

COMITETUL ȘTIINȚIFIC

Președinte: Conf. dr. Adrian Bîrzu

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Cof.dr. Lucian Bîrsă

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Cercet. st. I. Emil Buruiana

Instit. de Ch. Macromol. "P.Poni" Iași

Prof.dr. Gabi Drochiou

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Prof.dr. Viorica Dulman

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Prof dr. Alexandra-Raluca Iordan

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Prof. dr. Mircea-Nicolae Palamaru

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Prof.dr. Ionel Mangalagiu

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Prof. dr. Eveline Popovici

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Prof.dr. Aurel Pui

Universitatea „Al.I.Cuza” din Iași

Prof.dr. Daniel Sutiman

Universitatea Tehnica "Gh.Asachi" din Iasi

Conf.dr. Sergiu Sova

Universitatea de Stat din Moldova

CUPRINS

<i>M. Airimioaei, A. R. Jordan, L. Mitoşeriu, N. Melniciuc-Puică, M. N. Palamaru</i>	
Studiul influenţei agentului de combustie/complexare asupra proprietăţilor feritelor de tipul MFe_2O_4 (M = Ni, Mn, Mg şi Co).....	2
The study of the combustion/chelating agent influence on the properties of the ferrites MFe_2O_4 (M = Ni, Mn, Mg and Co).....	3
<i>C. Blegescu, D. Gânju, I. Timokhin, F. Marchetti</i>	
Sinteza şi caracterizarea unor compuşi ai metalelor din seria lantanidelor cu liganzi de tip β -dicetonă..	4
Synthesis and characterization of some lanthanides compounds with β -diketone ligand type.....	5
<i>A. Borhan</i>	
Studii asupra existenţei ortofosfatului de ceriu (IV), " $Ce_3(PO_4)_4$ "	6
On the existence of cerium (IV) orthophosphate, " $Ce_3(PO_4)_4$ "	7
<i>S. Feraru, N. Cornei, O. Mentré and C. Miţă</i>	
Sinteza şi caracterizarea nanoparticulelor de $LaCoO_3$ obţinute prin metoda sol-gel.....	8
Sol-gel synthesis and characterization of $LaCoO_3$ nanoparticles.....	9
<i>T. Slătineanu, Al.R. Jordan, M. N. Palamaru, O. F. Călţun, L. Leontie</i>	
Studiul comparativ al pulberilor nanocristaline de ferită de zinc obţinute prin metoda sol-gel.....	10
Comparative study of zinc ferrite nanocrystalline powders obtained by sol-gel method.....	11
<i>O. S. Vălu, M. Beilmann, O. Beneš, R.J.M. Konings</i>	
Calorimetrie la temperatură înaltă pentru probe ce conţin actinide.....	12
High temperature drop calorimetry for actinide samples.....	13
<i>Al. Ciomaga, M. Goanţă, C. Di Nicola, F. Marchetti</i>	
Sinteza şi caracterizarea unor combinaţii complexe ale cuprului (I) cu liganzi N- şi P-donori.....	14
Synthesis and characterization of new coordinative compounds of copper (I) with N- and P- donor ligands.....	15
<i>E.-L. Sandu, Al.-N. Puiu, D.-G. Cozma</i>	
Analiza statistică multivariată aplicată în cadrul studiului percepţiei studenţilor asupra dificultăţilor conţinuturilor din programa gimnazială în învăţarea chimiei.....	16
Applied multivariate statistical analysis to study student perceptions of difficulties in learning the contents of secondary school chemistry curriculum.....	17
<i>D. Mantu, V. Bejan, I. I. Mangalagiu</i>	
Noi derivaţi de piridazină obţinuţi prin metode convenţionale şi neconvenţionale.....	18
New pyridazine derivatives obtained by conventional and nonconventional methods.....	19
<i>L.G. Bahrin, L.M. Bîrsă</i>	
Noi derivaţi de 1,3-ditiol-2-ilidene.....	20
New 1,3-dithiol-2-ilidene derivatives.....	21
<i>F. Dumitraşcu, C. Drăghici, D. Dumitrescu</i>	
Noi indolizine fluorescente: produşi neaşteptaţi în încercările de a obţine azaheliceni.....	22
New highly fluorescent indolozines: unexpected products in attempt to obtain azahelicenes.....	23
<i>D. Popovici, C. Hulubei, M. Bruma</i>	
Polimeri alifatici pe bază de Epiclon.....	24
Aliphatic polymers based on Epiclon.....	25

<i>D. Serbezeanu, T. Vlad-Bubulac, C. Hamciuc</i>	
Sinteza și studiul unor noi copoliesteri aromatici-alifatici cu proprietăți termotrope.....	26
Synthesis and study of new aromatic-aliphatic copolyesters with thermotropic properties.....	27
<i>F. Jitaru, E. C. Buruiana</i>	
Poli-(uretan-acriilați) cu grupări anil utilizați în obținerea de chemosenzori.....	28
New poly (urethane-acrylate) containing anil groups applicable for obtaining of chemosensors.....	29
<i>V. Pascanu, C. Cismas</i>	
Strategii eficiente pentru constructia de sisteme supramoleculare, covalente si autoasamblate, de tip <i>host-guest</i>	30
Efficient strategies for the construction of covalent and self-assembled supramolecular host-guest systems.....	31
<i>C. A. Dumitraș-Huțanu</i>	
Metode spectrofotometrice de determinare a acidului cianhidric cu 4,6-dinitro- <i>o</i> -crezol, 2,4-dinitrofenol și acid picric.....	32
Spectrophotometric determination of hydrogen cyanide with 4,6-dinitro- <i>o</i> -cresol, 2,4-dinitrophenol or picric acid.....	33
<i>A. Ionaș, C. Gologan, R. Grădinaru</i>	
Interacțiunea mercurului anorganic cu un sistem enzimatic mitocondrial.....	34
Interaction of inorganic mercury with a mitochondrial enzymatic system.....	35
<i>I. M. Mihaescu</i>	
Analiza formelor peptidei beta-amiloid din IgG.....	36
Analysis of A β signatures in IgG.....	37
<i>C.-E. Miron, A. Nicoară, D. Berger, C. Matei</i>	
Nanoparticule bimetalice depuse pe alumina mezoporoasă ca potențial catalizator pentru reducerea azotaților din ape reziduale.....	38
Bimetallic nanoparticles supported on mesoporous alumina as potential catalyst for wastewaters nitrate removal.....	39
<i>V. E. Copcia, S. Dunca, C. Luchian, N. Bilba</i>	
Activitatea antimicrobiană a materialelor Ag ⁺ -clinoptilolit și Ag ⁰ nanoparticule clinoptilolite utilizați în purificarea apei de băut.....	40
Bactericidal activity of Ag ⁺ -clinoptilolite and Ag ⁰ nanoparticles clinoptilolite used in purification of drinkable water.....	41
<i>C. Luchian, M. Niculaua, V. V. Cotea, A. Vasile, V. Copcia, N. Bilba</i>	
Stabilizarea culorii vinurilor roșii prin tratarea cu SBA-15.....	42
Colours stability of red wine after treatment with mesoporous silica SBA-15.....	43
<i>D. G. Budala, C. D. Vlad, S. Racovita, S. Vasiliu</i>	
Memoria porilor la copolimerii acrilici reticulați	44
Pore Memory of macroporous acrylic copolymers.....	45
<i>A. L. Chibac, E. C. Buruiana</i>	
Proprietăți fluorescente ale unor compozite hibride ce conțin copolimeri acrilici.....	46
Fluorescent properties of some hybride composites containing acrylic copolymer.....	47

<i>Ș. Chișcă, I. Sava, M. Brumă</i>	
Studiul proprietăților termice și dielectrice pentru diferite poliimide.....	48
Thermal and dielectric properties of some polyimides.....	49
<i>C.-M. Abuhaie, D. Belei, E. Băcu</i>	
Sinteze de derivați de piridin-aldoxime potențiali activi.....	50
Potential actives pyridine-aldoximes derivatives synthesis.....	51
<i>N. L. Baci (Atudosie), D. Belei, E. Băcu</i>	
Noi enaminoesteri și derivați pirazolici cu schelet fenotiazinic.....	52
New enaminoesters and pyrazolic derivatives including a phenothiazinic backbone.....	53
<i>I.F. Alexa, M. Ignat, E. Popovici</i>	
Sinteza și caracterizarea captoprilului intercalat cu hidroxizi dublu stratificați (LDH).....	54
Synthesis and characterization of captopril-intercalated layered double hydroxides (LDHs).....	55
<i>D. G. Budala, C. D. Vlad, N. C. Forna</i>	
Efectul memoriei forme la copolimerii acrilici reticulați.....	56
Shape memory effect of acrylic crosslinked copolymers.....	57
<i>V. E. Copcia, C. Luchian, N. Bilba</i>	
Reținerea ionilor amoniu pe clinoptilolit natural (tuf vulcanic) și modificat acid.....	58
Retention of ammonium ions on natural clinoptilolite (volcanic tuff) and acid modification.....	59
<i>G. Lehuțu, L. Bulgariu, G. Carja</i>	
Nanostructuri hibride pe bază de argile anionice de tip LDH cu calciu glutamate.....	60
Hybrid nanostructures based on LDH anionic clays incorporated with calcium glutamate.....	61
<i>C. Luchian, M. Niculaua, V. V. Cotea, A. Vasile, V. Copcia, N. Bilba</i>	
Stabilizarea vinurilor roșii prin adsorbția compușilor fenolici pe silicea mezoporoasă SBA-15.....	62
The stabilization of red wines by adsorption of phenolic compounds on mesoporous silica-SBA-15.....	63
<i>G. D. Mihai, N. Bilba</i>	
The influence of time of adding Ti source on mesoporous silica MCM-41 formation with Ti.....	64
Influența timpului de adăugare a sursei de Ti asupra formării materialelor mezoporoase cu Ti tip MCM-41.....	65
<i>L. Mahu Revenco, R.A. Pascaru, M. Rudei-Ignat, E. Popovici</i>	
Materiale zeolitice funcționalizate cu proprietăți fotocatalitice.....	66
Zeolite functionalized materials with photocatalytic properties.....	67
<i>C. Păstrăvanu, E.M. Seftel, I. Crețescu, E. Popovici</i>	
Efectul procedurilor de sinteză asupra proprietăților fotocatalitice ale TiO ₂ mezoporos dopat cu azot...	68
The effect of the synthesis procedure on the photocatalytic properties of N-doped mesoporous titania.....	69
<i>V. Taciuc, R. Silaghi-Dumitrescu</i>	
A novel mechanism for platinum-based drugs: cisplatin and related compounds as pro-oxidants in blood.....	70

**STUDIUL INFLUENȚEI AGENTULUI DE COMBUSTIE/COMPLEXARE ASUPRA
PROPRIETĂȚILOR FERITELOR DE TIPUL
MFe₂O₄ (M = Ni, Mn, Mg și Co)**

M. AIRIMIOAEI¹, A. R. IORDAN¹, L. MITOȘERIU², N. MELNICIUC-PUICĂ³,
M. N. PALAMARU¹

¹Facultatea de Chimie, Universitatea „Al.I.Cuza” Iași, Bd. Carol I, Iași 700506, România

²Facultatea de Fizică, Universitatea „Al.I.Cuza” Iași, Bd. Carol I, Iași 700506, România

³Facultatea de Teologie Ortodoxă, Universitatea „Al.I.Cuza” Iași, Strada Cloșca 9 - Iași 700066, România

Feritele nanocristaline MFe₂O₄ (M = Ni, Mn, Mg și Co) cu structură de tip spinel, datorită proprietăților lor magnetice și electrice sunt materiale importante din punct de vedere tehnologic, având multiple aplicații: înregistrări magnetice media și fluide magnetice pentru stocarea și/sau recuperarea informațiilor, cataliză, ghidarea magnetică în eliberarea condiționată a medicamentelor, agenți de contrast în diagnoza medicală, senzori și pigmenti.

Scara largă de aplicații a particulelor mici de ferite a condus la dezvoltarea metodelor chimice de sinteză a feritelor cu structură de tip spinel de dimensiune nanometrică. Studiile efectuate până acum au arătat că protocolul de sinteză influențează caracteristicile structurale ale materialelor, caracteristici care la rândul lor influențează proprietățile magnetice și electrice. În această lucrare ne-am propus să studiem influența agentului de combustie/complexare asupra proprietăților feritelor cu formula generală MFe₂O₄ (M = Ni, Mn, Mg și Co).

Feritele au fost obținute prin metoda sol-gel-autocombustie utilizând drept surse de cationi, nitrații: Fe(NO₃)₃·9H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Mn(NO₃)₂ (obținut in-situ din Mn metalic și HNO₃ (20%)), Mg(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O iar ca agenți de combustie/complexare am utilizat acidul citric C₆H₈O₇, acidul tartric C₄H₆O₆ și albușul de ou. Soluțiile omogene de nitrați au fost gelificate în prezența agentului de combustie/complexare, iar gelul obținut a fost tratat termic pe etape astfel: 350⁰C/2h, 500⁰C/3h, 900⁰C/9h. Probele au fost caracterizate prin spectroscopie de absorbție în IR, difracție de raze X și prin microscopie electronică de baleiaj.

Spectrele de absorbție în IR pentru pulberile obținute prezintă două benzi principale de absorbție caracteristice feritelor: o bandă de absorbție mai largă de la ~ 600 cm⁻¹ care corespunde vibrațiilor intrinseci ale unităților tetraedrice și o bandă de absorbție mai îngustă de la ~ 400 cm⁻¹ care este atribuită vibrațiilor de întindere ale unităților octaedrice. Din DRX se observă că probele prezintă toate maximele caracteristice feritelor cu structură de tip spinel cubic. Folosind relația Debye-Scherrer a fost determinată din DRX dimensiunea particulelor și s-a constatat că particulele cu dimensiunea cea mai mică au fost obținute în cazul utilizării ca agent de combustie /complexare a acidului tartric lucru confirmat și de analiza SEM.

Au fost studiate de asemenea proprietățile electrice și magnetice la temperatura camerei.

Cuvinte cheie: ferite, agent de combustie/ complexare, DRX.

Bibliografie:

- [1]. Sickafus K.E. and Wills J.M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3279 (1999).
- [2]. Waldron R.D., *Physical Review*, **9**, 1727 (1955).

THE STUDY OF THE COMBUSTION/CHELATING AGENT INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF THE FERRITES MFe_2O_4 (M = Ni, Mn, Mg and Co)

M. AIRIMIOAEI¹, A. R. IORDAN¹, L. MITOȘERIU², N. MELNICIUC-PUICĂ³,
M. N. PALAMARU¹

¹Faculty of Chemistry, Al. I. Cuza University Iași, Bd. Carol I, Iași 700506, România

²Faculty of Physics, Al. I. Cuza University Iași, Bd. Carol I, Iași 700506, România

³Faculty of Orthodox Theology, Al. I. Cuza University Iași, Str. Cloșca 9, Iași 700066, România

Nanocrystalline MFe_2O_4 (M = Ni, Mn, Mg si Co) ferrite powders with spinel structure due to their electrical and magnetic properties are materials very important from technological point of view with multiple applications, such as: magnetic recording media and magnetic fluids for storage and/or retrieval of information, catalysts, magnetically guided drug delivery, magnetic resonance imaging (MRI) enhancement, microwave absorbers, sensors and pigments.

Large-scale applications of ferrites with small particles have promoted the development of various chemical methods for the preparation of the nanosized spinel ferrites. The studies have shown that the synthesis protocol determines the structural characteristics of materials, which in turn, influence their magnetic and electrical properties.

In this paper we intended to study the combustion/chelating agent influence on the properties of the ferrites MFe_2O_4 (M = Ni, Mn, Mg and Co).

The ferrites were obtained through the sol-gel-autocombustion method, using as cations sources the following nitrates: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2$ (obtained in-situ from Mn metallic and HNO_3 (20%)), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, and as combustion/chelating agents were used the citric acid $C_6H_8O_7$, the tartaric acid $C_4H_6O_6$ and the white egg. The nitrates homogeneous solutions were jellified in the presence of the combustion/chelating agent and the obtained gel was thermal treated in stages as follow: $350^{\circ}C/2h$, $500^{\circ}C/3h$, $900^{\circ}C/9h$. The samples were characterized using the IR spectroscopy, the X-ray diffraction and the scanning electron microscopy (SEM).

The IR spectra for the obtained samples, present two main absorption bands characteristic for ferrites: one larger absorption band from $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ which corresponds to the intrinsic vibrations of the tetrahedral units and one smaller absorption band from $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ which is attributed to the stretching vibration of the octahedral units. From X-ray diffraction can be observed that the samples present all the peaks characteristic for the ferrites with spinel cubic structure.

Using the Debye-Scherrer relation was determined from X-ray diffraction the particles size and was noticed the fact that the particles with the smaller size were obtained when the tartaric acid was used as combustion/chelating agent, fact confirmed also by the SEM analysis. The electric and magnetic properties at room temperature were also studied.

Keyword: ferrites, combustion/chelating agent, DRX.

References:

- [1]. Sickafus K.E. and Wills J.M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3279 (1999).
- [2]. Waldron R.D., *Physical Review*, **9**, 1727 (1955).

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COMPUȘI AI METALELOR DIN SERIA LANTANIDELOR CU LIGANZI DE TIP *B*-DICETONĂ

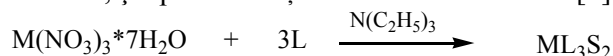
Cătălin BLEGESCU¹, Dumitru GÂNJU¹, Ivan TIMOKHIN², Fabio MARCHETTI²

¹ Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Facultatea de Chimie, Bd Carol I, nr. 11, 700506, Iași, România

² University of Camerino, via S. Agostino, nr1 . 62032, Camerino, Italy

Compușii europiului cu liganzi de tip 1-fenil-3-R'-4-R-C(=O)-pirazol-5-onă prezintă fenomenul de fotoluminescență la excitare cu lumină din domeniul ultra-violet [1]. Această proprietate a fost aplicată cu succes în domeniul tehnic (oLED „Organic Light Emitting Diodes”).

Toate sintezele au fost efectuate în mod similar. Precursorii au fost dizolvați în metanol, în prezența trietilaminei ca bază, și apoi încălziți la 150°C în autoclavă [2].



M= Gd, Eu, Tb

S= CH₃OH, C₂H₅OH, H₂O

Compușii cristalini rezultați (Fig.1) au fost caracterizați prin spectrometrie IR, spectroscopie de fluorescență, termogravimetric, compoziție procentuală. Toți prezintă structură similară, de tip ML₃S₂. La excitare cu lumină UV prezintă maxime de emisie în diferite zone ale spectrului vizibil.

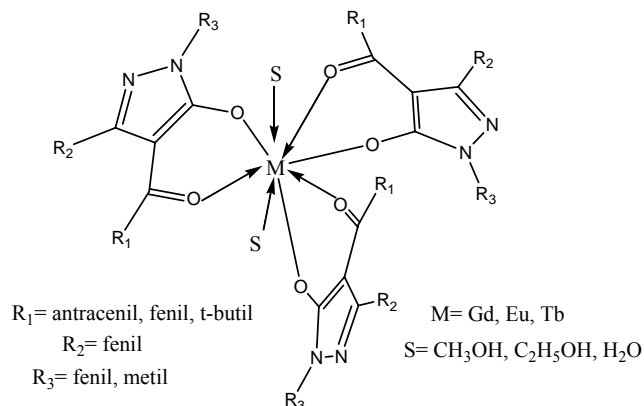


Figura 1. Structura compleșilor ML₃S₂

Cuvinte cheie: lantanide, luminescență, β-dicetonă

Bibliografie:

- [1] Tsaryuk, V., Legendziewicz, J., Puntus, L., Zolin, V., Sokolnicki, J., *Alloys and Compounds*, **464**, 300 (2000)
- [2] Pettinari, C., Marchetti, F., Pettinari, R., Natanti, P., Drozdov, A., Semenov, S., Troyanov, S., Zolin, V., *Inorganica Chimica Acta*, **359**, 4063 (2006)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME LANTANIDES COMPOUNDS WITH β -DIKETONE LIGAND TYPE

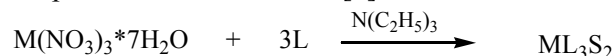
Cătălin BLEGESCU¹, Dumitru GÂNJU¹, Ivan TIMOKHIN², Fabio MARCHETTI²

¹ "Al. I. Cuza" University Iasi, Faculty of Chemistry, 11th Carol I Bvd., 700506 Iasi, Romania

² University of Camerino, via S. Agostino, nr1 . 62032, Camerino, Italy

Europium compounds with 1-phenil-3-R'-4-R-C(=O)-pyrazolyl-5-one ligand type present photoluminescence phenomena when are excited with UV light [1]. This propriety was applied with success in the technical field (oLED „Organic Light Emitting Diodes).

All the synthesis were carried out in a similar fashion. The precursors were dissolved in methanol and then heated up to 150°C in autoclave [2]. As base was used triethylamine.



M= Gd, Eu, Tb

S= CH₃OH, C₂H₅OH, H₂O

The resulting crystalline compounds (Fig.1) where characterized by IR spectroscopy, fluorescence spectroscopy, thermo gravimetric, elemental analysis. All present similar structure, ML₃S₂ type. When are excited with UV light some of them present emission maxima in different region of the visible spectra.

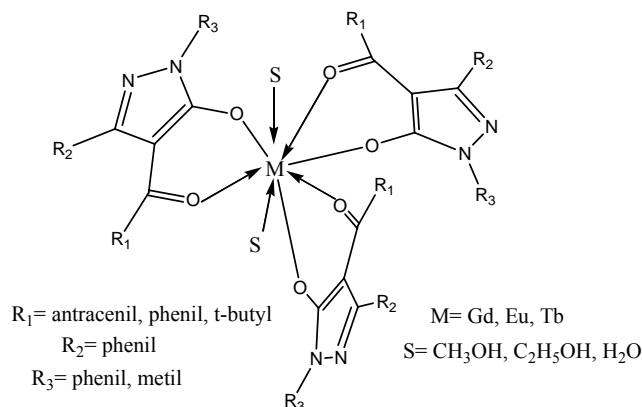


Figure 1. Struture of ML₃S₂ compounds.

Keywords: lantanide, luminescence, β -diketone

References:

- [1] Tsaryuk, V., Legendziewicz, J., Puntus, L., Zolin, V., Sokolnicki, J., *Alloys and Compounds*, **464**, 300-301(2000)
- [2] Pettinari, C., Marchetti, F., Pettinari, R., Natanti, P., Drozdov, A., Semenov, S., Troyanov, S., Zolin, V. *Inorganica Chimica Acta*, **359**, 4063-4070 (2006)

STUDII ASUPRA EXISTENȚEI ORTOFOSFATULUI DE CERIU (IV), “Ce₃(PO₄)₄”Adrian BORHAN¹¹Universitatea “Al.I. Cuza”, Facultatea de Chimie, B-dul Carol I, nr. 11, 700506 Iași, România

Cea mai comună stare de oxidare a lantanoidelor este III, dar există și compuși în starea de oxidare II sau IV. Stabilitatea compușilor cu Ce(IV) este remarcabilă, având în vedere configurația electronică $4f^0$ a acestui ion. Sunt cunoscuți astfel compuși cerici viu colorați precum CeF₄, CeO₂, Ce(SO₄)₂·xH₂O (x= 0, 2, 4, 8), (NH₄)₂Ce(SO₄)₄·4H₂O, etc; în condiții reducătoare, majoritatea acestor compuși trec în omologi ceroși, incolori. Datorită acestui comportament, ceriul ar trebui să fie un surogat perfect în studii preliminare cu omologi neactivi ai compușilor actinoidelor, care apar frecvent în stări de oxidare III și IV (în mod special, plutoniul și americiul). Cum una din clasele de interes în vederea condiționării deșeurilor nucleare este aceea a ortofosfaților, devine evidentă necesitatea studierii acestor compuși în ambele stări de oxidare. Dacă CePO₄ este un compus răspândit în natură și relativ ușor de obținut prin sinteză chimică, omologul său ceric nu a fost încă sintetizat și caracterizat. În studiul de față s-a pus problema existenței “Ce₃(PO₄)₄”, motiv pentru care s-a realizat sinteza ortofosfaților ceric și ceros, compușii obținuți fiind caracterizați prin diverse tehnici experimentale.

Rezultatele experimentelor de difracție cu raze X și de microscopie electronică ale celor doi compuși indică faptul că în ambele cazuri s-au obținut faze unice cu structura monazitică ce cristalizează în sistemul monoclinic, grupul P2₁/n. Parametrii celulelor elementare ai “Ce₃(PO₄)₄” (a=0,6781 nm, b=0,6996 nm, c=0,6448 nm, β=103,52 °) sunt sistematic inferiori celor corespunzători CePO₄ (a=0,6800 nm, b=0,7023 nm, c=0,6471 nm, β=103,46°), ceea ce ar putea indica faptul că, în cel dintâi caz, electronul “f” a fost cedat, cu formarea ionului Ce⁴⁺, inferior ca dimensiune cristalografică ionului Ce³⁺. Acest comportament ar explica diferența de culoare a celor doi compuși, electronul “f” fiind răspunzător de proprietățile optice ale compușilor cerici.

Din analiza semicantitativă EDX se poate observa faptul că rapoartele molare P/Ce corespund în ambele cazuri unor compuși nestoechiometrici. Astfel, pentru CePO₄, raportul molar P/Ce = 1.06 (valoare teoretică: 1.00), iar în cazul “Ce₃(PO₄)₄” acesta este P/Ce= 1.18 (valoare teoretică: 1.33). Astfel, se poate vorbi de abateri de la stoechiometrie și stări intermediare de valență în ambele cazuri, ionii de ceriu fluctuând între două stări electronice configuraționale $4f^0$ și $4f^1$. Acest rezultat este în perfect acord cu cel al măsurătorilor RES sistematizate în figura 9 din [1] în care se poate observa un pic de oxidare la aproximativ 920 eV, ceea ce corespunde oxidării parțiale a Ce(III) din CePO₄ (configurație electronică $4f^1$) la Ce(VI) (configurație electronică $4f^0$).

Spectrele Raman ale celor doi compuși indică comportamentul identic al “Ce₃(PO₄)₄” și CePO₄ în lumină polarizată. Se pot observa astfel clustere a câte patru benzi (două A_g și două B_g) în zona 970-1080 cm⁻¹ corespunzătoare vibrațiilor simetrice ν₁ și ν₃ ale ionului ortofosfat. Singura diferență notabilă apare în intensitatea benzii asimetrice ν₂(PO₄), indicând un grad de dezordine superior “Ce₃(PO₄)₄”, ca rezultat al nestoechiometriei din acest compus [2].

Cuvinte cheie: fosfați, Ce(III), Ce(IV), compuși nonstoichiometric, monazite

Bibliografie:

- [1] K. Popa *et al.*, *J. Sol. State Chem.*, **180**, 2346 (2007).
 [2] A. Borhan *et al.*, *Rev. Roum. Chim.*, **55**, nr. 7 (2010).

ON THE EXISTENCE OF CERIUM (IV) ORTHOPHOSPHATE, “Ce₃(PO₄)₄”Adrian BORHAN¹¹“Al. I. Cuza” University Iasi, Faculty of Chemistry, 11th Carol I Bvd., 700506 Iasi, Romania

Their most common oxidation state of the lanthanoides is III, but there are also compounds in oxidation state II or IV. Stability of compounds with Ce(IV) is remarkable, bearing in mind the unoccupied $4f^0$ electronic configuration of this ion. Ceric compounds as CeF₄, CeO₂, Ce(SO₄)₂·*x*H₂O (*x* = 0, 2, 4, 8), (NH₄)₂Ce(SO₄)₄·4H₂O, are known as brightly colored; in reducing conditions, most of these compounds pass into the colorless cerous counterparts. Because of this behavior, it is expected that cerium would be the perfect surrogate in inactive preliminary studies before working with very active actinoides, which frequently occur in III and IV oxidation states (particularly, plutonium and americium). A class of interest in the conditioning of nuclear waste is that of orthophosphates; thus, it becomes obvious need to study the cerium phosphates in both oxidation states. The cerous monazite, CePO₄, is a widespread compound in nature and relatively easily obtained by chemical synthesis. Contrarily, the ceric counterpart “Ce₃(PO₄)₄” does not exist in nature and has not been synthesized and characterized to date.

The results of the XRD and electron microscopy experiments of the two compounds indicate that in both cases we achieved single phases with monazitic structure, crystallizing in monoclinic group P2₁/*n*. All three lattice parameters of “Ce₃(PO₄)₄” (*a*=0.6781 nm, *b*=0.6996 nm, *c*=0.6448 nm, β=103.52 °) are lower than for the ones corresponding to CePO₄ (*a*=0.6800 nm, *b*=0.7023 nm, *c*=0.6471 nm, β=103.46°), which might indicate that, in the first case, the “*f*” electron was assigned, with the formation of Ce⁴⁺ ion, smaller than Ce³⁺ one. This behavior would explain the color differences of the two compounds, the “*f*” electron being responsible for optical properties of the ceric compounds.

