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 2 – Perioada 01.01.2022 – 31.12.2022

Etapa 2. 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): realizare.

Indicatori propuși: deliverabile (**D**): 1 raport preliminar: 2 serii de noi combinații complexe, 4 noi MMs, 4 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 3 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante, 2 electrozi MMNA, 2 electrozi MONA, 5 protocoale, 1 placă de circuit imprimat, 3 scenarii de aplicație-utilizare specifică-caz; 2 articole ISI (act adițional 2), 3 prezentări orale și 5 postere, actualizare site-web; organizarea unei secțiuni speciale în cadrul simpozionului ICT "*Noi tendințe și strategii în chimia materialelor avansate, cu relevanță în sisteme biologice, tehnică și protecția mediului*" cu titlul: "*Cristale lichide, electrochimie și sensori*".

Activitatea 2.1 - Sinteza și caracterizarea de noi MMs pe bază de cupru, argint, zinc, fier și liganzi promesogenici funcționalizați (piridine, oligopiridine, baze Schiff). D propus: 2 serii de noi combinații complexe.

În acest an activitatea de sinteză s-a concretizat prin obținerea de MMs pe bază de zinc, fier și argint. S-au obținut *2 serii noi de combinații complexe (seria 3* și *seria 4*), a căror structură moleculară sunt prezentate în figura 1 și schema 2. *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*.

Descriere științifică: S-au încercat inițial analogi ai combinațiilor complexe de Zn(II) cu liganzi *tris*-chelanți terpiridinici funcționalizați raportate în primul an (**Zn1_4** - etapa 1), în care centrul metalic a fost schimbat cu ioni de fier și argint. S-a obținut astfel *seria 3* – Figura 1 (**D**). Datorită tendinței diferite de a dirija coordinarea speciilor donoare, cu ionii de fier s-a obținut combinația complexa ionică *bis*-chelată a ligandului terpiridinic (**Fe_1** – Figura 1), iar cu ionul argint s-a obținut o combinație complexă tetra coordinată cu un ligand terpiridinic și un ligand monoanionic benzoat (**Ag_1** – Figura 1). Deoarece nici una dintre combinațiile complexe nu a prezentat proprietăți cristalin lichide datorită numărului insuficient de catene alchilice, s-a sintetizat combinația complexă pe bază de platină, **Pt_1** – Figura 1 (măsuri de atenuare a riscului descrisă în propunerea de proiect). Datorită geometriei plan patrate a ionului metalic în combinația complexă **Pt_1** aceasta prezintă proprietăți de cristal lichid.



Figura 1. Structura chimică a combinațiilor complexe pe bază de Fe(II), Ag(I) și Pt(II)

Pentru obținerea combinațiilor complexe din *seria* 4, s-a încercat o nouă strategie, respectiv obținerea unor liganzi monoanionici benzoat funcționalizați cu catene alchilice care conțin ferocen (diciclopentadienil-Fe(II)). S-a proiectat o strategie de sinteză care permite funcționalizarea ligandului benzoat cu catene care conțin ferocen în diferite poziții ale inelului aromatic (Schema 1).



Schema 1. Strategia de sinteză a liganzilor benzoat funcționalizați cu catene alchilice care conțin ferocen

Cu acești liganzi s-au obținut <u>combinațiile complexe *bimetalice*</u> analoage speciilor de Zn(II) raportate în primul an (Figura 3 - *seria 2*) (**D**). Strategia de sinteză s-a optimizat prin eliminarea precursorului de argint care permite reducerea timpului de reacție prin eliminarea unei etape de sinteză cu randamente major îmbunătățite (Schema 2).

S-au obținut până în prezent 3 combinații complexe bimetalice de Zn(II) și Fe(II) (**Zn/Fe_1-3**, *seria 4*) (**D**). Doar combinația complexă **Zn/Fe_1** prezintă proprietăți de cristal lichid, datorită

unui raport mai mare de catene alchilice. Combinațiile complexe au fost izolate prin precipitare, purificate prin recristalizări repetate și uscate la vid înaintat. Toate cele 6 combinații complexe din *seria 3* și *seria 4* (**D**) sintetizate au fost caracterizate structural prin analiză elementală, spectroscopie AAS, RMN, FT-IR și UV-Vis.



Schema 2. Schema de sinteză a *combinațiilor complexe bimetalice* **Zn/Fe_1-3**, *seria 4*: i) NaOH, EtOH, THF, r.t, 2h; ii) ZnCl₂ in EtOH, r.t, 24h; iii) tpyNEt₂, CHCl₃, MeOH, r.t, 24h.

Activitatea 2.2 - *Caracterizarea proprietăților cristalin lichide ale noilor MMs*. **D propus: 4** noi MMs.

În acest an activitatea 2.2 s-a concretizat prin caracterizarea proprietăților cristalin lichide a 6 MMS: ale combinațiilor complexe noi obținute de Pt_1 și Zn/Fe_1 - tabel 1, și a patru sisteme bimetalice (M1/3 și M1/1 – tabel 2 și figurile 4 și 5, respectiv $M_b1/3$ și $M_b1/1$). *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*.

Descriere ştiințifică: Proprietățile mezomorfice și termice ale combinațiilor complexe din ambele serii au fost investigate prin POM, analiză termică TG/DTG/DTA și DSC și metode difractometrice S/WAXS. Din noile combinații complexe sintetizate, doar două prezintă proprietăți de cristal lichid, cu temperaturi înalte de tranziție (**Pt_1** și **Zn/Fe_1** - tabel 1).

 Tabelul 1. Datele termice pentru combinațiile complexe 11 și 12

Combinația	Mezofaza, ^[a] temperatura de tranziție (°C)
complexă	
Pt_1 [b]	Cr 89 115 Col >260 Iso
Zn/Fe_1	I ciclu: Cr 46 [75.5] Col 148 [18.3] Iso / Iso 141 [17.7] Col
	II ciclu: Col 148 [18.8] Iso / 141 [17.7] Col

^[a] Col: mezofază colonară; ^[b]determinate la POM.

