce unele rezultate au răspuns scopului inițial al tezei, altele au generat idei noi constituind platforme incitante pentru continuarea cercetărilor. Unele dintre rezultatele prezentate în această teză au fost diseminate în comunitatea științifică făcând obiectul a patru articole și cinci prezentări la manifestări științifice, altele urmând a fi valorificate ulterior.

DISEMINAREA REZULTATELOR ȘI ALTE ACTIVITĂȚI ȘTIINȚIFICE ȘI DE FORMARE PROFESIONALĂ

Rezultatele obținute în cadrul acestei teze de doctorat constituie subiectul a patru articole științifice, cinci comunicări, și două postere:

Articole publicate

1. Damoc, M.; Stoica, A. C.; Macsim, A. M.; Dascalu, M.; Zaltariov, M. F.; Cazacu, M. Salen-Type Schiff Bases Spaced by the Highly Flexible and Hydrophobic Tetramethyldisiloxane Motif. Some Synthetic, Structural and Behavioral Particularities. *J. Mol. Liq.* **2020**, *316*, 113852.
2. Damoc, M.; Stoica, A. C.; Dascalu, M.; Asandulesa, M.; Shova, S.; Cazacu, M. Dual Crystalline-Amorphous Salen-Metal Complexes Behave like Nematic Droplets with AIEgens Vistas. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (39), 13841–13858.
3. Damoc, M., Stoica, A.C., Blaj, D.A., Macsim, A.M., Dascalu, M., Cojocaru, C., Shova, S., Cazacu, M. Fourteen-member silacycle built by cascade reactions induced by a platinum catalyst. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1269*, 133760.
4. Damoc, M., Tigoianu, R.I., Stoica, A.C., Macsim, A.M., Dascalu, M., Shova, S., Cazacu, M., Micellization Turned on Dual Fluorescence and Room Temperature Phosphorescence by Pseudo-ESIPT in Thiadiazole Derivatives. *J. Phys. Chem . C* **2023**, *127* (1), 99-109.

Comunicări la manifestări științifice

1. Dual Crystalline-Amorphous Schiff Base Complexes with Unusual Mesogen Phase Behavior (Damoc, M., Dascalu, M., Asandulesa, M., Cazacu, M.); *Scientific Communications Session of Young Researchers*, 19 November, **2020**, Iași, România.
2. Siloxane/Silane Derivatives and Their Gold Complexes: Interfacial Phenomena Based on Photoluminescence (Damoc, M., Stoica, A.-C., Dascalu, M., Macsim, A.M., Tigoianu, R.I., Blaj, D., Rusu, A.G., Iacob, M., Cazacu, M.) *Progress in Organic and Macromolecular Compounds Conference MacroIasi'2021*, October 7-9, **2021**, Iași, România.
3. Multi-Step Procedure Leading to a Heterocycle Containing Dimethylsilane Unit (Damoc, M., Stoica, A.-C., Blaj, D., Macsim, A.M., Dascalu, M., Cazacu, M.) *Scientific*

Communications of Young Researchers Macroyouth, 19 November, **2021**, Iași, România.

4. Efficient Light Harvesting Strategies by Suppressing the Kasha's Rule in Thiadiazole Derivatives (Damoc, M., Tigoianu, R.I., Stoica, A.-C., Măcsim, A.M., Dascalu, M., Shova, S., Cazacu, M.), *A XXXVI-a Conferința Națională de Chimie*, Călimănești – Căciulata, 4-7, October, **2022**, Vâlcea, România.
5. Merging Hydrophobic Moieties Within Five-Membered Heterocycles. Mighty Approaches Toward Achieving Some Spectacular Phenomena (Damoc, M., Stoica, A.-C., Cazacu, M.), *Scientific Communications of Young Researchers Macroyouth*, November 18, **2022**, Iași, România.