From the EDX semiquantitative analysis it can be observed that the P/Ce molar ratios match in both cases nonstoichiometric compositions. For instance, the molar ratio P/Ce is 1.06 for CePO₄, (theoretical value: 1.00), while P/Ce is of 1.18 for “Ce₃(PO₄)₄” (theoretical value: 1.33). Thus, one can speak of deviations from stoichiometry and intermediate valence state in both cases, with cerium ions fluctuating between two states $4f^0$ and $4f^1$ electronic configuration. This is in perfect agreement with the results of the XPS measurements presented in figure 9 of [1], in which it can be observed an oxidation peak at about 920 eV, which corresponds to the partial oxidation of Ce(III) from CePO₄ (electronic configuration of $4f^1$) to Ce(IV) (electronic configuration $4f^0$).

Raman spectra of the two compounds indicate identical behavior of “Ce₃(PO₄)₄” and CePO₄. It can thus see clusters of four bands (two *A_g* and two *B_g*) in the 970-1080 cm⁻¹ range corresponding to symmetric vibrations ν_1 and ν_3 of orthophosphate ion. The only noticeable difference is in the intensity of the asymmetric band $\nu_2(\text{PO}_4)$, indicating a higher degree of disorder in “Ce₃(PO₄)₄”, as a result of nonstoichiometry of this compound.

Keywords: phosphates, Ce(III), Ce(IV), nonstoichiometric compound, monazite.

References:

- [1] K. Popa *et al.*, *J. Sol. State Chem.* **180**, 2346 (2007).
- [2] A. Borhan *et al.*, *Rev. Roum. Chim.* **55**, no 7 (2010).

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOPARTICULELOR DE LaCoO_3 OBTINUTE PRIN METODA SOL-GEL

Simona FERARU¹, Nicoleta CORNEI¹, Olivier MENTRÉ² and Carmen MÎȚĂ¹

¹Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania

²Ecole Nationale Supérieure de Chimie Lille, Laborator UCCS, Villeneuve d'Ascq, Bat.C7, Franța

Scopul acestei lucrări constă în obținerea de pulberi nanometrice de LaCoO_3 cu structură perovskitică. LaCoO_3 are multe aplicații practice datorită excelentelor lui proprietăți fizice și chimice. Cobaltitul, LaCoO_3 este cunoscut pentru activitatea sa catalitică ridicată în oxidarea monoxidului de carbon, metanului, propanului, hexanului și toluenului [1, 2]. De asemenea, poate fi utilizat și ca material pentru electroliții solizi (SOFC) și senzorii de gaze [3].

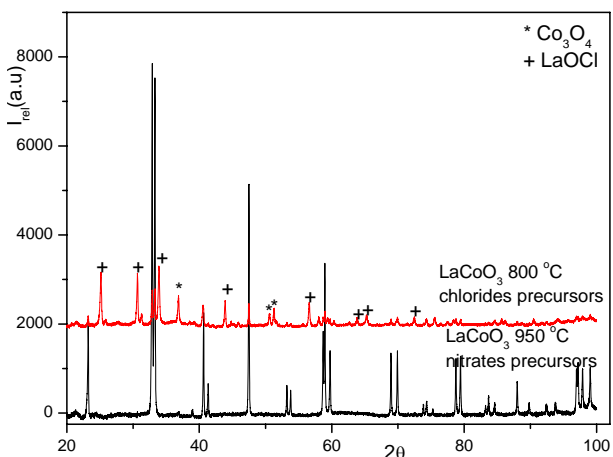


Figura 1. Difractogramele pudrelor de LaCoO_3 obținute utilizând precursorii cloruri sau nitrați, tratate la 800 °C sau 950 °C.

Compusul LaCoO_3 a fost preparat prin metoda sol-gel utilizând diferiți precursori (nitrați și cloruri) iar acidul citric a fost utilizat drept agent gelifiant. Gelul obținut prin încălzire la 100 °C a fost încălzit timp de 48 ore la 250 °C. Eșantioane din pudra astfel obținută au fost supuse sinterizării la diferite temperaturi (650, 700, 800 și 950 °C) timp de 4 ore. Compoziția chimică a probelor obținute a fost confirmată prin analiză EDX. Structura probelor sinterizate a fost investigată prin analiză infraroșu, difracție de raze X și microscopie electronică.

Analiza prin difracție de raze X a nanopudrelor de LaCoO_3 , arată că probele obținute din precursori nitrați, tratate la 800 și respectiv 950°C, sunt monofazice și prezintă o structură cristalină romboedrică (G.S: R-3c, parametrii celulei: 5.444 Å și 13.093 Å), în concordanță cu datele din literatură [4], în timp ce probele obținute utilizând cloruri ca precursori conțin două faze (LaCoO_3 și LaOCl) (fig.1) Prezența clorului în compuși a fost confirmată prin analiză EDX. Rezultatele analizei SEM arată că dimensiunile particulelor sunt submicronice.

Cuvinte cheie: perovskiți, difracție de raze X, microscopie electronică.

Bibliografie:

- [1] Salker, A.V., Choi. N.J., Kwak. J.H., Joo, B.S., Lee, D. D., *Sens. Actuators B*, **106**, 461 (2005).
- [2] Yang, Z., Huang, Y., Dong, B., Li, H.-L., Shi, S.-Q., *Appl. Phys. A*, **84**, 117 (2006).
- [3] Rousseau, F., Nikravech, M., Benabdelmoumene, L., Guyon, F., Morvan, D. and Amouroux, J., *J. of Applied Electrochemistry*, **37**, 95 (2007).
- [4] Wei, Z.-X., Chi, Y.-N., Hu, C.-W., and Liu, H.-Y., *Propellants Explos. Pyrotech.*, **34**, 394 (2009).

SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LaCoO₃ NANOPARTICLES

Simona FERARU¹, Nicoleta CORNEI¹, Olivier MENTRÉ² and Carmen MÎȚĂ¹

¹"Al. I. Cuza" University Iasi, Faculty of Chemistry, 11th Carol I Bvd., 700506 Iasi, Romania

²National Superior School of Chemistry Lille, UCCS Laboratory, Villeneuve d'Ascq, Bat.C7, Franța, France

The purpose of the present work is to obtain nanopowders of LaCoO₃ cobaltites. LaCoO₃ has many practical applications owing to its excellent physical and chemical properties. The LaCoO₃ compound has been known to show high catalytic activity for oxidation of carbon monoxide, methane, propane, hexane, and toluene [1, 2]. Moreover, it could be used as electrode materials for solid-electrode fuel cells and gas sensors [3].

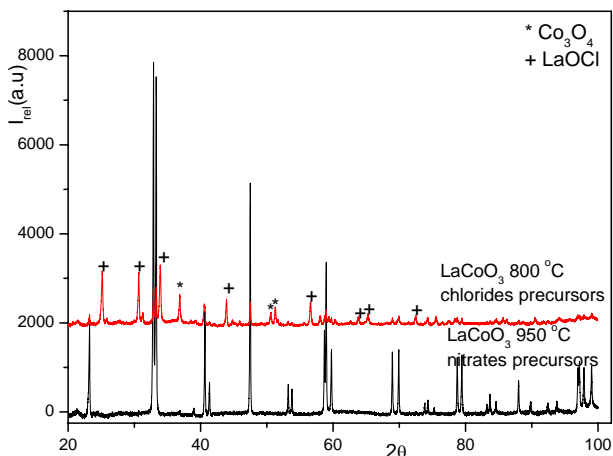


Figure 1. XRD patterns of LaCoO₃ obtained using chlorides or nitrates precursors, annealed at 800 °C or 950 °C.

Perovskite-type LaCoO₃ was prepared by sol-gel method using nitrates/chlorides as precursors and citric acid as chelating agent. The gel was preheated in air at 250 °C for 48 h to remove the remaining organic materials. The obtained powder was annealed at different temperatures (650, 700, 800 and 950 °C) for 4 h in air atmosphere. Chemical composition was obtained by means of EDX method. The sintered samples were also

investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), IR and XRD analysis.

The results of X-ray diffraction indicated that the LaCoO₃ nanopowders, obtained using nitrate as precursor, had a rhombohedral perovskite-type crystal structure (spatial group: R-3c, parameters 5.444 Å and 13.093 Å), in agreement with literature data [4], while that obtained using chloride as precursors had a mixture of two phases (LaCoO₃ and LaOCl) (fig.1) The presence of chlorine compounds was confirmed by EDX analysis. The results of SEM analysis show that particle sizes are sub-microns.

Keywords: perovskites, X-ray diffraction, electronic microscopy

References:

- [1] Salker, A.V., Choi, N.J., Kwak, J.H., Joo, B.S., Lee, D. D., *Sens. Actuators B*, **106**, 461 (2005).
- [2] Yang, Z., Huang, Y., Dong, B., Li, H.-L., Shi, S.-Q., *Appl. Phys. A*, **84**, 117 (2006).
- [3] Rousseau, F., Nikravech, M., Benabdelmoumene, L., Guyon, F., Morvan, D. and Amouroux, J., *J. of Applied Electrochemistry*, **37**, 95 (2007).
- [4] Wei, Z.-X., Chi, Y.-N., Hu, C.-W., and Liu, H.-Y., *Propellants Explos. Pyrotech.*, **34**, 394 (2009).

STUDIUL COMPARATIV AL PULBERILOR NANOCRISTALINE DE FERITĂ DE ZINC OBTINUTE PRIN METODA SOL-GEL

Tamara SLĂTINEANU¹, Alexandra R. IORDAN¹, Mircea N. PALAMARU¹, Ovidiu F. CĂLȚUN², Liviu LEONTIE²

¹ Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Facultatea de Chimie, B-dul Carol nr.11, 700506, România

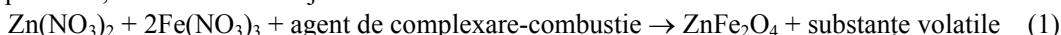
² Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Facultatea de Fizică, B-dul Carol nr.11, 700506, România

Proprietățile feritelor sunt sensibil influențate de metoda de sinteză, dimensiunea particulelor, temperatura de sinterizare și existența impurităților în structura cristalină [1].

Metoda sol-gel cu auto-combustie este larg răspândită datorită protocolului facil de sinteză și înaltei purități a particulelor fine rezultate după sinterizare [2,3].

Particule fine de ferită de zinc sintetizate prin metoda sol-gel utilizând agenți de complexare-combustie diferiți (acid citric ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), acid tartric ($C_4H_6O_6$), uree (CH_4ON_2), glucoză ($C_6H_{12}O_6$) și albuș de ou) au fost investigate din punct de vedere structural, morfologic și al proprietăților magnetice.

Reacția chimică generală caracteristică procesului de obținere prin metoda sol-gel a feritei de zinc, pornind de la soluțiile azotaților metalici în raport stoechiometric și agentul de combustie corespunzător, este descrisă mai jos:



Spectrele de absorbție în infraroșu ale pulberilor sintetizate au fost studiate pe parcursul diferitelor etape ale sintezei de la gelul uscat obținut la 473K până la formarea fazei cristaline pure de tip spinel la 973K [Fig.1]. Comportarea în timpul încălzirii gelurilor uscate a fost urmărită prin analiză termogravimetrică [Fig.2].

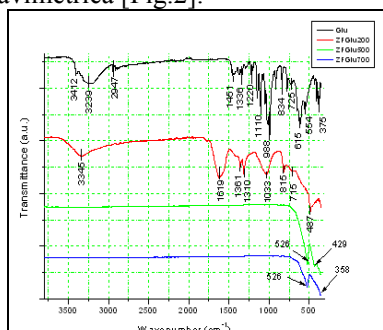


Fig. 1 Spectrele de absorbție IR pentru diferite stadii ale procesului de obținere a $ZnFe_2O_4$ utilizând glucoza drept agent de combustie

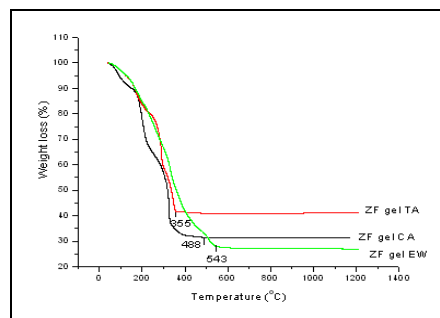


Fig.2 Analiza termogravimetrică a gelurilor uscate obținute folosind acid tartric, acid citric și albuș de ou în procesul sintezei $ZnFe_2O_4$.

Analiza structurii cristaline, calculul dimensiunii cristalitelor, parametrului de rețea și densității probelor de ferită de zinc sinterizate la 973K au fost realizate din datele difractogramelor de radiații X, confirmate de imaginile obținute prin microscopie electronică cu scanare.

Variația proprietăților magnetice ale probelor sinterizate la 973K a fost studiată prin analiza curbilor de histererezis, fiind evidențiate efectele dimensiunii cristalitelor asupra valorii magnetizației de saturație ale $ZnFe_2O_4$.

Acknowledgements: Acest studiu a fost realizat cu sprijinul financiar al Universității "A.I.Cuza" din Iași în cadrul bursei POSDRU Nr.88/1.5/S/47646.

Cuvinte cheie: ferite, metoda sol-gel, difracție de radiații X.

Bibliografie:

[1] Lee, P.Y., Suematsu, H., Nakayama, T., Jiang, W., Niihara, K., *J.Magn., Magn. Mater.* **312**, 27-31 (2007).

[2] Upadhyay, C., Verma, H.C., Sathe, V., Pimpale, A.V., *J.Magn., Magn. Mater.* **31**, 271-27 (2007).

[3] Costa, A.C.F.M., Morelli, M.R., Kiminami, R.H.G., *J.Mater.Science* **39**, 1773-1778 (2004).

COMPARATIVE STUDY OF ZINC FERRITE NANOCRYSTALLINE POWDERS OBTAINED BY SOL-GEL METHOD

Tamara SLĂTINEANU¹, Alexandra R. IORDAN¹, Mircea N. PALAMARU¹, Ovidiu F.CĂLȚUN², Liviu LEONTIE²

¹“Alexandru Ioan Cuza” University of Iasi, Faculty of Chemistry, 11 Carol I Boulevard 700506, Romania

²“Alexandru Ioan Cuza” University of Iasi, Faculty of Physics, 11 Carol I Boulevard 700506, Romania

Ferrites properties are sensitive related to the method of preparation, particle size, sintering process or impurity levels present in or added to them [1]. Sol-gel auto-combustion method is widely used due to its easy going synthesis protocol and the high purity powders obtained [2, 3].

Structural, morphological and magnetic properties of ZnFe₂O₄ fine powders have been investigated in this study using different fuels during the synthesis process: citric acid (C₆H₈O₇*H₂O), tartaric acid (C₄H₆O₆), urea (CH₄ON₂), glucose (C₆H₁₂O₆) and egg white. The general chemical reaction for synthesis of ZnFe₂O₄ via combustion method is written bellow:



The infrared spectra of the powders were collected in order to follow the formation of the spinel phase in different stages until the ferrite completion: dried gel (473K), ferrite phase (773K and 973K) [Fig.1]. The dried gel powders obtained were examined using a thermo-gravimetric analysis [Fig.2].

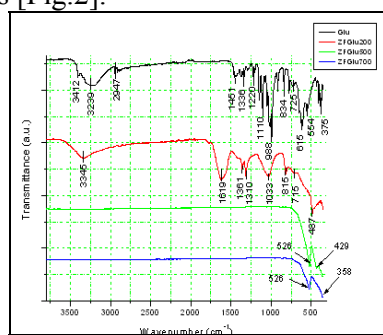


Figure 1. Infrared spectra for ZnFe₂O₄ synthesized using glucose in different stages of ferrite completion

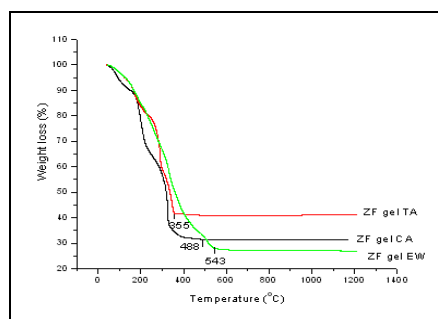


Figure 2. Termogravimetric analysis for ZnFe₂O₄ synthesized using tartaric acid, citric acid and egg white.

The structure, crystallite size, lattice parameter and density were analysed from X-ray diffraction patterns for Zn ferrites sintered at 973K and compared to Scanning electron microscopy, thus confirming the spinel single-phase completion in the nanometric range (40 nm) and the influence of complexing-combustion agent over the ferrite dimensional characteristics.

The variation of magnetic properties of the samples was studied by M-H hysteresis measurements demonstrating the effect of the crystallite size and microstructure on the values of saturation magnetization for the as sintered Zn ferrites.

Acknowledgements: This work is supported by “A.I.Cuza” University from Iasi, Romania, under the POSDRU grant Nr.88/1.5/S/47646.

Keywords: ferrite, sol-gel method, X-ray diffraction.

References

- [1] Lee, P.Y., Suematsu, H., Nakayama, T., Jiang, W., Niihara, K., *J.Magn., Magn. Mater.***312**, 27-31 (2007).
- [2] Upadhyay, C., Verma, H.C., Sathe, V., Pimpale, A.V., *J.Magn., Magn. Mater.* **31**, 271-27 (2007).
- [3] Costa, A.C.F.M., Morelli, M.R., Kiminami, R.H.G., *J.Mater.Science* **39**, 1773-1778 (2004).

CALORIMETRIE LA TEMPERATURĂ ÎNALTĂ PENTRU PROBE CE CONȚIN ACTINIDE

Octavian S. VĂLU^{1,2}, Markus BEILMANN², Ondrej BENEŠ² and Rudy J.M. KONINGS²

¹ Universitatea „Al. I. Cuza”, Facultatea de Chimie, Bd. Carol I, nr.11., 700506 – Iași, Romania,

² European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany

Folosind un calorimetru multi-detector Setaram pentru analize la temperatură înaltă (modelul MHTC - 96) care operează în modul „drop”, vom încerca să dovedim că este posibil să se realizeze măsurători pentru probele de actinide folosind o cantitate foarte mică de substanță (mai puțin de 150 mg).

Prin urmare am efectuat măsurători calorimetrice pentru probele ce conțin CsF drept substanță de analizat și am comparat rezultatele obținute cu rezultatele existente în literatura de specialitate (NIST – JANAF [1] și Macleod [2]).

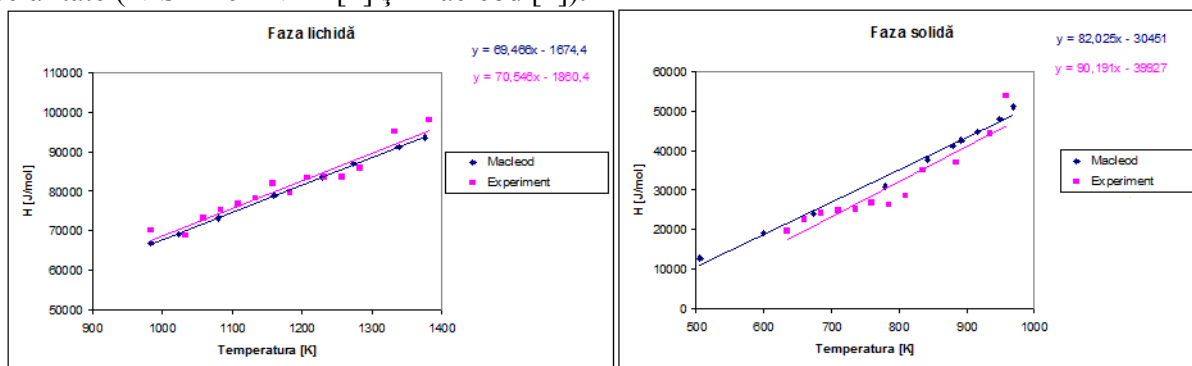


Figura 1. Modificările de entalpie ale CsF în fază lichidă și solidă.

Folosind ecuațiile din Figura 1, obținute prin extrapolarea liniară a datelor experimentale, s-a calculat entalpia de topire precum și capacitatea calorică atât pentru datele noastre cât și pentru cele raportate de către Macleod.

Comparând rezultatele noastre cu cele din [2] putem observa valori foarte asemănătoare ale capacității calorice. Dacă Macleod a folosit în experimentul său o cantitate de 10 g de CsF pentru fiecare probă, ce noi am utilizat doar 150 mg. De aici concluzionăm că este posibil să se analizeze probe (incluzând actinide) folosind o cantitate relativ mică de substanță [3-5], rezultatele obținute fiind suficient de precise pentru a putea prezice comportamentul lor drept combustibil în reactorul cu săruri topite (Molten Salt Reactor - MSR).

Cuvinte cheie: capacitate calorică, calorimetrie, săruri topite.

Bibliografie:

- [1] NIST–JANAF, Thermochemical Tables, 4th Edition, Part II, *J. Phys. Chem. Ref. Data*.
- [2] Macleod, A.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 2026 (1973).
- [3] Beneš, O., Konings, R.J.M., Kuentzel, C., Sierig, M., Dockendorf, A., Vlahovic, L., *J. Chem. Thermodynamics*, **41**, 899 (2009).
- [4] Desai, P.D., *Int. J. Therm.*, **8**, 763 (1987).
- [5] Vălu, O.S., Beilmann, M., Beneš, O., Konings, R.J.M., *J. Chem. Thermodyn.*, în lucru.

HIGH TEMPERATURE CALORIMETRY FOR ACTINIDE SAMPLES

Octavian S. VĂLU^{1,2}, Markus BEILMANN², Ondrej BENEŠ² and Rudy J.M. KONINGS²

¹ Al. I. Cuza" University, Department of Chemistry, 11 – Carol I Blvd., 700506 – Iași, Romania,

² European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany

Using a Setaram multi-detector high temperature calorimeter (MHTC 96 type) operating in drop mode we try to prove that it is possible to perform drop calorimetric measurements for actinide samples using a very small amount of substance (less than 150 mg).

Therefore, we performed drop calorimetric measurements for CsF samples and compared our results with existing literature data NIST – JANAF [1] and A.C. Macleod [2].

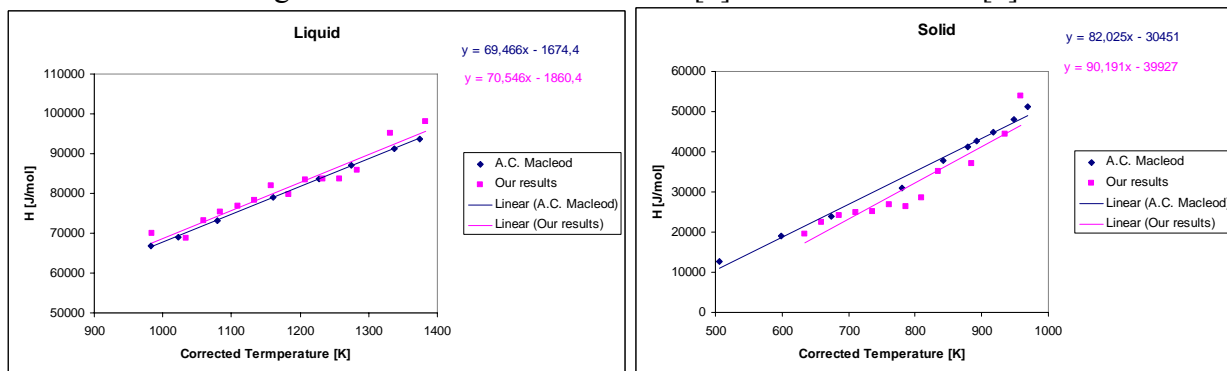


Figure 1. Enthalpy increments for the liquid and solid CsF.

Using the equations from Figure 1, which are obtained from the linear fit of the experimental data, the enthalpy of fusion is calculated as well as the heat capacity for our experiment and Macleod's work.

Comparing our results with the results from [2] one can observe that the heat capacity has a very similar value. It is important to mention that Macleod used in his experiment an amount of 10 g of CsF for each drop, whereas we used only 150 mg. Here from we conclude that it is possible to analyze samples (including active actinides) using a relatively small amount of substance [3-5] obtaining results accurate enough in order to predict the behavior of the Molten Salt Reactor (MSR) fuel.

Keywords: heat capacity, drop calorimetry, fluorites.

References:

- [1] NIST–JANAF, Thermochemical Tables, 4th Edition, Part II, *J. Phys. Chem. Ref. Data*.
- [2] Macleod, A.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 2026 (1973).
- [3] Beneš, O., Konings, R.J.M., Kuentzel, C., Sierig, M., Dockendorf, A., Vlahovic, L., *J. Chem. Thermodynamics*, **41**, 899 (2009).
- [4] Desai, P.D., *Int. J. Therm.*, **8**, 763 (1987).
- [5] Vălu, O.S., Beilmann, M., Beneš, O., Konings, R.J.M., *J. Chem. Thermodynamics*, to be submitted.

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ALE CUPRULUI (I) CU LIGANZI N- ȘI P - DONORI

Alexandra CIOMAGA¹, M. GOANȚĂ¹, C. Di NICOLA², F. MARCHETTI²

¹ Universitatea "Al. I. Cuza", Bd. Carol I, nr. 11, 700506, Iași, România

² Universitatea din Camerino, str. S. Agostino, nr. 1, 62032, Camerino, Italia

Interesul față de compuși ai cuprului (I) cu liganzi N- și P-donori a apărut datorită proprietăților lor fotoluminescente [1], unii dintre ei prezentând, de asemenea, proprietăți triboluminescente[2]. Ca ligand N-donor a fost folosită piridina și derivați ai acesteia, iar ca ligand P-donor a fost folosit fosfină trisubstituită. Prin reacția dintre tiocianat de cupru (I) și trifenilfosfină, în raport molar 1:1, în piridină, la temperatura de 80°C a fost obținut un compus triboluminescent, Cu: Py: PPh₃, în raport molar 1:2:1. Acest compus a fost utilizat drept referință cu scopul de a pregăti noi complecși de acest gen. Au fost efectuate sinteze similare cu derivați ai piridinei și fosfinei [3,4].

Au fost sintetizate combinații complexe ale cuprului (I) cu liganzi de tip fosfinic și piridinic. Acești compuși au fost analizați chimic și spectral. Informații despre structura lor au fost obținute prin spectroscopie IR, RMN, analiza termogravimetrică, analiză elementală, spectrometrie de masa și difracție de raze X. Acești compuși prezintă o bandă largă de emisie în domeniul vizibil la iradierea cu lumină din domeniul UV. Maximele de emisie au fost înregistrate prin spectroscopie de fluorescență.

Cuvinte cheie: cupru (I), luminescență, liganzi N și P-donori.

Bibliografie:

- [1] Lang, J. P.; Xu, Q. F.; Chen, Z. N.; Abrahams, B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12682 (2003)
- [2] Pettinari, C.; Marchetti, F., Polimante, R., Cingolani, A., Portalone, G., Colapietro, M., *Inorg. Chim. Acta*, **249**, 215 (1996)
- [3] Pettinari, C., di Nicola, C., Marchetti, F., Pettinari, R., Skelton, B.W., Somers, N., White, A.H., Robinson, W.T., Chierotti, M.R., Gobetto, R., Nervi, C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **12**, 1974 (2008)
- [4] Healy, P.C., Pakawatchai, C., Papasergio, I. R., Patrick, V. A., White, A. H., *Inorg. Chem.*, **23**, 3769 (1984);

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW COORDINATIVE COMPOUNDS OF COPPER (I) WITH N- AND P- DONOR LIGANDSAlexandra CIOMAGA¹, M. GOANTĂ¹, C. Di NICOLA², F. MARCHETTI²¹ "Al. I. Cuza" University, Carol I Boulevard, no. 11, 700506, Iasi, Romania² University of Camerino, S. Agostino street, no. 1, 62032, Camerino, Italy

The interest in compounds of copper (I) with N- and P-donor ligands appeared due to their photoluminescent properties [1], some of them presenting also triboluminescent properties [2]. As N-donor ligand was used pyridine and its derivatives, and as P-donor ligand was used trisubstituted phosphine. Through the reaction of copper thiocyanate (I) and triphenylphosphine, in 1:1 molar ratio, in pyridine, at a temperature of 80°C was obtained a triboluminescent compound, Cu:py:PPh₃ in the molar ratio 1:2:1. This compound was taken as reference with the purpose of preparing new complexes of this kind. We carried out similar synthesis with derivatives of pyridine and phosphine [3,4].

We synthesized complex combinations of copper (I) with phosphine- and pyridine-type ligands. These compounds were chemically and spectrally analyzed. Informations about their structure were obtained by IR spectroscopy, NMR, thermogravimetric analysis, elemental analysis, mass spectrometry and X-ray diffraction. These compounds exhibit a broad visible emission band by irradiation with light from UV domain. The maxima of emission were registered by fluorescence spectroscopy.

Keywords: Copper, Luminescence, N- and P- ligands.

