

Raport de activitate științific și tehnic al proiectului

Cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2020-1958, Contract nr. PCE 48/2021

„Nanorețele Avansate Hibride Auto-organizate cu Poziții Inter-nanoelectrozi Controlabile pentru Detecție Ultrasensibilă în Aplicații Medicale - SHIN-PULS”

Etapa 1 – Perioada 01.01.2021 – 31.12.2021

Etapa 1. Sinteză de noi metalomesogeni (MMs) pe bază de metale biodisponibile cu temperaturi de tranziție scăzute. Obținerea și caracterizarea rețelelor de nanoelectrozi de oxizi metalici (MONA). Fabricarea unui sistem de sensing ultrasensibil portabil cu wireless integrat (MONA-WEPS): proiectare.

Indicatori propuși: deliverabile (**D**): 1 raport preliminar: 2 serii de noi combinații complexe, 4 noi MMs, 2 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 2 electrozi MMNA, 2 electrozi MONA, 1 bază de date pentru tehnici electrochimice, 1 "proof-of-concept"; 2 articole ISI, 1 prezentare orală și 3 postere, realizare și actualizare site-web; milestones (**M**): M1 (luna 6): primul MMs cu activitate electrocatalitică; M2 (luna 12): primul MONA care permite o detecție individuală a bioanaliților.

Activitatea 1.1 - Sinteză și caracterizarea de noi MMs pe bază de cupru, argint, zinc, fier și liganzi promesogenici.

În acest an activitatea de sinteză s-a concretizat prin obținerea de MMs pe bază de cupru și zinc, urmând ca activitatea de sinteză să fie continuată în anul doi cu obținerea de MMs și pe bază de argint și fier (Activitatea 2.1). Astfel, s-au obținut **2 serii** de MMs (**D**): **seria 1** – combinații complexe de Zn(II) pe bază de liganzi chelanți tridentați N^NN terpiridinici funcționalizați și co-liganzi monoanionici 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoat și **seria 2**: combinații complexe de Zn(II) și Cu(II) pe bază de liganzi chelanți bidentați N^N: 2,2'-bipiridina sau 1,10-fenantrolina și co-liganzii monoanionici 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoat (Figura 1).

Pentru obținerea **seriei 1**, s-au sintetizat 3 liganzi chelanți tridentați N^NN terpiridinici funcționalizați cu diferite grupări: **tpyR** (liganzii **L1-3** din Schema 1) unde pentru **L1** R = -phenOMe (metoxibenzen), **L2** R = -phenNEt₂ (dietilaminobenzen) și respectiv pentru **L3** R = -phen(**OG3**¹²) (3,4,5-tris(dodeciloxi)-feniloxibenzen). Metoda de sinteză a acestor liganzi prezentată în Schema 1, este bazată pe condensarea 2-acetilpiridinei cu derivați ai benzaldehidei substituită în poziția 4 cu gruparea metoxi pentru ligandul **L1** și gruparea dietilamino pentru ligandul **L2**. Ligandul **L3** s-a obținut prin demetilarea ligandului **L1** și eterificarea cu derivatul bromurat **PI**. Derivatul bromurat s-a obținut prin reducerea esterului

acidului 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoic la alcoolul corespunzător, urmată de bromurarea acestuia folosind bromura de trimetilsilan, după strategia de sinteză prezentată în Schema 2. Liganzii au fost purificați prin cromatografie pe coloană. Determinarea structurii și a purității liganzilor sintetizați s-a realizat prin spectroscopie IR și RMN.

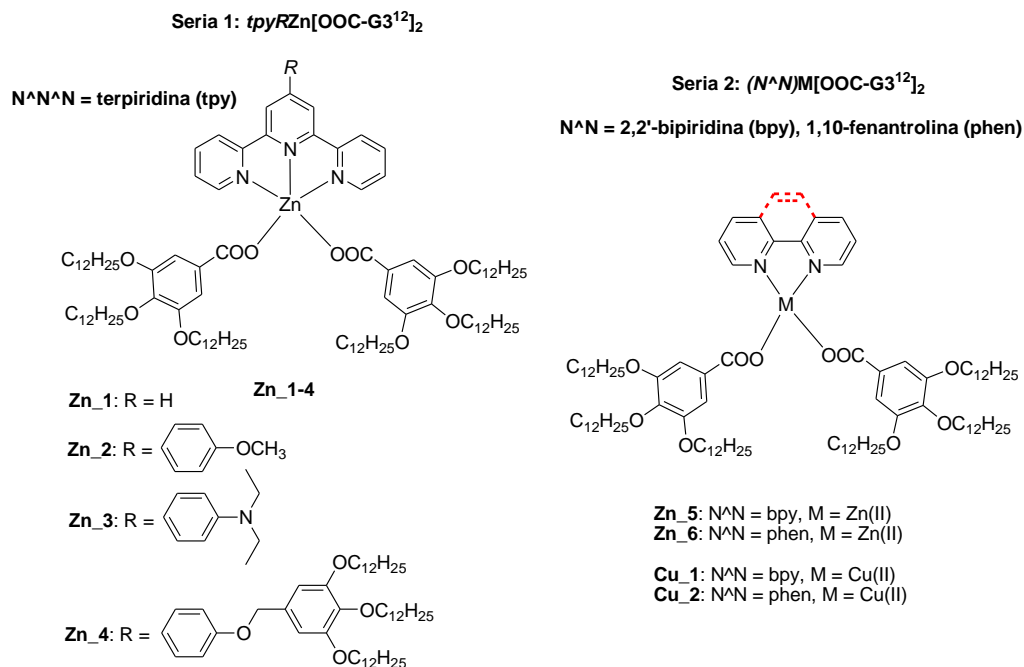
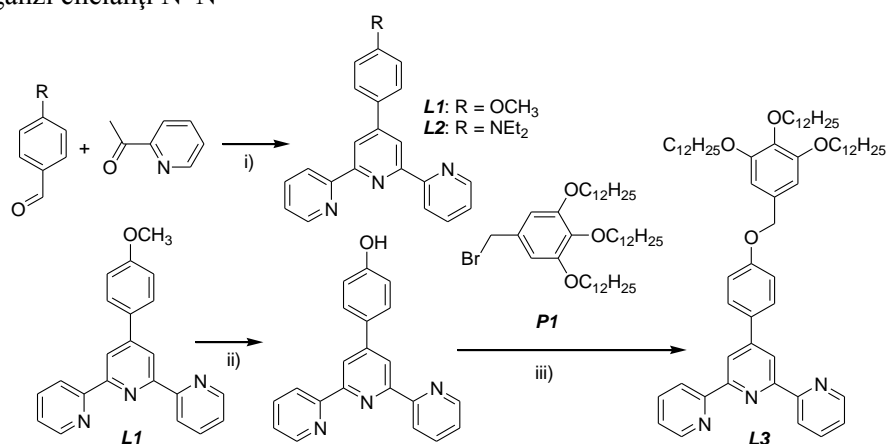


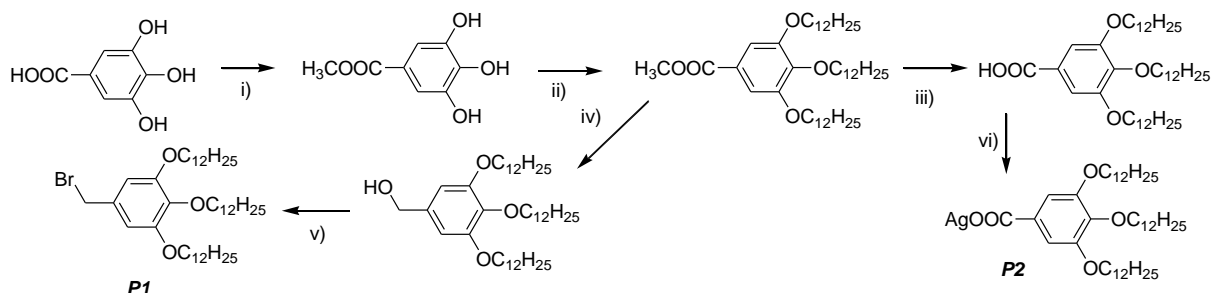
Figura 1: a) Structura chimică a combinațiilor complexe de Zn(II) care formează *seria 1* pe bază de liganzi tridentanți chelanți $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ și b) a celor de Zn(II) și Cu(II) care formează *seria 2* cu liganzi chelanți $N^{\wedge}N$



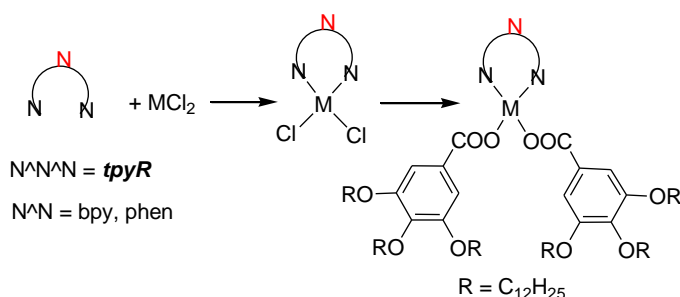
Schema 1. Schema de sinteză a liganzilor **L1-3**: i) KOH, NH₄OH, EtOH, ΔT, 24 h; ii) CH₃COOH/HBr, ΔT, 24 h; iii) K₂CO₃, DMF, 80°C, 24 h.

Pentru obținerea combinațiilor complexe de Zn(II) (**Zn 1_4**) a fost necesară în prealabil sinteza unor precursori diclorurați, introducerea proprietăților cristalin lichide fiind realizată printr-o strategie elegantă, respectiv utilizarea sării de argint a acidului 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoic (**P2** – Schema 2) care introduce în structura combinației complexe catenele alchilice necesare obținerii de mezomorfism, evitându-se astfel funcționalizarea

liganzilor. Toate combinațiile complexe din *seria 1* și *seria 2* au fost obținute utilizând aceeași strategie de sinteză prezentată în Schema 3. Combinațiile complexe au fost izolate prin precipitare, purificate prin recristalizări repetate și uscate la vid înaintat.