Combinația complexă bimetalică **Zn/Fe_1**, este de mare interes. Pentru domeniul aplicativ al proiectului prezența a doi centri metalici redox activi conectați prin legături coordinative pot conduce la proprietăți cumulative derivate sau sinergetice noi, care pot îmbunătăți activitatea electrocatalitică și/sau de detecție. De aceea considerăm că sistemele bimetalice obținute în acest an constituie o nouă strategie care va aduce rezultate avansate în cercetarea fundamentală

și aplicativă atât în domeniul electrochimiei cât și în domeniul materialelor supramoleculare "soft". Prin strategia de sinteză dezvoltată în acest proiect se vor obține în etapa 3 și combinații complexe bimetalice pe bază de Cu(II)/ferocen, sau pe bază de alte metale 3*d* cu activitate electrochimică de interes: Ni(II) sau Co(II).

De asemenea ligandul tridentat N-donor terpiridinic poate fi substituit cu liganzii chelanți bidentați 2,2'-bipiridina și 1,10-fenantrolina, obținânduse analogi bimetalici ai combinațiilor complexe raportate în primul an, **Zn_5,6** și **Cu_1,2** (Figura 2).



Figura 2. Structura moleculară a combinațiilor complexe raportate în etapa 1, utilizate pentru obținerea de sisteme bimetalice cristalin lichide.

Așa cum a fost raportat în prima etapă, aceste combinații complexe, deși izostructurale, se organizează la temperaturi relativ joase în mezofaze columnare cu simetrie diferită, în funcție de natura centrului metalic (Col_h pentru combinațiile complexe ale Cu(II) și Col_r pentru combinațiile complexe ale Zn(II)). Încurajați de rezultatele obținute cu combinațiile complexe bimetalice **Zn/Fe** și având în vedere beneficiile unor sisteme bimetalice cristalin-lichide am explorat miscibilitatea compușilor izostructurali raportați anul trecut **Zn_6** și **Cu_2** pe bază de 1,10-fenantrolina. Sistemele bimetalice au fost obținute prin dizolvarea unor cantități specifice într-un volum minim de solvent, urmată de sonicare și evaporare în condiții normale și uscare la vid (Figura 3). În funcție de rapoartele moleculare utilizate au fost obținute trei amestecuri, **M1/3**, **M1/1** și **M3/1** (Figura 3).



Figura 3. Schema de sinteză a sistemelor bimetalice Cu/Zn.

Amestecurile obținute au fost investigate prin POM, DSC și S/WAXS. La POM s-au observat texturi birefringente tipice columnare pentru două din amestecuri, respectiv M1/3 și M1/1, M3/1 prezentând o textură puțin birefringentă și neomogenă (Figura 4).

Tranzițiile de fază ale sistemelor bimetalice obținute au fost determinate prin analiză DSC.

Datele sunt colectate în Tabelul 2 și Figura 4.

 Tabelul 2. Datele termice pentru sistemele bimetalice obținute

Combinația		Mezofaza, ^[a] temperatura de tranziție (°C) și entalpia de tranziție
complexă		$(\Delta H [kJ \cdot mol^{-1}])^{[b]}$
M1/3	I ciclu	Cr 39.9 [1.6] Col 89.3 [3.3] Iso / Iso 86.3 [1.9] Col
	II ciclu	Col 39.9 [0.2] Col 88.1 [1.9] Iso / Iso 86.2 [2.5] Col
M1/1	I ciclu	Col 77.1 [2.4] Iso / Iso 73.9 [1.9] Col
	II ciclu	Col 77.3 [1.6] Iso / Iso 73.9 [1.9] Col
M3/1	I ciclu	Cr + Col 62.2 [37.7] Col + Col 82.4 [2.2] Col + Iso 95.6 [1.2] Iso / Iso
		79.3 [4.7] Col + Cr
	II ciclu	Cr + Col 81.2 [1.4] Col + Iso 95.6 [1.1] Iso / Iso 79.2 [4.3] Col + Cr

^[b]Cr: solid cristalin, Col: mezofază columnară; ^[b]date DSC: entalpia de tranziție este calculată cu media dintre masele moleculare ale metalomesogenilor precursori.



Figura 4. Termogramele DSC ale amestecurilor și imaginile POM obținute.

Din datele termice și observațiile la microscop se observă obținerea unor sisteme omogene noi cu tranziții noi și texturi columnare diferite de ale precursorilor pentru amestecurile M1/3 și M1/1, iar amestecul M3/1 în care combinația complexă de Zn(II) este în exces, are proprietăți termice rezultate din suprapunerea termogramelor precursorilor, iar din observațiile la

microscop se observă de asemenea un amestec neomogen de compuși. Difractogramele S/WAXS ale amestecurilor înregistrate confirmă aceste observații (Figura 5).



Figura 5. Difractograme S/WAXS pentru amestecurile bimetalice (T, temperatura la care a fost efectuată măsurătoarea): a) Starea condensată inițială; b) primul ciclu răcire; c) primul ciclu răcire.

O posibilă explicație pentru obținerea unor sisteme bimetalice în cazul amestecurilor cu raport echimolecular sau cu precursor de Cu(II) în exces poate fi structura mai flexibilă a acestuia. Ionii metalici în ambele combinații complexe (**Zn_6** și **Cu_2**) se află într-o geometrie tetraedrică, preferată de ionul de zinc, pe când ionul de cupru în starea de oxidare 2+ preferă o geometrie penta- sau hexaedrică. De obicei ionul de Cu(II) tetracoordinat suferă o distorsiune spre geometria plan-patrată care facilitează ordonarea în structuri columnare.

De asemenea, s-au obținut și caracterizat prin observații POM și DSC amestecurile analoage obținute din precursorii pe bază de 2,2'-bipiridină raportați în prima etapă: Zn_5 și Cu_1 – Figura 2. Din acești precursori au rezultat amestecurile $M_b1/3$, $M_b1/1$ și $M_b3/1$ cu un comportament termic și mezomorfic similar amestecurilor analoage pe bază de 1,10-fenantrolina (M1/3, M1/1 și M3/1).