References:

- [1] Lang, J. P.; Xu, Q. F.; Chen, Z. N.; Abrahams, B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12682 (2003)
- [2] Pettinari, C.; Marchetti, F., Polimante, R., Cingolani, A., Portalone, G., Colapietro, M., *Inorg. Chim. Acta*, **249**, 215 (1996)
- [3] Pettinari, C., di Nicola, C., Marchetti, F., Pettinari, R., Skelton, B.W., Somers, N., White, A.H., Robinson, W.T., Chierotti, M.R., Gobetto, R., Nervi, C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **12**, 1974 (2008)
- [4] Healy, P.C., Pakawatchai, C., Papasergio, I. R., Patrick, V. A., White, A. H., *Inorg. Chem.*, **23**, 3769 (1984);

ANALIZA STATISTICĂ MULTIVARIATĂ APLICATĂ ÎN CADRUL STUDIULUI PERCEPȚIEI STUDENȚILOR ASUPRA DIFICULTĂȚILOR CONȚINUTURILOR DIN PROGRAMUL GIMNAZIAL ÎN ÎNVĂȚAREA CHIMIEI

Elena-Loredana SANDU¹, Alexandra-Nicoleta PUIU¹, Danut-Gabriel COZMA¹

¹ Universitatea "Al. I. Cuza", Facultatea de Chimie, Iași, Bvd. Carol I, nr. 11, 700506, România

Învățarea, ca proces activ și constructiv, are un caracter situativ, contextual. Această manieră de cunoaștere are efecte pe termen lung și este activă. Pedagogia în perspectivă constructivistă susține că schimbarea de perspectivă conduce la o învățare în contexte multiple. Influențele pedagogiei pragmatiste se regăsesc în sugestia unei legături strânse cu practica, în efortul de operaționalizare a cunoștințelor teoretice. Cunoașterea este centrată în jurul unor teme care fac parte din viața noastră, sunt intrinseci personalității noastre, de aceea, au devenit un *modus vivendi*. O altă variabilă importantă a învățării în perspectivă constructivistă o constituie motivația. Motivația învățării și cunoașterii se întemeiază pe nevoia umană de echilibru.

Lucrarea de față își propune să dea contur unui demers la limita dintre proiectarea didactică și evaluarea școlară: cum văd viitorii profesori, aflați în prezent în plin efort al achizițiilor cognitive din parcursul formării inițiale, contextele multiple postulate de constructivism, în ce măsură gradul actual de dobândire a cunoștințelor de specialitate generează o cunoaștere funcțională a posibilităților de învățare în predarea-învățarea chimiei. Ca parte de cercetare pedagogică, lucrarea supune atenției rezultatele unui chestionar aplicat studenților anilor II-III din ciclul de studii Licență, privitor la percepția dificultăților în predarea-învățarea chimiei la nivel gimnazial. Printre semnificațiile cărora lucrarea dorește să le ofere consistență, ar putea fi enumerate: semnificația sintagmei „dificultăți în învățare”; cauzele, efectele și soluționarea unor astfel de dificultăți; rolul profesorului în desfășurarea procesului de predare-învățare; se poate contura o dihotomie referitoare la gradul de dificultate în învățare între disciplinele „exacte” și cele din zona celor „socio-umane”?

Cuvinte cheie: perspectivă constructivistă, antrenament inițial, analiză statistică multivariată

Bibliografie:

- [1] Cozma, D.G., Pui, A. *Didactica Chimiei - teorie și aplicații*, Ed. Performantica, Iași, 2009.
- [2] Frumos, F., *Didactica - Fundamente și dezvoltări cognitive*, Colecția Științele Educației, Ed. Polirom, Iași, 2008.
- [3] Howitt, D., Cramer, D., *Introducere în SPSS pentru psihologie*, Ed. Polirom, Iași, 2006
- [4] Labăr, A.V., *SPSS pentru științele educației*, Ed. Polirom, Iași, 2008.
- [5] Naumescu, A., Bocoș, M., *Didactica Chimiei de la teorie la practică*, Colecția Științele Educației, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj_Napoca, 2004.

APPLIED MULTIVARIATE STATISTICAL ANALYSIS TO STUDY STUDENT PERCEPTIONS OF DIFFICULTIES IN LEARNING THE CONTENTS OF SECONDARY SCHOOL CHEMISTRY CURRICULUM

Elena-Loredana SANDU¹, Alexandra-Nicoleta PUIU¹, Danut-Gabriel COZMA¹

¹*Facultatea de Chimie, Univ "Al.I.Cuza" Iași*

Learning as active and constructive process, is of a situation context. This way of understanding long-term effects and is active. Pedagogy in constructivist perspective argues that the change of perspective leads to multiple learning contexts. Pragmatist pedagogy influences are reflected in suggesting a close link with practice, the effort operationalization of theoretical knowledge. Knowledge is centered around such themes as part of our life are our inherent personality, therefore, became a *modus vivendi*. Another important variable in learning is the motivation constructivist perspective. Motivation for learning and knowledge based on human need for balance.

This paper aims to embody an approach to teaching and evaluating the design limit of school: how see the future teachers, currently in full acquisition of cognitive effort during initial training, constructivism postulates multiple contexts, to what extent the current degree of acquiring specialized knowledge generates a functional knowledge of possible difficulties learning in teaching chemistry. As part of educational research, the paper submits to the results of a survey of students in years II, III License educational cycle, regarding the perception of difficulties in learning chemistry teaching at secondary level. Among the meanings of work which seeks to provide consistency, could be listed: meaning of 'learning difficulties', causes, effects and resolution of such difficulties, the teacher's role in the process of teaching learning may delineate a dichotomy on the level of difficulty in learning between subjects 'accurate' and the area of "human social?"

Keywords: constructivist perspective, initial training, multivariate statistical analysis.

References:

- [1] Cozma, D.G., Pui, A. *Didactica Chimiei - teorie și aplicații*, Ed. Performantica, Iași, 2009.
- [2] Frumos, F., *Didactica - Fundamente și dezvoltări cognitive*, Colecția Științele Educației, Ed. Polirom, Iași, 2008.
- [3] Howitt, D., Cramer, D., *Introducere în SPSS pentru psihologie*, Ed. Polirom, Iași, 2006
- [4] Labăr, A.V., *SPSS pentru științele educației*, Ed. Polirom, Iași, 2008.
- [5] Naumescu, A., Bocoș, M., *Didactica Chimiei de la teorie la practică*, Colecția Științele Educației, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj_Napoca, 2004.

NOI DERIVAȚI DE PIRIDAZINĂ OBTINUȚI PRIN METODE CONVENȚIONALE ȘI NECONVENȚIONALE

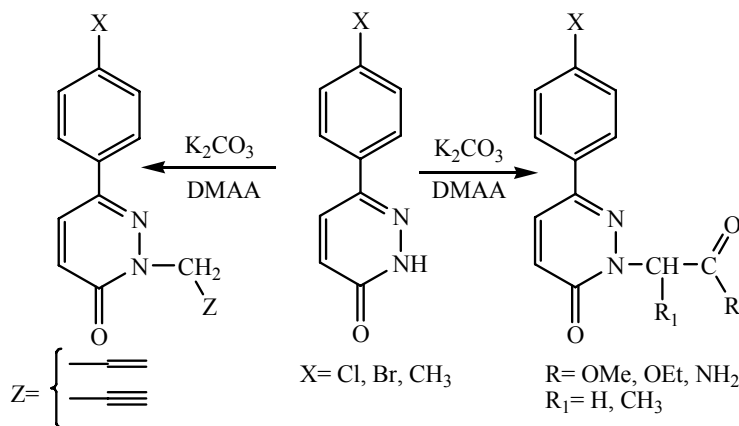
Dorina MANTU¹, Vasilichia BEJAN¹, Ionel I. MANGALAGIU¹

¹Universitatea "Al. I. Cuza", Departamentul Chimie Organică și Biochimie, Bd. Carol I, nr. 11, 700506 Iași

Piridazina și derivații săi, în funcție de structura lor specifică, sunt prezentați în literatură ca fiind structuri cheie în componența unor compuși cu multiple aplicații practice: medicamente, agenți de creștere, cristale lichide, semiconductori [1-3].

Utilizarea ultrasunetelor în sintezele organice este o metodă relativ nouă, ce a cunoscut însă un avânt deosebit datorită avantajelor sale: utilizarea unor cantități mici de solvent, timp de reacție scăzute, randamente crescute [4].

Noi am realizat sinteza și caracterizarea de noi produși cu schelet heterociclic, atât pe cale clasică, cât și cu ajutorul energiei ultrasunetelor. Astfel, am efectuat reacții de N-alchilare la atomul de azot din poziția 2 a heterociclorilor diazinice, conform schemei generale de reacții:



Structurile noilor compuși obținuți au fost dovedite prin analize spectrale: ¹H-RMN, ¹³C-RMN, IR, MS.

Cuvinte cheie: piridazină, N-alchilare, ultrasunete.

Bibliografie:

- [1] Cherioux, F., Attias, A.-J., Maillotte, H., *Advanced Functional Materials*, **12**, 203, (2002).
- [2] Achelle, S., Plé, N., Kreher, D., Mathevet, F., Turck, A., Attias, A.-J., *Heterocycles*, **75**, 357, (2008).
- [3] Abouzaid, K., Hakeem, M.A., Khalil, O., Maklad, Y., *Bioorganic Medicinal Chemistry*, **16**, 382, (2008).
- [4] Mason, T. J., *Chemical Society Reviews*, **26**, 443, (1997).

Mulțumiri: CNCSIS București, grant tip BD 308/2008, pentru suportul financiar.

NEW PYRIDAZINE DERIVATIVES OBTAINED BY CONVENTIONAL AND NONCONVENTIONAL METHODS

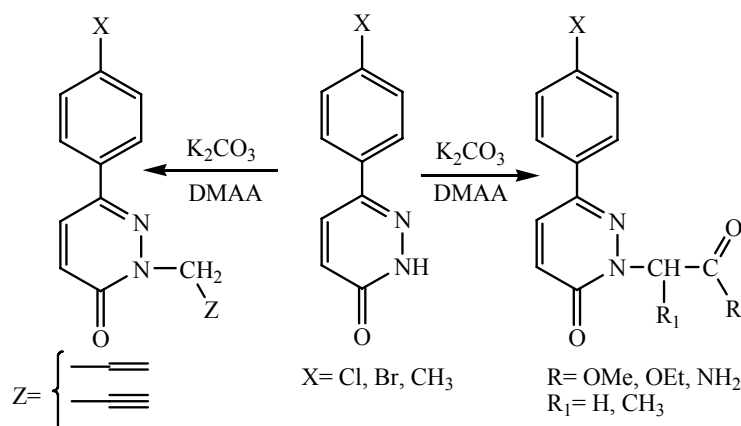
Dorina MANTU¹, Vasilichia BEJAN¹, Ionel I. MANGALAGIU¹

¹"Al. I. Cuza" University of Iasi, Organic and Biochemistry Department, Bd. Carol 11, 700506 Iasi, Romania

Pyridazine and its derivatives, according to their specific structure, are presented in the literature as key structures in the composition of compounds with multiple practical applications: drugs, growth agents, liquid crystals, semiconductors [1-3].

Use of ultrasound in organic synthesis is a relatively new method, which became of a great interest because of its advantages: the use of small quantities of solvent, reaction time decreased, yields increased [4].

We conducted the synthesis and characterization of new compounds with heterocyclic skeleton, both under classical conditions and using energy of ultrasounds. Thus, we performed N-alkylation reactions at the nitrogen atom from position 2 of the diazinic heterocycles, according to general scheme of reactions:



Structures of new compounds obtained were proved by spectral analysis: ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS.

Keywords: pyridazine, N-alkylation, ultrasounds.

References:

- [1] Cherioux, F., Attias, A.-J., Maillotte, H., *Advanced Functional Materials*, **12**, 203, (2002).
- [2] Achelle, S., Plé, N., Kreher, D., Mathevet, F., Turck, A., Attias, A.-J., *Heterocycles*, **75**, 357, (2008).
- [3] Abouzaid, K., Hakeem, M.A., Khalil, O., Maklad, Y., *Bioorganic Medicinal Chemistry*, **16**, 382, (2008).
- [4] Mason, T. J., *Chemical Society Reviews*, **26**, 443, (1997).

Acknowledgements: CNCISIS București, grant type BD 308/2008, for financial support.

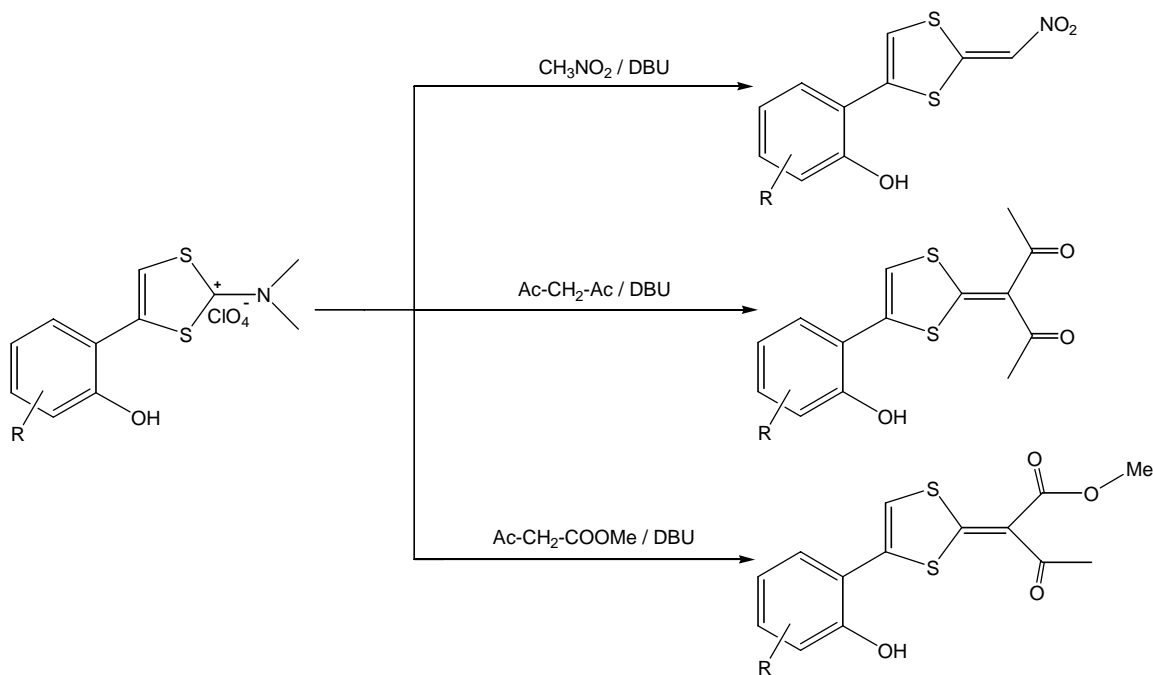
NOI DERIVATI DE 1,3-DITIOL-2-ILIDENE

Lucian G. BAHRIN¹, Lucian M. BIRSA¹,

¹Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania

Formarea de noi legaturi C-C prezinta un mare interes pentru sinteza organica, fapt ce a dus la intense studii în acest domeniu.

Lucrarea de fata prezinta o serie de compusi noi caracterizati de legaturi C-C formate prin atacul unor agenti nucleofili asupra sarurilor de 4-aryl-2-dimetilamino-1,3-ditioliu:



Compusii obtinuti au fost caracterizati prin spectrometrie IR, de masa și RMN. Randamentele reactiilor de obtinere variaza de la 60% - 75%.

Cuvinte cheie: saruri de 1,3-ditioliu, metilen activ

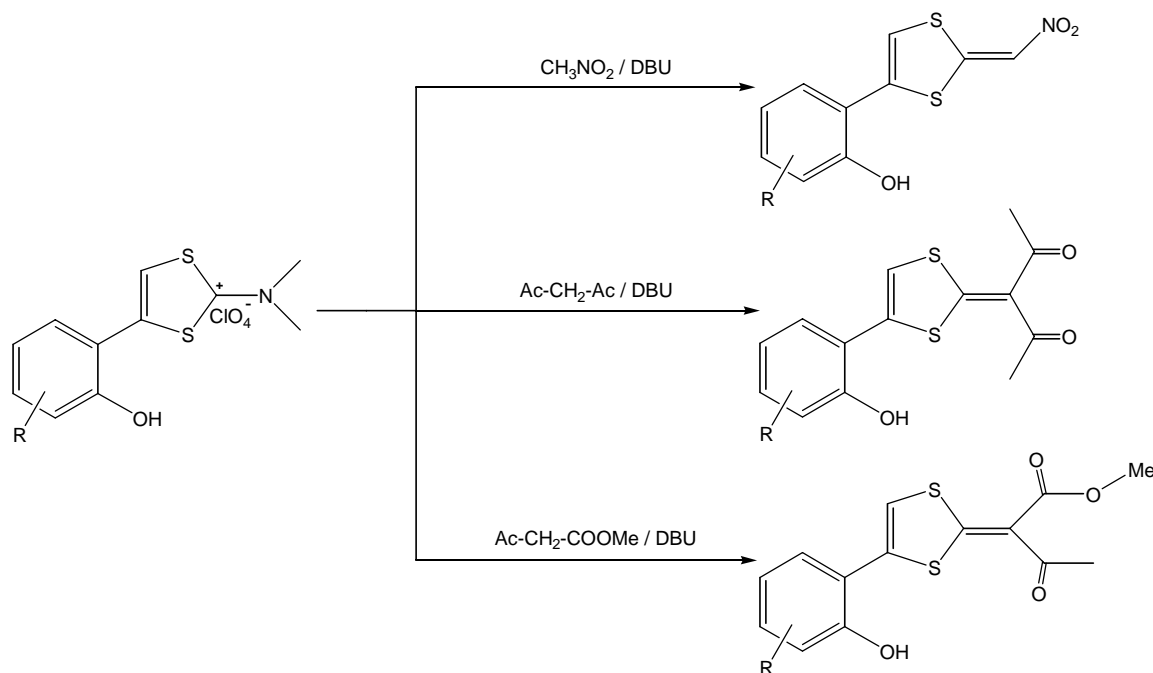
NEW 1,3-DITHIOL-2-ILIDENE DERIVATIVES

Lucian G. BAHIRIN¹, Lucian M. BIRSA¹

¹“Al. I. Cuza” University Iasi, Faculty of Chemistry, 11th Carol I Bvd., 700506 Iasi, Romania

The formation of new C-C bonds presents a great interest for organic synthesis, which led to intense studies in this field.

This paper presents a series of new compounds which are characterized by C-C bonds formed through the attack of nucleophilic agents on 4-aryl-2-dimethylimino-1,3-dithiolium salts:



The new compounds were characterized through IR, mass and MRN spectrometry. The yields of the reactions vary between 60% - 75%.

Keywords: 1,3-dithiolium salts, active methylene

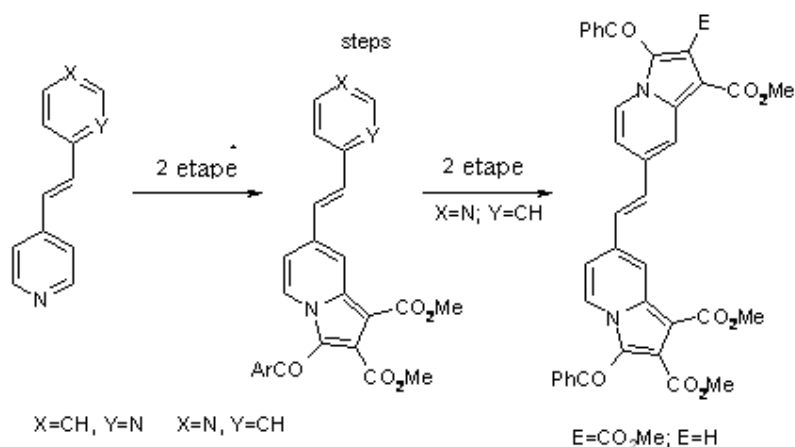
NOI INDOLIZINE FLUORESCENTE: PRODUȘI NEAȘTEPTAȚI ÎN ÎNCERCĂRILE DE A OBTINE AZAHELICENI

Florea DUMITRAȘCU¹, Constantin DRĂGHICI¹, Dan DUMITRESCU¹

¹Centrul de Chimie Organica "C.D. Nenitescu", Spl. Independentei 202b, Bucuresti, Romania

În ultimele 2 decenii interesul pentru sinteza și proprietățile azahelicenilor a fost constant. Acești compuși oferă noi provocări pentru metodele de separare enantiomerică. Proprietățile optice excepționale ale azahelicenilor fac posibilă utilizarea acestora în optoelectronică. Unele cercetări preliminare indică proprietatea azahelicenilor de a funcționa ca intercalatori de ADN și posibilitatea utilizării lor ca agenți antitumorali [1, 2].

Interesul nostru pentru piroloazine și azaheliceni ne-a determinat să investigăm o cale de sinteză a azahelicenilor cu 5 inele, pornind de la 1,2-dipiridiletilene printr-o succesiune de cicloadiții 1,3-dipolare urmate de fotociclizare. Cicloadițiile 1,3-dipolare a N-ilidelor sunt o cale foarte eficientă de a obține pirolo[1,2-b]piridazine, [3] indolizine și alte piroloazine fluorescente[4]. În această lucrare este prezentată sinteza și caracterizarea structurală a unei serii de 7-(2-piridil)vinil indolizine și a unor 1,2-bisindolizini etilene.



Cuvinte cheie: N-ilide, cicloadiții 1,3-dipolare, fluorescenta

Bibliografie:

- [1] Sato, K., Arai, S., "Heterohelicenes Containing Nitrogen Aromatics: Azahelicenes and Azoniahelicenes In *Cyclophane Chemistry for the 21st Century*", Takemura, H., Ed., Research Signpost: Kerala, India, 173 – 197, (2002).
- [2] Dumitrașcu, F., Dumitrescu, D. G., Aron, I., *Arkivoc*, **1**, 1-32, (2010).
- [3] Dumitrașcu, F., Caira, M. R., Drăghici, B., Căproiu, M. T., Dumitrescu, D. G. *Synlett*, 813, (2008).
- [4] Georgescu, E., Caira, M. R., Georgescu, F., Draghici, B., Popa, M. M., Dumitrașcu, F. *Synlett*, 1795, (2009).

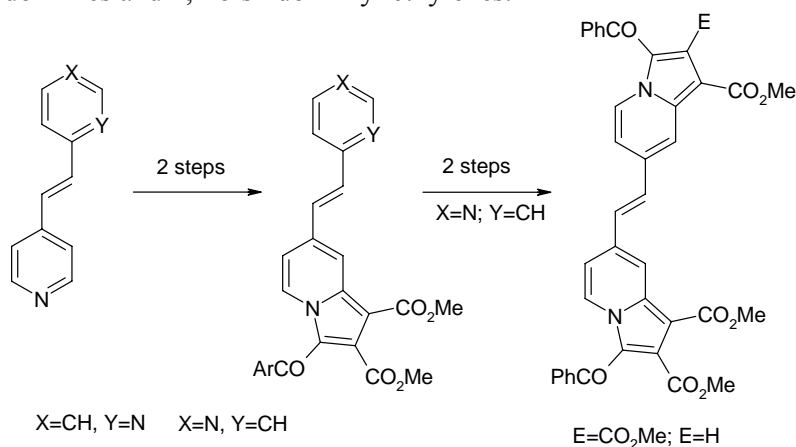
NEW HIGHLY FLUORESCENT INDOLIZINES: UNEXPECTED PRODUCTS IN THE ATTEMPT TO OBTAIN AZAHELICENES

Florea DUMITRASCU¹, Constantin DRAGHICI¹, Dan DUMITRESCU¹

¹“C.D. Nenitzescu” Center for Organic Chemistry, Spl. Independentei 202b, Bucharest, Romania

The research focused on the synthesis and properties of azahelicenes has been constant throughout the past two decades. Such compounds provide new challenges in testing enantiomeric separation methods, as well as having interesting optical properties, offering the possibility of their use in optoelectronics. Preliminary research also indicates their possible use as DNA intercalators[1, 2].

Our interest in pyrroloazines and azahelicenes lead us to investigate a possible route towards 5 ring azahelicenes starting from 1,2-dipyridyl-ethylenes using a sequence of *N*-ylide 1,3-dipolar cycloadditions and photocyclization reactions. *N*-ylides are a powerful synthetic tool for obtaining pyrrolo[1,2-*b*]pyridazines,[3] indolizines and other highly fluorescent pyrroloazines [4]. Herein we report the synthesis and spectral characterization of a series of 7-(2-pyridyl)vinylyndolizines and 1,2-bisindoliziny ethylenes.



Keywords: *N*-ylides, 1,3-dipolar cycloadditions, fluorescence

References

- [1] Sato, K., Arai, S., “Heterohelicenes Containing Nitrogen Aromatics: Azahelicenes and Azoniahelicenes In *Cyclophane Chemistry for the 21st Century*”, Takemura, H., Ed., Research Signpost: Kerala, India, 173 – 197, (2002).
- [2] Dumitrașcu, F., Dumitrescu, D. G., Aron, I., *Arkivoc*, **1**, 1-32, (2010).
- [3] Dumitrașcu, F., Caira, M. R., Drăghici, B., Căproiu, M. T., Dumitrescu, D. G. *Synlett*, 813, (2008).
- [4] Georgescu, E., Caira, M. R., Georgescu, F., Draghici, B., Popa, M. M., Dumitrașcu, F. *Synlett*, 1795, (2009).

POLIMERI ALIFATICI PE BAZĂ DE EPICLONDumitru POPOVICI¹, Camelia HULUBEI¹, Maria BRUMA¹¹ *Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni", Aleea Gr. Ghica Vodă 41 A, Iași, 700487*

Lucrarea prezintă o nouă serie de poliimide care au în structură resturi alifaticе. Polimerii au fost obținuți prin policondensarea în soluție a unei dianhidride aliciclice, și anume anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahidro-3-furanil)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic (Epiclon) cu 1,6-hexametilendiamina (HMDA) și respectiv 4,4'-metilendianilina (MDA).

Reacțiile de policondensare s-au realizat în două trepte, cu imidizare termică la 195 °C. Toate poliimidele sintetizate au fost solubile în solvenți amidici polari, cum ar fi N-metilpirolidona, dimetilformamida, etc. Polimerii au prezentat o bună stabilitate termică, cu temperaturi inițiale de descompunere de peste 345 °C pentru 5% pierdere în greutate și temperaturi de tranziție sticloasă în intervalul 122-235°C.

Poliimidele au format filme flexibile, cu transparență de peste 80% în domeniul 600-780nm. Analizele AFM au relevat o topologie netedă a acestor suprafețe, cu o rădăcină medie pătrată a rugozității între 2.32 - 1.53 nm și o valoare a rugozității medii în intervalul 1,91 - 1,10 nm, pentru suprafețe de 5 μm x 5 μm analizate. Lucrarea prezintă corelații între structura și proprietățile polimerilor obținuți.

Solubilitatea bună a acestor compuși îi recomandă pentru potențiale aplicații de acoperire și turnare.

Cuvinte cheie: poliimide solubile, dianhidride aliciclice, stabilitate termică, transparenta.

ALIPHATIC POLYMERS BASED ON EPICLONDumitru POPOVICI¹, Camelia HULUBEI¹, Maria BRUMA¹¹ *Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" , Aleea Gr. Ghica Voda 41 A, Iasi, 700487*

The paper presents a new series of polyimides containing aliphatic moieties. The polymers were prepared by solution polycondensation of an alicyclic dianhydride namely 5-(2,5-dioxotetrahydro-3-furanyl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (Epiclon) with 1,6-hexamethylenediamine (HMDA) and 4,4'-methylenedianiline (MDA) respectively.

Polycondensation reactions proceeded in two steps with thermal imidization performed at 195°C. All the obtained polyimides were soluble in polar amidic solvents, such as N-methylpyrrolidone, dimethylformamide etc. They showed good thermal stability, with initial decomposition temperature being above 345°C for 5% weight loss, and glass transition temperatures in the range of 122-235°C.

The polyimides formed flexible films and showed high transmission above 80% in the wavelength of 600-780nm. The AFM analysis revealed a smooth topography of these surfaces, with root-mean-square (Sq) roughness between 2.32 - 1.53 nm and average roughness (Sa) in the range of 1.91 – 1.10 nm over a 5 μm x 5μm area. The correlation between the polymers structure and their properties has been discussed.

The good solubility makes the present polymers potential candidates for practical applications in spin coating and casting processes.

Keywords: soluble polyimides, alicyclic dianhydride, thermal stability, high transparency.

SINTEZA ȘI STUDIUL UNOR NOI COPOLIESTERI AROMATICI-ALIFATICI CU PROPRIETĂȚI TERMOTROPE

Diana SERBEZEANU¹, Tăchiță VLAD-BUBULAC¹, Corneliu HAMCIUC¹

¹Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Aleea Gr. Ghica Vodă 41A, Iași-700487, România

Noi copoliesteri aromatici-alifatici cu proprietăți de cristale lichide termotrope au fost sintetizați pornind de la rapoarte molare diferite de 1,12-dodecandiol, clorura de tereftaloil-bis-(4-oxibenzoil) și 2-(6-oxido-6H-dibenz<c,e><1,2>oxafosforin-6-il)-1,4-naftalen diol.

Structura chimică a monomerilor și a polimerilor a fost confirmată prin analiză elementală, spectroscopie FT-IR și ¹H RMN. Polimerii prezintă stabilitate termică bună și temperaturi de tranziție mezomorfică controlabile. Prezența atomului de P în unitatea structurală conduce la creșterea rezidului carbonaceu, în domeniul temperaturilor ridicate. Proprietățile de cristale lichide termotrope au fost investigate prin calorimetrie diferențială, microscopie optică în lumină polarizată și difracție de raze X (Figura 1). S-a studiat și influența conținutului de unități alifatic asupra tranzițiilor de fază. Polimerii ce conțin mai mult de 30% raport molar diol alifatic prezintă faze smectice în timp ce polimerii ce conțin mai puțin de 30% raport molar au format mezofaze nematice. Polimerii prezintă mezofaze reversibile, interval mare de temperatură pentru aceste tranziții și stabilitate termică înaltă. Indicele de cristalinitate crește odată cu creșterea conținutului de unități alifatic [1].