Schema 2. Sinteza precursorilor **P1** și **P2**: i) H_2SO_4 , MeOH, ΔT , 24 h; ii) K_2CO_3 , DMF, 80°C , 24 h; iii) KOH, EtOH, 4 h; iv) LiAlH_4 , dry THF, 0°C , 12 h; v) TMSBr, dry CH_2Cl_2 , 0°C , 2h.



Schema 3. Sinteza combinațiilor complexe din *seria 1* și *seria 2*.

Toate cele 8 combinații complexe sintetizate au fost caracterizate structural prin analiză elementală, spectroscopie AAS, RMN (pentru compușii diamagnetici), IR și UV-Vis.

Activitatea 1.2 - Caracterizarea proprietăților cristalin lichide ale noilor MMs.

Proprietățile mezomorfe și termice ale combinațiilor complexe din ambele serii au fost investigate prin microscopie optică cu polarizare (POM) și analiză termică precum termogravimetrie (TG/DTG/DTA) și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). Toate cele 8 **combinații complexe (D)** obținute atât din *seria 1* cât și din *seria 2* sunt cristale lichide la temperaturi scăzute sau temperatura ambientă prezentând faze cu textură columnară sau lamelară. Pentru *seria 1*, identificarea finală a tipului și simetriei mezofazelor a fost realizată prin măsurători de difracție de raze X pe pulbere la unghiuri mici și mari (S/WAXS: Small-angle and Wide-Angle X-ray Scattering) și a straturilor subțiri în geometria “grazing” (Grazing Incidence Wide-Angle X-Ray Scattering: GIWAXS - Dr. Bertrand Donnio (IPCMS, Strasbourg, Franța).

Ca urmare a observațiilor de la POM (Figura 2) și analizele S/WAXS și GIWAXS, combinațiile complexe din *seria 1* prezintă mezofaze columnare hexagonale tridimensionale (M_{hex} – **Zn_2** și **Zn_3**), mezofaze tipice columnare hexagonale bidimensionale (Col_{hex} –

Zn_4), respectiv **Zn_1**, deși are o formă moleculară de jumătate de disc se organizează în mezofază lamelară (SmA).

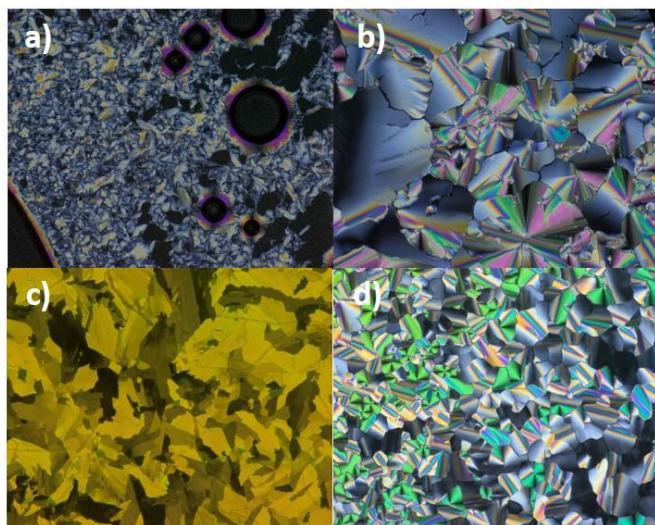


Figura 2. Texturile prezentate la POM de combinațiile complexe din *seria 1*: a) **Zn_1** pe ciclul I de răcire la 100°C, magnificație 20x; b) **Zn_2** pe ciclul I de răcire la 120°C, magnificație 20x; c) **Zn_3** pe ciclul I de răcire la 50°C, magnificație 10x; d) **Zn_4** pe ciclul II de răcire, 45°C, magnificație 20x.

Stabilitatea termică a combinațiilor complexe de Zn(II) din *seria 1* au fost determinate prin măsurători TG/DTG/DTA iar tranzițiile de fază prin analiză DSC. Datele sunt colectate în Tabelul 1.

Tabel 1. Datele termice pentru combinațiile complexe de Zn(II) din *seria 1*

Combi-nația complexă	T _{dec5%} ^[a] [°C]	Mezofaza, ^[b] temperatura de tranziție (°C) și entalpia de tranziție (ΔH [kJ·mol ⁻¹]) ^[c]
Zn_1	170	Cr 89 [12.0] SmA 109 [2.5] Iso / Iso 114 [2.6] SmA 73 [10.2] Sm+Cr
Zn_2	297	M _{hex} 229 [24.5] Iso / Iso 228 [28.0] M _{hex}
Zn_3	301	M _{hex} 188 [19.7] Iso / Iso 187 [25.1] M _{hex}
Zn_4	314	Col _{hex} 164 [19.7] Iso / Iso 167 [19.7] Col _{hex}

^[a]Temperatura de descompunere pentru o pierdere de masă de 5% (TGA); ^[b]SmA: mezofază smectică de tip A, M_{hex}: mezofază columnară tridimensională cu o simetrie de rețea hexagonală bidimensională (vezi text), Col_{hex}: mezofază columnară bidimensională hexagonală; ^[c]date DSC obținute pe ciclul 2 de încălzire-răcire.

Tranzițiile mezofazelor spre fazele lichide izotrope (de limpezire) (Iso) în cazul mezofazelor columnare hexagonale, spre deosebire de mezofaza smectică, sunt asociate unor modificări semnificative ale entalpiei (20-30 kJ·mol⁻¹) ca urmare a auto-asamblării moleculare în structuri coezive cristaline lichide ordonate. De asemenea, este important de scos în evidență auto-asamblarea combinațiilor complexe de Zn(II) obținute în mezofaze columnare (**Zn_2-4**) la temperatura ambiantă. Aceștia sunt tratați separat în cele ce urmează.

Difractogramele S/WAXS ale combinațiilor complexe **Zn_2-4** sunt specifice fazelor columnare hexagonale: în regiunea cu unghiuri largite conțin semnalele de împrăștiere provenite din distanțele laterale de tip lichid dintre segmentele moleculare (semnalele h_{ch} și h_{ar}

nediferențiate pentru părțile alifaticе și, respectiv, aromatice, și periodicitatea de suprapunere a moleculelor de-a lungul coloanelor, h_{π}) iar la unghiuri mici reflexiile asociate structurii nanosegregate formată din segmentele aromatice și alifaticе antagoniste (Figura 3).

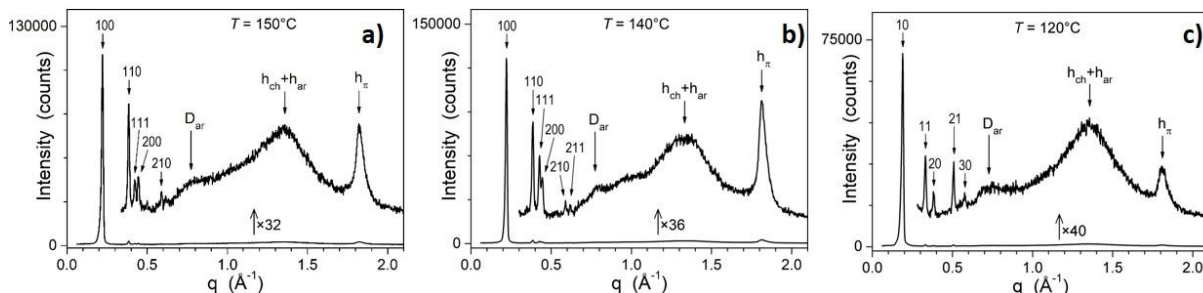


Figura 3. Difractograme S/WAXS pentru combinațiile complexe de Zn(II) în mezofază (T , temperatura la care a fost efectuată măsurătoarea): a) **Zn_2** (M_{hex}); b) **Zn_3** (M_{hex}); c) **Zn_4** (Col_{hex}). Indicii Miller (hk) și (hkl) și reflexiile h_{ch} , h_{ar} și h_{π} asociate părților moleculare alifaticе, aromatice și respectiv periodicitatea de suprapunere (vezi text).

Table 2. Parametrii geometrici ai mezofazelor columnare

Combi-nația complexă Mezofaza	T^a	V_{mol} ρ	a $A[Z]$	h_{mol} h_{π}	χ_{ch} A_{core}	M_{hex}	
						c V	Z_{mol}
						Col_{hex}	
						$D_{core,cyl}$ $S_{ZnAr,cyl}$	$S_{ch,cyl}$ $q_{ch,cyl}$
Zn_2 M_{hex}	20	2758 1.06	31.44 856[1]	3.22 3.36	0.714 245	36.40 31160	11.3
	50	2817 1.03	31.66 868[1]	3.24 3.37	0.715 248	36.50 31640	11.2
	150	3012 0.97	32.42 910[1]	3.31 3.45	0.717 257	35.49 32340	10.7
Zn_3 M_{hex}	20	2838 1.05	31.72 871[1]	3.26 3.39	0.722 242	33.70 29360	10.4
	60	2918 1.02	31.95 884[1]	3.30 3.41	0.723 244	34.35 30290	10.4
	140	3080 0.97	32.56 918[1]	3.35 3.46	0.725 252	34.08 31290	10.2
Zn_4 Col_{hex}	20	3862 1.02	37.23 1200[1]	3.22 3.38	0.754 295	19.4 196	21.8 1.02
	60	3973 1.00	37.58 1223[1]	3.25 3.42	0.755 297	19.5 199	22.1 1.01
	120	4141 0.96	37.75 1234[1]	3.36 3.47	0.756 301	19.6 206	22.9 1.00