Activitate **2.3** - *Caracterizare electrochimică preliminară a noilor MMs*. *D propus:* **4 MMs cu proprietăți electrocatalitice.**

În acest an activitatea 2.3 s-a concretizat prin caracterizarea proprietăților electrocatalitice a 4 MMS: (D): combinația complexă bimetallică Zn/Fe_1 și trei amestecuri ale combinațiilor complexe de Cu(II)-Zn(II) în diferite rapoarte ($M_b1/3$, $M_b1/1$ și $M_b3/1$). *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*.

Descriere ştiințifică: MMs s-au caracterizat electrochimic utilizând tehnica voltametriei ciclice (VC) cu un electrod de carbon vitros (GC) în intervalul de potențial de la -1,5 V la +1,0 V/+1,5 V (ESC) prin simpla imersare a GC în MMs și caracterizat în NaOH 0,1 M selectat considerând obținerea ulterioară a MONA din MMNA.

În Figura 6 sunt reprezentate voltamogramele ciclice înregistrate în soluții de NaOH 0,1 M cu electrodul de GC modificat cu **Zn/Fe_1** comparativ cu electrodul de GC modificat cu precursorul ferocenului (**P_1** – Schema 1).



Figura 6. Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M la viteza de scanare de 0,05 V·s⁻¹ cu electrodul de GC modificat cu **Zn/Fe_1** (curba albastra) și **P_1** (curba rosie) comparativ cu GC nemodificat (curba neagră) în domeniul de potential: a) -1,5 V la +1,0 V/ESC și b) -1,5 V la +1,5 V/ESC.

Este bine cunoscut faptul că ferocenul/feroceniul (Fc/Fc+) este un sistem redox reversibil bazat pe transferal unui electron, iar oxidarea Fc este evidențiată la valoarea potențială de aproximativ +0,5 V/SCE, dar lipsa peakului catodic corespunzător arată că sistemul redox nu este reversibil (Figura 7a). Acest peak de oxidare este redus atunci când Fc este integrat în complexul de Zn. De asemenea, nu se găsesc alte peakuri corespunzătoare manifestării electrochimice a Zn, aspect care se va studia în detaliu în etapa următoare. Când domeniul de potențial a fost extins în domeniul anodic mai larg (Figura 7b), reacția de descărcare a oxigenului (OER) este evidențiată implicând etapa de difuzie, care este cea mai rapidă în prezența ferocenului și ușor atenuată în prezența complexului **Zn/Fe_1**. De asemenea, peakurile catodice sunt corelate cu peakurile anodice, care confirmă reacțiile de reducere a oxigenului ca procese principale în intervalul catodic.

În ceea ce privește cele trei amestecuri de MMs ale Cu(II) și Zn(II) pe bază de bipiridină în diferite rapoarte, într-o primă etapă s-au înregistrat voltamogramele ciclice în soluții de NaOH 0,1 M cu electrodul de GC modificat cu $M_b1/1$ comparativ cu precursorii de Cu(II) și respectiv Zn(II) (Cu_1, Zn_5 – Figura 2) (Figura 7a), iar în cea de-a doua etapă voltamogramele ciclice în soluții de NaOH 0,1 M cu electrodul de GC modificat cu cele trei amestecuri Zn(II)-Cu(II) în cele trei rapoarte ($M_b1/3$, $M_b1/1$ și $M_b3/1$) (Figura 7b).

În comparație cu precursorii simpli ai Cu(II) și Zn(II) (**Cu_1** și **Zn_5** – Figura 2) și cu GC nemodificat, complexul de amestecuri se caracterizează prin conductivitate foarte mică, aspect care nu permite evidențierea comportamentelor redox ale siturilor metalice. Trebuie menționat faptul că, datorită diferențelor de consistență a amestecurilor față de precursori, în primul caz

s-a imersat direct electrodul în material, pe când natura precursorilor (pulberi semicristaline) a impus pregătirea electrozilor prin impregnare în soluții în care combinațiile complexe sunt sub formă de suspensii. Acest aspect a influențat răspunsul electrochimic și a împiedicat o comparare simplă. În cazul sistemului bimetalic $M_b 1/1$, sunt ușor evidențiate două peakuri anodice: primul la aproximativ +0,7 V/SCE corespunzător oxidării cuprului, iar celălalt la aproximativ +1,1 V/SCE, deplasat la o valoare mai pozitivă în comparație cu GC și precursorul Zn(II) (Zn_5).



Figura 7. Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M la viteza de scanare de 0,05 V·s⁻¹ în domeniul de potențial cuprins între -1,5 V și +1,5 V/ESC cu electrodul de GC modificat cu: (a) $M_b 1/1$ (curba rosie), **Zn_5** (curba albastră), precursor de **Cu_1** (curba magenta) comparativ cu GC nemodificat (curba neagră) și (b) $M_b 1/1$ (curba rosie), $M_b 3/1$ (curba albastră) și $M_b 1/3$ (curba magenta)

Dupa cum s-a raportat în etapa precedentă pentru CC ale Zn(II), s-a demonstrat că și electrochimia cuprului în mediu alcalin este complexă deoarece sunt produse atât specii solubile, cât și insolubile. În general, în timpul scanării anodice s-au identificat două stări de oxidare (Cu(I) și Cu(II)), iar o a treia stare de oxidare, Cu(III) a fost propusă/postulată că s-ar institui la potențiale mai pozitive, apropiate de domeniul degajării oxigenului. Speciile Cu(II) și Cu(III) rezultate la potențiale pozitive pot fi prezente pe suprafața electrodului ca și hidroxizi și oxizi în echilibru cu specii din soluție, iar hidroxizii formați inițial pot fi transformați în oxizii corespunzători prin îmbătrânire. De asemenea, s-a postulat că specia Cu(III) poate fi formată doar când soluția este puternic alcalină, respectiv concentrația OH⁻ este 0.1 M sau mai mare. S-a constatat de asemenea că pentru soluțiile în care [OH⁻] > 0.1M raportul dintre sarcinile anodice și catodice au fost mai mari decât 1, constatare atribuită formării speciilor solubile în proporții crescute. În cadrul domeniului catodic, reducerea O₂ dizolvat interior și exterior, care ar putea decurge prin transferul a 4 electroni sau prin două etape successive în care sunt implicați câte doi electroni este în concordanță cu evoluția anodică a O₂ pentru fiecare compoziție de electrod.