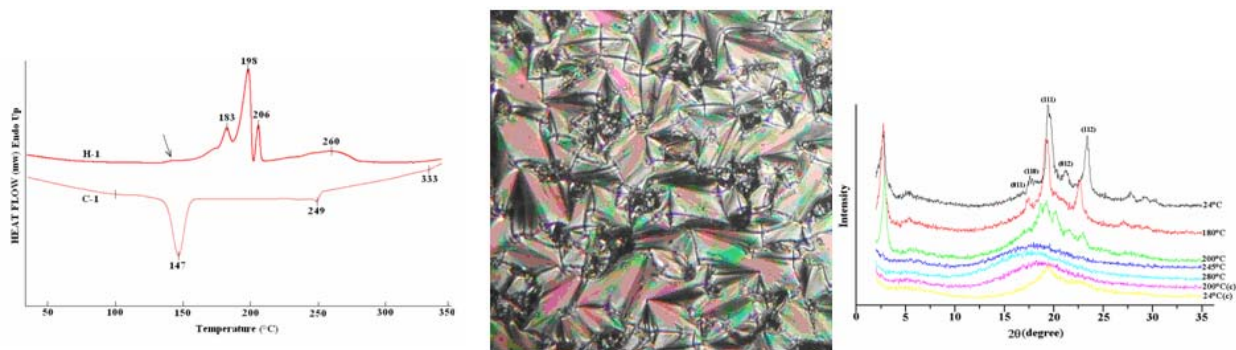


Figura 1. Curbele DSC, microfotografie în lumină polarizată și difractogramele de raze X la diferite temperaturi ale polimerilor sintetizați.

Cuvinte cheie: polimeri lichid cristalini conținând fosfor, solubilitate bună, stabilitate termice.

Bibliografie:

[1] Vlad-Bubulac, T., Hamciuc, C., *Polymer*, **50**, 2220 (2009).

SYNTHESIS AND STUDY OF NEW AROMATIC-ALIPHATIC COPOLYESTERS WITH THERMOTROPIC PROPERTIES

Diana SERBEZEANU¹, Tăchiță Vlad-BUBULAC¹, Corneliu HAMCIUC¹

¹“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Gr. Ghica Voda 41A, Iasi-700487, Romania

A series of thermotropic liquid crystalline aromatic-aliphatic copolyesters derived from various ratio of 1,12-dodecanediol, terephthaloyl bis-(4-oxybenzoyl-chloride), and 2-(6-oxido-6H-dibenz<c,e><1,2>oxaphosphorin-6-yl)-1,4-naphthalene diol, has been synthesized.

The chemical structures of the monomers and polymers have been confirmed by elemental analyses, FT-IR and ¹H NMR spectroscopies. The polymers exhibited good thermal stability and tunable mesomorphic transition temperatures. The presence of P atom in the unit structure of the polymers increased the char yield at very high temperature. The thermotropic liquid crystalline properties of polymers have been investigated by differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy, and X-ray diffraction measurements (Figure 1). The influence of the content of the aliphatic unit on the phase behavior of the polymers has been examined. The polymers containing >30 mol % aliphatic diol showed smectic phases while the polymers containing <30 mol % displayed nematic phases. The polymers revealed reversible mesomorphic phase transition, wide mesophase temperature ranges and high thermal stability. The percent crystallinity increases by increasing the content of aliphatic moieties [1].



Figure 1. DSC curves, optical micrograph and XRD pattern at different temperatures of synthesized polymers.

Keywords: liquid crystalline phosphorus-containing polymers, good solubility, thermal stability.

References:

[1] Vlad-Bubulac, T., Hamciuc, C., *Polymer*, **50**, 2220 (2009).

POLI (URETAN-ACRILATI) CU GRUPĂRI ANIL UTILIZAȚI ÎN OBȚINEREA DE CHEMOSENZORI

Florentina JITARU¹, Emil C. BURUIANA¹

¹*Institutul de Chimie Macromoleculara Petru Poni,
Aleea Gr. Ghica Vodă Nr. 41 A, 700487 Iași, România*

În ultimul timp o atenție deosebită a fost acordată materialelor fotosensibile cu proprietăți electronice remarcabile, bazate pe un proces de transfer de protoni, în special datorită posibilităților aplicației în diferite domenii precum coloranți laser [1], detectori de radiație de înaltă energie [2], memorii optice [3], fotostabilizatori UV [4] etc.

Studiile privind procesul ESIPT au fost concentrate asupra moleculelor fotocromice de *N*-saliciliden aniline, în care proprietățile pot fi reversibil schimbate prin acțiunea stimulilor externi precum lumina sau căldura [5]. S-a demonstrat că la majoritatea bazelor Schiff hidroxilate în poziția orto, echilibrul dintre forma *enol-iminica* (N...H-O) și forma *keto-enaminica* (N-H...O) se obține în stările excitate ale moleculei.

Acest studiu face referire la câteva aspecte privind fotoisomerismul *enol-imina* la *keto-enamina* și comportamentul fluorescent al unui nou monomer cu unități uretanice și anil și anume metacrililoxietil-2-carbamoiloxi(*m*-metil, *o*-hidroxibenziliden) anilina (UAN) studiate în comparație cu cele ale copolimerului corespunzător (poly-(metacrililoxietil-2-carbamoiloxi(*m*-metil, *o*-hidroxibenziliden) anilina)-co-(metacrilat de metil) (COP-UAN)). Structura, proprietățile termice și morfologia compușilor cu unități anil au fost investigate prin spectroscopie FT-IR, ¹HNMR, UV, măsurători de fluorescență și tehnici DSC și TGA. Comportamentul fotocromic al unităților salicilidenanil a fost investigat prin iradiere UV, iar evaluarea proprietăților fotofizice sugerează că astfel de structuri pot funcționa ca și chemosenzori fluorescenți pentru câteva metale tranziționale (Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺).

Cuvinte cheie: proces de transfer intramolecular de proton în stare excitată (ESIPT), baze Schiff hidroxilate în poziția orto, chemosenzori fluorescenți.

Bibliografie:

- [1] Chou, P. T., Martinez, M. L., Clements, J. H. *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 395 (1993).
- [2] Chou, P. T., Martinez, M. L. *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, 373 (1993).
- [3] Chang, X., Tang, G., Zhang, G., Liu, Y., Chen, W., Yang, B., Zhang X. *J. Opt. Soc. Am.*, **B15**, 854 (1998).
- [4] Keck, J., Kramer, H. E. A., Port, H., Hirsch, T., Fischer, P., Rytz, G. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14468 (1996).
- [5] Fita, P., Luzina, E., Dziembowska, T., Radzewicz, Cz., Grabowska, A. *J. Chem. Phys.*, **125**, 184508 (2006).

NEW POLY (URETHANE-ACRYLATE) CONTAINING ANIL GROUPS APPLICABLE FOR OBTAINING OF CHEMOSENSORS

Florentina JITARU¹, Emil C. BURUIANA¹

¹Romanian Academy, Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry
Gr. Ghica Voda Alley 41 A, 700487 Iasi, Romania

During the last decade, photosensitive materials with interesting electronic properties based on the proton transfer have attracted considerable attention due to their potential applications in various fields such as laser dyes [1], high-energy radiation detectors [2], optical memories [3], UV photostabilizers [4], etc. Among them, a particular attention was paid to the photochromic compounds which participate at excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process.

The studies on ESPIT process have been concentrated on the photochromic *N*-salicylidene-anilines and related molecules known as Schiff bases or anils, in which the properties can be reversibly changed upon action of external stimuli such as light or heat [5]. It was demonstrated that in many ortho hydroxylated Schiff bases the tautomerization equilibrium between enol-imine form (N...H-O) and keto-enamine form (N-H...O) occurred in the excited states of intramolecularly H-bonded molecule.

The present study describes some aspects of the *enol-imine to keto-enamine* photoisomerism and fluorescent behavior of the new monomer with urethane and anil units in its structure, namely (methacryloyloxyethyl-2-carbamoyloxy(*m*-methyl, *o*-hydroxybenziliden) aniline (UAN) comparatively with the corresponding copolymer (poly-(methacryloyloxyethyl-2-carbamoyloxy(*m*-methyl, *o*-hydroxybenziliden) aniline)-co-(methyl methacrylate) (COP-UAN)). The structure, thermal properties and morphology of the anil compounds were investigated by FT-IR, ¹HNMR, UV and fluorescence spectroscopies, TGA, DSC and AFM techniques. The photochromic behavior of salicylideneanil units was investigated by UV/laser irradiation, and an inspection of their photophysical properties suggested that such structures could function as fluorescent chemosensors for some transitional metals, a fluorescence quenching in the presence of different metal ions (Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺) being evidenced.

Keywords: excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process, ortho hydroxylated Schiff bases, fluorescent chemosensors.

References:

- [1] Chou, P. T., Martinez, M. L., Clements, J. H. *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 395 (1993).
- [2] Chou, P. T., Martinez, M. L. *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, 373 (1993).
- [3] Chang, X., Tang, G., Zhang, G., Liu, Y., Chen, W., Yang, B., Zhang X. *J. Opt. Soc. Am.*, **B15**, 854 (1998).
- [4] Keck, J., Kramer, H. E. A., Port, H., Hirsch, T., Fischer, P., Rytz, G. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14468 (1996).
- [5] Fita, P., Luzina, E., Dziembowska, T., Radzewicz, Cz., Grabowska, A. *J. Chem. Phys.*, **125**, 184508 (2006).

**STRATEGII EFICIENTE PENTRU CONSTRUCȚIA DE SISTEME
SUPRAMOLECULARE, COVALENTE ȘI AUTOASAMBLATE,
DE TIP *HOST-GUEST***

Vlad PASCANU¹, Crina CISMAS¹

¹ *Universitatea Babes-Bolyai, str. Arany Janos, no. 11, Cluj-Napoca*

Fiind inspirată din mecanisme supramoleculare ce apar în mod natural în sistemele vii, această lucrare se concentrează pe investigarea unor strategii de construcție ale moleculelor de tip *gazdă*, ce implică atât structuri covalente cât și principiile de *self-assembly*. Aceste concepte nu se exclud reciproc ci sunt complementare în vederea obținerii unor sisteme de o complexitate mai ridicată. Având în vedere nevoia unei înțelegeri mai cuprinzătoare a chimiei supramoleculare, considerăm ca o privire unificatoare asupra sintezei și proprietăților acestor molecule, este de un real interes.

Urmărind să prezentăm un studiu comparativ detaliat al abordărilor covalența și necovalența, începem prin raportarea unor noi căi sintetice eficiente către molecule de tip *podand*, orientate tridimensional, bazate pe tri-2-tienilmetan și acid 1,3,5-tris(2-hidroxietyl) cianuric, cu unități terminale de tip alchină și respectiv azidă.[1] În continuare, prezentăm metodologiile pentru transformarea acestor *podanzi*, în molecule de tip *criptand* simetric prin cuplări homoacetilenice catalizate de Cu(I) în condițiile Hay și Eglinton, și în molecule elagante de tip *criptand nesimetric*, în condițiile blânde dar eficiente ale cicloadiției (2+3) Huisgen, catalizate de Cu(I), aplicând metode ale chimiei *click*. [2]

Pe de altă parte, adresându-ne aspectului arhitecturilor autoasamblate, s-au dezvoltat unele protocoale interesante pentru atașarea de nucleobaze terminale pe moleculele originale de tip *podand*. Astfel de molecule sunt optimizate pentru a acționa ca receptori moleculari și pentru a forma cuști moleculare prin legături de hidrogen între *podanzi* ce poartă nucleobaze complementare.

Astfel, putem încapsula spunând că această muncă s-a transformat într-un studiu promițător al unor sisteme supramoleculare analizate printr-o varietate de tehnici de caracterizare. Gândind în viitor, de la perspectiva stocării de informație la nivel molecular până la nevoia de căutare a unor sisteme mai eficiente de eliberare a substanțelor active din medicamente în organism, putem prevedea o gamă largă de aplicații pentru astfel de molecule, menținându-le o relevanță de durată pentru comunitatea științifică

Cuvinte cheie: Chimie supramoleculară, Criptanzi, Self-assembly

Referințe

- [1] Piron, F., Oprea, C., Cismas, C., Terec, A., Roncali, J., Grosu, I, *Synthesis*, **(10)**, 1639 (2010).
[2] Morales-Sanfrutos, J., Ortega-Munoz, M., Santoyo-Gonzales, F., *J. Org. Chem.*, **(73)**, 7772 (2008).

EFFICIENT STRATEGIES FOR THE CONSTRUCTION OF COVALENT AND SELF-ASSEMBLED SUPRAMOLECULAR HOST-GUEST SYSTEMS

Vlad PASCANU¹, Crina CISMAS¹

¹ Babes-Bolyai University, Arany Janos str., no. 11, Cluj-Napoca

Inspired from supramolecular mechanisms naturally occurring in living systems, this work is focused on investigating host construction strategies involving both covalent bonding frameworks and self-assembly principles which are not mutually exclusive but are complementary for reaching systems of higher complexity. Pondering on the need of a more comprehensive understanding of supramolecular chemistry, we believe that a unifying view of the synthesis and the properties for such molecules would be of considerable interest.

Aiming to present a detailed comparative study of both the covalent and non-covalent approaches we begin by reporting efficient synthetic routes towards three-dimensionally oriented podands, based on tri-2-thienylmethane and 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) cyanuric acid units, with alkyne and azide terminal functions respectively.[1] Further on, we describe the methodologies for transforming our podands into symmetrically bicapped cryptands through Cu(I)-catalyzed acetylenic coupling (Hay vs. Eglinton conditions) and into elegant non-symmetrically cryptands through the mild and efficient Cu(I) catalyzed (2+3) Huisgen cycloaddition, thus employing *click* methods.[2]

On the other hand, addressing the aspect of self-assembled architectures, some interesting protocols were developed for attaching nucleobase modules to the original podands. Such molecules are optimized to act as molecular receptors and to form capsules between podands bearing rigid, complementary nucleobases.

To conclude, this work has developed into a promising study of some supramolecular units analyzed through a high variety of characterization techniques. Reckoning the perspective of information storage at a molecular level and also the quest for more efficient drug-delivery systems we foresee a broad range of applications for such molecules preserving their long-lasting relevance for the scientific community.

Keywords: Supramolecular chemistry, Cryptands, Self-assembly

References:

[1] Piron, F., Oprea, C., Cismas, C., Terec, A., Roncali, J., Grosu, I, *Synthesis*, (10), 1639 (2010).

[2] Morales-Sanfrutos, J., Ortega-Munoz, M., Santoyo-Gonzales, F., *J. Org. Chem.*, (73), 7772 (2008).

METODE SPECTROFOTOMETRICE DE DETERMINARE A ACIDULUI CIANHIDRIC CU 4,6-DINITRO-*o*-CREZOL, 2,4-DINITROFENOL ȘI ACID PICRIC

Cristina Amalia DUMITRAȘ-HUȚANU¹,

¹Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania

Acidul cianhidric este extrem de otravitor, când este absorbit prin contactul cu pielea sau prin inhalare și acționează foarte rapid. Moartea survine în câteva minute din cauza insuficienței respiratorii [1-8]. Prin urmare, această lucrare își propune să prezinte trei metode de determinare a cianurilor, care sunt la fel de rapide și reproductibile ca procedura originală, cu toate acestea fiind mai sensibile [2, 9, 10]. Astfel, 100 mg rezorcinol și 200 mg 2,4-dinitrofenol, 210 mg 4,6-dinitro-*o*-crezol sau 210 mg acid picric au fost dizolvate în aproximativ 200 mL apă și s-au amestecat cu o soluție care conținea 20 g de carbonat de sodiu. Soluția finală a fost apoi diluat până la 1000 mL cu apă bidistilată. 3 mL de amestec a fost adăugat în 3 mL de soluție de probă care conține între 0 și 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ CN^- . Amestecul a fost agitat energic. Eprubeta a fost ținută timp de 20 min într-o baie de apă la 100 °C. Mecanismele de reacție au fost analizate prin metode spectrofotometrice (fig. 1).

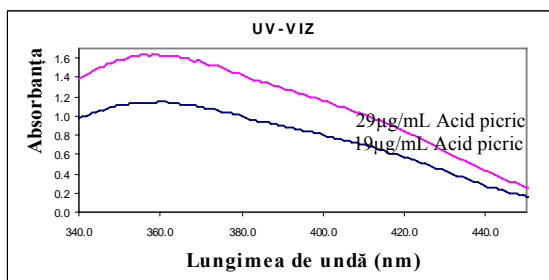


Figura 1. Efectul variației concentrației asupra reacției cianurii de potasiu cu acid picric și rezorcină. (ULTRASUNETE)

Metodele s-au dovedit a fi extrem de selective și mai sensibile decât metoda inițială.

Cuvinte cheie: determinarea cianurilor, dinitrofenol, mecanism.

Bibliografie:

- [1] Amlathe, S., Gupta, V., K., *Fres. J. Anal. Chem.*, **338**, 615 (1990).
- [2] Drochioiu, G., Mangalagiu, I., Tataru, V., *Analyst*, **125**, 939 (2000).
- [3] Drochioiu, G., *Talanta*, **56**(6), 1163 (2002).
- [4] Drochioiu, G., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**(5-6), 744 (2002).
- [5] Aldridge, N., *Analyst*, **69**, 262 (1944).
- [6] Duplessis, P., M., Marangoni, A., G., Yada, R., Y., *American Journal of Potato Research*, **739**(10), 483, (1996).
- [7] Hassan, S., S., M., *Anal. Chem.*, **49**(1), 45 (1977).
- [8] Guilbaud, G., G., Kramer, D., N., *Anal. Chem.*, **38**, 834 (1966).
- [9] Drochioiu, G., Pui, A., Danac, R., Basu, C., Murariu, M., *Rev. Roum. Chim.*, **48**, 601 (2003).
- [10] Drochioiu, G., Cojocaru, R., Petrache, G., Murariu, M., *Actes de Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, Bacau-2000*, 110 (2000).

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HYDROGEN CYANIDE WITH 4,6-DINITRO-*o*-CRESOL, 2,4-DINITROPHENOL OR PICRIC ACID

Cristina Amalia DUMITRAȘ-HUȚANU¹

¹“Al. I. Cuza” University Iasi, Faculty of Chemistry, 11th Carol I Bvd., 700506 Iasi, Romania

Hydrogen cyanide is extremely poisonous when absorbed through skin contact and by inhalation and acts very rapidly, with death occurring within a few minutes from respiratory failure[1-8]. We have investigated the reaction conditions of cyanide assay with picric acid and remarked that these methods could be much improved in sensitivity by adding resorcinol and sodium carbonate. Therefore, this paper aims to present three methods for determining the cyanide, which are as simple, rapid and reproducible as the original procedure, however being more sensitive [2, 9, 10]. 100 mg resorcinol and 200 mg 2,4-dinitrophenol, 210 mg 4,6-dinitro-*o*-cresol or 210 mg picric acid were dissolved in about 200 mL water and mixed with a solution containing 20 g of sodium carbonate. The final solution was then diluted to 1000 mL with twice distilled water. 3 mL of working reagent was added to 3 mL of sample solution containing between 0 and 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ CN^- . The mixture was stirred vigorously. The test-tube was kept for 20 min in a water-bath at 100 °C. Reaction mechanisms were analyzed by spectrophotometric methods (fig. 1).

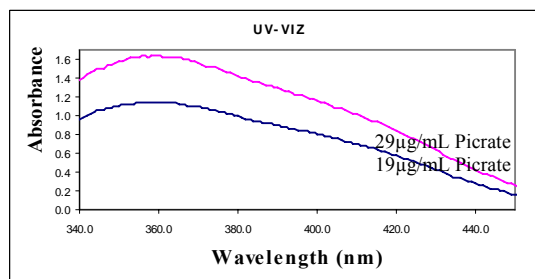


Figure 1. The effect of concentration on the cyanide reaction with picrate and resorcinol. (ULTRASOUND)

Cyanide assay with picric acid and 2,4-dinitrophenol proved to be highly selective, still less sensitive than reported before.

Keywords: cyanide determination, dinitrophenol, mechanism.

References:

- [1] Amlathe, S., Gupta, V., K., *Fres. J. Anal. Chem.*, **338**, 615 (1990).
- [2] Drochioiu, G., Mangalagiu, I., Tataru, V., *Analyst*, **125**, 939 (2000).
- [3] Drochioiu, G., *Talanta*, **56**(6), 1163 (2002).
- [4] Drochioiu, G., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**(5-6), 744 (2002).
- [5] Aldridge, N., *Analyst*, **69**, 262 (1944).
- [6] Duplessis, P., M., Marangoni, A., G., Yada, R., Y., *American Journal of Potato Research*, **739**(10), 483, (1996).
- [7] Hassan, S., S., M., *Anal. Chem.*, **49**(1), 45 (1977).
- [8] Guilbaud, G., G., Kramer, D., N., *Anal. Chem.*, **38**, 834 (1966).
- [9] Drochioiu, G., Pui, A., Danac, R., Basu, C., Murariu, M., *Rev. Roum. Chim.*, **48**, 601 (2003).
- [10] Drochioiu, G., Cojocaru, R., Petrache, G., Murariu, M., *Actes de Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée*, Bacau-2000, 110 (2000).

INTERACȚIUNEA MERCURULUI ANORGANIC CU UN SISTEM ENZIMATIC MITOCONDRIAL

Alin IONAȘ¹, Cătălina GOLOGAN¹, Robert GRĂDINARU¹

¹Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania

Acil-CoA dehidrogenazele (ACAD) sunt enzime mitochondriale. Aceste enzime catalizează etapa inițială, determinantă de viteză, a β -oxidării prin intermediul α,β -dehidrogenării tioesterilor acizilor grași. Clorura de mercur (HgCl_2) este un poluant industrial răspândit în mediu despre care se știe că are efecte toxice asupra organismului uman. Recent, disfuncțiile mitochondriale au fost asociate cu toxicitatea mercurului. Inhibiția reversibilă a enzimelor de către ionul mercuric a fost studiată în detaliu. Mercurul poate fi îndepărtat cu ajutorul unor agenți de chelatare. Substratele enzimei, tioesterii Coenzimei A, sunt compuși cu sulf și potențiali liganzi pentru mercur. În acest studiu ne-am concentrat studiul asupra complexilor enzimei sau substratului/ligandului cu mercurul. Complexul CoA-Hg^{2+} a fost studiat prin metode spectrale. Complexul se distinge printr-un maxim de absorbție în UV la 283 nm. Existența complexului a fost confirmată și prin analiză FT-IR la lungimi de undă de 950-1688 cm^{-1} . La concentrații mari de mercur s-a constatat o scindare a legăturii tioesterice. Astfel, inactivarea reversibilă a dehidrogenazelor poate fi parțial datorată interacțiunii substrat- Hg^{2+} .

Cuvinte cheie: Dehidrogenaze, Coenzima A, complecși cu mercur

Bibliografie:

- [1] Danford, J. J. et al., *Inor.Chem.*, **48 (23)**, 11352 (2009)
- [2] Mah, V. and Jalilehvand, F., *J. Biol. Inorg Chem*, **13**, 541 (2008)
- [3] Sharma, D. C., *Med. Hypotheses*, **23**, 259 (1987)
- [4] Waku, K., and Nakazawa, Y., *Tox. Lett.*, **4**, 49 (1979)

INTERACTION OF INORGANIC MERCURY WITH A MITOCHONDRIAL ENZYMATIC SYSTEM

Alin IONAȘ¹, Cătălina GOLOGAN¹, Robert GRĂDINARU¹

¹“Al. I. Cuza” University Iasi, Faculty of Chemistry, 11th Carol I Bvd., 700506 Iasi, Romania

Acyl-CoA dehydrogenases (ACADs) are mitochondrial enzymes. These enzymes catalyze the initial and rate limiting step of mitochondrial β -oxidation by carrying out the α,β -dehydrogenation of fatty acyl-CoA-thioesters. Mercury chloride (HgCl_2) is a widespread environmental and industrial pollutant that is known to have toxic effects. Recently, mitochondrial dysfunction was associated with mercury toxicity. The reversible inhibition process of enzymes by mercuric ion has been well studied. The mercury could be released by competitive complexation with different chelating agents. The enzymes substrates, Acyl-CoA's - thioesters of Coenzyme A, are sulfur containing compounds and potential mercury ligands. In this study we focussed on enzyme or substrate/ligand-mercury complexes. The CoA- Hg^{2+} complex was characterized by UV spectroscopy (absorbance at 283 nm). The complex was confirmed through FT-IR spectroscopy ($950\text{-}1688\text{ cm}^{-1}$). At higher mercuric ion concentration the cleavage of thioester bond was observed. Thus, the reversible inactivation of ACAD could be partially attributed to a substrate- Hg^{2+} interaction.

Keywords: Dehydrogenases, Coenzyme A, mercury complexes

References:

- [1] Danford, J. J. et al., *Inor.Chem.*, **48** (23), 11352 (2009)
- [2] Mah, V.. and Jalilehvand, F., *J. Biol. Inorg Chem*, **13**, 541 (2008)
- [3] Sharma, D. C., *Med. Hypotheses*, **23**, 259 (1987)
- [4] Waku, K., and Nakazawa, Y., *Tox. Lett.*, **4**, 49 (1979)

ANALIZA FORMELOR DE A β DIN IgG

Ioan Marius MIHAESCU¹

¹Universitatea "Al. I. Cuza", Departamentul Chimie Organică și Biochimie, Bd. Carol I, nr. 11, 700506 Iași

Boala Alzheimer e caracterizată prin două trăsături neurologice majore: depozitarea de amiloid și acumularea de lanțuri neurofibrilare în creier.

Acumularea peptidei beta-amiloid joacă un rol central în patogeneza bolii Alzheimer.

Imunoterapiile sau vaccinarea anti-amiloid sunt o modalitate de tratament încă în studiu.

Imunoterapia poate fi realizată prin fie imunizare activă cu A β de lungime maxima sau un imunoconjugat A β , sau prin administrarea pasiva de anticorpi monoclonali anti-abeta.

Exista un biomarker deja in uz in lichidul cefalo-rahidian ce implică nivelele de proteină τ , τ fosforilată și de A β 1-42.

Deci, avem o metoda de diagnosticare și posibilități de tratament. Colectarea probelor e foarte riscantă și scumpă. Pentru a prezice boala foarte ușor, este nevoie de o metoda de diagnosticare in sânge.

Încercând să se stabilească dacă autoanticorpii anti A β pot fi utilizați ca potențiali biomarkeri din serul uman, rezultatele au fost contradictorii. Câțiva cercetători au spus că sunt diferențe între pacienți și control alți cercetători afirmamnd opusul.

Pentru a vedea daca complexul total dintre autoanticorp și peptide A β poate fi utilizat in diagnosticare, scopul a fost sa vedem ce forme de A β sunt legate de autoanticorpii din toate imunoglobulinele din ser.

Anterior, cercetătorii au identificat formele truncate de abeta din LCR. Utilizând aceste date, ne așteptăm ca peptidele găsite sa fie incluse în cele menționate.

Peptida truncată	Masa măsurată (M+H)	Masa calculată
3-17	1881,1	1879.884
6-17	1449,6	1448.6796
7-19	1558,4	1557.7576
5-16	1493,4	1491.6965
2-14	1584,8	1583.6405
3-13	1374,5	1373.588
5-15	1363,7	1362.594

Cuvinte cheie: A β peptide, boala Alzheimer, IgG.

ANALYSIS OF A β SIGNATURES IN IgG

Ioan Marius MIHAESCU¹

¹“Al. I. Cuza” University of Iasi, Organic and Biochemistry Department, Bd. Carol 11, 700506 Iasi, Romania

Alzheimer's disease (AD) is characterized by two major neurological features: amyloid deposits and neurofibrillary tangles in the brain.

According to the amyloid cascade hypothesis, accumulation of amyloid- β peptide (A β) plays a central role in the pathogenesis of AD.

Immunotherapy or vaccination for the amyloid protein is one treatment modality under study.

Immunotherapy can be achieved through either active immunization with full length A β or an A β immunoconjugate, or passive administration of monoclonal anti- A β antibodies.

There is a biomarker already in use in cerebral spinal fluid that involves the levels of τ protein, of phosphorylated τ and of A β 1-42.

So, we have a diagnostic and possibilities for treatment. Collecting samples are quite risky and expensive. In order to easily predict the disease, it is essentially desired, or even required a blood diagnostic method.

Trying to establish if the abeta autoantibodies can be used as potential biomarkers for human serum, the results were contradictory. Some researchers told that they are differences between the patients and the controls, some proved the opposite.

The purpose was to check the potential diagnostic use of the complex between the autoantibody and the A β peptide. In order to justify this problem, the aim is to see what forms of abeta bind the autoantibodies from all serum IgGs.

Previously, researchers have identified the truncated abetas from csf. Using this data, the expected peptides are included in those mentioned.