^a T , temperatura la care a fost realizată măsurătoarea ($^{\circ}C$); V_{mol} , volumul molecular (\AA^3); ρ , densitatea (g/cm^3); a , parametru de rețea; $A = a^2\sqrt{3}/2$, aria rețelei (\AA^2); Z , numărul de coloane pe rețea; $h_{mol} = V_{mol}/A/Z$, grosimea discului molecular (\AA); h_{π} , distanța de împachetare π de la poziția picului (\AA); χ_{ch} , fracția de volum alifatică calculată; $A_{core} = (1-\chi_{ch})\times(A/Z)$, aria secțiunii transversale a discurilor columnare (\AA^2). Pentru **Zn_2** și **Zn_3**: c , parametru de celulă (\AA); $V = A\times c$, volumul celulei (\AA^3); $Z_{mol} = V/V_{mol}$, numărul de molecule dintr-o celulă. Pentru **Zn_4**: $D_{core,cyl} = \sqrt{(4\times A_{core})/\pi}$, diametrul discului (\AA) format din cilindri cu aria secțiunii transversale echivalentă A_{core} ; $S_{ZnAr,cyl} = \pi D_{core,cyl}\times h_{mol}$, aria suprafeței cilindrului format din combinații complexe de Zn(II) (\AA^2); $S_{ch,cyl} = S_{ZnAr,cyl}/n_{ch}$, aria secțiunii

transversale a catenelor alchilice (\AA^2), n_{ch} este numărul de catene alchilice per moleculă ($n_{\text{ch}} = 9$ pentru **Zn_4**); $q_{\text{ch,cyl}} = s_{\text{ch,cyl}}/\sigma_{\text{ch}}$, raportul de împachetare a catenelor alchilice pe interfața cilindrică medie.

Combinăția complexă **Zn_4** se auto-asamblează în coloane înconjurată de lanțuri și formează o structură obișnuită bidimensională Col_{hex} , așa cum este evidențiat de reflexia unghiului semi-larg h_{π} și seria de reflexii ascuțite la valori mici ale unghiului de difracție (hk) a rețelei 2D hexagonale. Pentru mezofaza M_{hex} a combinațiilor complexe **Zn_2** și **Zn_3** seria (hk) devine ($hk0$) și coexistă cu reflexiile încrucișate ($hk1$) ale unei structuri 3D hexagonale rezultate din segmentarea periodică a coloanelor. Parametrii geometrici ai mezofazelor sunt prezentate în Tabelul 2. Aceștia nu variază mult cu temperatura.

Difractograma GIWAXS pentru combinația complexe **Zn_3** măsurată la 20°C (Figura 4) respectă cerințele unei mezofaze tridimensionale formată din coloane segmentate de complecși suprapuși π , $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ fiind planul columnar și \mathbf{c} direcția de suprapunere. Domeniile sunt orientate pe direcția coloanelor paralel cu substratul și orientarea în plan aleatorie. Reflexiile sunt indexate într-o rețea 3D hexagonală. Grupul spațial de cea mai mare simetrie compatibil cu prezența reflexiilor ($hk1$)/($hh1$) și absența ($h01$)/($0k1$) este $P6_3/mcm$. Grupul spațial de simetrie mai joasă cu aceleași condiții ale reflexiilor sunt $P63cm$ and $P6\bar{c}2$.

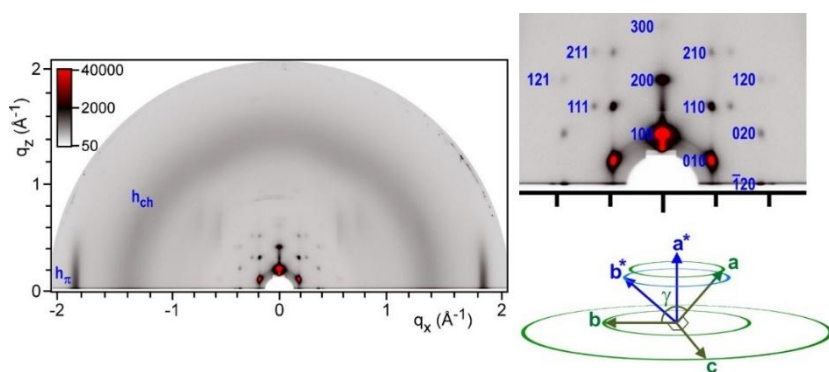


Figura 4. Stânga: difractograma GIWAXS a combinației complexe **Zn_3** în strat subțire la 20°C care conține spotul inelului de împrăștiere a catenelor alchilice h_{ch} , un spot de suprapunere $\pi - h_{\pi}$ centrat pe ecuator și spoturi de reflexie a unei structuri cu rețea mare; dreapta sus: regiunea unghiurilor joase mărită cu

indexarea reflexiilor (cifre albastre situate în dreapta sporturilor) și dreapta jos: orientarea axelor celulelor în spațiul reciproc (albastru) și în spațiul direct (verde).

Geometria de coordonare a combinațiilor complexe poate fi evaluată din analiza de difracție de raze X pe monocristal ale unor structuri care conțin același tip de cation complex publicate în literatură. Astfel, mai multe structuri ale unor combinații complexe bis-(benzoato)-fenilterpiridinici de Zn(II) [The Cambridge Structural Database. Z. Ma, W. Lu, B. Liang and A. J. L. Pombeiro, *New. J. Chem.*, 2013, **37**, 1529] arată geometrii neregulare trigonal bipiramidale în care ambii liganzi monoanionici benzoat sunt aproape ortogonali pe planul inelelor aromatice ale ligandului terpiridinic.

Pentru combinațiile complexe **Zn₂** și **Zn₃**, parametrii geometrici și de compoziție ai difractogramei arată că ambii compuși se auto-organizează prin suprapunerea π a inelelor aromatice ale liganzilor terpiridinici în structuri columnare (Figura 5, stânga).

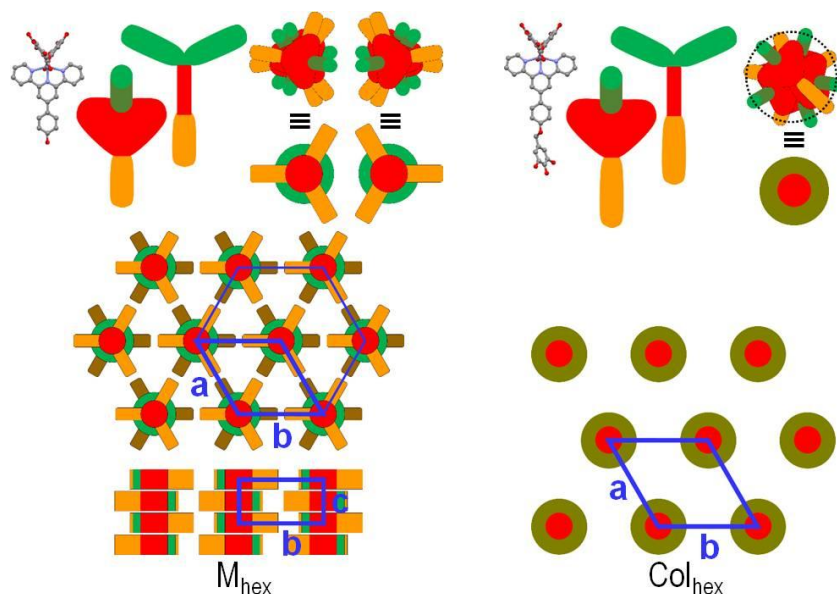


Figura 5. Stânga, sus: structura și forma moleculară a **Zn₂** și reprezentarea arhitecturii moleculare a grupurilor de molecule suprapuse π ; stânga, centru: auto-asamblarea supramoleculară a **Zn₂** și **Zn₃** în mezofaza M_{hex} : aranjamentul hexagonal al moleculelor (catenele nu sunt reprezentate, verde închis: grupările din stratul inferior); stânga, jos: suprapunerea grupurilor de molecule suprapuse π într-un șir de coloane segmentate. Dreapta, sus: structura și forma moleculară a **Zn₄** și reprezentarea arhitecturii moleculare a grupurilor de molecule suprapuse π înconjurată de o manta care combină grupările galat și benziloxifenil; dreapta, jos: aranjamentul coloanelor și catenelor (nerepresentate) în mezofaza Col_{hex} .

Aglomerarea lanțurilor alchilice lungi conectate doar pe o parte a moleculelor forțează combinațiile complexe să se împacheteze una deasupra celeilalte cu unghiuri de rotație de ordinul a 120° care distribuie catenele și grupările R-benziloxifenil în mod egal în jurul coloanelor. În consecință, întrepătrunderea proeminentă a grupărilor benziloxifenil conferă ariei transversale a coloanelor o formă de cruce cu trei brațe mai lungi. Coloanele, dispuse la nodurile rețelei hexagonale, adoptă pentru această formă cel mai compact aranjament în plan care constă în direcționarea "brațelor lungi" către "golurile" coloanelor vecine. Acest aranjament respectă simetria hexagonală, dar combină segmentarea coloanelor în subunități mai mici. Din cauza deficitului lanțurilor dintr-o parte a complexului, umplerea optimă a spațiului necesită probabil ca „brațele lungi” și „golurile” să se întrepătrundă în mod regulat de-a lungul axelor columnare, ducând la segmentarea în grupuri de molecule stivuite cu orientări inversate. Această segmentare definește simetria structurii ca fiind $P6_3/mcm$ și periodicitatea celor două grupuri de-a lungul axei c . S-a calculat că grupul elementar necesită 5.6 molecule de **Zn₂** și 5.2 molecule de **Zn₂**.