Prezentări poster

1. Engineering Organic Heterocycles and Silacycles Through a Pt(II) Catalyst (Damoc, M., Stoica, A.-C., Cazacu, M.), *The International School on Innovations in Homogeneous and Supported Homogeneous Catalysis*, 25-28 aprilie, **2023**, București, România.
2. High-Energy Intermolecular Proton Transfer Generating Multiple Emissions in Aminothiadiazole Derivatives (Damoc, M., Tigoianu, R.I., Stoica, A.-C., Cazacu, M.), *Thematic School Vibrational and Electronic spectroscopies applied to the study of reaction mechanisms – MECAREACT*, 18-23 june, **2023**, Paris, France.

Articole conexe cu subiectul tezei de doctorat, elaborate pe bază de colaborări

1. Racles, C.; Zaltariov, M. F.; Damoc, M.; Măcsim, A. M.; Iacob, M.; Sacarescu, L. Three Reactions, One Catalyst: A Multi-Purpose Platinum(IV) Complex and Its Silica-Supported Homologue for Environmentally Friendly Processes. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34* (3), 1–15.
2. Shova, S.; Vlad, A.; Damoc, M.; Tiron, V.; Dascalu, M.; Novitchi, G.; Ursu, C.; Cazacu, M. Nanoscale Coordination Polymer of Dimanganese(II) as Infinite, Flexible Nanosheets with Photo-Switchable Morphology. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (21), 2043–2054.
3. Shova, S.; Tiron, V.; Vlad, A.; Novitchi, G.; Dumitrescu, D. G.; Damoc, M.; Zaltariov, M. F.; Cazacu, M. Permethylated Dinuclear Mn(III) Coordination Nanostructure with Stripe-Ordered Magnetic Domains. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34* (12), 1–11.

4. Stoica, A. C.; Damoc, M.; Zaltariov, M. F.; Racles, C.; Cazacu, M. Two-Dimensional Coordination Polymers Containing Permethylated Motifs - Promising Candidates for 2D Emerging Materials. Structural, Behavioral and Functional Particularities. *React. Funct. Polym.* **2021**, *168*, 105039.
5. Stoica, A. C.; Damoc, M.; Tiron, V.; Dascalu, M.; Coroaba, A.; Shova, S.; Cazacu, M., Silanol-functionalized tetranuclear copper complex and its nanoscale-heterogenization by immobilization on glass surface from solution. *J. Mol. Liq.* **2021**, *344(2-3)*, 117742.
6. Stoica, A. C.; Damoc, M.; Baltag, L.; Macsim, A. M.; Nicolescu, A.; Dinu, M.V.; Ionita, G.; Cazacu, M., One pot reduction hydrophobization of heterogenized platinum with 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, *36(1)*, 6485.
7. Ciubotaru, B.I., Dascalu, M., Zaltariov, M.F., Macsim, A.M., Damoc, M., Bele, A., Tugui, C., Varganici, C.D., Cazacu, M., Catalyst-free crosslinked sustainable functional silicones by supramolecular interactions. *React Funct Polym.* **2022**, *181*, 105419.
8. Stoica, A.C., Damoc, M., Cojocar, C., Nicolescu, A., Shova, S., Dascalu, M., Cazacu, M., Some Theoretical and Experimental Evidence for Particularities of the Siloxane Bond. *Molecules* **2022**, *27*, 8563.
9. Stoica, A.C.; Damoc, M.; Shova, S.; Novitchi, G.; Dascalu, M.; Cazacu, M.A Manganese(II) 3D Metal–Organic Framework with Siloxane-Spaced Dicarboxylic Ligand: Synthesis, Structure, and Properties. *Inorganics* **2023**, *11*, 21.
10. Farcas, A; Damoc, M.; Asandulesa, M.; Aubert, P.H.; Tigoianu, R.I.; Ursu, L.E. The straightforward approach of tuning the photoluminescence and electrical properties of encapsulated PEDOT end-capped by pyrene. *J. Mol. Liq.* **2023**, *376*, 121461.