Truncated peptide	Measured mass (M+H)	Calculated mass
3-17	1881,1	1879.884
6-17	1449,6	1448.6796
7-19	1558,4	1557.7576
5-16	1493,4	1491.6965
2-14	1584,8	1583.6405
3-13	1374,5	1373.588
5-15	1363,7	1362.594

Keywords: A β peptide, Alzheimer's disease, IgG.

NANOPARTICULE BIMETALICE DEPUSE PE ALUMINĂ MEZOPOROASĂ CA POTENȚIAL CATALIZATOR PENTRU REDUCEREA AZOTAȚILOR DIN APE REZIDUALE

Carmen-Elena MIRON¹, Adrian NICOARĂ¹, Daniela BERGER¹, Cristian MATEI¹

¹Universitatea Politehnică București, Departamentul de Chimie Anorganică,
str. Polizu 1-7, 011061, București, România

Lucrarea prezintă sinteza catalizatorului Pd-Ag / γ -Al₂O₃ pentru reducerea azotaților cu hidrogen la azot din ape reziduale. Prima etapă a fost obținerea aluminei mezoporoase cu suprafață specifică mare și distribuție îngustă a dimensiunilor porilor prin metoda sol-gel în prezență de surfactanți [1]. S-au studiat condițiile de sinteză în vederea obținerii aluminei mezoporoase folosind drept precursor, izopropoxidul de aluminiu în prezență de surfactanți anionici (acid lauric și stearic) sau cationici (bromură de cetiltrimetilamoniu, CTAB). Probele de alumina s-au investigat prin difracție de raze X (XRD), izoterme de adsorbție-desorbție, microscopie electronică în transmisie (TEM). S-au obținut probe de γ -alumina mezoporoase cu valori ale suprafeței specifice de 200 - 450 m²/g (Fig. 1).

Nanoparticulele bimetalice s-au sintetizat prin metoda polioliol [2] folosind clorură de paladiu și azotat de argint drept precursori metalici în mediu amoniacal, în atmosferă inertă. Catalizatorul, Pd-Ag / γ -Al₂O₃, s-a obținut prin impregnarea suportului de alumina, sintetizat prin metoda sol-gel în prezență de CTAB, cu sărurile metalice, urmată de o etapă de reducere cu etilenglicol la 140°C, 90 minute. Datele XRD au indicat formarea particulelor bimetalice depuse pe alumina.

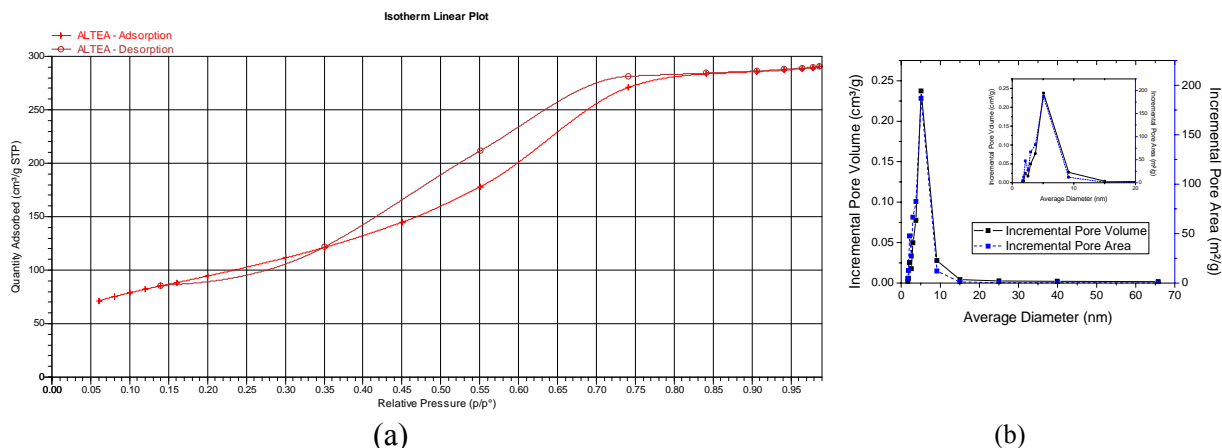


Figura 1. Izoterma de adsorbție-desorbție (a) și distribuția dimensiunilor porilor (b) pentru γ -Al₂O₃ obținute la 500° C în prezență de CTAB (raport molar Al³⁺/CTAB 1:0.5)

Cuvinte cheie: alumina mezoporoasă, nanoparticule bimetalice, metoda polioliol.

Bibliografie:

- [1] C. Marquez-Alvarez, N. Zilkova, J.Perez-Pariente, J. Cejka, *Catalysis Reviews*, **50**:222, (2008).
[2] N. Toshima, T. Yoneyawa, *New J. Chem.*, **22**:1179, (1998).

BIMETALLIC NANOPARTICLES SUPPORTED ON MESOPOROUS ALUMINA AS POTENTIAL CATALYST FOR WASTEWATERS NITRATE REMOVAL

Carmen-Elena MIRON¹, Adrian NICOARA¹, Daniela BERGER¹, Cristian MATEI¹

¹ University "Politehnica" of Bucharest, Department Inorganic Chemistry, str. Polizu 1-7, 011061, Bucharest, Romania

The paper presents the synthesis of Pd-Ag / γ -Al₂O₃ as catalyst for the nitrates reduction from waste waters with hydrogen to nitrogen. The first step has been the obtaining mesoporous alumina with large surface area and narrow pores size distribution by sol-gel method in the presence of surfactants [1]. We have studied the synthesis conditions for mesoporous alumina formation using aluminum isopropoxide in the presence of anionic (lauric and stearic acids) or cationic surfactants (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB), respectively. Alumina samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), adsorption-desorption isotherms and transmission electron microscopy (TEM). We have obtained mesoporous γ -alumina with specific surface area values in the range of 200-450 m²/g (e.g., Fig.1).

The bimetallic nanoparticles were obtained by polyol method [2] using palladium chloride and silver nitrate as metallic precursors in ammonia medium under inert atmosphere. The catalyst, Pd-Ag/ γ -Al₂O₃, was obtained by the impregnation of alumina support, synthesized by sol-gel method in the presence of CTAB, from metallic salts and followed by a reduction step with ethylene glycol at 140°C, 90 minutes. The XRD data indicate the presence of the characteristic peaks of bimetallic nanoparticles and γ -alumina, respectively.

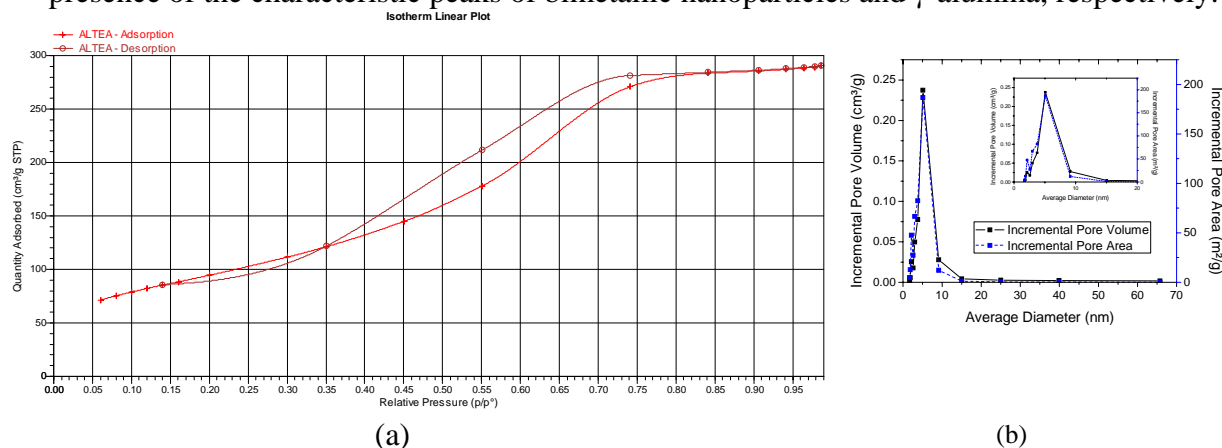


Figure 1. Adsorption-desorption isotherm (a) and pores size distribution (b) of γ -Al₂O₃ obtained at 500° C in the presence of CTAB (molar ratio Al³⁺/CTAB 1:0.5)

Keywords: mesoporous alumina, bimetallic nanoparticles, polyol method.

References:

- [1] C. Marquez-Alvarez, N. Zilkova, J.Perez-Pariente, J. Cejka, *Catalysis Reviews*, **50**:222, (2008).
- [2] N. Toshima, T. Yoneyawa, *New J. Chem.*, **22**:1179, (1998).

ACTIVITATEA ANTIMICROBIANĂ A MATERIALELOR Ag^+ -CLINOPTILOLIT ȘI Ag^0 NANOPARTICULE CLINOPTILOLITE UTILIZAȚI ÎN PURIFICAREA APEI DE BĂUT

Violeta Elena COPCIA¹, Simona DUNCA², Camelia LUCHIAN¹, Nicolae BILBA¹

¹Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, Laboratorul de Chimia Materialelor, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania

²Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Biologie, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania

Clinoptilolitul, zeolit microporos, poate fi utilizat pentru dispersia Ag^+ și Ag^0 având activitate în eliminarea permanentă a bacteriilor coliforme care se găsesc în mod normal în apa naturală. Aprecierea efectului antibacterian al clinoptilolitului cu Ag^+ și cu nanoparticule de Ag^0 s-a realizat față de două specii bacteriene: *Escherichia coli* ATCC 25922 și *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

Pentru garantarea calității microbiologice a apei, este necesară implementarea în locuințe a unui sistem terțiar de purificare (filtru). Un posibil sistem complementar o constituie utilizarea clinoptilolitului în tratarea apei de băut [1,2].

Modificarea zeolitului natural s-a făcut prin tratare cu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Pa) și, respectiv, NaOH (Pb) (cu un raport lichid/solid de 5:1). După tratare, solidul a fost filtrat, spălat de câteva ori cu apă distilată și uscat la 105°C timp de 6 ore. O a doua etapă a constat în obținerea clinoptilolitului modificat cu Ag^+ (P1-Pb tratat cu sol de AgNO_3 și P2-Pa tratat cu AgNO_3) și nanoparticule Ag^0 (P3-Pb schimbat ionic cu Ag^+ și redus cu CH_2O și P4 schimbat ionic cu Ag^+ și redus cu CH_2O).

După pregătirea inoculului și a mediilor de cultură, speciile zeolitice au fost puse în contact cu suprafața mediului agarizat. După 24 ore de incubare s-a urmărit fenomenul de inhibiție a creșterii bacteriene prin apariția zonelor de liză în jurul clinoptilolitului Ag^+ și cel cu nanoparticule Ag^0 (Fig. 1 și Fig. 2)

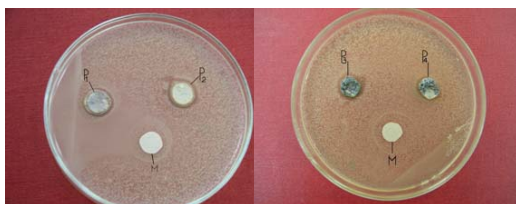


Figura 1. Rezultatele testelor antibacteriene utilizând *Escherichia coli* ATCC 25922 (P1-Pb tratat cu sol de AgNO_3 , P2-Pa tratat cu AgNO_3 , P3-Pb schimbat ionic cu Ag^+ și redus cu CH_2O și P4-Pa schimbat ionic cu Ag^+ și redus cu CH_2O , M – probă oarbă)



Figura 2. Rezultatele testelor antibacteriene utilizând *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (P1-Pb tratat cu sol de AgNO_3 , P2-Pa tratat cu AgNO_3 , P3-Pb schimbat ionic cu Ag^+ și redus cu CH_2O și P4-Pa schimbat ionic cu Ag^+ și redus cu CH_2O , M – probă oarbă)

Cuvinte cheie: *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, Clinoptilolit, argint, nanoparticule de argint

Bibliografie:

- [1] Inoue, Y., Hoshino, M., Takahashi, H., Noguchi, T., Murata, T., Kanzaki, Y., Hamashima, H., and Sasatsu, M., *J. Inorg. Biochem.* **92**, 37 (2002)
- [2] Song, H.Y., Ko, K.K., Oh, I.H., Lee, B.T., *European Cells and Materials*, Vol.11 Suppl. 1, 58 (2006).

BACTERICIDAL ACTIVITY OF Ag⁺-CLINOPTILOLITE AND Ag⁰ NANOPARTICLES CLINOPTILOLITE USED IN PURIFICATION OF DRINKABLE WATER

Violeta Elena COPCIA¹, Simona DUNCA², Camelia LUCHIAN¹, Nicolae BILBA¹

¹„Al. I. Cuza” University of Iasi, Faculty of Chemistry, Materials Chemistry Laboratory, Bvd. Carol I, no 11, 700506, Romania

² „Al. I. Cuza” University of Iasi, Faculty of Biology, Bvd. Carol I, no 11, 700506, Romania

Clinoptilolite, microporous zeolite can be used for dispersion of Ag⁺ and Ag⁰ activity having permanent removal of coliform bacteria normally found in natural water. Findings of the clinoptilolite antibacterial effect of Ag⁺ and Ag⁰ nanoparticles/clinoptilolite was made from two bacteria: *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Staphylococcus aureus* ATCC 25923

To guarantee the microbiological quality of the water, which is been affected by the pollution of the bacterium, is necessary to implement a tertiary drinking system in the resident houses. A possible complementary system is the utilization of clinoptilolite for treatment of drinking water [1,2].

Modification of natural zeolite was carried out under various conditions with H₂C₂O₄ (P_a) and NaOH (P_b), respectively (with a liquid/solid ratio of 5:1). After treatment, the solids were vacuum filtered, washed several times with deionised water and dried at 105°C for 6 hours. The second stage consists of the obtaining of the Ag⁺ (P₁-P_b treated with AgNO₃, P₂-P_a treated with AgNO₃) and Ag⁰ nanoparticles (P₃-P_b ion exchange with Ag⁺ and reduced with CH₂O și P₄-P_a ion exchange with Ag⁺ and reduced with CH₂O) modified clinoptilolite.

After preparing inoculum and culture media, zeolitic species were put in contact with the surface agarized environment. After 24 hours of incubation was followed by inhibition of bacterial growth phenomenon by the appearance of lysis zones around clinoptilolite with Ag⁺ and Ag⁰ nanoparticles clinoptilolite (Fig.1 and Fig.2)



Figure 1. Antibacterial test results using *Escherichia coli* ATCC 25922 (P₁-P_b treated with AgNO₃, P₂-P_a treated with AgNO₃, P₃-P_b ion exchange with Ag⁺ and reduced with CH₂O and P₄-P_a ion exchange with Ag⁺ and reduced with CH₂O, M – blank sample)



Figure 2. Antibacterial test results using *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (P₁-P_b treated with AgNO₃, P₂-P_a treated with AgNO₃, P₃-P_b ion exchange with Ag⁺ and reduced with CH₂O și P₄-P_a ion exchange with Ag⁺ and reduced with CH₂O, M – blank sample)

Keywords: E Coli, Staphylococcus Aureus, Clinoptilolite, Silver, Silver Nanoparticles

References:

- [1] Inoue, Y., Hoshino, M., Takahashi, H., Noguchi, T., Murata, T., Kanzaki, Y., Hamashima, H., and Sasatsu, M., *J. Inorg. Biochem.* **92**, 37 (2002)
- [2] Song, H.Y., Ko, K.K., Oh, I.H., Lee, B.T., *European Cells and Materials*, Vol.11 Suppl. 1, 58 (2006).

STABILIZAREA CULORII VINURILOR ROȘII PRIN TRATAREA CU SBA-15

Camelia LUCHIAN¹, Marius NICULAU², Valeriu V. COTEA², Aurelia VASILE¹, Violeta COPCIA¹, Nicolae BĂLBĂ¹

¹Univ. "Al. I. Cuza", Facultatea de Chimie, Bd. Carol I nr. 11, Iași, 700506, România

²Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară "Ion Ionescu de la Brad" Iași, Aleea Mihail Sadoveanu nr. 3, Iași, 700490, România

Concentrația polifenolilor determină stabilitatea culorii și joacă un rol important în caracteristicile gustative și olfactive ale vinului roșu. Culoarea vinului roșu tânăr se datorează: antocianilor liberi, auto asocierii dintre antociani și copigmentării antocianilor cu alte molecule de polifenoli prezente în vin (flavonoli și acid hidroxicinamic).

Scopul acestei lucrări a fost de a investiga evoluția stabilității culorii vinului roșu în cazul tratării cu materialul mezoporos SBA-15.

Sita moleculară SBA-15 a fost obținută prin metoda hidrotermală în mediu acid. Sinteza a fost efectuată conform cu un procedeu raportat anterior dar cu unele modificări. Compoziția molară a gelului de sinteză a fost: **1TEOS:0,017P123:5,95HCl:194H₂O**. Caracteristicile acestui material au fost prezentate în lucrarea: **"The stabilization of red wines by adsorption phenolic compounds on mesoporous silica-SBA-15"**.

Culoarea vinului a fost determinată spectrofotometric prin metoda CIELab (metodă OIV pentru determinarea caracteristicilor cromatice ale vinului).

Metoda CIELab76 se bazează pe reprezentarea în sistem Cartezian ale celor trei axe ortogonale: *L, a, b*. *L* reprezintă claritatea, *a* este componenta verde/roșie și *b* componenta albastru/galben. (Fig. 1)

Caracteristicile cromatice din tabel au fost calculate folosind ecuațiile:

$$L = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16; b = 200 - [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]; a = 500[(X/X_n) - (Y/Y_n)]; C = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$H = \text{tg}^{-1}(b/a); \Delta H = [(\Delta E)^2 - (\Delta L)^2 - (\Delta C)^2]^{1/2}; \Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta H)^2]^{1/2}$$

g/l	Claritate L 0 (opac) - 100 (transparent)	Coordonatele culorii		Saturatia C	Tonalitatea H	Luminozitate	Tenta	Δ E	Δ H
		a roșu(+) - verde(-)	b galben(+) - albastru(-)						
wine	13	42.2	21.83	47.51	27.36	9.16	0.68	-	-
1.013Ac.	30.6	53.64	30.82	61.87	29.87	4.53	0.75	22.83536	13.57831
0.5256 SBA-15	22	51.78	34.27	62.1	33.49	6.85	0.68	18.09779	4.783879
1.0216 SBA-15	22	51.59	34.18	61.88	33.52	6.77	0.69	17.93585	5.198615
1.5104 SBA-15	22	52.06	34.6	62.5	33.6	6.81	0.68	18.4741	4.401454
2.051 SBA-15	22	51.91	34.39	62.27	33.52	6.9	0.68	18.24932	4.571214
2.5082 SBA-15	22	52.19	34.79	62.72	33.68	6.76	0.69	18.67516	4.197321
3.0994 SBA-15	22	52.02	34.67	62.51	33.68	6.71	0.69	18.5013	4.567888

Concluzii: materialul mezoporos SBA-15 poate fi folosit ca agent de limpezire pentru vinurile roșii și nu modifică culoarea acestuia.

Cuvinte cheie: vin roșu; culoare; compuși fenolici.

Bibliografie:

[1] Commission Internationale de l'Éclairage (CIE). *Colorimetry* (2nd ed.). Publication of the CIE: Vol. 15.2. Viena: CIE, (1986)

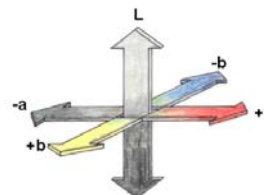


Figura 1. Reprezentarea în sistem cartezian a celor trei axe ortogonale.

COLOUR STABILITY OF RED WINE AFTER TREATMENT WITH MESOPOROUS SILICA SBA-15

Camelia LUCHIAN¹, Marius NICULAUA², Valeriu V. COTEA², Aurelia VASILE¹, Violeta COPCIA¹, Nicolae BILBA¹

¹"Al. I. Cuza" University, Faculty of Chemistry, 11 Carol I Bd., 700506 Iasi, Romania

² University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, 3, Mihail Sadoveanu Alley, Iași, 700490, Romania

The phenolic compounds are the most important components of wines and are directly related to colour, astringency, bitterness and oxidative level. The bright red colour of young wines is mainly due to: (a) free anthocyanins, principally as flavylium cation (red) and quinoidal anhydro-base (blue); (b) the self-association of anthocyanins; and (c) copigmentation of anthocyanins with other phenols present in wine (i.e., flavanols, flavonols and hydroxycinnamic acids).

The purpose of this work was to investigate the evolution of colour stability of red wine on treatment with mesoporous material SBA-15.

The purely siliceous molecular sieve SBA-15 was synthesized hydrothermally and the typical gel molar composition was **1TEOS : 0.017P123 : 5.95HCl : 194H₂O**. Characteristics of this material have been presented in the paper: **"The stabilization of red wines by adsorption phenolic compounds on mesoporous silica-SBA-15"**.

Wine colour was evaluated by simple CIELab76 methods reflecting the colour visual appreciation. This method has been proposed as an OIV method for colour determination.

This CIELab colour or space system is based on a sequential or continuous Cartesian representation of 3 orthogonal axes: *L*, *a* and *b* (Fig.1). The chromatic characteristics from table were calculated by equations:

$$L = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16; \quad b = 200 - [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]; \quad a = 500[(X/X_n) - (Y/Y_n)]; \quad C = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$H = \text{tg}^{-1}(b/a); \quad \Delta H = [(\Delta E)^2 - (\Delta L)^2 - (\Delta C)^2]^{1/2}; \quad \Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta H)^2]^{1/2}$$

Mesoporous silica SBA-15 can be used as fining agent for red wine .

g/l	Clarity L 0 - 100	Colour		Chroma C	Tone H	Luminosity	Tint	Δ E	Δ H
		a red(+) - green(-)	b yellow(+) - blue(-)						
wine	13	42.2	21.83	47.51	27.36	9.16	0.68	-	-
1.013 Ac.	30.6	53.64	30.82	61.87	29.87	4.53	0.75	22.83536	13.57831
0.5256 SBA-15	22	51.78	34.27	62.1	33.49	6.85	0.68	18.09779	4.783879
1.0216 SBA-15	22	51.59	34.18	61.88	33.52	6.77	0.69	17.93585	5.198615
1.5104 SBA-15	22	52.06	34.6	62.5	33.6	6.81	0.68	18.4741	4.401454
2.051 SBA-15	22	51.91	34.39	62.27	33.52	6.9	0.68	18.24932	4.571214
2.5082 SBA-15	22	52.19	34.79	62.72	33.68	6.76	0.69	18.67516	4.197321
3.0994 SBA-15	22	52.02	34.67	62.51	33.68	6.71	0.69	18.5013	4.567888

Keywords: red wine; colour; phenolic compounds.

References:

[1] Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). *Colorimetry(2nd ed.)*. Publication of the CIE: Vol. **15.2**. Vienna: CIE, (1986)

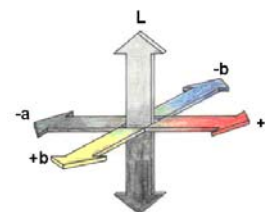


Figure 1. Cartesian representation of 3 orthogonal axes:

MEMORIA PORILOR LA COPOLIMERII ACRILICI RETICULAȚI

Dana Gabriela BUDALA¹, Cristina Doina VLAD², Stefania RACOVITA², Silvia VASILIU²

¹ Catedra de Aparate Amovibile și Tehnologia Protezelor Dentare, Facultatea de Medicină Dentară, Iași

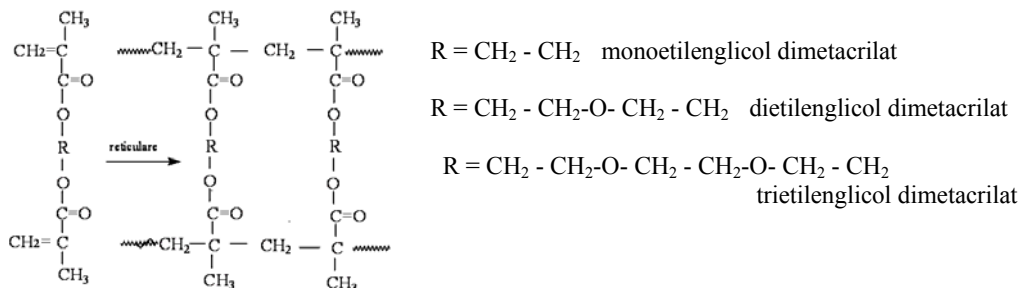
² Institutul de Chimie Macromoleculară „P.Poni”, Aleea Gr.Ghica Voda 41A, Iași

Copolimerii reticulați poroși pe bază de monomeri acrilici având o structură heterogenă, cu polaritate și hidrofilie, au fost utilizați în cromatografie drept materiale de umplură, sorbenți [1], suporturi pentru imobilizarea enzimelor [2], în biocataliza heterogenă, adsorbanți selectivi, biosenzori, rețineri controlate de medicamente, etc.

Structurile macroporoase sunt de obicei preparate prin copolimerizarea reticulantă radicalică a monomerilor mono- și poli- nesaturați. În timpul procesului de copolimerizare, prezența unui diluant poate afecta conformația catenelor și după înlăturarea acestuia, se obțin materiale poroase heterogene.

În prezenta lucrare, noi studiem copolimerizarea monomerilor acrilici în suspensie, în prezența diferiților porogeni, pentru obținerea de matrice macroreticulate cu potențială aplicabilitate în medicina dentară. Relația dintre condițiile de sinteză și structura monomerului acrilic utilizat pentru prepararea perlelor și cantitatea de monomer polinesaturat influențează caracteristicile principale ale copolimerilor [3].

Ca monomeri acrilici s-au utilizat mono-, di- și tri-etilenglicol-dimetacrilat:



Morfologia acestor copolimeri în stare uscată este caracterizată prin câteva metode specifice structurilor poroase: densitate aparentă și specifică, porozitate totală, volumul porilor, mărimea porilor, suprafața specifică, SEM.

Existența memoriei porilor la copolimerii reticulați sintetizați crește aria de aplicare a lor în domeniul medicinei.

Cuvinte cheie: polimeri reticulați, memoria porilor, structuri macroporoase

Bibliografie:

- [1] Kiatkamjornwong, S.; Akkarakittimongkol, P.; Omi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 670 (2002).
 [2] Saraydin, D.; Öztop, N.; Karadag, E.; Öztop, A. Y.; Işikver, Y.; Güven, O., *Proc. Biochem.* **37**, 1351 (2002).
 [3] Dragan S. E., Vlad C. D., Cap.4. In “*New Trends in Nonionic (Co)Polymers and Hybrids*”; editor E.S.Dragan, Hardcover, ISBN: 1-60021-051-1 (2006)

PORE MEMORY OF MACROPOROUS ACRYLIC COPOLYMERS

Dana Gabriela BUDALA¹, Cristina Doina VLAD², Stefania RACOVITA², Silvia VASILIU²

¹ Department of Removable Dentures and Technology of Removable Dentures, Faculty of Dentistry Iasi

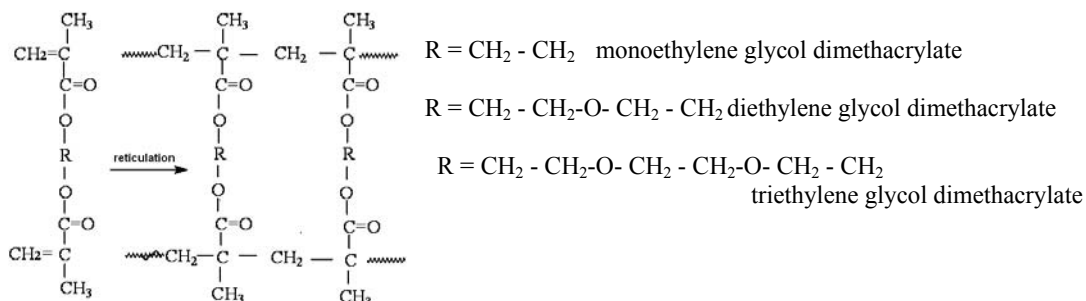
² Institute of Macromolecular Chemistry „P.Poni”, Aleea Gr. Ghica Voda, no.41A, Iasi

The porous crosslinked copolymers, based on acrylic monomers having a heterogeneous structure, a certain polarity and hydrophilicity have been used as matrices for chromatographic packing materials, as a solid phase sorbent for solvent absorption-desorption [1], as supports for enzyme immobilization [2], for heterogeneous biocatalysts, selective adsorbents, biosensors, drugs controlled release, etc.

Macroporous structures are mainly prepared by free-radical crosslinking copolymerization of mono- and polyunsaturated monomers. During the copolymerization process, the presence of a diluent can affect the chain conformation and after its removal, heterogeneous porous materials are obtained.

In this work we investigate the suspension copolymerization of acrylic monomers, in the presence of different porogens, resulting macroreticular matrices having potential medical dentistry applications. Relationships between the synthesis conditions and the structure of the acrylic monomers shows that the structure and quantity of polyunsaturated monomer influence the main characteristics of the copolymers [3].

As acrylic monomers: mono-, di- and tri- ethylene glycol dimethacrylate were utilized.



The morphology of these copolymers in dried state is characterized by some specific methods concerning the porous structure: the apparent density, the true (skeletal) density, the total porosity, total volume of pores, pore sizes, specific surface area, SEM.