Activitate 2.4 – Optimizarea proprietăților mezomorfe și electrochimice ale MMs testați. D propus: 3 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante.

În acest an activitatea 2.4 s-a concretizat prin caracterizarea proprietăților electrocatalitice a **3 amestecuri bimetalice MMs**, (M1/1, M3/1 și M1/3): M3/1 este performant pentru detecția selectivă a glucozei în prezența de acid uric, M1/3 este performant pentru detecția selectivă a acidului uric în prezența glucozei și M1/1 este performant pentru detecția simultană a celor doi bioanaliți (D). Considerând rezultatele obținute, nu a fost necesară o optimizare ulterioară a structurii moleculare a combinațiilor complexe. *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*.

Descriere ştiinţifică: Optimizarea proprietăților mezomorfe s-a realizat în activitatea 2.2 și 2.3 prin obținerea unor metalomesogeni izostructurali pe bază de doi liganzi N^N chelanți (2,2'- bipiridina și 1,10-fenantrolina) și prin obținerea sistemelor bimetalice corespunzătoare în care rapoartele dintre metalomesogenii de Zn(II) și Cu(II) au fost variate. Toate aceste amestecuri au fost investigate din punct de vedere structural și electrochimic. Considerând cele trei amestecuri bimetalice de Cu(II)-Zn(II) în diferite rapoarte (M1/1, M3/1 și M1/3), acestea au fost testate în prezența glucozei (GLU) și a acidului uric (AU), considerând posibilitatea detecției selective a GLU în prezența AU având în vedere că s-au elaborat protocoale de detecție selectivă a AU prezentate în secțiunea de mai jos și publicate în *Nanomaterials*, *12*, 4215, **2022**.



Figura 8. a) Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M (fond) la viteza de scanare de 0,05 $V \cdot s^{-1}$ în domeniul de potențial cuprins între -1,5 V și +1,5 V/ESC cu electrodul de GC modificat cu **M1/3** în prezența diferitelor concentrații de GLU (1-5 mM) peste care s-au adăugat 1 și 2 mM AU; b) Curba de calibrare a curentului util vs concentrația de GLU.

S-au testat semnalele electrochimice în prezența GLU și a AU pentru cele trei rapoarte de amestecuri și s-a găsit că sistemul bimetalic **M3/1** permite detecția GLU la potențialul de +1,15 V/ESC, la care AU nu este detectat deși oxidarea acestuia începe la potențial foarte negativ (Figura 8a,b). Acest comportament arată potențialul ridicat pe care îl are acest amestec, selectat

pentru detecția selectivă a GLU în prezența AU (MMs cu proprietăți electrocatalitice performante – **D**). De asemenea, **M1/3** este performant pentru detecția selectivă a acidului uric în prezența glucozei și **M1/1** este performant pentru detecția simultană a celor doi bioanaliți.

Activitate 2.5 – Obținerea electrozilor MMNA. Caracterizare morfo-structurală și electrochimică. D propus: 2 electrozi MMNA.

În acest an activitatea 2.5 s-a concretizat prin obținerea și caracterizarea proprietăților electrocatalitice a **2 electrozi MMNA** pe bază de sisteme bimetalice cristalin lichide (**M1/1**), (**D**). *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*.

Descriere științifică: M1/1 a fost utilizat pentru a obține două compoziții de electrozi MMNA (D) prin amestecare cu nanotuburi de carbon (CNT) și ulei de parafina (UP). S-au investigat două rapoarte: 12.5:1:3 - M1/1 : CNT : UP și 50:1:3 - M1/1 : CNT : UP %g/g. Aceste sisteme au fost caracterizate structural prin spectroscopie FT-IR, iar organizarea în structuri supramoleculare a fost determinată prin analiza POM și DSC. Ca date reprezentative se prezintă cele obținute pentru electrodul care conține 50:1:3 - M1/1 : CNT : UP %g/g. Spectrul FT-IR al compoziției electrodului este prezentat în Figura 9a comparativ cu spectrele precursorilor.



Figura 9. a) Spectrul FT-IR al electrodului pasta 50:1:3 - M1/1 : CNT : UP (curba magenta) comparativ cu precursorii; b) Termogramele DSC ale electrodului pasta 50:1:3 - M1/1 : CNT : UP și ale sistemului bimetalic precursor M1/1.

Acesta conține benzile relative la vibrațiile C-H bending și de deformare în plan rocking ale catenelor alchilice din MMs și ale uleiului de parafină și benzile caracteristice combinațiilor complexe precursoare. Amestecul este organizat la temperatura ambientă, prezentând o textură birefringentă (Inset figura 9b). Temperatura de isotropizare este de 39.2°C, determinată prin DSC, amestecul având o consistență fluidă. Se va încerca reducerea raportului uleiului de parafină pentru a obține sisteme mai ordonate.

Activitate 2.6 - Obținerea electrozilor MONA. Caracterizarea morfo-structurală și electrochimică. D propus: 2 electrozi MONA.

În acest an activitatea 2.6 s-a concretizat prin obținerea a doi electrozi MONA *in-situ* prin procesele de reducere/oxidare parțială a combinațiilor complexe din electrozii MMNA obținuți la activitatea 2.5 la oxizi metalici (**D**). Aceștia au rezultat cu proprietăți electrocatalitice performante. *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*.

Descriere ştiințifică: Prin testarea electrochimică a celor doi electrozilor MMNA s-au obținut *in-situ* electrozii MONA corespunzători prin procesele de reducere/oxidare parțială a combinațiilor complexe la oxizi metalici (**D**). Rezultatele pentru electrodul 50:1:3 - **M1/1** : CNT : UP % g/g sunt prezentate în Figura 10 comparativ cu **M1/1**.