În structura combinației complexe **Zn_4**, pe lângă catenele alchilice introduse de unitățile galat, trei catene alchilice periferice adiționale sunt introduse prin gruparea benziloxifenil al ligandului terpiridinic. Aceasta implică o expansiune a interfeței dintre segmentele antagoniste aromatice și alifatic și agregarea segmentelor aromatice în coloane înconjurate de mantaua alifatică. Periodicitatea de suprapunere caracteristică h_{π} și corespondența dintre distanța de suprapunere cu grosimea discului molecular h_{mol} indică faptul că miezul colonar este format dintr-un singur șir de molecule cu inelele aromatice ale liganzilor terpiridinici orientate aleator, fiecare șir fiind localizat la nodurile rețelei hexagonale. Acest șir este decorat cu unități galat și grupări benziloxifenil a căror distanță medie explică semnalele largi de difracție adiționale D_{ar} și h_{ar} . Acest model conservă simetria rețelei hexagonale și interfața medie este astfel un cilindru. Raportul de împachetare a catenelor este apropiată de unitate, *i.e.* aproape ideal pentru o nanosegregare eficientă, ceea ce îmbunătățește coeziunea structurii și în mod evident contribuie la extinderea domeniului hexagonal Col_{hex} . Acest studiu a făcut subiectul unei publicații (M. La Deda *et al.*, *J. Mater Chem. C*, Advanced Article, doi: 10.1039/d1tc05059a, 2021) (D).

Combinația complexă **Zn_1** se auto-asamblează în mezofaze lamelare de tip SmA. Inițial, **Zn_1** se obține sub formă de pulbere amorfă, fiind organizat în mezofaza smectică între 89-109°C (Tabel 1). Prin răcire la temperatura ambiantă, o parte cristalizează într-o structură ordonată lamelară. Având aceste transformări substanțiale, acest complex a fost utilizat în activitatea 1.4.

Difractogramele S/WAXS pentru combinația complexă **Zn_1** în funcție de temperatură și aranjamentul molecular propus pe baza datelor structurale obținute (Tabel 3) sunt prezentate în Figura 6.

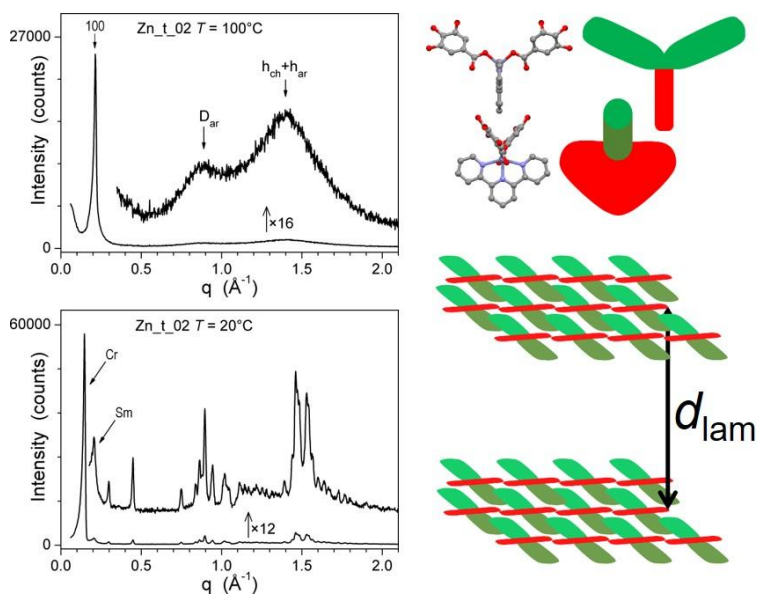


Figura 6. Stânga: Difractograme S/WAXS pentru combinația complexă de **Zn_1** (T, temperatura la care a fost efectuată măsurătoarea pe ciclul 2 de răcire); Dreapta: structura și forma moleculară a combinației complexe **Zn_1** și reprezentarea arhitecturii moleculare în mezofaza SmA.

Tabel 3. Parametrii geometrici a mezofazei smectice SmA pentru combinația complexă **Zn_1**.

T[°C]	V_{mol} / r	d_{lam}	N_{molL} / A_{mol}	N_{arL} / S_{ZnAr}	N_{chL} / S_{ch}	q_{ch}
85	2753 / 0.99	29.31	2 / 188	1 / 94	2 / 31.3	1.41
100	2781 / 0.98	28.89	2 / 192	1 / 96	2 / 32.1	1.43

T, temperature la care a fost efectuată măsurătoarea (°C); V_{mol} , volumul molecular calculat (\AA^3); r, densitatea (g/cm^3); d_{lam} , periodicitatea lamelară (\AA); N_{molL} , numărul straturilor moleculare per lamelă; $A_{mol} = N_{molL} \times V_{mol} / d$, aria moleculară (\AA^2); N_{arL} , numărul straturilor aromatice per lamelă ($N_{arL} = 1$ pentru un aranjament monostrat); $S_{ZnAr} = (N_{arL} / N_{molL}) \times A_{mol}$, aria suprafeței per complex de Zinc (\AA^2); N_{chL} , numărul de straturi catenare per lamelă ($N_{chL} = 2$ pentru catene neinterdigitate); $S_{ch} = (N_{chL} / N_{molL}) \times A_{mol} / n_{ch}$, suprafața per catenă (\AA^2), $n_{ch} = 6$ fiind numărul catenelor periferice per moleculă; $q_{ch} = S_{ch} / S_{ch}$, raportul de împachetare a catenelor, $s_{ch} = 21.2 (1 + 7.5E-4 (T-20))$ (\AA^2) aria secțiunii transversale a catenelor alchilice;

Pentru *seria 2* s-au determinat proprietățile mezomorfe și termice cu ajutorul POM, TGA și DSC pentru cele 4 combinații complexe obținute. Analiza POM (Figura 7) a arătat că toate combinațiile complexe se organizează în mezofaze colonare, având texturi pseudo-focal conice sau fan-shaped cu regiuni mozaic și defecte lineare birefringente. Studiile termice TGA/DTA/DTG și DSC arată o stabilitate termică bună mai ales pentru combinațiile complexe de Zn(II), iar termogramele DSC confirmă observațiile obținute prin microscopie: combinațiile complexe de Zn(II) se autoasamblează în structuri cristaline lichide la aprox. 73 - 80°C, iar cele de Cu(II) sunt cristale lichide la temperatura ambiantă.

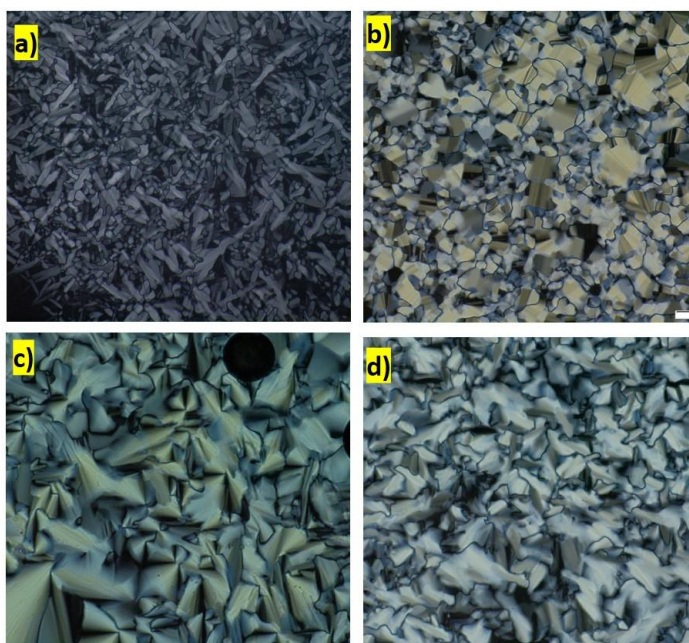


Figura 7. Texturile prezentate la POM de combinațiile complexe din *seria 2*: a) **Zn_5** pe ciclu I de răcire la 75°C, magnificație 20x; b) **Zn_6** pe ciclu II de răcire la 85°C, magnificație 20x; c) **Cu_1** pe ciclu I de răcire la 113°C, magnificație 20x; d) **Cu_2** pe ciclul I de răcire, 80°C, magnificație 20x.

Comportamentul termic al combinațiilor complexe de Zn(II) din *seria 2* (Tabel 4) prezintă caracteristici importante pentru acest proiect, entalpia mare de tranziție din primul ciclu pe încălzire indică o transformare substanțială dintr-o stare dezordonată la o mezofază cristalină

lichidă columnară ordonată. De asemenea, la răcire ordinea mezofazei se conservă prin congelare.

Tabel 4. Datele termice pentru combinațiile complexe de Zn(II) și Cu(II) din *seria 2*

Combi-na-ția complexă/ Amestec	T _{dec5%} ^[a] [°C]	Mezofaza, ^[b] temperatura de tranziție (°C) și entalpia de tranziție (ΔH [kJ·mol ⁻¹])	
Zn_bpy	159	Ciclu 1	Cr' 55.2(6.1) Cr'' 79.9(143.9) Col 95.3(4.7) Iso / Iso 90.8(11.9) Col
		Ciclu 2	Col 85.9(16.0) Iso / Iso 91.0(12.1) Col
Zn_phen	290	Ciclu 1	Cr 73.3(101.9) Col 110.5(7.0) Iso / Iso 104.3(7.4) Col
		Ciclu 2	Col 109.0(6.6) Iso / Iso 104.4(7.4) Col
Cu_bpy	154	Ciclu 1	41.6(49.0) Col 115.2(2.1) Iso / Iso Col ₂ 112.8(2.8) Col ₁ 78.9(5.5)
		Ciclu 2	Col ₁ 79.9(7.2) Col ₂ 114.5(2.7) Iso / Iso 113.0(2.7) Col ₂ 78.9(5.4)
Cu_phen	210	Ciclu 1	Col 88.0(3.8) Iso / Iso 85.9(2.4) Col
		Ciclu 2	Col 85.6(1.9) Iso / Iso 85.9(2.4) Col

^[a]Temperatura de descompunere pentru o pierdere de masă de 5% (TGA); ^[b]Col, Col₁, Col₂: mezofaze columnare.

