



ACADEMIA ROMÂNĂ
SCOSAAR

Anexa nr.6

REZUMATUL TEZEI DE ABILITARE

TITLUL: REȚELE METAL ORGANICE: DE LA SINTEZA VERDE LA APLICAȚII PRIETENOASE CU MEDIUL ÎNCONJURĂTOR

Domeniul de abilitare: *CHIMIE*

Autor: Dr. VIȘA Aurelia-Sorina



ACADEMIA ROMÂNĂ
SCOSAAR

Prezenta teză de abilitare prezintă activitatea de cercetare științifică, academică și profesională a candidatei, desfășurată după susținerea tezei de doctorat intitulată „Studiul mecanismului și a stereochemiei în sinteza unor compuși cu dublă legătură “carbon-carbon” prin intermediul compușilor fosforului” la data de 25 august 2005, la Academia Română, Institutul de Chimie din Timișoara, domeniul Chimie, sub conducerea Prof. dr. Mircea Mracec. Teza a fost validată oficial prin Ordinul Ministrului nr. 4871/07.08.2006.

Teza de abilitare este împărțită în trei capitole: *Capitolul I* oferă o prezentare amplă a realizărilor științifice, profesionale și academice ale candidatei, cu un accent deosebit pe principalele contribuții originale aduse în domeniul chimiei organo-fosforice. Acest capitol evidențiază cercetările de pionierat ale candidatei privind proiectarea și integrarea compușilor organofosforici în rețele metal organice, concentrându-se pe proprietățile lor catalitice îmbunătățite, funcționalitățile ajustabile și potențialul lor de a răspunde provocărilor la stocarea energiei, protecția mediului și procese chimice sustenabile, explorând potențialul lor sinergic pentru materiale avansate. Acesta include o evaluare a stadiului actual al cunoștințelor în domeniu și prezintă cele mai importante rezultate ale candidatei, derivate în principal din lucrările reprezentative enumerate în portofoliul de publicații, care includ și coordonarea stagiilor de cercetare, gestionarea proiectelor extrabugetare, funcțiile de conducere, supravegherea tezelor de licență și implicarea în activități de evaluare a lucrărilor științifice și a proiectelor. *Capitolul II* descrie viitoarele planuri de dezvoltare științifică și academică ale candidatei, în timp ce *Capitolul III* include bibliografia la care se face referire pe parcursul tezei, incluzând de asemenea lucrările proprii ale candidatei.

Teza oferă o incursiune detaliată a parcursului academic al candidatei, prezentând contribuțiile sale în domeniu și dezvoltarea sa profesională continuă, demonstrând în același timp angajamentul său constant de a îmbunătății și dezvolta cunoștințe în domeniul chimiei organo-fosforice și a cercetărilor interdisciplinare conexe. Acest studiu se concentrează pe sinteza, caracterizarea și aplicarea rețelilor metal-organice (MOF) și a polimerilor de coordinare în protecția mediului, în special în îndepărtarea diferiților contaminanți periculoși din soluții apoase, în cataliză/electrocataliză și în domeniul protecției împotriva coroziunii.

Capitolul I al tezei prezintă sinteza și caracterizarea rețelilor metal organice. Această secțiune este organizată funcție de natura liganzilor organici utilizați în formarea acestor rețele, fiecare tip de ligand influențând structura și proprietățile materialelor rezultate. Subcapitolele sunt împărțite în secțiuni distincte conform metodei de sinteză utilizate, folosind abordări alternative, mai ecologice,



ACADEMIA ROMÂNĂ SCOSAAR

pentru sinteza rețelelor metal organice, implicând diverse tipuri de liganzi (care includ: liganzi fosfonați monodentați, liganzi fosfonocarboxilici și fosfinocarboxilici, liganzi dicarboxilici și liganzi boronici), optimizarea parametrilor de sinteză (*subcapitolul I.1*) și o parte aplicativă (*subcapitolele I.2 - I.4*).