Figura 10. Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M la viteza de scanare de 0,05 V·s⁻¹ în domeniul de potențial cuprins între -1,5 V și +1,5 V/ESC cu electrodul: a) pasta 50:1:3 - **M1/1** : CNT : UP (curba roșie) comparativ cu GC modificat cu M1/1 (curba neagră) și b) pasta 50:1:3 - **M1/1** : CNT : UP (curba roșie) comparative cu 12.5:1:3 - **M1/1** : CNT : UP (curba neagră).

Integrarea sistemului bimetalic **M1/1** în nanotuburi de carbon într-o compoziție în care predomină complexul (Figura 10a) permite o evidențiere mai clară a sistemelor redox care apar în timpul scanării, atât în domeniul anodic cât și în domeniul catodic, observându-se mai clar și peakurile Cu(I) și Cu(II). Un conținut mai mare de CNT (Figura 10b) arată, așa cum era de așteptat, curent capacitiv mai mare și o aplatizare a peakurilor corespunzătoarele sistemelor redox a celor două site-uri metalice (Cu(II) și Zn(II)). S-au obținut și sistemele analoage cu sistemul bimetallic $M_b1/1$, cu comportament electrochimic asemănător. Astfel, s-au obținut încă două sisteme electrochimice performante (**D**): 50:1:3 - **M1/1** : CNT : UP și 50:1:3 - $M_b1/1$: CNT : UP.

Activitate 2.7 - Elaborare și validare protocoale. D propus: 5 protocoale.

În acest an activitatea 2.7 s-a concretizat prin obținerea 5 protocoale dezvoltate pentru detecția individuală/simultană a AU, însumate în Tabelul 3 (**D**). *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*.

Descriere științifică: Pe baza caracterizării electrochimice a electrozilor cu MM pe bază de Zn(II) în CNT și ulei de parafină cu raport diferit Zn-CNT prezentați în etapa precedentă

(**MO_1o**, **MO_2o** și **MO_3o**), s-a selectat electrodul **MO_3o** pentru detecția individuală a AU și selectivă a AU în prezența dopaminei (DA), glucozei (GLU) și acidului ascorbic (AA), potențiali interferenți prezenți în fluidele biologice, de exemplu în sânge și urină.

Un comportament electrochimic foarte interesant s-a determinat în domeniul catodic (-1,50 până la -1,2 V/SCE) utilizând electrozii EC și tehnica de voltametrice ciclică (VC), care s-a utilizat atât pentru caracterizare în prezența analitului țintă (UA) cât și pentru elaborarea primului protocol de detecție. Obținerea unui răspuns anodic într-un domeniu puternic catodic prin scanarea potențialului de electrod este neașteptată și s-ar putea datora sistemului redox de formare a Zn și ZnO și dizolvarea acestora, sistem care este afectat de prezența UA prin formarea complexului de tip Zn:acid uric și descompunerea acestuia.

Ca exemplu, în Figura 11a,b sunt prezentate seria de VC înregistrate la concentrații diferite de UA (1-5 mM) și curbele de calibrare obținute la potentialele de detecție identificate (-1,20 V; - 1,50 V și +0,50 V/ESC)



Figura 11. a) Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M la o viteză de scanare de 0,05 V·s⁻¹ cu electrodul de **MO_30** (curba neagră) în prezența AU 1-5 mM, în domeniul de potential -1,50 V la +1,0 V/ESC; b) Calibrarea curentului vs. concentrația AU.

Comparând sensibilitățile obținute la cele trei potențiale, se observă că cele mai bune rezultate se obțin în domeniul catodic față de domeniul anodic, unde se obține semnal electrochimic pe baza oxidării anodice a AU.

Luând în considerare potențialul tehnicilor voltametrice avansate (voltametrie puls diferențială-VPD și voltametrie cu unde patrate-VUP), s-au realizat studii pentru selectarea condițiilor optime de operare specifice fiecărei tehnici, aplicată după o etapă de precondiționare a suprafeței electrodului prin menținere la valoarea potențialului de -1,50V/ESC, timp de 120 secunde. Astfel, au fost variate amplitudinea de modulare și pasul de potential pentru VPD și pentru VUP, pentru aceasta din urmă s-a variat și frecvența. Rezultatele obținute în condițiile de operare optime pentru VPD (amplitudinea de modulare 200 mV, pas de potențial 4 mV și viteza de scanare 0,1 V·s⁻¹) sunt prezentate în Figura 12a,b, iar pentru VUP (viteza de scanare 0,32 V·s⁻¹, amplitudinea de modulare 300 mV; pas de potențial 4 mV și frecvența de 8 Hz) sunt prezentate în Figura 13a,b.



Figura 12. a) Voltamogramele puls-diferențiale înregistrate în domeniul de potențial -1,50 V \rightarrow +1,0 V cu viteza de scanare 0,1 V·s⁻¹, amplitudinea de modulare 200 mV; pas de potențial 4 mV, în electrolit suport NaOH 0,1 M pentru electrodul de **MO_30** în prezența AU 1-7mM . b) Calibrarea curentului vs. concentrația AU.



Figura 13. a) Voltamogramele cu unda pătrată înregistrate în domeniul de potențial $-1,5 \text{ VV} \rightarrow +1,0 \text{ V}$ cu viteza de scanare $0,32 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, amplitudinea de modulare 300 mV; pas de potențial 4 mV și frecvența de 8 Hz în electrolit suport NaOH 0,1 M pentru electrodul de **MO_30** în prezența AU 1-8mM. b) Calibrarea curentului vs. concentrația AU.

Cunoscând utilitatea tehnicilor amperometrice în aplicații practice, studiile s-au centrat pe elaborarea unor protocoale pentru detecția amperometrică selectivă a AU. Astfel, atât prin amperometria dublu puls cât și prin amperometria multi puls a fost posibilă detecția amperometrică anodică și catodică a AU (Figurile 14a,b și 15a,b), ultima permițând obținerea unor sensibilități mult mai bune, datorită aplicării pulsurilor de potențial care permit oxidarea AU, care pot fi și ele folosite pentru detecție. Rezultatele obținute au permis elaborarea a cinci protocoale de detecție (**D**), dintre care trei voltametrice și două amperometrice (Tabel 3), cele mai bune sensibilități obținându-se pentru protocolul voltametric utilizând tehnica de voltametrie cu unde patrate.