Stagii de cercetare

1. **8 decembrie 2019 - 7 ianuarie 2020** - stagiul de cercetare la Institutul de Sinteză Organică din cadrul Universității Naționale Taras Shevchenko din Kiev, Ucraina.
2. **28 august 2021 - 27 septembrie 2021** - stagiul de cercetare la Institutul de Sinteză Organică din cadrul Universității Naționale Taras Shevchenko din Kiev, Ucraina.

Participări la școli tematice

1. The International School on Innovations in Homogeneous and Supported Homogeneous Catalysis, 25-28 aprilie, **2023**, București, România.

2. Thematic School Vibrational and Electronic spectroscopies applied to the study of reaction mechanisms – MECAREACT, 18-23 june, **2023**, Paris, France.

Implicare ca membru în echipă în proiecte de cercetare

1. Tehnologii eco-inovative de recuperare a grupului de metale platinice din convertorii catalitici auto uzați, **ECOTECH-GMP**, Contract 76PCCDI/2018 (**2018–2020**).
2. Materiale 2D emergente bazate pe rețele metal-organice bidimensionale permetilate/
Emerging 2D materials based on two-dimensional permethylated metal-organic networks, **PerMONSil**, Proiect PN-III-P4-ID-PCE-2020-2000, Contract 207/2021 (**2021–2023**).

Premii

1. ACS Best Presentation Award for the presentation of Siloxane/Silane Derivatives and Their Gold Complexes: Interfacial Phenomena Based On Photoluminescence. *Progress in Organic and Macromolecular Compounds Conference MacroIasi'2021*, October 7-9, **2021**, Iași, România.

MULȚUMIRI

- Dr. **Maria Cazacu** pentru coordonare, susținerea nemărginită și sfaturile fără de care nu aș fi putut realiza această teză de doctorat;
- Membrilor **Comisiei de Evaluare** a tezei de doctorat, **Acad. Prof. Marius Andruh, Prof. Dr. Ing. Nicolae Hurduc și Dr. Carmen Racleș**, pentru analiza tezei și avizul acordat pentru susținerea publică a acesteia;
- **Comisiei de Îndrumare** pentru discuțiile, sfaturile, și evaluarea preliminară a rezultatelor prezentate în cadrul celor 3 referate;
- Tuturor colegilor din cadrul **Departamentului de Polimeri Anorganici** pentru susținere, încurajare și sfaturi utile;
- Dr. **Sergiu Shova** și Dr. **Mirela Zaltariov** pentru discuțiile și sfaturile referitoare la chimie organică și chimie coordinativă;
- Dr. **Mihaela Dascălu** și Drd. **Alexandru-Constantin Stoica** pentru analizele prin difracție de raze X pe monocristal;
- Dr. **Ana-Maria Macsim** și Dr. **Alina Nicolescu** pentru analizele RMN;
- Drd. **Diana Andreea Blaj** și Dr. **Mihaela Sillion** pentru analizele MS;
- Dr. **Radu Ionuț Tigoianu** pentru analizele spectroscopice;
- Dr. **Mihai Asăndulesa** pentru analizele prin spectroscopie dielectrică;
- Dr. **Liviu Săcăărăscu** pentru analizele TEM;
- Dr. **Alina Rusu** pentru analizele DLS;
- Dr. **Cristian Dragoș Varganici** pentru analizele TGA și DSC;
- Dr. **Corneliu Cojocar** pentru calculele teoretice DFT;
- Dr. **Vasile Tiron** pentru analizele MFM;
- Dr. **Codrin Țugui** pentru imprimarea 3D;
- Dr. **Bogdan-Constantin Condurache** pentru analizele VSM;
- Dr. **Gheorghe Roman** pentru sinteza 4-(((4-clorofenil)tio)metil)-2-hidroxi-benzalhidei;
- Dr. **Andrei Dascălu** pentru analizele PXRD;
- Dr. **Violeta Melinte** și Dr. **Andrei Bejan** pentru analizele POM;
- Dr. **Florica Doroftei** pentru analizele SEM;
- Dr. **Aurica Farcaș** pentru colaborare, discuțiile și sfaturile utile;