S-a sintetizat o combinație complexă de Ir(III) și s-au studiat proprietățile luminescente induse de excitarea cu doi fotoni la o lungime de undă de 800 nm (E. I. Szerb *et al.*, *Appl. Sci.*, *11*, 11596, **2021**). Pe baza sensibilității proprietăților fotofizice (absorbție, emisie, timpi de viață, randamente de emisie) a acestei combinații complexe, va fi folosită pentru a determina distanțele intermoleculare și organizarea supramoleculară în mezofază a unor amestecuri fizice cu MMs sintetizați în acest proiect.

Activitate 1.3 - Caracterizare electrochimică preliminară a noilor MMs.

În această etapă s-au caracterizat din punct de vedere electrochimic doi MMs: **Zn_1** obținut în **activitatea 1.1** și un MMs pe bază de Cu(I) (**Cu_3** în Figura 8) publicat

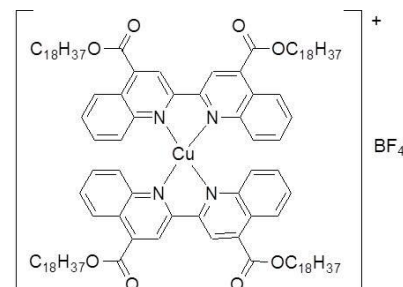


Figura 8. Structura chimică a MMs **Cu_3**

anterior (C. Cretu *et al.* *J. Mater. Chem. C*, *6*, 10073, **2018**). Comportarea electrochimică a MMs s-a studiat luând în lucru combinațiile complexe inițiale obținute din sinteză, care sunt sub formă de pulberi amorfe dezordonate și materialele ordonate termic, după 2 cicluri de încălzire-răcire. Astfel, MMs **Zn_1 dezordonat** și **ordonat** și **Cu(I) dezordonat** și **ordonat**, denumiți în continuare **Zn_1d** și **Zn_1o** și respectiv **Cu_3d** și **Cu_3o**, au fost studiați electrochimic utilizând tehnica voltametriei ciclice (VC) cu un electrod de carbon vitros (GC) în intervalul de potențial de la -1,0 V la +1,5 V (ESC) la diferite viteze de scanare cuprinse în intervalul de 0,01-0,3 Vs⁻¹. Electrocul GC a fost modificat cu MMs corespunzător prin simpla

imersare și caracterizat în diferiți electroliți suport, selectați funcție de activitatea electrocatalitică și aplicațiile de detecție (Na_2SO_4 0,1 M; NaOH 0,1 M; PBS $\text{pH}=7$).

În Figura 9 sunt reprezentate voltamogramele ciclice înregistrate în soluții de Na_2SO_4 0,1 M cu electrodul de GC modificat cu **Zn_1d** și **Cu_3d**. Prin scanarea convențională, de la valoarea negativă către cea pozitivă, nu a fost observat nici un peak anodic până la reacția de descărcare a oxigenului, ceea ce arată că nu a avut loc nici un proces de oxidare pentru Zn(II) , confirmând starea de oxidare 2 pentru acesta.

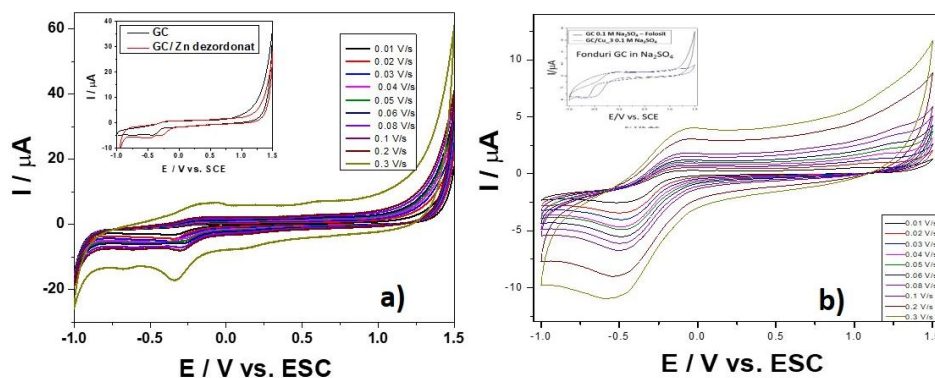


Figura 9. Voltamogramele ciclice înregistrate în Na_2SO_4 0,1 M la viteze diferite de scanare cuprinse între $0,01\text{-}0,3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ cu electrodul de GC modificat cu (a) **Zn_1d** (interior: comparație cu GC nemodificat) și (b) **Cu_3d** (comparație cu GC nemodificat).

În ceea ce privește Cu(I) , voltamograma se modifică la valoarea potențialului la care începe reacția de descărcare a oxigenului care este împinsă la valori mai pozitive, remarcându-se un peak care ar putea corespunde oxidării Cu(I) la Cu(II) . Scanarea inversă, de la valoare pozitivă către valoare negativă, arată apariția unui peak catodic diferit de cel al electrodului nemodificat de GC (interioarele figurilor), corespunzător unui proces de reducere, iar continuarea scanării în direcție opusă arată prezența peak-ului anodic de oxidare a formei reduse, aspect caracteristic unui comportament redox pentru ambii compuși. Studiul influenței vitezei de scanare arată că procesele redox sunt controlate de difuzie. De asemenea, sunt observate procesele de reducere ale Zn și respectiv, ale Cu la valori ale potențialelor similare celor raportate în literatură. Trebuie menționat faptul că pentru acest domeniu de potențial, procesul de reducere al Zn nu este finalizat. Pentru ambii MMs s-au observat efecte de polarizare față de reacția de descărcare a oxigenului, ceea ce permite obținerea unei ferestre de potențial mai largi, aspect dorit pentru aplicațiile de detecție.

Aceleași teste au fost realizate și pentru MMs ordonați termic. Figura 10 prezintă comportarea electrochimică a **Zn_1o** comparativ cu **Zn_1d** (Figura 10a) și influența vitezei de scanare asupra VC înregistrate cu electrodul de GC modificat cu **Zn_1o** (Figura 10b). Se observă o comportare diferită a MMs ordonat față de cel dezordonat legată de componenta capacitivă

exprimată prin curentul de fond, care este mult mai mic și care ar putea influența pozitiv semnalul de detecție. De asemenea, fenomenul de polarizare este mai pronunțat față de reacția de descărcare a oxigenului, ceea ce conduce la o fereastră și mai largă de potențial a MMs ordonați termic față de cei dezordonați.

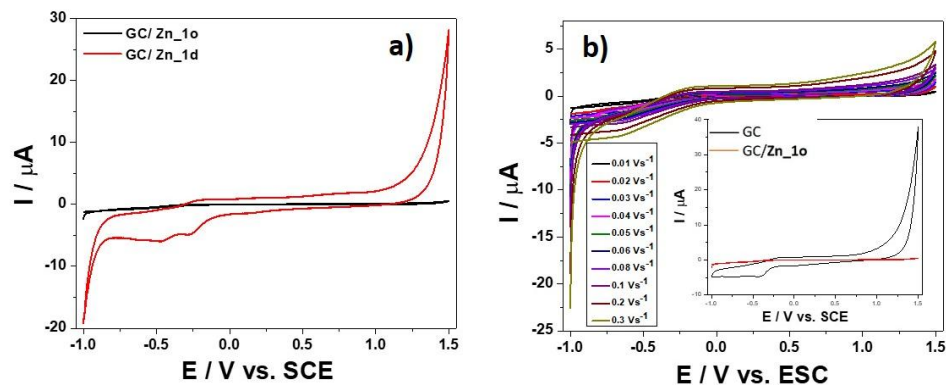


Figura 10. Voltamogramele ciclice înregistrate în Na_2SO_4 0,1 M cu electrodul de GC modificat cu **Zn_1o**: (a) comparativ cu **Zn_1d**; (b) la viteze diferite de scanare cuprinse între 0,01-0,3 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ (interior: comparație cu GC nemodificat).

Comportarea electrochimică a MMs în soluție de tampon fosfat la $\text{pH} = 7$ a fost similară cu cea în Na_2SO_4 0,1 M. În ceea ce privește soluția de NaOH 0,1 M, diferențele sunt legate de îngustarea ferestrei de potențial, deoarece reacția de descărcare a oxigenului este favorizată din punct de vedere termodinamic de concentrația ridicată a anionilor hidroxil, care începe deja la valoarea potențialului de aproximativ +0,7 V/ESC, evidențiindu-se curent de difuzie, care este caracteristic doar mediului alcalin, față de valoarea potențialului de aproximativ +1,0 V/ESC în Na_2SO_4 0,1 M și PBS $\text{pH} = 7$. Exemple de VC sunt prezentate în Figurile 11 comparativ pentru **Zn_1o** și **Zn_1d** (Figura 11a) și respectiv comparativ cu GC nemodificat (Figura 11a). Nu se evidențiază clar peakuri caracteristice obținerii *in-situ* a oxizilor MMs în mediu alcalin, probabil datorită conținutului redus de metal în complex.