Figura 14. Amperometrie multi-puls înregistrată pe electrodul de **MO_30** prin adaos continuu de 1mM AU în electrolit suport NaOH 0,1 M, înregistrate la E1 = -1,20 V, E2 = -1,50 V, vs SCE. b) Calibrarea curentului vs concentrația AU.



Figura 15. Amperometrie multi-puls înregistrată pe electrodul de **MO_30** prin adaos continuu de 1 mM AU în electrolit suport NaOH 0,1 M, înregistrate la E1 = -1,50 V timp de 0,10s, E2 = -1,20 V timp de 0,03s, E3 = +0.10 V timp de 0,05s, și E4 = +0,70 V timp de 0,05s vs SCE. b) Calibrarea curentului vs concentrația AU.

Pentru validare s-a studiat aplicarea electrodului de pastă **MO_30** folosind amperometria multi puls pentru a determina conținutul de AU în probe reale de urină umană. Proba de urină a fost amestecată cu 1 M soluție NaOH pentru a obține 0,1 M NaOH în urină reală. Amperometria optimizată multi puls a fost aplicată în amestecul de 0,1 M NaOH cu urină reală ca electrolit suport și s-au adăugat concentrații cunoscute de acid uric. Toate răspunsurile au crescut pe măsură ce concentrația de AU a crescut. În același electrolit suport, trei adaosuri succesive de urină reală de 10 mL au condus, de asemenea, la răspunsuri amperometrice mai mari și, pe baza

curbei de calibrare, conținutul de acid uric în urină reală a fost determinat și validat de rezultatele laboratorului medical (400 mg AU/dm³).

Compus farmaceutic	Tehnică	Potențial	Sensibilitate/
ţintă	electrochimică	detecție/ V	µA/mM
		-1,20	21,38
	VC	-1,50	26,29
		+0,50	6,78
	VPD	-1,28	14,70
		-0,15	7,75
Acid uric	VUP	-1,27	67,80
		-0,24	24,70
	APM 2 nivele	-1,20	3,63
		-1,50	16,16
	APM 4 nivele	-1,20	16,16
		-1,50	33,84

Tabel 3. Performanțe electroanalitice obținute prin protocoalele dezvoltate pentru detecția individuală /simultană a AU.

Activitate 2.8 - Proiectarea și fabricarea unei plăci de circuite wireless imprimate voltametrice/amperometrice. D propus: 1 placă de circuit imprimat.

În acest an activitatea 2.8 s-a concretizat prin fabricarea unei plăci de circuit imprimat, prezentat în figura 18 (**D**). *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*.

Descriere ştiințifică: Pornind de la echipamentul proiectat în etapa anterioară corespunzătoare anului 2021 a cărui schema funcțională este prezentată în imaginea din Figura 17, în etapa actuală s-a trecut la *realizarea și testarea funcțională a echipamentului*. *Astfel, s-a fabricat un sistem de sensing ultrasensibil portabil cu wireless integrat (MONA-WEPS) – (D).*



Figura 17. Schema funcțională a MONA-WEPS.

Plantarea circuitelor electronice pe placa de circuit imprimat, fiind vorba de un singur prototip, a fost realizată folosind tehnologia *vapor phase soldering* pentru a evita posibilitatea de distrugere a componentelor prin lipire manuală sau folosirea unui cuptor industrial. Au fost testați parametrii de funcționare la nivel electric a sistemului obținut (**D**) care arată ca în imaginea din Figura 18. In zona încercuită cu roșu a fost realizată o corecție de proiectare și execuție, noile componente electronice folosite păstrând funcționalitatea globală a echipamentului.



Figura 18. Sistemul MONA-WEPS optimizat.

Activitate 2.9 – Asamblarea, caracterizarea, testarea și validarea plațformei wireless integrat MONA-WEPS. **D propus: 3 scenarii de aplicație-utilizare specifică-caz.**

În acest an activitatea 2.9 s-a concretizat prin obținerea a *3 scenarii de aplicație-utilizare specifică-caz,* descrise în continuare (**D**). *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate*. *Descriere științifică:* Au fost realizate următoarele 3 scenarii de lucru (**D**):

1. Testarea voltametriei ciclice, în care domeniul de potențial să fie cuprins între -2,00 la +2,00 V/ESC, cu viteze de scanare cuprinse între 0,05 V·s⁻¹-0,300 V·s⁻¹, domeniul de current între 1 nA - 0,1 A;

2. Testarea voltametriei cu unde patrate, pasul de potential cuprins între 10 mV-200 mV, amplitudinea de modulare între 20 mV-200 mV și frecvența între 8-100 Hz, cu viteze de scanare de cel putin $0,100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

3. Testarea amperometriei multi puls, care să permită aplicarea a cel puțin două pulsuri de potențial, cu timpi de pulsare cuprinși între 0,01-0,2 secunde.

De asemenea s-a testat cu succes comunicarea wireless intre un telefon și echipament, mai precis echipamentul este capabil de comunicație tip Bluetooth BLE tip 4 și 5 putând să trimită pachete radio tip advertise și să accepte conexiuni pentru transferul de date. Parametrii obținuți cu acest sistem sunt în aceeași gamă cu cei folosiți în faza anterioară de *proof-of-concept* și ca urmare nu a trebuit să se revină la etapele anterioare respective corespunzatoare activității 1.7. Datele pentru voltametrie și amperometrie se obțin în format digital, atât curentul cât și tensiunea, putând fi transmise prin sistemul Bluetooth utilizând două caracteristici separate specifice Bluetooth și citite în timp real de un dispozitiv mobil conectat la sistem.

Activitate 2.10 - Diseminare, comunicare și exploatarea rezultatelor proiectului. D propus: 2 articole ISI (act adițional 2), 3 prezentări orale și 5 postere, actualizare site-web; organizarea unei secțiuni speciale în cadrul simpozionului ICT "Noi tendințe și strategii în chimia materialelor avansate, cu relevanță în sisteme biologice, tehnică și protecția mediului" cu titlul:

"Cristale lichide, electrochimie și sensori".