Rețelele metal organice, formate din ioni metalici și molecule organice, oferă suprafețe specifice mari, dimensiuni ale porilor ajustabile și proprietăți adaptabile pentru diverse aplicații. Candidata a explorat atât metodele de sinteză clasice, cât și pe cele alternative, optimizând parametri precum pH-ul, solventul utilizat, raporturile molare între reactanți și temperatura de reacție pentru a îmbunătăți eficiența și funcționalitatea sintezelor efectuate. Această cercetare oferă informații valoroase cu privire la sinteza, caracterizarea și aplicațiile MOF-urilor în cataliză, adsorbție și protecția împotriva coroziunii, subliniind rolul crucial al liganzilor organici și valența ionului metalic, completate în cateva cazuri de folosirea liganzilor auxiliari. MOF-urile, care variază de la MOF-uri pe bază de fosfor la MOF-uri pe bază de bor, au fost sintetizate, complet caracterizate și identificate posibile aplicații în diverse domenii prietenoase cu mediul înconjurător (*subcapitolul I.1*).

Partea aplicativă este împărțită în proprietăți catalitice și electrocatalitice (*subcapitolul I.2*), studii privind proprietățile de inhibare a coroziunii (*subcapitolul I.3*) și aplicații ca materiale adsorbante (*subcapitolul I.4*).

Dezvoltarea **proprietăților catalitice** ale MOF-urilor este exemplificată prin compuși organoboronici pe bază de zirconiu, în special Zr-BDB (folosind acid 1,4-benzendiboronic ca ligand), în reacția Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). Zr-BDB a demonstrat o activitate catalitică îmbunătățită pentru reducerea diferiților compuși carbonilici derivați din biomasă, inclusiv esteri levulinici, aldehide și cetone. Prezența grupărilor boronice ale liganzilor au jucat un rol semnificativ în îmbunătățirea eficienței catalitice prin activarea grupărilor hidroxil și transferul hidrogenului, proces descris în mecanismul propus. Interacțiunea sinergică dintre Zr^{4+} și grupările boronice a contribuit la performanța superioară a acestui material.

În plus, studiul prezintă dezvoltarea unor noi polimeri de coordinare, combinând săruri metalice divalente (Ca^{2+} , Cd^{2+} sau Co^{2+}) cu acid (2-carboxietil)(fenil)fosfinic, pentru potențiale aplicații electrocatalitice. Materialele au fost sintetizate folosind atât metode hidrotermale convenționale, cât și sinteză asistată de microunde, cea din urmă oferind o cale mai rapidă de sinteză. Polimerul de coordinare pe bază de cobalt și acid fosfinic, a indicat o activitate electrocatalitică promițătoare atât pentru reacția de evoluție a oxigenului (OER), cât și pentru reacția de reducere a oxigenului (ORR),



ACADEMIA ROMÂNĂ
SCOSAAR

unul dintre derivații pirolitici, Co_2P , având o supratensiune scăzută (339 mV) și o panta Tafel favorabilă ($51,7 \text{ mV dec}^{-1}$) pentru OER.

Rețelele metal organice pe bază de acid etidronic (HEDP) unidimensionale (1D) care conțin imidazol (Im) drept ligand auxiliar, $[\text{M}_2(\text{HEDP})(\text{Im})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (unde $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $n = 0, 1, 3$) și $\text{Zn}_2(\text{HEDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, au fost sintetizate și evaluate pentru aplicații în conversia energiei. Piroliza sub o atmosferă de 5% H_2 -Ar ($700\text{--}850^\circ\text{C}$) a dus la formarea electrocatalizatorilor tip miez-coajă din CoP, Ni_2P și carbon dopat cu azot, îmbunătățind proprietățile electrochimice. Fosfidele de Co^{2+} au variat în conținutul de Co și P, CoP și Co_2P , în timp ce fosfidele de Ni^{2+} au format predominant Ni_2P la temperaturi ridicate. Activitatea lor catalitică pentru OER, ORR și reacția de evoluție a hidrogenului (HER) a fost evaluată, dezvoltând materialele multifuncționale bazate pe MOF pentru soluții energetice sustenabile.