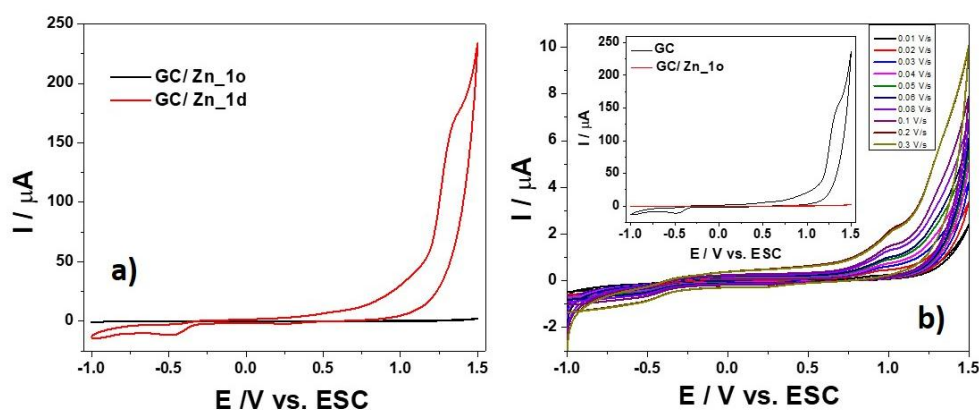


Figura 11. Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M cu electrodul de GC modificat cu **Zn_1o**: (a) comparativ cu **Zn_1d**; (b) la viteze diferite de scanare cuprinse între 0,01-0,3 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ (interior: comparație cu GC nemodificat)

Rezultatele de caracterizare electrochimică arată că MMs analizați (2 MMs – **D**, **M**) au comportare electrochimică diferită funcție de electrolitul suport și de ordine și prezintă capacitate electrocatalitică pentru procese de oxidare/reducere a unor analiți țintă, inclusiv compuși cu activitate biologică.

Activitate 1.4 - Obținerea electrozilor MMNA. Caracterizare morfo-structurală și electrochimică.

Diferite compoziții de electrozi s-au obținut prin amestecare a unor cantități cunoscute de MMs (**Zn_1** și **Cu_3 - D**) cu nanotuburi de carbon (CNT) în ulei de parafină pentru a obține rapoarte diferite de MMs/CNT, în scopul optimizării acestor compoziții funcție de răspunsul electrochimic. Ca exemplu, în Tabelul 5 sunt prezentate cele 6 MMNA pe baza combinației complexe **Zn_1** în cele două stări de agregare respectiv dezordonat și ordonat, obținute și caracterizate, iar în Figura 12a este prezentată o imagine a electrodului constituit dintr-un corp cilindric de teflon umplut cu compoziția pastă pe bază de MMs, care are la capăt un fir de cupru pentru a asigura conductivitatea electrică a suprafeței electrodului.

Tabel 5. Compoziția electrozilor MMNA și MONA pentru MMs **Zn_1** (**Zn_1d** și **Zn_1o**)

MMs	Compoziție (raport masic)			MMNA	MONA
	Zn_1*	Ulei parafină	CNT		
Zn_1d	25	2,5	1,0	M_1	MO_1
Zn_1o	25	2,5	1,0	M_1o	MO_1o
Zn_1d	12,5	3,0	1,0	M_2	MO_2
Zn_1o	12,5	3,0	1,0	M_2o	MO_2o
Zn_1d	6,25	3,0	1,0	M_3	MO_3
Zn_1o	6,25	3,0	1,0	M_3o	MO_3o

*Zn = 3.97 %; M = 1646.79 g/mol

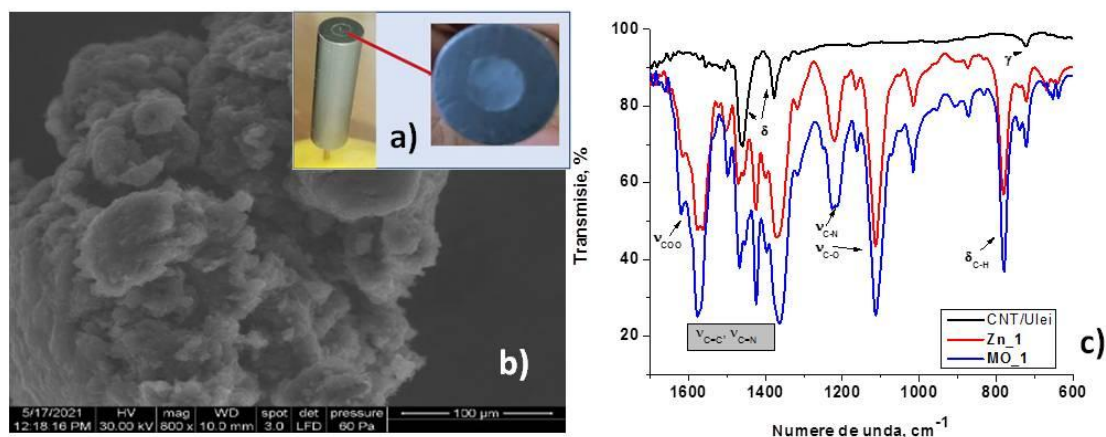


Figura 12. a) Imaginea electrodului cu suprafață geometrică sub formă de disc cu compoziții diferite prezentate în tabelul 4; b) imagine SEM a **M_1** și c) spectrele FT-IR ale amestecului CNT/Ulei, combinației complexe **Zn_1** și electrodului MMNA **MO_1**.

Imaginile SEM pentru compozițiile de electrod sunt similare și nu arată modificări morfostructurale specifice CNT (Figura 12b). Electrozi similari s-au obținut și pentru combinația complexă **Cu_3**.

Spectrele FT-IR ale amestecului CNT/Ulei de parafină, combinației complexe **Zn_1** și electrodului MMNA **MO_1** în regiunea $1700 - 400 \text{ cm}^{-1}$, sunt arătate în Figura 12c. Spectrele FT-IR la numere de undă superioare sunt similare, fiind dominate de vibrațiile intense ale grupărilor alifatică de pe liganzii monoanionici $-\text{CH}_3$ și $-\text{CH}_2$ și uleiul parafinic. Spectrul CNT în regiunea prezentată conține vibrațiile de deformare ale grupărilor C-H în plan la 1457 și 1376 cm^{-1} și în afara planului la 721 cm^{-1} , care se suprapun și slăbesc substanțial benzile asociate materialelor pe bază de C: $1580-1530 \text{ cm}^{-1}$ - C-sp²) și $1200-1100 \text{ cm}^{-1}$ (asociate modurilor de vibrare ale legăturilor C = C din CNT). Spectrele FT-IR ale combinației complexe **Zn_1** și electrodului MMNA **MO_1** se suprapun pe toată regiunea IR și conțin benzile de întindere caracteristice vibrațiilor C=C și C=N ale inelelor aromatice în regiunea $1610-1400 \text{ cm}^{-1}$, C-N și C-O în regiunea $1250 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, de deformare C-H la 380 cm^{-1} și benzile caracteristice grupării COO⁻ la 1620 cm^{-1} .

Activitate 1.5 - Obținerea electrozilor MONA. Caracterizarea morfo-structurală și electrochimică.

Prin testarea electrochimică al electrozilor MMNA s-au obținut *in-situ* electrozii MONA corespunzători prin procesele de reducere/oxidare parțială a combinațiilor complexe la oxizi metalici (**D**). Studiile referitoare la MONA obținuți pe bază de **Cu_3** au constituit subiectul

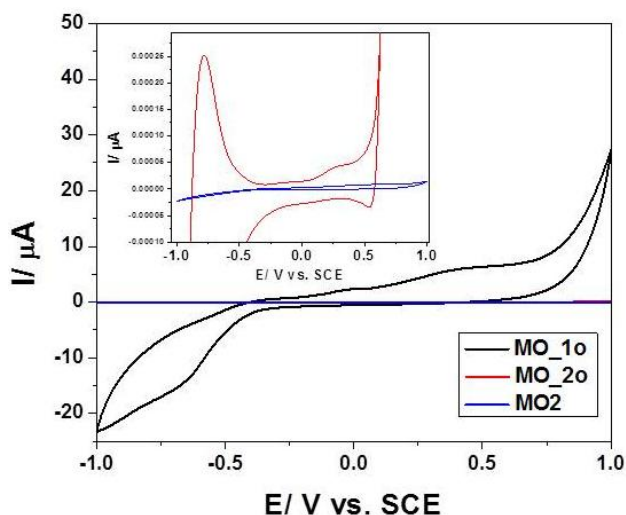


Figura 13. Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M la viteza de scanare de $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ cu electrozii: **MO_1o**, **MO_2** și **MO_2o**. Interior: Detaliu pentru electrozii **MO_2** și **MO_2o**.

unei publicații (Ilieș S. *et al.*, *Nanomaterials*, 11, 2788, 2021). Voltamogramele ciclice au fost înregistrate în două tipuri de electroliți suport, NaOH 0,1 M pentru a favoriza formarea *in-situ* a oxizilor metalului și tampon fosfat (PBS) pH=7 potrivit aplicațiilor medicale. Formele voltamogramelor ciclice depind de raportul masic al componentelor. Astfel, un conținut mai ridicat de CNT asigură un curent de fond mai ridicat și o suprafață electroactivă mai mare, dar un

conținut prea ridicat acoperă efectul cristalului lichid care nu se mai manifestă. Ca exemplu, Figura 13 arată voltamograme ciclice comparative obținute pentru **MO_1o**, **MO_2** și **MO_2o**, observându-se curenți mult mai mari pentru **MO_1o** comparativ cu **MO_2** și **MO_2o** care se datorează cantității ridicate de CNT.

Diferențe semnificative sunt evidențiate și între forma ordonată și cea dezordonată pentru **MO_2**. Pentru **MO_2o** se remarcă apariția peakurilor de oxido-reducere ale oxidului de zinc precum și comportarea redox a zincului în domeniul catodic în care este observat atât peakul de reducere cât și cel de reoxidare arătând o comportare reversibilă a materialului. Aceste aspecte nu sunt evidențiate în cazul **MO_2**.