- Tuturor colegilor din **Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” din Iași** pentru colaborări, discuții, și disponibilitate;
- **Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași și Domnilor Profesori de la Facultatea de Chimie** pentru formarea mea profesională;
- **Universității din Viena, Austria** și grupului coordonat de **Prof. Vladimir Arion** pentru asigurarea analizei elementale;
- **Institutului de Sinteză Organică NAS din Kyiv, Ucraina** pentru prepararea seriei de 1H-1,2,4-triazoli-5-formil-3-substituiți;
- **Ministerului Cercetării, Inovării, și Digitalizării din România** pentru finanțarea proiectelor **PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0185/76PCCDI/2018, PNCDI III, PN-III-P4-ID-PCE-2020-2000, și PNCDI III, Contract 207/2021 (2D-PerMONSil)** din echipele cărora am făcut parte.

Doresc să mulțumesc tuturor profesorilor/mentorilor/colegilor/prietenilor menționați mai sus, care au contribuit la dezvoltarea mea atât științifică cât și personală, și să specific că această teză de doctorat este o muncă de echipă și mă consider doar unul dintre autori. *Nihil sine amicis!*

BIBLIOGRAFIE

- (1) Bohre, A. *et al.* (2015) 'Upgrading Furfurals to Drop-in Biofuels: An Overview', *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(7), pp. 1263–1277. doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00271.
- (2) Dalia, S. *et al.* (2018) 'A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application', *International Journal of Chemical Studies*, 6(3), pp. 2859–2866.
- (3) Damoc, M. *et al.* (2020) 'Salen-type Schiff bases spaced by the highly flexible and hydrophobic tetramethyldisiloxane motif. Some synthetic, structural and behavioral particularities', *Journal of Molecular Liquids*, 316, pp. 113852. doi: 10.1016/j.molliq.2020.113852.
- (4) Damoc, M. *et al.* (2021) 'Dual crystalline-amorphous salen-metal complexes behave like nematic droplets with AIEgens vistas', *Dalton Transactions*, 50(39), pp. 13841–13858. doi: 10.1039/d1dt01980e.
- (5) Damoc, M. *et al.* (2022) 'Fourteen-member silacycle built by cascade reactions induced by a platinum catalyst', *Journal of Molecular Structure*, 1269, pp. 133760. doi: 10.1016/j.molstruc.2022.133760.
- (6) Damoc, M. *et al.* (2023) 'Micellization Turned on Dual Fluorescence and Room Temperature Phosphorescence by Pseudo-ESIPT in Thiadiazole Derivatives', *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(1), pp. 99-109. doi: 10.1021/acs.jpcc.2c07651.
- (7) Fujisawa, K. *et al.* (2018) 'Photoluminescence behavior of liquid-crystalline gold(I) complexes with a siloxane group controlled by molecular aggregate structures in condensed phases', *Polymer Journal*, 50(8), pp. 761–769. doi: 10.1038/s41428-018-0060-8.
- (8) Glidewell, C. și Liles, D. C. (1978) 'The Crystal and Molecular Structure of Oxobis [triphenylsilicon (IV)]', *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 34(1), pp. 124-128. DOI: 10.1107/S0567740878002435.
- (9) Han, J. L. *et al.* (2020) 'Divergent Synthesis of Vinyl-, Benzyl-, and Borylsilanes: Aryl to Alkyl 1,5-Palladium Migration/Coupling Sequences', *Angewandte Chemie - International Edition*, 59(16), pp. 6555–6560. doi: 10.1002/anie.201914740.
- (10) Irving, H. și Williams, R.P.J. (1953) 'The stability of transition-metal complexes', *Journal of the Chemical Society*, 637, pp. 3192-3210. 10.1039/JR9530003192.
- (11) Jadhav, S. *et al.* (2015) 'Determination of stability constant of metal ligand equilibria with special reference to Schiff base and transition elements', *Der Pharmacia Lettre*, 7(12), pp. 316–320.