The observed pore memory of crosslinked synthesized copolymers increase area of their applications in medicine domain.

Keywords: crosslinked polymers, pore memory, macroporous structures

References:

- [1] Kiatkamjornwong, S.; Akkarakittimongkol, P.; Omi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 670 (2002).
- [2] Saraydin, D.; Öztöp, N.; Karadag, E.; Öztöp, A. Y.; Işikver, Y.; Güven, O., *Proc. Biochem.* **37**, 1351 (2002).
- [3] Dragan S. E., Vlad C. D., Cap.4. In “*New Trends in Nonionic (Co)Polymers and Hybrids*”; editor E.S.Dragan, Hardcover, ISBN: 1-60021-051-1 (2006)

PROPRIETATI FLUORESCENTE ALE UNOR COMPOZITE HIBRIDE CE CONTIN COPOLIMERI ACRILICI

Andreea Laura CHIBAC¹, E. C. BURUIANA¹

¹*Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi, Aleea Gr. Ghica Voda, nr. 41A*

Derivații dansil sunt intens studiați datorită emisiei tipice a unității dansil, fiind folosiți pentru aplicații în chimia medicală sau analitică, în explorarea sistemelor biologice (proteine, lipozomi, micele) și nu numai [1,2]. Moleculele fluorescente testate ca senzori pentru acizi, cationi ai metalelor tranziționale și pentru compuși nitroaromatici sunt folosite din ce în ce mai frecvent ca instrumente pentru supravegherea calității și cantității moleculelor țintă din procesele și mediile biologice. Dansilul, datorită proprietăților fluorescente a fost utilizat pentru conjugarea cu diverse biomolecule în vederea obținerii de sonde fluorescente. Prin adăugarea unor molecule diferite într-o soluție ce conține dansil se poate observa o diminuare a fluorescenței specifice dansilului. Pe de altă parte, nanocompozitele polimere au apărut ca o clasă nouă de materiale, iar cercetările în domeniu au capătă un interes deosebit, conducând astfel la dezvoltarea unor noi dispozitive moderne. Aceste materiale hibride sunt caracterizate de proprietăți mecanice, termice, electrice și optice îmbunătățite în raport cu macro- și micro-omologii lor [3]. Polimerii conjugați cu incluziuni de diverse dimensiuni nanometrice au fost studiați pentru aplicații ca senzori de gaz, biosenzori și senzori chimici.

În acest studiu au fost examinate compozite hibride pe bază de copoliacrilat ce conține grupări dansil-semicarbazidă obținute prin polimerizarea radicalică clasică a monomerilor în montmorilonit modificat cu lanțuri alchil de lungimi variabile sau prin intermediul tehnicii sol-gel. Caracteristicile structurale și mecanice ale materialelor au fost studiate cu scopul de a determina efectul matricii anorganice asupra proprietăților acestora comparativ cu fotopolimerii puri. În plus, aceste materiale au fost testate și pentru stingerea fluorescenței cu ajutorul a diferiți agenți precum acizi, cationi metalici și derivați nitroaromatici. Avantajele pe care le oferă utilizarea acestor materiale compozite ca și detectori pot fi legate de creșterea numărului de site-uri de recunoaștere, scăderea limitelor de detecție și de timpii de răspuns mai scurți.

Cuvinte cheie: copoliacrilati, fluorescență, nanocompozite.

Bibilografie:

- [1] Buruiana, E.C., Zamfir, M., Buruiana, T., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*, **46**, 3774 (2008)
- [2] Hollaender, A., *Surf. Interface Anal.*, **36**, 1023 (2004)
- [3] Lee, S. J., Bae, D. R., Han, W. S., Lee, S. S., Jung, J. H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1559 (2008)

FLUORESCENT PROPERTIES OF SOME HYBRIDE COMPOSITES CONTAINING ACRYLIC COPOLYMER

Andreea Laura CHIBAC¹, E. C. BURUIANA¹

¹*Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, 41 Gr Ghica Voda Aleey, Iasi,*

The photophysics of dansyl derivatives continue to be extensively explored, because the typical issue of dansyl moieties was used for applications in medicinal or analytical chemistry, in the exploration of biological systems (proteins, liposomes, micelles) [1,2], and not only. The fluorescent molecules used as sensors for acids, cations of transition metals or nitroaromatic derivatives have become increasingly importance as tools for monitoring the quality and quantity of target molecules in many biological and environmental processes. Because of its excellent fluorescence properties, the dansyl was used for conjugation with biomolecules for fluorescent probes. The addition of different molecules to a solution containing dansyl results in a decrease of dansyl fluorescence. On the other hand, polymer nanocomposites have emerged as a new class of materials of great interest in research and development of new modern diveces. The hybrid materials are often characterized by improved mechanical, thermal, electrical and optical properties compared to their macro-and micro-analogs [3]. The conjugated polymers with nanoscale inclusions were studied for applications as sensors, including gas sensors, biosensors and chemical sensors.

Our study examined a serie of hybrid composites based on copolyacrylate with semicarbazide-dansyl groups prepared by conventional radical polymerization of monomers in the organic montmorillonite modified with alkyl chains of variable length or using the sol- gel tehniue. The structural characteristics and mechanical properties of composites formed were studied to quantify the effect of the inorganic matrix on their properties compared with pure photopolymer. Additional, these materials have been tested in experiments of fluorescence quenching using various quenchers such as acids, metallic cations and nitroaromatic compounds. As expected, the significant benefits of using composite materials as detectors could be related to the increase in the number of recognition sites, lower detection limits and faster response time.

Keyword: copolyacrylates, fluorescence, nanocomposites

References:

- [1] Buruiana, E.C., Zamfir, M., Buruiana, T., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*, **46.**, 3774 (2008)
- [2] Hollaender, A., *Surf. Interface Anal.*, **36**, 1023 (2004)
- [3] Lee, S. J., Bae, D. R., Han, W. S., Lee, S. S., Jung, J. H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1559 (2008)

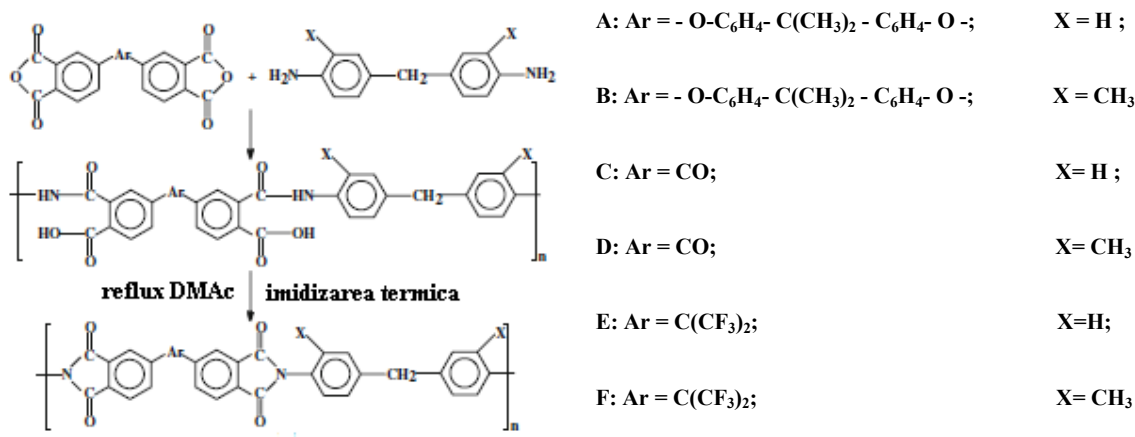
STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TERMICE ȘI DIELECTRICE PENTRU DIFERITE POLIIMIDE

Ștefan CHIȘCĂ¹, Ion SAVA¹ și Maria BRUMĂ¹

¹Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni", Aleea Gr. Ghica Voda 41A, Iasi-700487

Poliimidele aromatice sunt considerate a fi unele dintre cele mai utilizate materiale în inginerie, datorită stabilității termice, rezistenței chimice și constantei dielectrice joase. Astfel, poliimidele sunt folosite în special în microelectronică și industria membranelor datorită acestor proprietăți. Una dintre cele mai notabile aplicații ale filmelor poliimidice subțiri este utilizarea acestora în circuite integrate ca dielectrice interstrat și ca matrici în obținerea de materiale compozite. [1,2]

Pentru a obține astfel de polimeri înalt performanți, s-au sintetizat două serii de poliimide (Schema 1) ce conțin unități metilenice în structura lanțului macromolecular. O serie de poliimide se bazează pe 4,4'-diaminodifenilmetan, iar cealaltă pe 3,3'-dimetil - 4,4'-diaminodifenilmetan, ce vor reacționa cu aceeași dianhidridă: dianhidrida 4,4'-izopropiliden-difenoxi-bisftalalică (6HDA), dianhidrida benzofenontetracarboxilică (BTDA) și dianhidrida hexafluoroizopropilidenbisftalică (6FDA). Pentru acești polimeri s-au studiat și comparat proprietățile dielectrice, stabilitatea termică și temperatura de tranziție sticloasă.



Schema 1. Sinteza polimerilor

Cuvinte cheie: poliimide, constantă dielectrică, stabilitate termică.

Bibliografie:

- [1] Liaw DJ, Chen WH, Huang CC, Mittal KL (ed) *Polyimides and other high-temperature polymers*, **2**, 47 (2003);
 [2] Sava I, Resmerita AM, Lisa G, Damian V, Hurduc N, *Polymer*, **49**, 1475 (2008).

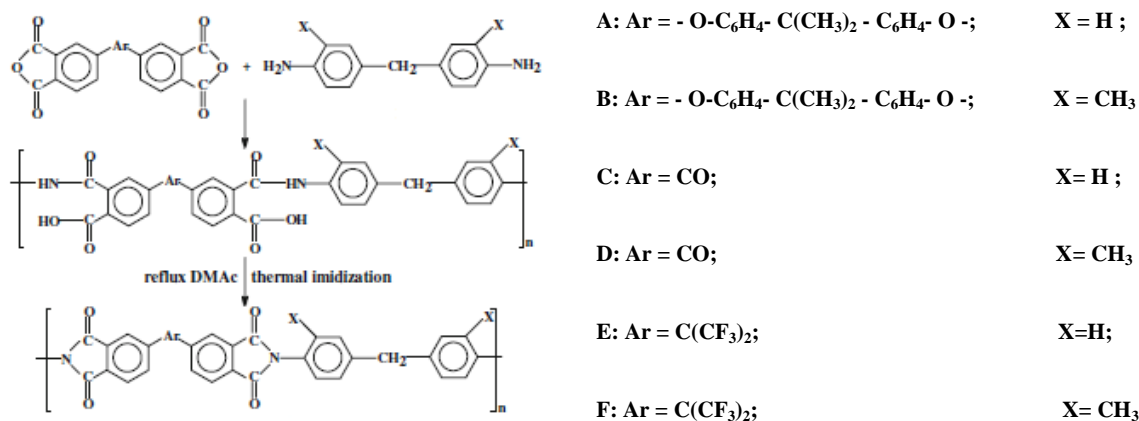
THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF SOME POLYIMIDES

Ștefan CHIȘCĂ¹, Ion SAVA¹ and Maria BRUMĂ¹

¹“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Grigore Ghica Voda 41A, Iasi-700487,

Aromatic polyimides have long been considered as one of the most useful engineering plastics because of their excellent thermal stability, chemical resistance, mechanical properties, and low dielectric constant. Thus, polyimides have been especially used in microelectronic and membrane industry due to these prior properties. One of the most notable applications of polyimide thin films is as the interlayer dielectrics in multi level very-large-scale integrated circuits and as matrix to obtain composite materials [1,2].

To achieve such high performance polymers, two series of polyimides which contain methylene bridges in the main chain were synthesized (Scheme 1). One series is based on 4,4'-diaminodiphenylmethane, and another one is based on 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, which reacted with the same dianhydrides: 4,4'-isopropylidene-diphenoxy) bis(phthalic anhydride), benzophenontetracarboxylic dianhydride or hexafluoroisopropylidendiphtalic dianhydride. The properties of these polyimides, such as dielectric properties, thermal stability and glass transition temperature, were studied and compared.



Scheme 1. Synthesis of the polymers

Keywords: polyimides, dielectric constant, thermal stability.

References:

- [1] Liaw DJ, Chen WH, Huang CC, Mittal KL (ed) *Polyimides and other high-temperature polymers*, **2**, 47 (2003);
 [2] Sava I, Resmerita AM, Lisa G, Damian V, Hurduc N, *Polymer*, **49**, 1475 (2008);

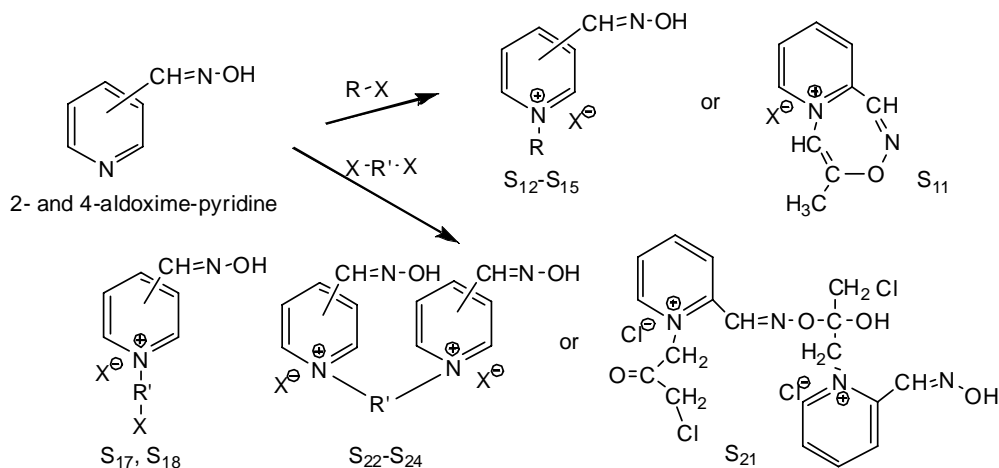
SINTEZE DE DERIVAȚI DE PIRIDIN-ALDOXIME POTENȚIALI ACTIVI

Cristina-Maria ABUHAIE¹, Dalila BELEI¹, Elena BÂCU¹

¹Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania

Diverse săruri de piridin-aldoxime sunt cunoscute ca reactivatori de enzimă acetilcolinesteraza (AChE) atunci când apar intoxicațiile cu compuși organofosforici [1,3].

Conversia piridin-2- sau -4-aldoxima în săruri S₁₁-S₁₈ și S₂₁-S₂₄ este realizată prin alchilarea selectivă la atomul de azot piridinic cu diverși derivați monohalogați (bromura de propargil, 2-bromometilacrilat de etil și 1-cloroacetona) sau dihalogați (1,3-dicloroacetona și 2,6-dibromometilpiridina). Când derivații halogați au o triplă legătură sau o funcțiune cetonică situată în poziția α se obțin produși de adădire intra- sau intermoleculari cu 2-aldoxime (Schema 1, Tabel 1).



Schema 1

Tabel 1. Noi săruri derivate de la 2- și 4-piridin-aldoxime

R-X or X-R'-X	Monosare (S ₁)		Disare (S ₂)	
	Py-2-aldoxima	Py-4-aldoxima	Py-2-aldoxima	Py-4-aldoxima
HC≡C-CH ₂ -Br	S ₁₁	S ₁₂	-	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	S ₁₃	S ₁₄	-	-
H ₃ C-CO-CH ₂ -Cl	S ₁₆	S ₁₅	-	-
Cl-H ₂ C-CO-CH ₂ -Cl	-	-	S ₂₁	S ₂₂
$\begin{array}{c} \text{BrH}_2\text{C} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	S ₁₇	S ₁₈	S ₂₃	S ₂₄

Sărurile S₁₁-S₁₈ și S₂₁-S₂₄ au fost caracterizate prin IR și RMN (¹H, ¹³C, corelații 2D).

Cuvinte cheie: piridin-aldoxima, săruri de piridin-aldoxime

Bibliografie:

- [1] Chennamaneni S. R., Vobalaboina V., Garlapati A.: *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 3076 (2005).
 [2] Shih T-M., Skovira J. W., McDonough J. H.: *Arch. Toxicol.*, **83**, 1083 (2009).
 [3] Acharya J., Gupta A. K., Mazumder A., Dubey D. K.: *Eur. J. Med. Chem.*, 1326 (2009).

POTENTIAL ACTIVES PYRIDINE-ALDOXIMES DERIVATIVES SYNTHESIS

Cristina-Maria ABUHAIE¹, Dalila BELEI¹, Elena BĂCU¹

¹“Al. I. Cuza” University Iasi, Faculty of Chemistry, 11th Carol I Bvd., 700506 Iasi, Romania

Various salts of pyridine-aldoximes are known as reactivation agents for acetylcholinesterase enzyme (AChE) during intoxications with organophosphorous compounds [1,3].

The conversion of pyridine-2- or 4-aldoxime in salts S₁₁-S₁₈ and S₂₁-S₂₄ was accomplished by the selective alkylation of pyridinic nitrogen atom with various monohalogenated derivatives (propargyl bromide, ethyl 2-bromomethylacrylate and 1-chloroacetone) or dihalogenated (1,3-dichloroacetone and 2,6-dibromomethylpyridine). When the halogenated derivative possess a triple bond or a ketone function in α position, intra- or intermolecular addition products with 2-aldoxime were obtained (Scheme 1, Table 1):

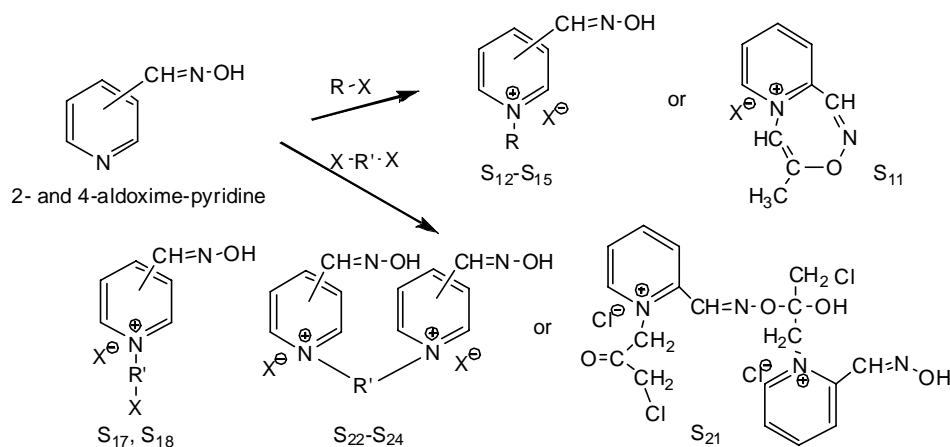


Table 1. New salts provided by 2- and 4- pyridine-aldoxime

R-X or X-R'-X	Monosalt (S ₁)		Disalt (S ₂)	
	Py-2-aldoxime	Py-4-aldoxime	Py-2-aldoxime	Py-4-aldoxime
HC≡C-CH ₂ -Br	S ₁₁	S ₁₂	-	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	S ₁₃	S ₁₄	-	-
H ₃ C-CO-CH ₂ -Cl	S ₁₆	S ₁₅	-	-
Cl-H ₂ C-CO-CH ₂ -Cl	-	-	S ₂₁	S ₂₂
$\begin{array}{c} \text{BrH}_2\text{C} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	S ₁₇	S ₁₈	S ₂₃	S ₂₄

The salts S₁₁-S₁₈ et S₂₁-S₂₄ were characterized by IR and NMR spectroscopy (¹H, ¹³C, 2D correlation spectra).

Keywords: pyridine-aldoxime, salts of pyridine-aldoximes

References:

- [1] Chennamaneni S. R., Vobalaboina V., Garlapati A.: *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 3076 (2005).
- [2] Shih T.-M., Skovira J. W., McDonough J. H.: *Arch. Toxicol.*, **83**, 1083 (2009).
- [3] Acharya J., Gupta A. K., Mazumder A., Dubey D. K.: *Eur. J. Med. Chem.*, 1326 (2009).

NOI ENAMINOESTERI SI DERIVATI PIRAZOLICI CU SCHELET FENOTIAZINIC

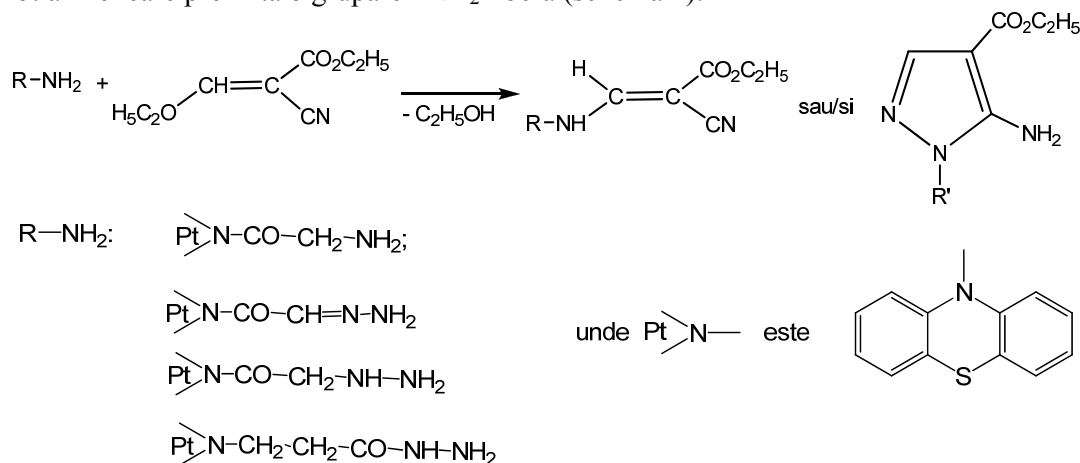
Nicoleta Lavinia BACIU (ATUDOSIE)¹, Dalila BELEI¹, Elena BĂCU¹

¹*Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, B-dul Carol I nr. 11, 700506 Iasi, Romania;*

Diversi enaminoesteri și derivați pirazolici sunt cunoscuți ca având activități farmacologice [1,2].

În timpul cercetărilor noastre privind sinteza de noi derivați ai fenotiazinei și studiul proprietăților acestora, ne-am îndreptat atenția către crearea unor modele structurale care să conțină fenotiazina legată printr-un lanț hidrocarbonat, variabil ca număr de atomi, de diferite heterocicluri cu azot [3-5].

În cadrul aceluiași obiectiv am sintetizat trei enaminoesteri și doi derivați pirazolici cu potențială activitate biologică prin condensarea 2-ciano-3-etoxiacrilatului de etil cu derivați ai fenotiazinei care prezintă o grupare –NH₂ liberă (schema 1):



Schema 1

Compușii sintetizați au fost caracterizați prin spectroscopie IR și RMN (¹H, ¹³C și spectre de corelație 2D).

Cuvinte cheie: fenotiazina, enamina, pirazol.

Mulumiri:

Lucrarea a apărut cu sprijin financiar în cadrul proiectului POSDRU/88/1.5/S/47646, cofinanțat din Fondul Social European, prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Bibliografie:

- [1] Negri G., Kascheres, C., Kascheres A. J., *J. Heterocycl. Chem.*, **41**, 461 (2004).
- [2] Abdel-Wahab B.F., Abdel-aziz H.A., Ahmed E.M., *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, **341**, 734 (2008).
- [3] Băcu E., Couture A., Grandclaudeon P., *Synth. Commun.*, **33**, 143 (2003).
- [4] Băcu E., Belei D., Nowogrocki G., Couture A., Grandclaudeon P., *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 2377 (2003).
- [5] Băcu E., Belei D., Couture A., Grandclaudeon P., *Rev. Roum. Chem.*, **51**, 887 (2006).

**NEW ENAMINOESTERS AND PYRAZOLIC DERIVATIVES
INCLUDING A PHENOTHIAZINIC BACKBONE**

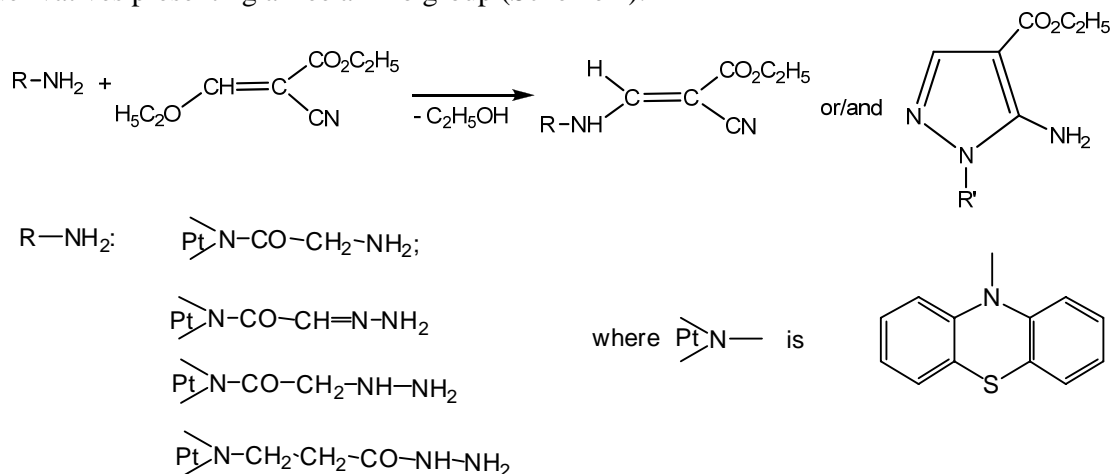
Nicoleta Lavinia BACIU (ATUDOSIE)¹, Dalila BELEI¹, Elena BĂCU¹

“Al. I. Cuza” University Iasi, Faculty of Chemistry, 11th Carol I Bvd., 700506 Iasi, Romania;

Various enaminoesters and pyrazolic derivatives are recognized for their medical activities [1,2].

During our research focused on the synthesis of new phenothiazinic derivatives, we designed different structural models in order to integrate a phenothiazinic unit functionalized with various nitrogen cycles through a carbon chain [3-5].

We synthesized three enaminoesters and two substituted pyrazoles with potential biologic activities by condensing 2-cyano-3-ethoxy-ethyl acrylate with phenothiazinic derivatives presenting a free amino group (Scheme 1):



Scheme 1

The synthesized products were characterized by IR and NMR spectroscopy (¹H, ¹³C, and 2D correlation).

Keywords: phenothiazine, enamine, pyrazol.

Acknowledgments:

This paper was accomplished with financial support from the project POSDRU/88/1.5/S/47646, co financed from European Social Fund, and by Human Resources Development Sectorial Operational Program 2007-2013.

References:

- [1] Negri G., Kascheres, C., Kascheres A. J., *J. Heterocycl. Chem.*, **41**, 461 (2004).
- [2] Abdel-Wahab B.F., Abdel-aziz H.A., Ahmed E.M., *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, **341**, 734 (2008).
- [3] Băcu E., Couture A., Grandclaudeon P., *Synth. Commun.*, **33**, 143 (2003).
- [4] Băcu E., Belei D., Nowogrocki G., Couture A., Grandclaudeon P., *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 2377 (2003).
- [5] Băcu E., Belei D., Couture A., Grandclaudeon P., *Rev. Roum. Chem.*, **51**, 887 (2006).

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CAPTOPRILULUI INTERCALAT CU HIDROXIZI DUBLU STRATIFICAȚI (LDH)

F. ALEXA¹, M.IGNAT¹, E. POPOVICI¹

¹ Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, Laboratorul de Știința Materialelor, Bd. Carol I, Nr.11, 700506 Iasi, Romania

Nanocompozitele organice și anorganice sunt recunoscute ca fiind unele dintre cele mai promițătoare domenii de cercetare în chimia materialelor. S-a dovedit că hidroxizii dublu stratificați (LDHs) au proprietăți de intercalare remarcabile. LDHs sunt nanomateriale naturale sau sintetice, ce posedă un potențial mare de utilizare drept agenți de stocare eficienți ai unei game largi de molecule. LDHs servesc ca matrice pentru obținerea unor structuri supramoleculare „gază-oaspete”, iar datorită biocompatibilității lor, LDHs pot fi folosiți ca materiale gazdă pentru medicamente.

În prezentul studiu au fost sintetizate și caracterizate, prin metoda efectului de memorie (metoda reconstrucției), sisteme LDHs-captopril cu efect de eliberare controlată a acestei substanțe antihipertensive. Materialele obținute au fost analizate cu ajutorul izotermelor de adsorbție/desorbție a N₂, a spectrometriei FT-IR și spectrometrie UV-DR.

LDHs a fost preparat prin metoda coprecipitării, utilizând soluții apoase ale sărurilor de Mg(NO₃)₂·6H₂O și Al(NO₃)₃·9H₂O. Experimentul a fost realizat sub atmosferă de N₂ pentru a se evita sau cel puțin pentru a minimiza contaminarea probelor cu CO₂ atmosferic. Pentru realizarea pH-ului optim de reacție (10 ± 0.1) s-a folosit NH₄OH (35%). Gelul rezultat s-a supus procesului de maturare, timp de 24 ore la temperatură de 80°C, sub atmosferă de N₂. Amestecul a fost filtrat și foarte bine spălat cu apă ultra pură. Probele LDHs calcinate au fost rehidratate cu soluție de captopril, etapa fiind realizată în atmosferă de N₂. Sistemul LDHs - captopril a fost obținut în urma proceselor de filtrare, spălare și uscare la temperatura camerei, după care a fost analizat.