În scopul detecției electrochimice a glucozei, compus biologic activ ales analit țintă, s-au testat comparativ ca electroliti suport NaOH 0, 1M și PBS pH = 7. Figura 14 prezintă voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul **MO_2o** în cei doi electroliti suport și în prezența glucozei cu concentrații cuprinse între 0,2 și 1,8 mM.

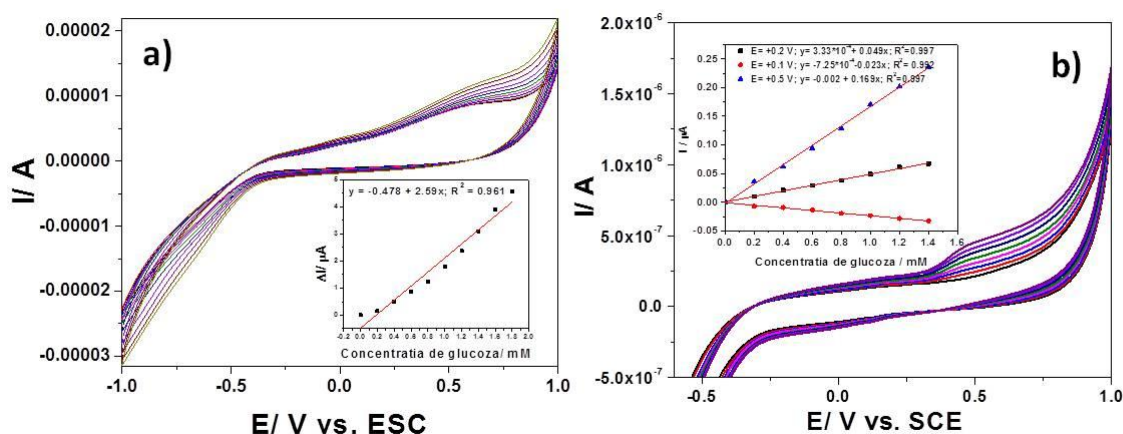


Figura 14. Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M la diferite concentrații de glucoză cu viteza de scanare de $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ cu electrodul **MO_2o**: NaOH 0,1 M (a) și PBS pH=7 (b); Interior: Curbe de calibrare a curentului înregistrat în funcție de concentrația de glucoză

În ambii electroliti suport, electrodul **MO_2o** prezintă activitate electrocatalitică pentru oxidarea glucozei (**M**), procesul de oxidare începând devreme, chiar în domeniu catodic. De asemenea, anumite etape ale procesului de oxidare sunt reversibile, ceea ce permite și o detecție catodică, dar care nu a fost exploatată în acest studiu, întrucât depinde de procesul de oxidare. Trebuie menționat faptul ca în NaOH 0,1 M semnalul electrochimic pentru detecția glucozei este de aproximativ 15 ori mai mare decât în PBS, fapt care dovedește o activitate electrocatalitică mai ridicată a oxizilor de zinc formați în mediu alcalin. Conținutul mai ridicat de CNT îmbunătățește de aproximativ trei ori semnalul electrochimic pentru detecția glucozei.

Activitate 1.6 - Elaborare și validare protocoale de detecție.

Pe baza testelor de caracterizare prezentate anterior au fost elaborate protocoale de detecție pentru glucoză, aleasă ca analit țintă principal și pentru acid uric, ținând cont de prezența sa împreună cu glucoza dar și de sine-stătător, în principal, în urină. Toți electrozii cu conținut de Zn(II) ordonat sau dezordonat prezintă activitate electrocatalitică pentru detecția glucozei, iar prezența CNT îmbunătățește conductivitatea electrică, suprafața electroactivă, componenta capacitivă și domeniul de curenți, cu efect pozitiv asupra semnalului electrochimic. Acidul uric este o substanță biologic activă care poate fi electrooxidată mai ușor, putând fi electrooxidată și pe electrozii de carbon nefiind nevoie electrocatalizator de tipul MMs. Ținând cont de condițiile de detecție ale glucozei, pe lângă voltametria ciclică, au fost testate și voltametria puls diferențială (VPD) și voltametria cu unde patrute (VUP) pentru a îmbunătăți sensibilitatea detecției. Ținând cont de condițiile de operare ale VPD și VUP: pasul de potențial, amplitudinea de modulare și frecvența, acești parametri au fost optimizați și cele mai bune rezultate s-au obținut pentru VPD utilizată la 20 mV pas de potențial, 100 mV amplitudine de modulare și viteza de scanare de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. În aceste condiții a fost testat și acidul uric pentru a verifica interferența acestuia dar și pentru a elabora protocol specific detecției simultane sau selective a unui compus biologic activ în prezența celuilalt.

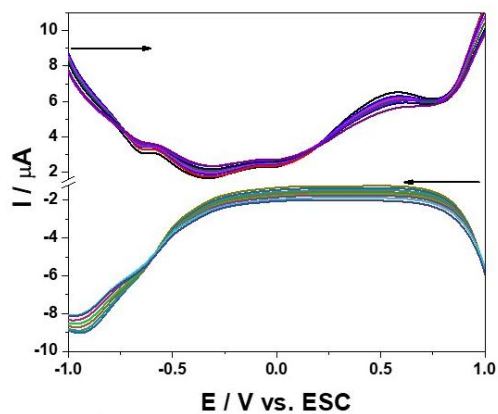


Figura 15. Voltamogramele puls diferențiale înregistrate cu electrodul **MO_2o** în NaOH 0,1 M în prezența unor concentrații de glucoza cuprinse între 0,2 -1,2 mM, precum și în prezența acidului uric 1 mM (săgeata reprezintă direcția de scanare)

selectarea domeniului de potențial de detecție a glucozei de cuprins între -0,30 și -0,05 V/ESC, unde nu se detectează acidul uric, în timp ce în domeniul catodic cuprins între -0,75 și -0,40 V/ESC pot fi detectați prin efect cumulativ cei doi analiți țintă.

Pentru a evalua posibilitatea eliminării interferenței unui analit asupra celuilalt s-au testat două tipuri de membrane cationice una naturală - chitosan și cealaltă sintetică - Nafion. Doi electrozi cu conținut diferit de Zn ordonat au fost modificați, **MO_1o** cu chitosan și **MO_2o** cu Nafion 117 și testați prin VC pentru detecția glucozei și acidului uric (Tabel 6).

Tabel 6. Parametri electroanalitici de detecție a glucozei și a acidului uric cu electrozii **MO_1o** și **MO_2o** în NaOH 0,1 M și PBS (pH 7) în absența chitosanului și a Nafion 117

Electrod	Electrolit suport	Chitosan				Fara Chitosan			
		Glucoza		Acid Uric		Glucoza		Acid Uric	
MO_1o	PBS pH 7	E/V	Sens. $\mu\text{A}/\text{mM}$	E/V	Sens. $\mu\text{A}/\text{mM}$	E/V	Sens. $\mu\text{A}/\text{mM}$	E/V	Sens. $\mu\text{A}/\text{mM}$
			[a]	-	+0.53	10.70	+0.65	18.61	-
MO_2o	0.1 M NaOH	Nafion				Fara Nafion			
		-0.283 (p.a. ^[b])	1.05	-0.28 (p.a.)	1.21	-0.28 3(p.a.)	0.69	- 0.283 (p.a.)	0.65
		0.035 (p.a.)	1.17	0.035 (p.a.)	2.05	0.035 (p.a.)	0.32	0.035 (p.a.)	1.38
		0.4 (p.a.)	1.53	0.40 (p.a.)	2.14	0.4 (p.a.)	-	0.4 (p.a.)	1.77
						0.73 (p.a.)	2.29	0.73 (p.a.)	5.09
-0.63 (p.c. ^[b])	2.98	-0.63 (p.c.)	4.86	-0.61 (p.c.)	2.71	-0.61 (p.c.)	2.95		

^[a]nu s-a detectat

^[b]p.a.-peak anodic; p.c.-peak catodic

Conținutul mare de centri de oxizi metalici ordonați a facilitat detecția glucozei în defavoarea acidului uric, iar prezența chitosanului a permis detecția acidului uric și a împiedicat detecția glucozei. Un rol important îl are și grosimea membranei pe suprafața electrodului dată de numărul de imersări și concentrația suspensiei. În ceea ce privește efectul Nafionului testat pe electrodul **MO_2o**, se remarcă o îmbunătățire a parametrilor electroanalitici de detecție pentru ambii analiți țintă fără a avea selectivitate pentru nici unul dintre ei. S-a testat și influența anionului clorură datorită prezenței acestuia în urină în concentrații ridicate și s-a observat că nu interferează detecția nici unui analit. Stabilitatea electrodului a fost testată prin repetări succesive pentru fiecare tehnică testată iar reproductibilitatea prin repetări în zile diferite cu o nouă șarjă de compoziție de electrod.

Activitate 1.7 - Proiectarea configurației inovatoare a dispozitivelor - elaborare „proof-of-concept”

S-a creat o bază de date electrochimice (**D**) a căror valori și specificații se află în tabelul 7.