- (12) Li, L. K. *et al.* (2019) 'Strategies towards rational design of gold(III) complexes for high-performance organic light-emitting devices', *Nature Photonics*, 13(3), pp. 185–191. doi: 10.1038/s41566-018-0332-z.
- (13) Lips, F. *et al.* (2014) 'Reactions of alkenes and alkynes with an acyclic silylene and heavier tetrylenes under ambient conditions', *Organometallics*, 33(21), pp. 6253–6258. doi: 10.1021/om500947x.
- (14) Martichonok, V. V. *et al.* (2014) 'On regioselectivity of aldol condensation of aromatic aldehydes with borate complex of acetylacetone', *Synthetic Communications*, 44(9), pp. 1245–1250. doi: 10.1080/00397911.2013.850094.
- (15) Pui, A. și Cozma, D.G. (2003) '*The Basics of the Chemistry of Coordinative Compounds*'. Matrixrom.
- (16) Pyykkö, P. (2004) 'Theoretical chemistry of gold', *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(34), pp. 4412–4456. doi: 10.1002/anie.200300624.
- (17) Rostovtsev, V. V. *et al.* (2002) 'A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes', *Angewandte Chemie - International Edition*, 41(14), pp. 2596–2599. doi: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4.
- (18) Shova, S. *et al.* (2017a) 'An iron(III)-centred ferric wheel Fe₆{Fe₆} with a siloxane-based bis-salicylidene Schiff base', *Dalton Transactions*, 46(6), pp. 1789–1793. doi: 10.1039/c7dt00141j.
- (19) Shova, S. *et al.* (2017b) 'A five-coordinate manganese(III) complex of a salen type ligand with a positive axial anisotropy parameter: D', *Dalton Transactions*, 46(35), pp. 11817–11829. doi: 10.1039/c7dt01809f.
- (20) Soroceanu, A. *et al.* (2013a) 'Copper(II) complexes with Schiff bases containing a disiloxane unit: Synthesis, structure, bonding features and catalytic activity for aerobic oxidation of benzyl alcohol', *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(9), pp. 1458–1474. doi: 10.1002/ejic.201201080.
- (21) Soroceanu, A. *et al.* (2013b) 'Ni(II) and Zn(II) complexes with a salen-type ligand derived from 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane', *Revue Roumaine de Chimie*, 58(2–3), pp. 209–216.
- (22) Soroceanu, A. *et al.* (2015a) 'A supramolecular structure based on copper complex of 2,3-

pyridinedicarboxylic acid and 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane chlorohydrate', *Journal of Molecular Structure*, 1083, pp. 88–94. doi: 10.1016/j.molstruc.2014.11.038.

(23) Soroceanu, A. *et al.* (2015b) 'Supramolecular aggregation in organic solvents of discrete copper complexes formed with organosiloxane ligands', *Soft Materials*, 13(2), pp. 93–105. doi: 10.1080/1539445X.2015.1009551.

(24) Turcan-Trofin, G. O. *et al.* (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(1), pp. 454–463. doi: 10.1016/j.ica.2018.08.027.

(25) Turcan-Trofin, G. O. *et al.* (2019a) '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*, 580, pp. 2–12. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123756.

(26) Turcan-Trofin, G. O. *et al.* (2019b) 'Amphiphilic silicone-bridged bis-triazoles as effective, selective metal ligands and biologically active agents in lipophilic environment', *Journal of Molecular Liquids*, 294, 111560. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111560.

(27) Vlad, A. *et al.* (2012a) 'A bis(pyrrole) Schiff base containing a flexible siloxane bridge and its Ni II complex', *European Journal of Inorganic Chemistry*, (31), pp. 5078–5084. doi: 10.1002/ejic.201200612.