Proprietățile de **inhibare a coroziunii** ale fosfonaților metalici de cobalt, nichel și cupru (MePA), pe bază de acid fosfonoacetic (PA), au fost evaluate pentru oțel carbon într-o soluție de NaCl 3% utilizând tehnici electrochimice și computaționale. Sinteza acestor fosfonați metalici a fost realizată prin metode hidrotermale asistate de microunde și la temperatură scăzută, ambele demonstrând o eficiență sporită în ceea ce privește timpul și energia. Caracterizarea electrochimică, prin înregistrarea curbelor de polarizare potențiodinamică și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), a arătat că, după o oră de imersie, eficiența inhibării coroziunii (IE) a fost de 38,98% pentru CoPA, 40,54% pentru CuPA și NiPA și 62,97% pentru PA. În plus, studiul a comparat efectele rețelelor metal organice (MOF) pe bază de acid fosfonic și a acidului liber asupra protecției împotriva coroziunii oțelului moale, evidențiind avantajele structurale și funcționale ale MOF-ului.

Experimentele de **adsorbție** au fost efectuate pentru îndepărtarea coloranților, a elementelor de pământuri rare și a metalelor grele din apele reziduale. MOF-urile au adsorbit eficient atât coloranți anionici, cât și cationici la diferite valori ale pH-ului. Studiul investighează în continuare aplicarea MOF-urilor pentru îndepărtarea ionilor metalici precum cesiul (Cs(I)) și taliul (Tl(I)), din soluții apoase. Capacitățile de adsorbție ale acestor materiale au fost evaluate prin variația concentrației inițiale de ioni metalici, menținând un raport solid/lichid de 1 g/L. Au fost efectuate studii cinetice, esențiale pentru modelarea vitezelor de adsorbție, determinarea timpilor de echilibru și identificarea mecanismelor de adsorbție, cum ar fi difuzia sau chimisorbția. Au fost studiate diferite tipuri de izoterme de adsorbție pentru a oferi informații despre interacțiunile adsorbit-adsorbant, capacitatea de adsorbție și caracteristicile de legare la diferite concentrații. Studiile termodinamice evaluează



ACADEMIA ROMÂNĂ
SCOSAAR

spontaneitatea și fezabilitatea procesului prin parametri precum energia liberă Gibbs, entalpia și entropia. Împreună, aceste cercetări contribuie la o înțelegere amănunțită, concentrându-se asupra MOF-urilor pe bază de fosfor în tratarea apei, subliniind versatilitatea și eficacitatea acestora în eliminarea poluanților din apele reziduale. Au fost efectuate studii de îndepărtare a ionilor de metale grele, cum ar fi Cr(VI), Pb(II), ce reprezintă amenințări semnificative pentru ecosisteme și sănătatea umană.

Capitolul II este dedicat prezentării oportunităților de dezvoltare a carierei care au apărut pentru candidată și grupul său de cercetare de la ICCD pe parcursul planurilor lor academice și științifice viitoare. Acest capitol reflectă asupra perspectivelor de dezvoltare ale candidatei, subliniind principalele repere și oportunități care au modelat parcursul său profesional în comunitatea științifică.

În concluzie, toate cercetările prezentate sunt ghidate de Obiectivele de Dezvoltare Durabilă ale Organizației Națiunilor Unite și de cele 12 principii ale chimiei verzi. Prin gândirea sistemică și abordarea interdisciplinară, chimia joacă un rol esențial în minimizarea impactului uman și promovarea unui viitor durabil. Această teză se aliniază eforturilor globale de sustenabilitate, și subliniază importanța înțelegerii implicațiilor proceselor chimice asupra mediului.