Tabel 7. Baza de date electrochimice

Nr. Crt.	Tip	Tehnica	Caracteristici	Domeniul de curent, A	Domeniul de potențial, V vs ESC
1	Voltamet rică	Voltametrie ciclică, VC	Viteza de scanare: $0,01 - 0,5 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	1 mA ~ 10 nA	-3.0 ~ +3.0
2		Voltametrie cu undă liniară, LSV	Viteza de scanare: $0,01 - 0,5 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	1 mA ~ 10 nA	

3		Voltametrie puls diferențială, VPD	Viteza de scanare: 0,01 -0,5V⋅s ⁻¹ ; Pas de potențial: 0,01-0,1 V; amplitudine de modulare: 0,01-0,2 V	1 mA ~ 1 nA	
4		Voltametrie puls normală, VPN	Viteza de scanare: 0,01 -0,5V⋅s ⁻¹ ; Pas de potențial: 0,01-0,1 V; amplitudine de modulare: 0,01-0,2 V;	1 mA ~ 1 nA	
5		Voltametrie cu undă patrată, VUP	Viteza de scanare: 0,01 -0,5V⋅s ⁻¹ ; Pas de potențial: 0,01-0,1 V; amplitudine de modulare: 0,01-0,2 V; frecvența: 5-50 Hz	1 mA ~ 1 nA	
6	Amperometrică	Cronoamperometrie, CA	-un nivel; -maxim 6 niveluri	1 mA ~ 10 nA	
7		Amperometrie multi-puls, MPA	-maxim 6 pulsuri	1 mA ~ 10 nA	

Pornind de la tehnicile electrochimice și gama de curenți și tensiuni prezentate în tabelul 6 ca cerințe de proiectare, s-a proiectat un potențostat cu comunicație wireless folosind bluetooth. Potențostatul a fost astfel proiectat încât să poată folosi trei tipuri de electrozi și anume: sistemul de electrozi clasici folosit la potențostatele de laborator, electrozi planari comerciali precum și electrozi special proiectați.

Pentru *proof of concept* (D) s-a realizat un stand cu un potențostat clasic cu 3 electrozi și o instrumentație National Instruments folosind un SMU de precizie PXIE4141 a cărei gamă de generare și măsură este acoperitoare pentru toate valorile din Tabelul 6 și cu care au putut fi generate forme de undă și realizate măsurători similare cu cele ale potențostatului clasic. Pentru conectarea senzorilor planari și dedicați au fost proiectate și realizate adaptoarele din Figura 16.

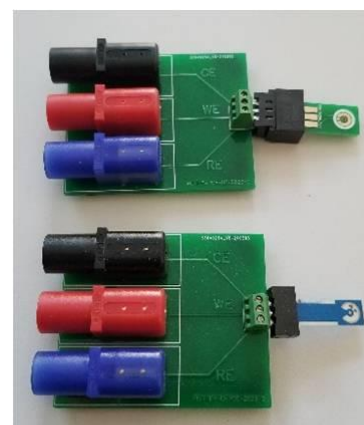


Figura 16. Potențostat realizat pentru micor/nano-electrozi care conține sistemul de 3 electrozi și adaptoarele

Activitate 1.8 - Proiectarea și fabricarea unei plăci de circuite wireless imprimate voltametrice/amperometrice.

În etapa de proiectare au fost elaborați atât senzorii dedicați cât și potențostatul. Imagini din CADul de proiectare sunt prezentate în Figura 17. Pentru partea de comunicație wireless s-a folosit un modul radio Bluetooth BT900 fabricat de compania Laird pentru faptul că este

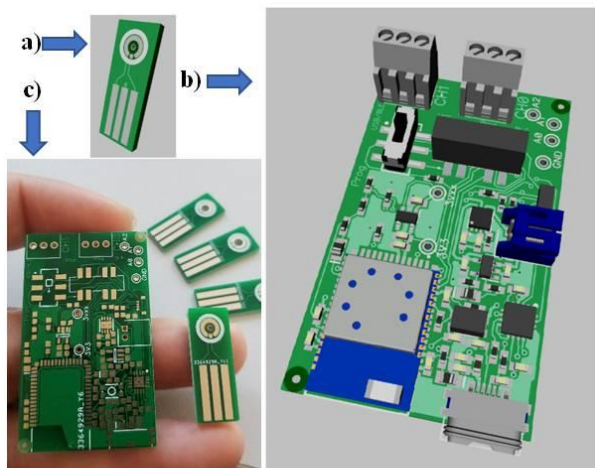


Figura 17. Placa de circuite wireless imprimate voltametrice/amperometrice

programabil. Placa electronică mai conține componente pentru conectarea la calculator prin portul USB precum și un încărcător pentru baterie Li-Ion care poate fi atașată la cupla albastră, bateria se încarcă prin cupla USB. Comutatoarele de pe placă setează placa într-una din cele trei stări: mod de programare al plăcii, mod de lucru folosind transmisie USB și mod de lucru folosind transmisie wireless. Întreaga placă s-a

încadrat în dimensiunea 30x50 mm fiind probabil unul dintre cele mai mici potențiostate existente. În urma proiectării s-a realizat circuitul imprimat și senzorii dedicați care pot fi folosiți cu acest tip de potențiostat. Senzorii dedicați urmează să fie prelucrați în continuare: tehnologic suprafața lor este aurită dar pentru a realiza un senzor final vor necesita platinări, argintări și de asemenea umplerea orificiului de pe electrodul de lucru cu materialul de lucru. De asemenea în această fază a proiectului s-a început partea de configurare a softului Bluetooth pentru realizarea calibrărilor și setărilor necesare a părții analogice a potențiostatului. Rezultatele obținute sunt în limita celor prognozate.

Activitate 1.9 - Diseminare, comunicare și exploatarea rezultatelor proiectului.

Indicatorii prevăzuți și cei realizați în etapa 1 a prezentului proiect sunt detaliate în Tabelul 8.

De menționat, că toate conferințele din cauza situației pandemice au fost desfășurate *on-line*.

Tabel 8. Indicatori realizare ETAPA 1/2021

Indicatori de rezultat Relizat (Prevăzut)	Detalii
	D: 2(2) serii de noi combinații complexe, 8(4) noi MMs, 2(2) MMs cu proprietăți electrocatalitice, 6(2) electrozi MMNA, 6(2) electrozi MONA, 1(1) bază de date pentru tehnici electrochimice, 1(1) "proof-of-concept"
Articole ISI 3 (2) IF total = 15.148	1. La Deda M. <i>et al.</i> , <i>Very Intense Polarized Emission in Self-Assembled Room Temperature Metallomesogens based on Zn(II) Coordination Complexes: An Experimental and Computational Study</i> , J. Mater Chem. C , Advanced Article, doi: 10.1039/d1tc05059a, 2021, IF = 7.393 2. Ilies S. <i>et al.</i> , <i>Graphene Quantum Dots and Cu(I) Liquid Crystal for Advanced Electrochemical Detection of Doxorubicine in Aqueous Solutions</i> , Nanomaterials , <i>11</i> , 2788, 2021, IF = 5.076 3. Szerb E. I. <i>et al.</i> , <i>A luminescent water-soluble Ir(III) complex as potential photosensitizer for two-photon photodynamic therapy</i> , Appl. Sci. , <i>11</i> , 11596, 2021, IF = 2.679 .

<p>Comunicări științifice – prezentări orale 7 (1)</p> <p>Premiul I – prezentare orală Master student Badescu B. (poziția 6)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Andelescu A. A. <i>et al.</i> Polarized Emission from columnar Zn(II) metallomesogens, IUPAC World Chemistry Congress (WCC) and Canadian Chemistry Conference and Exhibition (CCCE), 13 - 20 August 2021. 2. Ilies S. <i>et al.</i> Graphene quantum dots-multiwalled carbon nanotubes paste electrode for sensitive determination of doxorubicin in aqueous solution, Conferința internațională: 7th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, 17-20 Mai 2021, Ostrava, Republica Cehă. 3. Ilies S. <i>et al.</i>, Nanostructured carbon-based electrode for enhanced determination of sodium diclofenac in water, 11th International conference on environmental engineering and management-ICEEM11, 8-10 Septembrie 2021, Muttentz, Switzerland 4. Cretu C. <i>et al.</i>, Cu(I)-based metallomesogens for the fabrication of electrochemical high performance hybrid sensors for non-invasive real time biomedical applications, Smart functional nanomaterials: From synthesis to advanced applications, 07-08 Mai 2021, Roma, Italia. 5. Szerb E. I., Materiale funcționale pe bază de combinații complexe ale metalelor din blocul d, Conferința Cercetării Științifice din Academia Română (CCSAR-2021), 22 noiembrie 2021, Academia Română, România. 6. Badescu B. <i>et al.</i>, Square-wave voltammetry technique for sensitive and fast detection of doxorubicin from aqueous solutions, Student Scientific Session, Faculty Of Food Engineering, Tourism And Environmental Protection, "Aurel Vlaicu" University Of Arad, XIXth Edition, November 25-26, 2021. Premiul I la Secțiunea I: Environmental Science and Engineering, Environmental Protection, Biodiversity, Health, Applied Biology. 7. Buta I. <i>et al.</i>, Mono- and oligonuclear complexes based on Schiff base ligand, Scientific Communications Of Young Researchers MacroYouth'2021, 2nd Edition, November 19, 2021, Iasi, Romania.
<p>Diseminare 1 (0)</p>	<p>Noaptea Cercetătorilor Europeni - 2021, 25 septembrie 2021, "De la chimie distractivă la chimie aplicativă".</p>
<p>Comunicări științifice – postere 3 (3)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Popa E. <i>et al.</i> Bimetallic liquid crystalline functional materials, Simpozion ICT: The 13th Edition of symposium with international participation "New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection", 7-8 octombrie 2021, Timișoara, România. 2. Ilies S. <i>et al.</i>, Zn(II) metallomesogen-carbon nanotubes paste electrode for glucose detection, Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE III), 04 – 05 iunie 2021, Cluj-Napoca, Romania. 3. Andelescu A. A. <i>et al.</i>, New transition metal-based coordination complexes for electrochemical sensing, Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE III), 04 - 05 Iunie 2021, Cluj-Napoca, România.
<p>Site web 1 (1)</p>	<p>https://acad-icht.tm.edu.ro/wp/?page_id=1418</p>

În concluzie, toate activitățile etapei întâi au fost realizate integral.

Timișoara la 06.12.2021

Director Proiect



Dr. SZERB Elisabeta-Ildyko