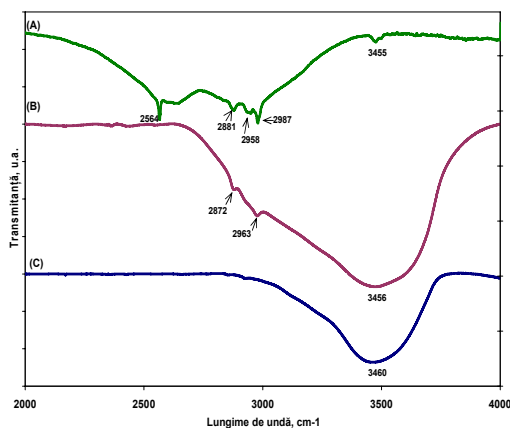


Figura 1. Spectrul FT-IR pentru (A) CapH₂, DH-CapH₂ și (C) MgAl-LDH (calcinate)

Din spectrul FT-IR (fig.1 A și B) se poate observa existența CapH₂, prin apariția benzilor de absorbție în domeniul 2980-2880 cm⁻¹, atribuite grupărilor C-H. Astfel, putem concluziona faptul că a avut loc intercalarea cu succes a CapH₂ în matricea LDH.

Studiul de față poate oferi perspective largi în utilizarea hidroxizilor dublu stratificați drept matrice anorganică, biocompatibilă, matrice de stocare a medicamentelor, precum și suport în sistemele de eliberare controlată a medicamentelor.

Cuvinte cheie: captopril, (LDH) hidroxizi dublu stratificați, efect de memorie.

Referințe:

- [1] W.A. Lopes, H.M. Jaeger, *Nature* 414 (2001).
- [2] Yang, J.H. et. al., *Chem. Mater.*, **19**, 2679 (2007).
- [3] Xu, Z.P et. al., *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1027 (2006).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CAPTOPRIL-INTERCALATED LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDHS)

I.F. ALEXA¹, M. IGNAT¹, E. POPOVICI¹

¹“Al. I. Cuza” University Iasi, Faculty of Chemistry, Material Science Laboratory,
11th Carol I Blvd., 700506 Iasi, Romania

Organic–inorganic nanocomposites have been recognized as one of the most promising research fields in material chemistry. The layered double hydroxides (LDHs) have remarkable intercalation properties. LDHs are natural or synthetic nanomaterials, which have a high potential for use as effective agents for storing a wide range of molecules. LDHs can be used as host materials for drugs in order to obtain LDH host–guest supramolecular structures, and to their biocompatibility, LDHs can be used as host materials for drug.

In the present study by using memory effect (reconstruction technique) we synthesized and characterized a LDH-CapH₂ system, with controlled release effect. The obtained material was analyzed by N₂ sorption, UV-vis DR and FTIR Spectroscopy.

A solution containing Mg(NO₃)₂·6H₂O and Al(NO₃)₃·9H₂O in ultra-pure water, was prepared by co-precipitation under N₂ atmosphere to avoid or at least minimize the contamination by atmospheric CO₂ and NH₄OH (35%) was simultaneously added to fix the pH (10 ± 0.1). The resulting gel was aged under a nitrogen atmosphere at 80°C for 24h. The product mixture was filtered and the resulting white solid was extensively washed with ultra-pure water. Captopril intercalated into LDH (LDH- CapH₂) was obtained by the reconstruction via “memory effect”. The resulting system were washed, vacuum-dried and used for subsequent investigations.

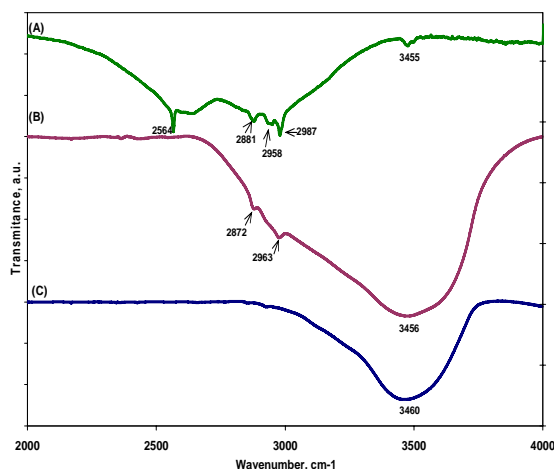


Figure 1. The FT-IR spectra for (A) CapH₂, (B) LDH- CapH₂ and (C) MgAl-LDH (calcinate)

From FT-IR spectra (Fig. 1 A and B) CapH₂ can be observed by the appearance of absorption bands in the range of 2980–2880 cm⁻¹ that are attributed to C-H groups. Thus, it can be concluded successfully CapH₂ intercalation in LDH matrix.

The present study may offer broad perspectives in utilizing LDHs as an alternative biocompatible inorganic matrix for a feasible drug reservoir or a drug delivery carrier.

Keywords: captopril, (LDHs) layered double hydroxides, memory effect.

References:

- [1] W.A. Lopes, H.M. Jaeger, *Nature*, 414 (2001).
- [2] Yang, J.H. et. al., *Chem. Mater.*, **19**, 2679 (2007).
- [3] Xu, Z.P et. al., *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1027 (2006).

EFFECTUL MEMORIEI FORMEI LA COPOLIMERII ACRILICI RETICULATI

Dana Gabriela BUDALA¹, Cristina Doina VLAD², Norina Consuela FORNA³

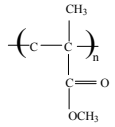
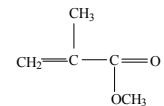
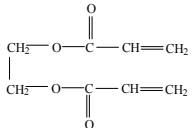
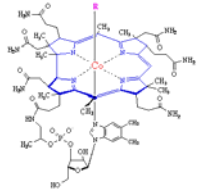
¹ Catedra de Aparate Amovibile si Tehnologia Protezelor Dentare, Fac.Med Dentara, Iasi

² Institutul de Chimie Macromoleculara „P.Poni”, Aleea Gr.Ghica Voda 41, Iasi

³ Catedra de Aparate Amovibile si Tehnologia Protezelor Dentare, Fac.Med Dentara, Iasi

În prezent, asimilarea compușilor macromoleculari sintetici în medicină și terapeutică, trebuie să răspundă complexității problemelor biologice ce rezultă din utilizarea lor. Polimerii candidați pentru utilizări biomedicale trebuie să se conformeze unei varietăți de cerințe care apar fie din structura lor chimică și fizică (criterii fizice, chimice și mecanice), fie din mediul fiziologic unde ei vor fi utilizați (criteriul biologic). În acest sens studiul își propune îmbunătățirea calității materialelor pe baza de acrilati, utilizate în sfera protezării amovibile.

S-a urmărit înglobarea vitaminei B12 (utilizată ca templat) în structura copolimerilor acrilici reticulați sintetizați în scopul tratamentului aftelor bucale, precum și în scop profilactic prin eliberarea acesteia în saliva pacientului și reînglobarea ei prin imersia protezelor în vitamina B12.

Materiale			
Polimetilmetacrilat  PMM	Metacrilat de metil  MM	Etilenglicol dimetacrilat  EGDMA	Ciancobalamina  Vit. B12
Sinteza: Copolimerizare reticulantă radicalică a monomerilor prin metoda polimerizării template		Metode de caracterizare: Determinarea mecanismului de eliberare a templatului, precum și stabilirea cantității ce se reține pe polimer în timpul sintezei, a fost urmărită extracția vitaminei B12 prin: - spectroscopie de absorbție în ultraviolet-vizibil - microscopie electronică de baleaj	

Performanțele polimerilor reticulați sintetizați depind de structura rețelei și sunt în strânsă dependență de modificarea parametrilor de sinteză. Caracteristicile structurale ale polimerilor studiați arată că există un număr mare de factori care contribuie la realizarea complexă a locurilor cu afinitate pentru templat. S-a observat că polimerii obținuți în prezența vitaminei B12 au o memorie selectivă, reținând în mod preferențial produși cu structură asemănătoare templatului și în mod special templatul.

Cuvinte cheie: copolimeri acrilici, polimerizare template, memoria polimerilor.

Bibliografie:

- [1] Alexander, C., Andersson, H. S., Andersson, L. I., Ansell, R.J., Kirsch, N., Nicholls, Ian A., *J. Mol. Recog.*, **19**, 106 (2006).
- [2] Vlad, C.D., *Copolimeri reticulați*, Ed.PIM. Iasi, ISBN 978-973-716-759-0 (2007)
- [3] Popa, I., Vlad, C.D., Bodennec, J., Portoukalian, J.J., *J. Lipid Res.* **43**(8), 1335 (2002).
- [4] Lu, S., Cheng, G., Pang, X., *Appl. Polym. Sci.*, **89**(14), 3790 (2003)

SHAPE MEMORY EFFECT OF ACRYLIC CROSSLINKED COPOLYMERS

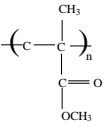
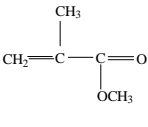
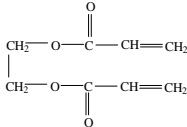
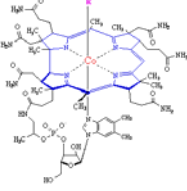
Dana Gabriela BUDALA¹, Cristina Doina VLAD², Norina Consuela FORNA¹

¹ Department of Removable Dentures and Technology of Removable Dentures, Faculty of Dentistry Iasi

² Institute of Macromolecular Chemistry „P.Poni”, Aleea Gr. Ghica Voda, no.41A, Iasi

In the present, uptaking the macromolecular synthetic products in medicine and therapy must fulfil the complexity of the biological issues that result from using them. Expectant polymers for biomedical use must comply with a variety of requirements that appear either in their chemical and physical structure (physical criteria, chemical and mechanical) or the physiological environment where they will be used (biological criteria). Therefore this study aims to improve the quality of materials based on acrylates, used within removable dentures.

We aimed to embed vitamin B12 (used as template) in acrylic crosslinked synthesized copolymers in order to treat oral aphthae and also for prophylactic purpose through its release in patient saliva and its reinclusion in dentures by immersing them in vitamin B12.

Materials			
Polymethyl Methacrylate  PMMA	Methyl methacrylate  MM	Ethylene glycol dimethacrylate  EGDMA	Cyancobalamin  Vit. B12
Synthesis: radical crosslinked copolymerization of monomers by template polymerization method		Methods of characterization: Determination of template release mechanism and establishing the quantity to be retained on the polymer during synthesis, were followed by vitamin B12 extraction through: <ul style="list-style-type: none"> - spectroscopy of ultraviolet-visible absorption - scanning electron microscopy 	

Performance of the synthesized crosslinked polymers depend on network structure and are highly dependent on synthesis parameters changes. Structural characteristics of studied polymer indicates that a large number of factors that contribute to complex sites with affinity for the template does exist. It was noticed that the polymers obtained in the presence of vitamin B12 have a selective memory, retaining preferentially compounds with similar structure and especially the template

Keywords: acrylic copolymers, template polymerization, polymers memory

References:

- [1] Alexander, C., Andersson, H. S., Andersson, L. I., Ansell, R.J., Kirsch, N., Nicholls, Ian A., *J. Mol. Recog.*, **19**, 106 (2006).
- [2] Vlad, C.D., *Copolimeri reticulati*, Ed.PIM. Iasi, ISBN 978-973-716-759-0 (2007)
- [3] Popa, I., Vlad, C.D., Bodennec, J., Portoukalian, J.J., *J. Lipid Res.* **43**(8), 1335 (2002).
- [4] Lu, S., Cheng, G., Pang, X., *Appl. Polym. Sci.*, **89**(14), 3790 (2003)

REȚINEREA IONILOR AMONIU PE CLINOPTILOLIT NATURAL (TUF VULCANIC) ȘI MODIFICAT ACID

Violeta Elena COPCIA¹, Camelia LUCHIAN¹, Nicolae BILBA¹

¹Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, Facultatea de Chimie, Laboratorul de Chimia Materialelor, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania

Prezența azotului amoniacal (ca sumă amoniac neionizat, NH_3 și ioni amoniu, NH_4^+) în diverse tipuri de ape reziduale rezultate din agricultură, ape municipale și industriale poate fi nocivă pentru multe specii de viețuitoare. Nivelul maxim pentru apa potabilă stabilit de către "Council of European Community" este de 0.5 mg NH_4^+ /L [1]. O concentrație crescută a azotului amoniacal în apele acvatice poate fi fatală pentru multe specii de pești.

Tuful vulcanic din zona Mârșid, România, conține 60-70% clinoptilolite și are proprietăți slabe de schimb ionic și adsorbție. Pentru a crește capacitate de adsorbție și capacitatea cationică de schimb (CEC) a tufului zeolitic probele au fost tratate cu soluție de HCl respective $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Clinoptilolitul astfel tratat a fost utilizat pentru reținerea amoniului din soluții apoase. A fost folosită o coloană de schimb ionic umplută cu clinoptilolit tratat prin care s-a trecut o soluție apoasă de NH_4Cl . Curba de străpungere a fost făcută în funcție de rata de curgere și concentrația inițială a amoniului.

Dintre zeoliții naturali, clinoptilolitul a demonstrat o mare afinitate față de ionii amoniu. Capacitatea de schimb a amoniului este în funcție de puritatea zeolitului natural, de natura cationilor de schimb, de tratamentul aplicat tufului și de condițiile experimentale utilizate pentru îndepărtarea amoniului. Tuful clinoptilolitic inițial (T_0) investigat a fost strivit și apoi cernut și s-a utilizat fracția de 1.0 – 1.5mm. Pentru a îmbunătăți capacitatea de reținere a amoniului pe zeolitul natural, acesta a fost modificat prin tratarea HCl (T_1) și $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (T_2) (cu un raport lichid/solid de 5:1). După tratare, solidul a fost filtrat la vid, spălat de câteva ori cu apă distilată și uscat la 105°C timp de 6 ore.

Componentele minerale din probe au fost identificate prin analiză DRX utilizând un difractometru Philips PW 3710 și radiație $\text{CuK}\alpha$. (Fig. 1). Amoniul a fost determinat prin metoda fotometrică cu reactiv Nessler utilizând un spectrofotometru Hitachi.

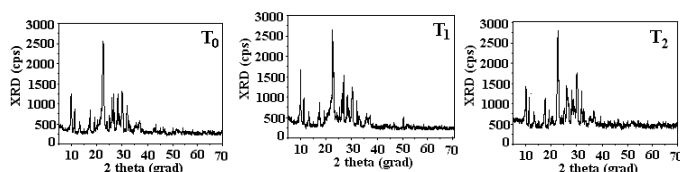


Figura 1. Difractogramele XRD a tufului clinoptilolitic natural (T_0) și modificat (probele T_1 și T_2)

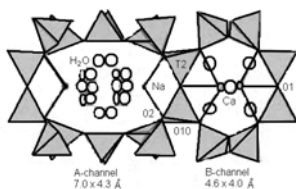


Figura 2. Structura clinoptilolitului

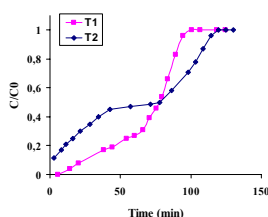


Figura 3. Curba de străpungere a îndepărtării amoniului pe coloană

Punctul de străpungere depinde de proprietățile schimbătorului de ioni, de concentrația soluției de lucru și de condițiile de operare. (Fig.3)

Cuvinte cheie: schimb ionic, modificarea zeolitului natural, clinoptilolit, amoniu.

Bibliografie:

[1] Wiesmann U., *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology*, **51**, 114 (1994).

RETENTION OF AMMONIUM IONS ON NATURAL CLINOPTILOLITE (VOLCANIC TUFF) AND ACID MODIFICATION

Violeta Elena COPCIA¹, Camelia LUCHIAN¹, Nicolae BILBA¹

¹“Al. I. Cuza” University of Iasi, Faculty of Chemistry, Materials Chemistry Laboratory, 11 Bvd. Carol I, 700506, Romania

The presence of ammoniacal nitrogen (sum of unionized ammonia, NH_3 and ammonium ion, NH_4^+) in various types of agricultural, municipal and industrial waste waters can be detrimental to a variety of living species. The maximum level for drinking water set by the Council of European Community is of 0.5 mg NH_4^+ /L [1] and a guide level is give as 0.05 mg NH_4^+ /L. A concentration of ammoniacal nitrogen of 0.2 mg/L in aquaculture water can be fatal for most fish species.

Clinoptilolite – rich volcanic tuff from Mârsid deposit of Romania, containing 60-70% clinoptilolite, posses poor ion exchange and adsorption properties. To increase the adsorption and cation-exchange capacity (CEC) of the tuff, samples were acid treated with solution of HCl, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ respectively. Pretreated clinoptilolite have been used for the ammonium retention from aqueous solution. Ion exchange column tests using fixed bed were initially carried out with synthetic water containing of NH_4Cl . Breakthrough curves have been as a function of flow rate and initial ammonium concentration.

Among natural zeolites, clinoptilolite have been demonstrated to have strong binding affinity for NH_4^+ . The ammonium exchange capacity is very dependent on the phase purity of natural zeolite, the nature of exchangeable cations, the treatment of the material, as well as on the experimental conditions of ammonium removal.

The starting clinoptilolite tuff (T_0) investigated was crushed and sieved to a grain size of 1.0 –1.5mm. In order to improve the uptake of ammonium ions the natural zeolite was modified under various conditions with HCl (T_1), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (T_2) (with a liquid/solid ratio of 5:1). After treatment, the solids were vacuum filtered, washed several times with deionised water and dried at 105°C for 6 hours.

The mineral components of samples were identified by x-ray diffraction analysis (XRD) using a Philips diffractometer PW 3710 using $\text{CuK}\alpha$. (Fig. 1)

Ammonium was determined by the Nessler method using a Hitachi spectrophotometer.

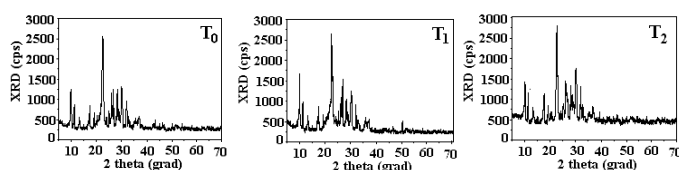


Figure 1. XRD patterns of natural (T_0) and modified (T_1 și T_2) clinoptilolite tuff

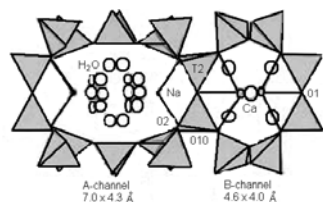


Figure 2. Crystal structure of clinoptilolite

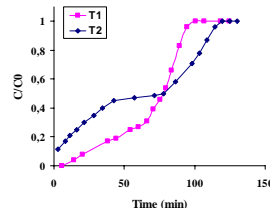


Figure 3. Breakthrough curve for the removal of ammonium

Breakthrough and point is defined as the time when the effluent concentration is reaching a percentage of the influent concentration which is considered unacceptable, e.g. 10%. The breakthrough point depend on the properties of the ion exchanger, the composition of the feed solution and the operating conditions

Keywords: ion exchange, modified natural zeolites, clinoptilolite, ammonium removal.

References:

[1] Wiesmann U., *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology*, **51**, 114 (1994).

NANOSTRUCTURI HIBRIDE PE BAZĂ DE ARGILE ANIONICE DE TIP LDH CU CALCIU GLUTAMAT

Gabriela LEHUȚU¹, Laura BULGARIU¹, Gabriela CARJA¹

¹Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Bvd. D. Mangeron, 71A, Iași 700050, România

Nanostructurile hibride au manifestat proprietăți complexe în comparație cu omologii lor ca atare [1]. Circumstanțele speciale în care materiale hibride biologice organice-anorganice sunt formate, cum ar fi temperatura mediului ambiant, un mediu apos, un pH neutru și fascinantă abundență de geometrii complexe produsă în aceste condiții, fac aceste structuri un obiectiv fundamental pentru oamenii de știință [2].

În aceasta lucrare, argilele anionice de tip MgAILDH și ZnAILDH au fost folosite ca matrici suport pentru încorporarea calciului glutamat în matricea lamelara anorganică. Materialele obținute au fost caracterizate prin tehnici de analiză XRD, FTIR și UV-Vis. Studiul eliberării controlate a ionilor de calciu din matricile hibride organice-anorganice s-a realizat prin determinarea conținutului de calciu, prin titrare complexometrică în prezența murexidului ca indicator. Caracterizarea fizico-chimică a compușilor pe bază de calciu-argilă anionică a evidențiat prezența ionilor de calciu în structura sintetizată, în timp ce profilul eliberării controlate a ionilor de calciu a indicat o eliberare susținută a acestor ioni din materialul hibrid.

Cuvinte cheie: argile anionice, calciu glutamat, materiale hibride.

Bibliografie:

- [1] Carja, G., Kameshima, Y., Nakajima, A., Dranca, C., and Okada, K., *International Journal of Antimicrobial Agents*, **34**, 535 (2009)
- [2] KICKELBICK, G., *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2** (2007)

HYBRID NANOSTRUCTURES BASED ON LDH ANIONIC CLAYS INCORPORATED WITH CALCIUM GLUTAMATE

Gabriela LEHUTU¹, Laura BULGARIU¹, Gabriela CARJA¹

¹*“Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 71 D. Mangeron Blvd., 700050 Iasi, Romania*

Hybrid nanostructures have shown more complex proprieties in comparison to their single counterparts [1]. The special circumstances under which biological hybrid inorganic–organic materials are formed, such as ambient temperatures, an aqueous environment, a neutral pH and the fascinating plethora of complex geometries produced under these conditions make these structures an ultimate goal for scientists [2].

In this study, anionic clays type MgAILDH and ZnAILDH were used as support matrices for incorporating calcium glutamate in the layered inorganic matrix. The obtained materials were characterized by XRD, FTIR and UV-Vis analyses. The controlled release of calcium ions from the obtained hybrids was studied by determining the calcium content by complexometric titration method in the presence of murexide as an indicator.

Physical-chemical characterization of the calcium-anionic clays based compounds reveal the presence of calcium ions in the synthesized structure while the features of its controlled release profile indicate a sustained discharge of these ions from the hybrid material.

Keywords: anionic clays, calcium glutamate, hybrid materials.

References:

- [1]. Carja, G., Kameshima, Y., Nakajima, A., Dranca, C., and Okada, K., *International Journal of Antimicrobial Agents*, **34**, 535 (2009)
- [2]. Kickelbick, G., *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, **2** (2007)

STABILIZAREA VINURILOR ROȘII PRIN ADSORBȚIA COMPUȘILOR FENOLICI PE SILICEA MEZOPOROASĂ SBA-15

Camelia LUCHIAN¹, Marius NICULAU², Valeriu V. COTEA², Aurelia VASILE¹, Violeta COPCIA¹, Nicolae BILBA¹

¹Univ. "Al. I. Cuza", Facultatea de Chimie, Bd. Carol I nr. 11, Iași, 700506, România

²Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară "Ion Ionescu de la Brad" Iași
Aleea Mihail Sadoveanu nr. 3, Iași, 700490, România

Un aspect important de care se ține seama în obținerea unui vin roșu de calitate este compoziția polifenolilor. Concentrația polifenolilor determină stabilitatea culorii și joacă un rol important în caracteristicile gustative și olfactive ale vinului. Tipul de struguri, regiunea de proveniență, procesul de vinificare, toate influențează concentrația și compoziția polifenolilor. [1]

Scopul acestei lucrări a fost de a cerceta comportarea ca și adsorbant pentru polifenoli, al materialului mezoporos SBA-15 în comparație cu carbonul activ, material utilizat în industria de producere a vinului.

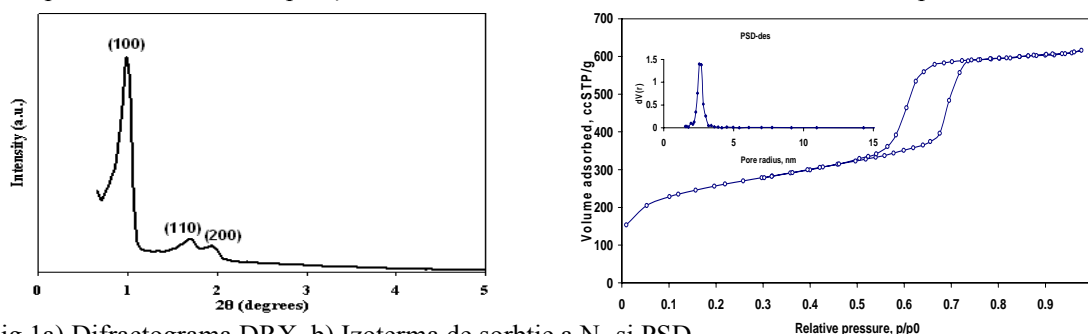


Fig. 1a) Difractograma DRX, b) Izoterma de sorbtie a N₂ și PSD.

Sita moleculară SBA-15 a fost obținută prin metoda hidrotermală în mediu acid. Sinteza a fost efectuată conform cu un procedeu raportat anterior[2] dar cu unele modificări. Compoziția molară a gelului de sinteză a fost: **1TEOS:0,017P123:5,95HCl:194H₂O**.

Pentru determinarea conținutului de polifenoli s-a utilizat o metodă spectrofotometrică. Compușii fenolici absorb lumina ultravioletă la aproximativ 280nm.

Tabell Variația conținutului de polifenoli

	C(g/l)	Absorbance	C(mg/l) polyphenols	Polyphenols Adsorbed(%)
wine	0	54.025	15.91	
Active carbon	0.2808	47.18	13.89	12.67
	0.6594	43.94	12.94	18.67
SBA-15	1.013	40.11	11.82	25.76
	0.5256	51.05	15.03	5.51
	1.0216	49.785	14.66	7.85
	1.5104	49.57	14.60	8.25
	2.051	48.95	14.38	9.39
	2.5082	47.645	14.03	11.81
	3.0994	47.05	13.86	12.91
	4.0204	46.52	13.70	13.89
	5.02	45.875	13.51	15.09
	6.1344	44.69	13.16	17.28
6.9974	44.37	13.07	17.87	
8.0404	43.68	12.86	19.15	

Conținutul de compuși fenolici s-a calculat utilizând o curbă de calibrare descrisă de o ecuație de gradul I: $y=0,294 \cdot x+0,028$

Difractograma siliceii calcinate SBA-15 vizibilă în figura 1a, prezintă trei picuri caracteristice structurii ordonate hexagonale (simetrie P6mm) specifice planelor cristaline (100), (110), (200) care corespund distanțelor interplanare d_{hkl} : 9.007, 5.1905 și 4.5502 nm; $d_{(100)} = n\lambda/2\sin\theta = 9.007$ nm; $a_0=2d_{100}/3^{1/2}=10.40$ nm; $t_N=a_0-D_{BJH}=3.78$ nm.

Figura 1b prezintă izoterma de adsorbție a azotului la -196°C pentru SBA-15 și distribuția porilor calculată prin metoda BJH. ($S_{\text{BET}}=774$ m²g⁻¹; $D_{\text{BJH}}=6.62$ nm; $V_T=9.432$ cm³g⁻¹).

Rezultatele ne demonstrează ca silicea mezoporoasă SBA-15 reține compușii fenolici din vinul roșu. La o concentrație de 8.0404 g/l se reține 19.15% din conținutul total de polifenoli.

Cuvinte cheie: SBA-15, polifenoli, vin

Bibliografie:

- [1] Spagna G, Pifferi PG et all, *Food Research International*, **29**, 241-248 (1996);
[2] Zhao DY, Feng JL, Huo QS, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD, *Science*, **279**;548 (1998).

THE STABILIZATION OF RED WINES BY ADSORPTION OF PHENOLIC COMPOUNDS ON MEZOPOROUS SILICA-SBA-15

Camelia LUCHIAN¹, Marius NICULAU², Valeriu V. COTEA², Aurelia VASILE¹, Violeta COPCIA¹, Nicolae BILBA¹

¹The "Al. I. Cuza" University, Faculty of Chemistry, 11 Carol I Bd., 700506 Iasi, Romania

²The University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, 3, Mihail Sadoveanu Alley, Iași, 700490, Romania

Phenols composition is an important aspect in high quality of red wines. Phenols are responsible for astringency and bitterness, and play a role in color stability. The variety, vintage, and region where the grapes are grown all affect the phenolic composition of the wine.[1]

The purpose of this work was to investigate the use of a mesoporous material SBA-15 as adsorbent for polyphenols, material not yet employed in oenology, and to compare their adsorption capacity with conventional active carbon.

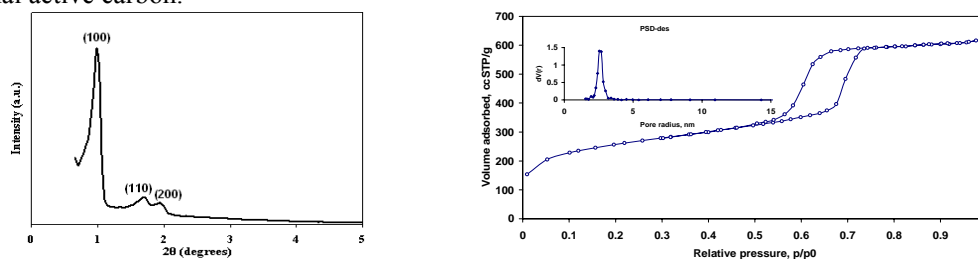


Fig. 1a) XRD pattern, b) N₂-sorption data and PSD.