În acest an activitatea 2.10 s-a concretizat prin publicarea a 2 articole ISI, 5 prezentări orale și 5 postere și secțiunea specială (**D**). De asemenea au mai fost efectuate 2 diseminări. *Obiectivele activității au fost realizate în totalitate (Tabel 4)*.

Descriere. În cadrul Simpozionului cu participare internațională "New Trends and Strategies in the Chemistry of Advanced Materials with Relevance in Biological Systems, Technique and Environmental Protection", eveniment organizat anual de Institutul de Chimie "Coriolan Drăgulescu" (ICT), a fost organizat o Secțiune specială dedicată ariei tematice a proiectului cu titlul: "Liquid crystals, electrochemistry and sensors". Site web: New Trends in Chemistry 2022 - Event Page (newtrends-timisoara.ro). Au fost contactați cercetători de renume din domeniu științelor materiale "soft" și electrochimie, primind răspunsuri pozitive de la cercetători de la Universitatea din Calabria (IT), Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" (RO) și Universitatea Politehnica din Timișoara. De asemenea au participat cu postere tineri cercetători de la Academia Bulgară de Științe, Universitatea Politehnica Timișoara, colegi de la Institutul de Chimie "Coriolan Drăgulescu" și membrii proiectului.



Figura 19. a) Deschiderea Simpozionului de către Dna Director COSTIȘOR Otilia; b) Deschiderea Secțiunii speciale dedicate proiectului PCE 48/2021 de către Prof. MANEA Florica; c,d) Prezentarea proiectului de către Dr. SZERB Elisabeta-Ildyko și Dr. Ing. Nicolae Ionel V; e) Poză de grup participanți Simpozion.

Obiectivul major al *Secțiunii speciale* a fost să aducem o creștere calitativă a proiectului prin prezentarea celor mai noi rezultate în domeniile de interes ale proiectului, respectiv chimia

supramoleculară "soft", electrochimie și biotehnologie. Secțiunea specială a fost condusă de Prof. F. Manea și a început cu o prezentare a domeniului proiectului și a rezultatelor obținute, susținută de Dr. E. I. Szerb și Dr. Ing. I.V. Nicolae. Au fost prezentate conferințe invitate: Prof. M. P. De Santo (cristale lichide) și Dr. M. Brebu (electrochimie și biotehnologii). În total au fost 23 participanți, 5 prezentări orale și 6 postere (Figura 19).

Sumar al progresului (livrabile realizate, indicatori de rezultat, diseminarea rezultatelor, *justificare diferențe - nu este cazul*). Indicatorii prevăzuți și cei realizați în etapa 2 a prezentului proiect sunt detaliate în Tabelul 4.

Tabel 4. Indicatori realizare ETAPA 2/2022

Tabel 4. Indicatori realizate ETATA 2/2022					
Indicatori de rezultat					
Detalii					
D: 2 serii de noi combinații complexe, 6 noi MMs, 4 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 3 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante, 2 electrozi MMNA, 2 electrozi MONA, 5 protocoale, 1 placă de circuit imprimat, 3 scenario de aplicatie-utilizare specifică-caz.					
Articole ISI					
Prevăzut: 2 Realizat: 2 - FI total = 8.557					
 Andelescu A.A. et al., Pentacoordinated Liquid Crystalline Zn(II) Complex Organized in Smectic Mesophase: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties, Appl. Sci., 12, 8306, 2022. IF = 2.838 Negrea S. et al., Design of Nanostructured Hybrid Electrodes Based on a Liquid Crystalline Zn(II) Coordination Complex-Carbon Nanotubes Composition for the Specific Electrochemical Sensing of Uric Acid, Nanomaterials, 12, 4215, 2022, IF = 5.719 					
Comunicări științifice – prezentări orale					
Prevăzut: 3 Realizat: 5					
 Andelescu A. A. et al. Zn(II) metallomesogens: from polarized emission to electrochemical sensing, 14th National SICL Meeting, 22-23 Septembrie 2022, Padua, Italy. Szerb E.I. et al. Metallomesogens as functional materials for advanced electrochemical sensing, Conferința internațională: 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 07-09 Septembrie 2022, Sinaia, România. Crețu C. et al., Functional materials based on bimetallic metallomesogens, Conferința Națională de Chimie, Ediția XXXVI, 04-07 Octombrie 2022, Călimănești-Căciulata, România. Szerb E.I. et al, Liquid crystals, electrochemistry and sensors, Simpozion ICT: The 14th 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", 20-21 octombrie 2022, Timişoara, România. Bută I. Et al., New 3d metal coordination complexes with N- and O- donor ligands: synthesis, structural characterization and optical properties, "28th International Symposium on Analytical and Environmental Problems (ISAEP 2022)" online, 14-15 November 2022, Szeged, Ungaria. 					
Diseminare					
Prevăzut: 0 Realizat: 2					
Noaptea Cercetătorilor Europeni - 2022, 30 septembrie 2022, NOKIA Campus, Timișoara, Romania. Participare ICT la programul "Educația e cheia", proiect "Teach with inEDU", derulat în perioada					

3-10 octombrie 2022, INCUBOXX Timișoara.