(28) Vlad, A. *et al.* (2012b) 'Telechelic or side-functionalized diorganosiloxanes with ferrocenylimine groups', *Synthetic Metals*, 161(23–24), pp. 2659–2668. doi: 10.1016/j.synthmet.2011.09.040.

(29) Vlad, A. *et al.* (2014) 'A 2D metal-organic framework based on dizinc coordination units bridged through both flexible and rigid ligands', *Journal of Molecular Structure*, 1060(1), pp. 94–101. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.12.029.

(30) Vlad, A. *et al.* (2016) 'New Zn(II) and Cu(II) complexes with in situ generated N2O2 siloxane Schiff base ligands', *Polyhedron*, 115, pp. 76–85. doi: 10.1016/j.poly.2016.04.038.

(31) Vlad, A. *et al.* (2017) 'Synthesis, Structural Characterization and Antimicrobial Activity of a New Bis-Azomethine With Trimethylsilyl Terminal Groups', *Rev. Roum. Chim*, 62(9), pp. 661–667. Available at: <http://web.icf.ro/rrch/>.

(32) Vlad, A. *et al.* (2018) 'Synthesis, structural characterization and properties of some novel siloxane-based bis-Schiff base copper(II), nickel(II) and manganese(II) complexes',

Polyhedron, 146, pp. 129–135. doi: 10.1016/j.poly.2018.02.029.

(33) Wang, X. B. *et al.* (2020) ‘Controllable Si–C Bond Activation Enables Stereocontrol in the Palladium-Catalyzed [4+2] Annulation of Cyclopropenes with Benzosilacyclobutanes’, *Angewandte Chemie - International Edition*, 59(2), pp. 790–797. doi: 10.1002/anie.201913060.

(34) Zaltariov, M. F. *et al.* (2013) ‘A new diamine containing disiloxane moiety and some derived Schiff bases: Synthesis, structural characterisation and antimicrobial activity’, *Supramolecular Chemistry*, 25(8), pp. 490–502. doi: 10.1080/10610278.2013.794947.

(35) Zaltariov, M. F. *et al.* (2015a) ‘Silicon-containing bis-azomethines: Synthesis, structural characterization, evaluation of the photophysical properties and biological activity’, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138, pp. 38–48. doi: 10.1016/j.saa.2014.11.007.

(36) Zaltariov, M. F. *et al.* (2015b) ‘Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new Cu(II) and Zn(II) complexes with Schiff bases derived from trimethylsilyl-propyl-p-aminobenzoate’, *Polyhedron*, 100, pp. 121–131. doi: 10.1016/j.poly.2015.07.030.

(37) Zaltariov, M. F. *et al.* (2016) ‘Oxime-Bridged Mn₆ Clusters Inserted in One-Dimensional Coordination Polymer’, *Macromolecules*, 49(17), pp. 6163–6172. doi: 10.1021/acs.macromol.6b01149.

(38) Zaltariov, M. F. *et al.* (2014) ‘Tetranuclear Copper(II) Complexes with Macrocyclic and Open-Chain Disiloxane Ligands as Catalyst Precursors for Hydrocarboxylation and Oxidation of Alkanes and 1-Phenylethanol’, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(29), pp. 4946–4956. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402578>.

(39) Zaltariov, M. F. și Cazacu, M. (2020) ‘Coordination compounds with siloxane/silane-containing ligands capable of self-assembly at nano/micro scale in solid state and in solution’ în Ruiz-Molina și van Eldik, (eds) *Advances in Inorganic Chemistry*. Elsevier Inc. 76, pp. 155–196. doi: 10.1016/bs.adioch.2020.03.003.

(40) Zaltariov, M. F., Vieru, V., *et al.* (2017) ‘A Bis(μ -chlorido)-Bridged Cobalt(II) Complex with Silyl-Containing Schiff Base as a Catalyst Precursor in the Solvent-Free Oxidation of Cyclohexane’, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(37), pp. 4324–4332. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700875>.