Table 1 The polyphenols content variation.

	C(g/l)	Absorbance	C(mg/l) polyphenols	Polyphenols Adsorbed(%)
wine	0	54.025	15.91	
Active carbon	0.2808	47.18	13.89	12.67
	0.6594	43.94	12.94	18.67
	1.013	40.11	11.82	25.76
SBA-15	0.5256	51.05	15.03	5.51
	1.0216	49.785	14.66	7.85
	1.5104	49.57	14.60	8.25
	2.051	48.95	14.38	9.39
	2.5082	47.645	14.03	11.81
	3.0994	47.05	13.86	12.91
	4.0204	46.52	13.70	13.89
	5.02	45.875	13.51	15.09
	6.1344	44.69	13.16	17.28
	6.9974	44.37	13.07	17.87
8.0404	43.68	12.86	19.15	

presents three clear peaks which are characteristic of 2-D hexagonally ordered structure (P6mm symmetry) namely the (100), (110), (200) crystal planes and the corresponding d_{hkl} spacings of 9.007, 5.1905 and 4.5502nm.

$$d_{(100)} = n\lambda / 2\sin\theta = 9.007\text{nm}; a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3} = 10.40\text{nm}; t_N = a_0 - D_{BJH} = 3.78\text{nm}.$$

Fig.1b show the nitrogen adsorption-desorption isotherm at -196°C and the pore size distribution isotherm curve calculated with BJH formula from the adsorption curve.

$$S_{BET} = 774\text{m}^2\text{g}^{-1}; D_{BJH} = 6.62\text{nm}; V_T = 9.432\text{cm}^3\text{g}^{-1}.$$

The results show that mesoporous material SBA-15 retains phenolic compounds from red wine and are comparable with those obtained using active carbon as adsorbent.

Keywords: SBA-15, polyphenols, wine

References:

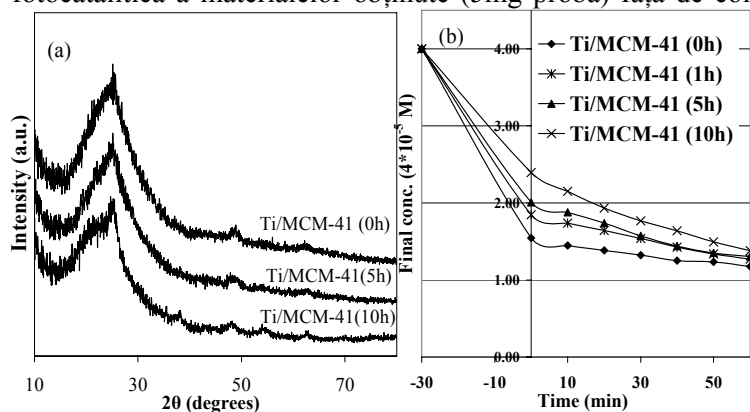
- [1] Spagna G, Pifferi PG et all, *Food Research International*, **29**, 241-248 (1996);
 [2] Zhao DY, Feng JL, Huo QS, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD, *Science*, **279**:548 (1998).

INFLUENȚA TIMPULUI DE ADAUGARE A SURSEI DE Ti ASUPRA FORMĂRII MATERIALELOR MEZOPOROASE CU Ti TIP MCM-41

Gina Dumitrița MIHAI¹, Nicolae BILBA¹

¹ Universitatea "Al. I. Cuza", Facultatea de Chimie, Laboratorul de Chimia Materialelor, Iași, Bvd. Carol I, nr. 11, 700506, România

Materialele mezoporoase silicioase tip MCM-41 cu pori ordonați și suprafețe specifice extrem de mari, de până la 1500 m²/g, au stimulat un mare interes în diferite aplicații precum cataliză, fotocataliză, adsorbție, separare, etc [1]. În acest studiu, utilizând metoda hidrotermală, Ti a fost introdus în gelul de sinteză a materialului MCM-41 la diferite intervale de timp față de sursa de Si. Astfel, în soluția apoasă ce conține CTMABr și TEAOH, după 15 min. s-au adăugat TEOS și Ti-isoP, amestecul fiind agitat la 40°C timp de 24h. În această parte a sintezei s-a modificat timpul de adăugare a sursei de Ti, în același timp cu sursa de Si (0h), la 1h, 5h și respectiv 10h (raportul molar inițial Si/Ti = 3). După 24h la 40°C, gelul rezultat a fost transferat într-o autoclavă și menținut la 140°C timp de 48h. Probele au fost calcinate la 550°C, 6h (1°C/min). Materialele obținute au fost caracterizate prin: DRX, sorbția N₂, spectroscopia FT-IR, Raman și DR-UV-Vis. În lucrare este cercetată performanța fotocatalitică a materialelor obținute (5mg probă) față de colorantul R6G aflat în soluție apoasă (25



mL, $C_0 = 4 \times 10^{-5}$ M). Difractogramele probelor finale arată un semnal larg între 20° și 30° (2θ), corespunzător siliceei amorfe (2θ = 22°) și fazei anatas TiO₂ (25.3°) (Fig.1a). Când sursa de Si și cea de Ti sunt introduse în același timp, difractograma prezintă picuri de difracție corespunzătoare și fazei anatas (TiO₂), centrate la 2θ: 25.3°, 48.3° și 63.4°.

Figura 1. Difractogramele (a) și performanțele catalitice ale probelor Ti/MCM-41 (b)

Intensitatea scăzută a acestor picuri este datorată prezenței unui procent mic de TiO₂ cristalin. Cu creșterea timpului de adăugare a sursei de Ti, picurile de difracție corespunzătoare fazei anatas sunt mai evidente și mai bine rezolvate. În Figura 1 (b) se observă creșterea activității fotocatalitice cu creșterea fazei cristaline TiO₂ anatas, respectiv cu creșterea perioadei de adăugare a sursei de Ti față de cea a sursei de Si. Prezența Ti (IV) în rețea și a TiO₂-anatas cristalin este evidențiată în spectrul DR-UV-Vis.

Cuvinte cheie: MCM-41, sinteza hidrotermală, fotocatalizator

Referințe:

[1] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992).

THE INFLUENCE OF TIME OF ADDING Ti SOURCE ON MESOPOROUS SILICA MCM-41 FORMATION WITH Ti

Gina Dumitrita MIHAI¹, Nicolae BILBA¹

¹“Al. I. Cuza” University of Iasi, Faculty of Chemistry, Materials Chemistry Laboratory, Bvd. Carol I, no 11, 700506, Romania

Ordered mesoporous materials as MCM-41 with adjustable pore size and extremely high surface area of up to 1000m²/g have stimulated great interest in the fields of catalysis, photocatalysis, adsorption, separation and others [1]. In this research, Ti has been introduced into MCM-41 synthesis gel by direct hydrothermal method, on different time compared to Si source. In the aqueous solution of CTMABr and TEAOH were added the TEOS and Ti-ISOP after 15 min and the mixture was stirred during 24h at 40°C. In this part, the time of adding Ti source is changed in the same time with Ti source (0h), at 1h, 5h and 10h later (the initial molar ratio of Si/Ti = 3). After 24h, the resulting gel was transferred to an autoclave for 48h at

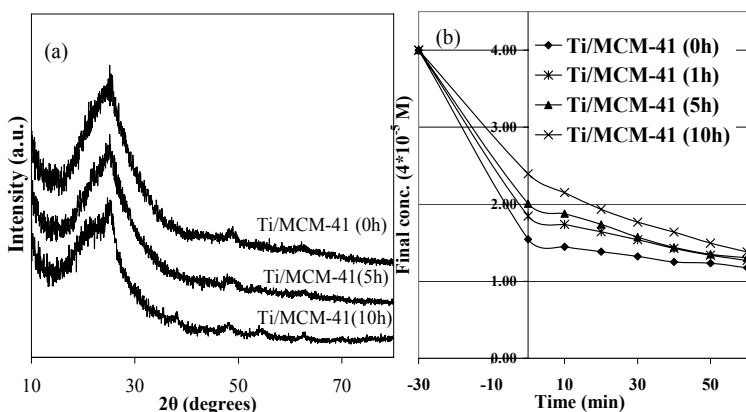


Figure 1. Wide-angle XRD patterns (a) and catalytic performances of Ti/MCM-41 materials (b)

TiO₂/MCM-41 (5 mg) for the degradation of R6G dye in aqueous solution (25 mL, C₀ = 4x10⁻⁵ M) is reported. XRD patterns show a broad signal between 20° and 30° (2θ), which indicates the existence of amorphous silica (22°-2θ) and anatase (25.3°-2θ) (Fig.1a). When the Si source and Ti source are added in the same time, the patterns evidenced anatase peaks at 2θ: 25.3°, 48.3° and 63.4°. The low intensity of the peaks is due the small amount of TiO₂ crystalline. As the time of Ti source added increased, the anatase peaks becomes stronger and more resolved. In the Figure 1.b is observed an increase of photodegradation rate of R6G with increasing the crystallinity degree of TiO₂ anatase and with increase the time of adding Ti source compared to the Si source. The presence of Ti (IV) in the network and TiO₂ anatase is evidenced by DR-UV-Vis spectroscopy.

Keywords: MCM-41, hydrothermal method, photocatalysts

References:

- [1] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992).

MATERIALE ZEOLITICE FUNCȚIONALIZATE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE

L.MAHU REVENCO¹, R.A.PASCARU¹, M.RUDEI IGNAT¹, E. POPOVICI¹

¹ Universitatea "Al. I. Cuza", Facultatea de Chimie, Laboratorul de Chimia Materialelor, Iași, Bvd. Carol I, nr. 11, 700506, România

Chimia zeoliților este un domeniu prolific și viabil pe scara cercetărilor de top în domeniul chimiei materialelor. Procesele de fotocataliză bazate pe utilizarea oxizilor semiconductori sunt inițiate de absorbția unui foton cu energie egală sau mai mare decât a benzii interzise, specifică fiecărui semiconductor, care produce perechi electron-gol (e^-/h^+). O preocupare majoră este centrată pe prevenirea procesului de recombinare electron-gol, fapt ce va asigura eficiența fotocatalizei.

S-au înregistrat numeroase eforturi pentru rezolvarea problemei de separare a sarcinilor în scopul creșterii activității fotocatalitice: depunerea metalelor pe suprafața semiconductorilor, doparea, funcționalizarea suprafeței sau cuplarea a doi sau trei oxizi semiconductori.

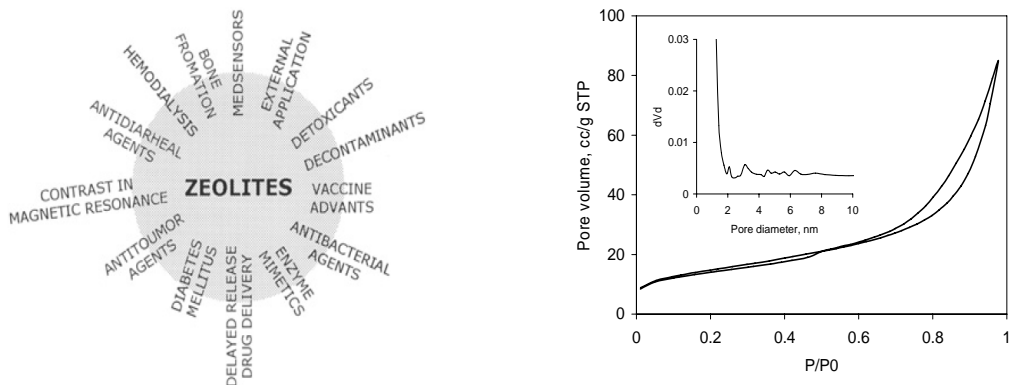


Figura 1. a.) Paleta de utilizări ale zeoliților; b.) Izoterma probei Na-clinoptilolit-Chilioara areal.

În acest studiu, suprafața unor probe de clinoptilolit provenit din arealul Chilioara, a fost modificată cu oxizi semiconductori, folosind metoda impregnării. Anterior impregnării, probele au fost supuse unui proces de purificare prin schimb ionic, sub influența ultrasunetelor, obținându-se forma monocationică sodiu. Într-o fază ulterioară s-a executat impregnarea probelor zeolitice cu precursori oxidici. Sistemele fotocatalitice obținute au fost analizate adsorbțiv, pe baza interpretării izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului la 77K, cât și textural prin determinări UVDR.

S-a studiat procesul de fotocataliză în prezența de UV, realizându-se degradarea unor variate tipuri de coloranți.

Cuvinte cheie: clinoptilolit, oxizi metalici, fotocataliză.

ZEOLITE FUNCTIONALIZED MATERIALS WITH PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

L.MAHU REVENCO¹, R.A.PASCARU¹, M. RUDEI IGNAT¹, E. POPOVICI¹

¹“Al. I. Cuza” University of Iasi, Faculty of Chemistry, Materials Chemistry Laboratory, Bvd. Carol I, no 11, 700506, Romania

Zeolite chemistry is still a viable research area with a large palette of uses, among them a photocatalytic topic is very interesting. Photocatalysis over semiconductor oxide is initiated by the absorption of a photon with energy equal to or greater than the band gap of semiconductor, producing electron-hole (e^-/h^+) pairs. It is important to prevent electron-hole recombination before a designated chemical reaction occurs on the semiconductor surface.

Having recognized that charge separation is a major problem, numerous efforts have been attempted to improve its photocatalytic activity: metals deposition, doping, surface chelation, coupling of two semiconductors.

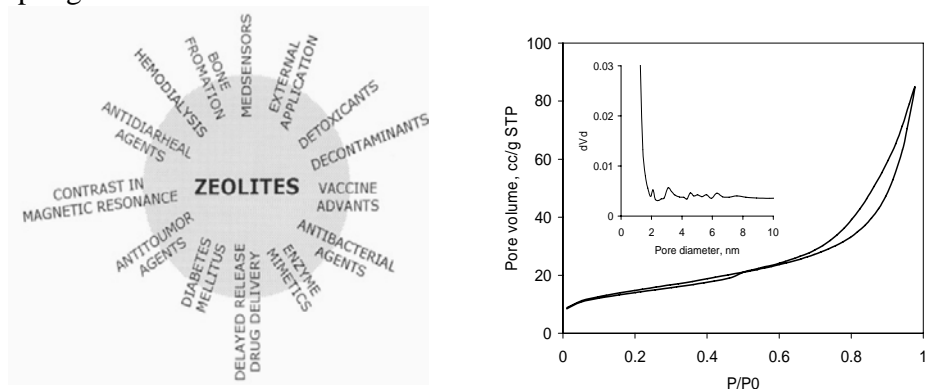


Figure 1. a.) The palette of zeolite uses; b.) Isotherm of Na-clinoptilolite from Chilioara areal.

In this study the semiconductor oxides-modified clinoptilolite from Chilioara areal - Romania, obtained by impregnation method, were characterized by N_2 sorption, XRD measurements and UVDR spectroscopy. The purification of raw clinoptilolite was made by ultrasound assisted ion exchange (with NaCl 0.2N solution and a ratio solid / liquid of 1/25). In this kind, we have been exploited both the beneficial effects of high-intensity ultrasound on particle breakage which is effective for comminution (size reduction) of particles and the ion – exchange process by which the monocationic form was obtained. In a second stage it was realized a new ionic exchange with $MeNO_3$ solution, in same conditions. Furthermore, the composites were applied as photocatalysts and the photocatalytic properties for the degradation of various dyes were studied in the presence of UV light.

Keywords: clinoptilolite, metal oxide nanoparticles, photocatalysis

EFECTUL PROCEDURILOR DE SINTEZĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FOTOCATALITICE ALE TiO_2 MEZOPOROS DOPAT CU AZOT

C. PĂSTRĂVANU^{1,2}, E.M. SEFTEL¹, I. CREȚESCU², E. POPOVICI¹

¹ Universitatea „AL. I. Cuza”, Facultatea de Chimie, Laboratorul de Chimia Materialelor, B-dul Carol I, Nr. 11, Iași, România

² Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Bd. Dimitrie Mangeron, nr. 53A, Iași, România

Dioxidul de titan este unul dintre cei cel mai eficienți și mai utilizați fotocatalizatori cu aplicații în purificarea apei și a aerului, dezodorizare și alte aplicații în domeniul mediului. Totuși, ca fotocatalizator, dioxidul de titan poate fi activat doar sub acțiunea luminii UV datorită valorii ridicate a benzii sale interzise. Doparea cu azot a acestui material s-a dovedit a conduce la o îngustare a benzii interzise și la apariția activității fotocatalitice sub acțiunea luminii din domeniul vizibil.

Am sintetizat dioxid de titan mezoporos dopat cu azot și nedopat prin metoda hidrotermală și ultrasonare, folosind bloc-copolimerii Pluronic P123 și F127 ca surfactanți și surse organice de Ti. Diferite tipuri de dioxid de titan mezoporos au fost sintetizate prin modificarea compoziției surfactantului și a precursorilor pentru azot. Caracteristicile fotocatalizatorilor sintetizați au fost analizate utilizând spectroscopia de absorbție UV și tehnica adsorbției-desorbției de N_2 , prin trasarea izotermei BET.

Materialele sintetizate au fost folosite drept catalizatori pentru epurarea apelor uzate cu conținut de coloranți, prin fotocataliză eterogenă. În urma rezultatelor experimentale s-a concluzionat că dioxidul de titan mezoporos dopat cu azot, obținut prin metoda ultrasonării, are activitate fotocatalitică mai accentuată decât același material obținut prin metoda hidrotermală. De asemenea, dioxidul de titan dopat cu azot s-a dovedit a avea activitate fotocatalitică sub acțiunea luminii din domeniul vizibil.

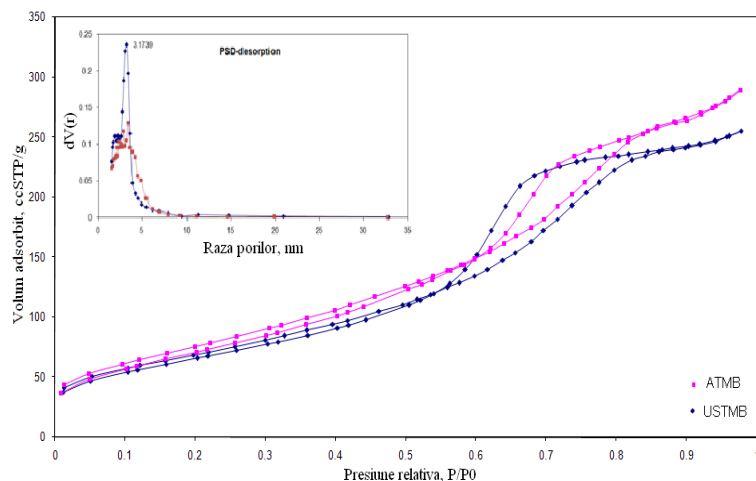


Figura 1. Izotermele de adsorbție/desorbție a N_2 pentru probele de dioxid de Ti mezoporos sintetizate (ATMB – prin metoda hidrotermală, USTMB – prin ultrasonare)

Cuvinte cheie: dioxid de titan, fotocataliza, metoda hidrotermală

Bibliografie:

- [1] Meltem Asiltürk, Funda Sayılkan, Ertugrul Arpac, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 203-1, 64-71, 2009
- [2] Gang Liu, Lianzhou Wang, Hua Gui Yang, Hui-Ming Cheng, Gao Qing (Max) Lu, J. Mater. Chem., vol. 20, 831-843, 2010

THE EFFECT OF THE SYNTHESIS PROCEDURE ON THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF N-DOPED MESOPOROUS TITANIA

C. PASTRAVANU^{1,2}, E.M. SEFTEL¹, I. CRETESCU², E. POPOVICI¹

¹“Al. I. Cuza” University of Iasi, Faculty of Chemistry, Materials Chemistry Laboratory, Bvd. Carol I, no 11, 700506, Romania

²“Gh. Asachi” University of Iasi, Department of Chemical Engineering and Environmental Protection

Titania is the most effective photocatalyst and widely applied in air and water purification, deodorization, antibacterial and self-cleaning coating and other environmental applications. However, as a photocatalyst, titania can only be activated by UV light because of its large bandgap value. Nitrogen doped into substitutional sites of TiO₂ has shown a narrowed bandgap as well as photocatalytic activity in the visible light.

We synthesized N-doped and non-doped mesoporous titania via hydrothermal and ultrasound methods using blockcopolymers (Pluronic P123 and F127) as surfactants and organic sources of Ti. Different types of N-doped and non-doped mesoporous titania were synthesised by varying the composition of the surfactant and nitrogen precursor. Characteristics of the prepared photocatalysts were investigated using UV absorption spectroscopy and N₂ adsorption-desorption technique.

Synthesized mesoporous titania (N-doped and non-doped) were used as heterogeneous catalysts for the treatment of textile wastewater containing dyes. From the experimental results it was concluded that the N-doped mesoporous titania obtained by ultrasound method has higher photocatalytic activity as compared to N-doped mesoporous titania prepared by hydrothermal method. Also, as expected, N-doped titania has proven to have photocatalytic activity under visible light.

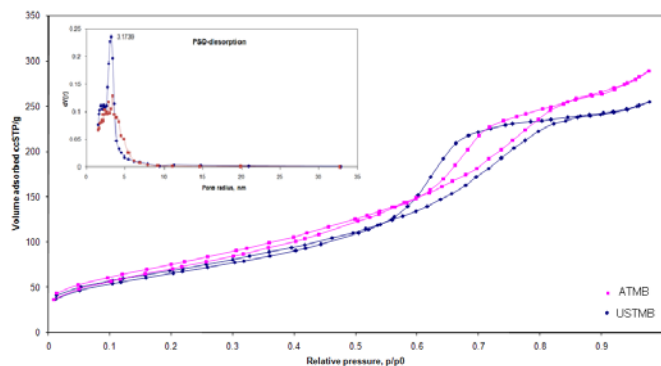


Figure 1. Adsorption-desorption isotherms of the synthesised mesoporous titania (ATMB – via hydrothermal method; USTMB – via ultrasound method)

Keywords: titania, photocatalytic, hydrothermal method

References:

- [1] Meltem Asiltürk, Funda Sayılkan, Ertugrul Arpac, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **vol. 203-1**, 64-71, 2009
- [2] Gang Liu, Lianzhou Wang, Hua Gui Yang, Hui-Ming Cheng, Gao Qing (Max) Lu, J. Mater. Chem., **vol. 20**, 831-843, 2010

A NOVEL MECHANISM FOR PLATINUM-BASED DRUGS: CISPLATIN AND RELATED COMPOUNDS AS PRO-OXIDANTS IN BLOOD

Vicentiu TACIUC¹, Radu SILAGHI-DUMITRESCU¹

¹, Universitatea "Babes-Bolyai", Departamentul de Chimie si Inginerie Chimică, str. Arany Janos, nr.11, Cluj-Napoca RO-400028, România

Printre cele mai importante medicamente utilizate în tratamentul cancerului sunt cisplatina, carboplatina și oxaliplatina. Aceste medicamente au la bază platina și liganzi organici și anorganici. Recentele studii de spectrometrie de masă au arătat că aceste medicamente formează legături cu hemoglobina; totuși, consecințele acestor legături asupra reactivității nu au fost arătate. De fapt, datele curente au sugerat că din punct de vedere medical, proprietățile chimice ale hemoglobinei nu sunt afectate semnificativ de către medicamentele pe bază de platina, până la concentrații de medicament accesibile pacienților sub tratament. În lucrarea de față se arată, contrar celor știute, că cisplatina are efecte pro-oxidante distincte asupra hemoglobinei; la fel, carboplatina are efecte asemănătoare dar de magnitudine diferită. Banuim că stresul impus de către medicamentele pe bază de platină asupra hemoglobinei ar trebui să fie responsabil pentru o parte dintre efectele secundare ale acestor medicamente. Mai mult, am formulat o ipoteză potrivit căreia efectele terapeutice ale acestor medicamente pot crea un stres oxidativ în sânge.

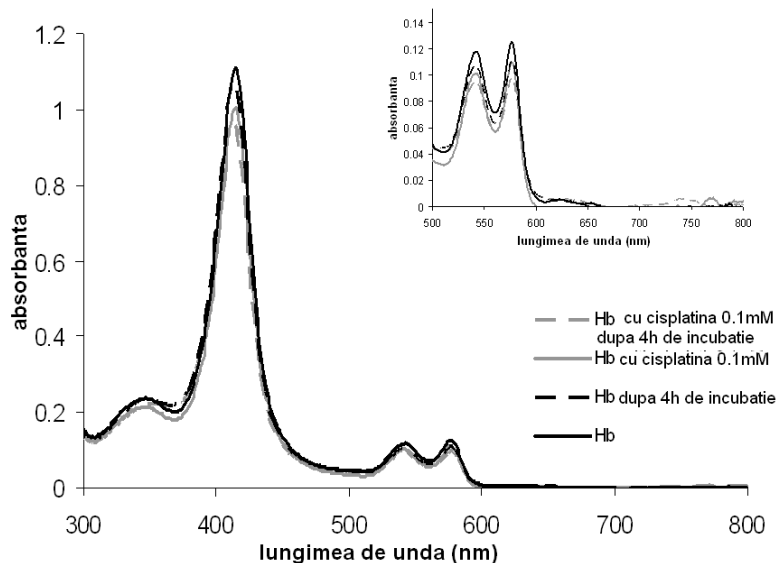


Figura 1. Influența cisplatinei asupra oxii-hemoglobinei: spectrul UV-VIS

Cuvinte cheie: hemoglobina, cisplatina, carboplatina, oxaliplatina, auto oxidare

Bibliografie:

[1] Lippert, B., *Cisplatin: chemistry and biochemistry of a leading anticancer*, Verlag Helvetica Chemica Acta, Zürich, pp 563, 8-15 (1999)

A NOVEL MECHANISM FOR PLATINUM-BASED DRUGS: CISPLATIN AND RELATED COMPOUNDS AS PRO-OXIDANTS IN BLOOD

Vicentiu TACIUC¹, Radu SILAGHI-DUMITRESCU¹

¹, "Babes-Bolyai" University, Department of Chemistry and Chemical Engineering, 11 Arany Janos str, Cluj-Napoca RO-400028, Romania

The most important drugs used in cancer treatment are cisplatin, carboplatin and oxaliplatin. These drugs are platinum-based, with organic and inorganic-type ligands. Previous mass-spectrometric studies have shown that these drugs bind to hemoglobin; however, consequences of this binding on reactivity were not shown. In fact, currently available data suggests that the medically-relevant chemical properties of hemoglobin are in no significant way affected by Pt-based drugs, within the concentration ranges attainable under treatment of a patient. Here, it is shown that, contrary to common belief, cisplatin can have a distinct pro-oxidant effect on hemoglobin, and that carboplatin has a similar effect but with a different magnitude. We speculate that the stress imposed by Pt-based drugs on hemoglobin should be responsible for at least part of the side-effects of this drug. Furthermore, we formulate a hypothesis according to which the therapeutic effect of the drug may be related to the oxidative stress induced by it in the blood.

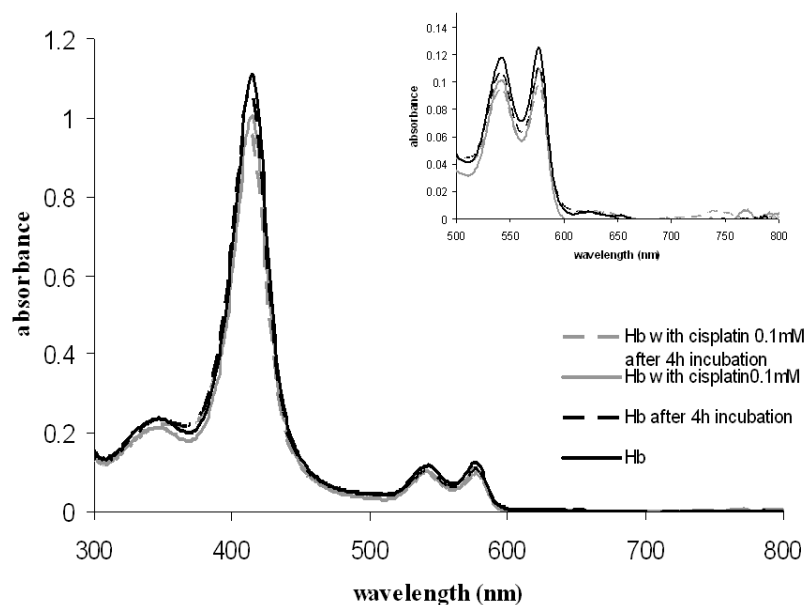


Figure 1. Influence of cisplatin on the oxy-hemoglobin UV VIS spectrum

Key words: hemoglobin, cisplatin, carboplatin, oxaliplatin, auto oxidation

References:

[1] Lippert, B., *Cisplatin: chemistry and biochemistry of a leading anticancer*, Verlag Helvetica Chemica Acta, Zürich, pp 563, 8-15 (1999)