Comunicări științifice - postere

Prevăzut: 5	Relizat: (5) - Bursa taxă participare SChR:				
	Prezentare poster Master student Badescu B.				
	(poziția 2)				
1. Buta I. et al. Isostructural Metallomesogens based on Ni(II) and Zn(II). Synthesis, Liquid-					
Crystalline Properties of pristine complexes and their mixtures, 14 th National SICL Meeting, 22 - 23					
Septembrie 2022, Padua, Italy.					
2. Badescu B. et al., Bimetallic mesogens based	l on Zn(II) and Fe(II) ions, Conferința Națională de				
Chimie, Ediția XXXVI, 04-07 Octombrie 2022	, Călimănești-Căciulata, România.				
3. Popa E. et al, Bimetallic liquid crystalline materials based on Zn(II) and Cu(II) coordination					
complexes, Simpozion ICT: The 14th Edition of	complexes, Simpozion ICT: The 14 th 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", 20-21 octombrie 2022, Timisoara, România.					
4. Buta I. et al, Structural and optical propertie	s of 3d metal coordination complexes with N- and				
O-donor ligands, Simpozion ICT: The 14 th Edi	tion of symposium with international participation				
"New trends and strategies in the chemistry of	advanced materials with relevance in biological				
systems, technique and environmental protecti	systems, technique and environmental protection", 20-21 octombrie 2022, Timisoara, România.				
5. Vişan A. Szerb E. et al, Gallate ligands fund	ctionalized with ferrocene containing alkyl chains as				
precursors for bimetallic liquid crystals, Simpozion ICT: The 14 th 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", 20-21 octombrie 2022,					
Timișoara, România.					
Site web actualizare: RO: https://acad-icht.tm.edu.ro/wp/?page_id=1418;					
EN: https://acad-icht.tm.edu.ro/wp/eng/?page_id=1003					
Organizarea unei secțiuni speciale în cadrul simpozionului ICT "Noi tendințe și strategii în chimia					
materialelor avansate, cu relevanță în sisteme biologice, tehnică și protecția mediului" cu titlul:					
"Cristale lichide, electrochimie și sensori".					
1 rapor	t intermediar				

În concluzie, toate activitățile etapei a doua au fost realizate integral.

Rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare

Scopul proiectului este de a obținere nanoplatforme cu matrice complexă (**MONA-WEPS**) bazată pe metalomesogeni (**MMs**) ca precursori pentru a genera electrochimic *in-situ* rețele dezordonate/ordonate de nanoelectrozi (**MONA**) de oxizi metalici (**MOx**) pentru fabricarea unor senzori electrochimici hibrizi de înaltă performanță.

Etapa 2. Sinteză de noi metalomesogeni (**MMs**) pe bază de metale biodisponibile cu temperaturi de tranziție scăzute. Obținerea și caracterizarea **MONA**. Fabricarea unui sistem **MONA-WEPS**: realizare. *Indicatori propuși*: 2 serii de noi combinații complexe (CC), 4 noi MMs, 4 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 3 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante, 2 electrozi MMNA, 2 electrozi MONA, 5 protocoale, 1 placă de circuit imprimat, 3 scenarii de aplicație-utilizare specifică-caz; 2 articole ISI (act adițional 2), 3 prezentări orale și 5 postere, actualizare site-web; organizarea unei secțiuni speciale în cadrul simpozionului ICT pe tema proiectului cu titlul: "*Cristale lichide, electrochimie și sensori*".

A2.1 S-au sintetizat 2 serii de CC pe baza de zinc, fier și argint. Puritatea și structura CC s-au determinat prin metode analitice și spectrometrice. S-au obținut 2 MMs (Pt_1 și Zn/Fe_1). S-au obținut prin amestecare fizică a unor MMs izostructurali obținuți în prima etapă, 4 noi sisteme bimetalice MMs cu proprietăți termice și structurale diferite de ale precursorilor ($M_b 1/3$, $M_b 1/1$, M1/3 și M1/1). S-a elaborat o strategie de sinteză care permite obținerea de alte sisteme bimetalice de ambele tipuri.

A2.2. Cei **6 MMs** obținuți în activitatea 2.1 (2 CC și 4 sisteme bimetalice MMs) au fost caracterizați prin POM, DSC, TGA și S/WAXS. Acestea prezintă mezomorfism la temperaturi joase, iar prin răcire se conservă ordinea cristalin lichidă în structuri supramoleculare congelate, ceea ce reprezintă un avantaj pentru obținerea de MMNA și MONA ordonate.

A2.3. S-a determinat stabilitatea și comportamentul electrochimic a 4 MMs: Zn/Fe_1 și 3 sisteme bimetalice ($M_b1/3$, $M_b1/1$ și $M_b3/1$).

A2.4. S-a determinat relația structură/proprietate/detecție electrochimică a M1/1, M3/1 și M1/3. Aceștia au rezultat *cu activitate electrochimică performantă* pentru detecția simultană/selectivă a glucozei și acidului uric (**D**). Nu s-a considerat necesară o optimizare ulterioară a structurii moleculare a CC.

A2.5. S-au obținut *2 compoziții de electrozi* MMNA (D) pe bază de M1/1. S-au caracterizat morfo-structural (FT-IR, DSC, POM) și electrochimic (CV).

A2.6. S-au obținut in-situ 2 *electrozi* MONA (D). Caracterizarea electrochimică (CV) a evidențiat un comportament performant pentru ambele (D) atât în domeniul anodic cât și în domeniul catodic, observându-se mai clar și peakurile Cu(I) și Cu(II) și având un curent capacitiv mic.

A2.7. S-au dezvoltat, elaborat și validare *5 protocoale* (**D**) pentru detecția individuală/simultană a acidului uric.

A2.8. S-a fabricat și testat un sistem de sensing ultrasensibil portabil cu wireless integrat (MONA-WEPS) - (D).

A2.9. S-au obținut *3 scenarii de aplicație-utilizare specifică-caz* (**D**). S-a testat cu succes comunicarea wireless intre un telefon și echipament. Parametrii obținuți cu acest sistem sunt în aceeași gamă cu cei folosiți în faza anterioară de *proof-of-concept* și ca urmare nu a trebuit să se revină la etapele anterioare respective corespunzatoare activității 1.7

A2.10. S-au publicat 2 articole ISI, s-au comunicat 5 prezentări orale și 5 postere, s-a actualizat site-ul web (<u>https://acad-icht.tm.edu.ro/wp/?page_id=1418</u>); s-a organizat o secțiune specială în cadrul simpozionului ICT pe tema proiectului cu titlul: "*Cristale lichide, electrochimie și sensori*" (<u>https://www.newtrends-timisoara.ro/</u>).

Timișoara la 07.12.2022

Director Proiect

Bella

Dr. SZERB Elisabeta-Ildyko