

Raport de activitate științific și tehnic final al proiectului

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

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

Etapa 1 – Perioada 01.01.2021 – 31.12.2021

Indicatorii prevăzuți și cei realizați în proiect sunt detaliate în Tabelul 1. *Toate activitățile proiectului au fost realizate integral.*

Tabel 1. Indicatori realizare FINAL

Indicatori de rezultat – Etapa 1: 01.01.2021-31.12.2021	
Deliverabile prevăzute: 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", 1 raport intermediar	Deliverabile realizate: 2 serii de noi combinații complexe, 8 noi MMs, 2 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 6 electrozi MMNA, 6 electrozi MONA, 1 bază de date pentru tehnici electrochimice, 1 "proof-of-concept"; 1 raport intermediar
Articole ISI: Prevăzute: 2	Realizate: 3 - FI total = 15.148
A1. 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> , <i>J. Mater Chem. C</i> , Advanced Article, doi: 10.1039/d1tc05059a, 2021, IF = 7.393	
A2. 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> , <i>Nanomaterials</i> , <i>11</i> , 2788, 2021, IF = 5.076	
A3. Szerb E. I. <i>et al.</i> , <i>A luminescent water-soluble Ir(III) complex as potential photosensitizer for two-photon photodynamic therapy</i> , <i>Appl. Sci.</i> , <i>11</i> , 11596, 2021, IF = 2.679 .	
Comunicări științifice – prezentări orale	
Premiul I – prezentare orală Master student Badescu B. (poziția O6)	
Prevăzut: 1	Realizate: 7
O1. Andelescu A. A. <i>et al.</i> <i>Polarized Emission from columnar Zn(II) metallomesogens</i> , <i>IUPAC World Chemistry Congress (WCC) and Canadian Chemistry Conference and Exhibition (CCCE)</i> , 13 - 20 August 2021 .	
O2. Ilies S. <i>et al.</i> <i>Graphene quantum dots-multiwalled carbon nanotubes paste electrode for sensitive determination of doxorubicin in aqueous solution</i> , Conferința internațională: 7th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting , 17-20 Mai 2021 , Ostrava, Republica Cehă.	
O3. Ilies S. <i>et al.</i> , <i>Nanostructured carbon-based electrode for enhanced determination of sodium diclofenac in water</i> , 11th International conference on environmental engineering and management-ICEEM11 , 8-10 Septembrie 2021 , Muttentz, Switzerland	
O4. Cretu C. <i>et al.</i> , <i>Cu(I)-based metallomesogens for the fabrication of electrochemical high performance hybrid sensors for non-invasive real time biomedical applications</i> , Smart functional nanomaterials: From synthesis to advanced applications , 07-08 Mai 2021 , Roma, Italia.	
O5. Szerb E. I., <i>Materiale funcționale pe bază de combinații complexe ale metalelor din blocul d</i> , Conferința Cercetării Științifice din Academia Română (CCSAR-2021) , 22 noiembrie 2021 , Academia Română, România.	
O6. <u>Badescu B.</u> <i>et al.</i> , <i>Square-wave voltammetry technique for sensitive and fast detection of doxorubicin from aqueous solutions</i> , 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.	

O7. Buta I. <i>et al.</i> , <i>Mono- and oligonuclear complexes based on Schiff base ligand</i> , Scientific Communications Of Young Researchers MacroYouth'2021, 2nd Edition , November 19, 2021, Iasi, Romania.	
Diseminare	
Prevăzut: 0	Realizat: 1
D1. <i>Noaptea Cercetătorilor Europeni</i> - 2021, NOKIA Campus – Timișoara, 25 septembrie 2021, “De la chimie distractivă la chimie aplicativă”: poster prezentare proiect	
Comunicări științifice – postere	
Prevăzute: 3	Relizate: 3
P1. Popa E. <i>et al.</i> , <i>Bimetallic liquid crystalline functional materials</i> , 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.	
P2. Ilies S. <i>et al.</i> , <i>Zn(II) metallomesogen-carbon nanotubes paste electrode for glucose detection</i> , Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE III) , 04 – 05 iunie 2021, Cluj-Napoca, Romania.	
P3. Andelescu A. A. <i>et al.</i> , <i>New transition metal-based coordination complexes for electrochemical sensing</i> , Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE III) , 04 - 05 Iunie 2021, Cluj-Napoca, România.	
Indicatori de rezultat – Etapa 2: 01.01.2022-31.12.2022	
Deliverabile prevăzute: 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; 1 raport intermediar.	Deliverabile realizate: 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 scenarii de aplicație-utilizare specifică-caz; 1 raport intermediar.
Articole ISI: Prevăzute: 2	Realizat: 2 - FI total = 8.557
A4. Andelescu A.A. <i>et al.</i> , <i>Pentacoordinated Liquid Crystalline Zn(II) Complex Organized in Smectic Mesophase: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties</i> , Appl. Sci. , 12, 8306, 2022. IF = 2.838	
A5. Negrea S. <i>et al.</i> , <i>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</i> , Nanomaterials , 12, 4215, 2022, IF = 5.719	
Comunicări științifice – prezentări orale; Secțiune specială	
Prevăzut: 3	Realizat: 5
O8. Andelescu A. A. <i>et al.</i> <i>Zn(II) metallomesogens: from polarized emission to electrochemical sensing</i> , 14th National SICL Meeting , 22-23 Septembrie 2022, Padua, Italy.	
O9. Szerb E.I. <i>et al.</i> <i>Metallomesogens as functional materials for advanced electrochemical sensing</i> , Conferința internațională: 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering , 07-09 Septembrie 2022, Sinaia, România.	
O10. Crețu C. <i>et al.</i> , <i>Functional materials based on bimetallic metallomesogens</i> , Conferința Națională de Chimie, Ediția XXXVI , 04-07 Octombrie 2022, Călimănești-Căciulata, România.	
O11. Szerb E.I. <i>et al.</i> , <i>Liquid crystals, electrochemistry and sensors</i> , 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, Timișoara, România.	
O12. Bută I. <i>Et al.</i> , <i>New 3d metal coordination complexes with N- and O- donor ligands: synthesis, structural characterization and optical properties</i> , “ 28th International Symposium on Analytical and Environmental Problems (ISAEP 2022) ” online, 14-15 November 2022, Szeged, Ungaria.	

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”.	
New Trends in Chemistry 2022 - Event Page (newtrends-timisoara.ro)	
Diseminare	
Prevăzut: 0	Realizate: 2
D2. <i>Noaptea Cercetătorilor Europeni</i> - 2022, 30 septembrie 2022, NOKIA Campus - Timișoara, Romania.	
D3. Participare la programul “ <i>Educația e cheia</i> ”, proiect “ <i>Teach with inEDU</i> ”, derulat în perioada 3-10 octombrie 2022, INCUBOXX Timișoara.	
La ambele evenimente s-a prezentat poster cu proiectul.	
Comunicări științifice – postere	
Prevăzute: 5	Relizate: 5 - Bursa taxă participare SChR: Prezentare poster Master student Badescu B. (poziția P5)
P4. Buta I. <i>et al.</i> <i>Isostructural Metallomesogens based on Ni(II) and Zn(II). Synthesis, Liquid-Crystalline Properties of pristine complexes and their mixtures</i> , 14th National SICL Meeting , 22 - 23 Septembrie 2022, Padua, Italy.	
P5. Badescu B. <i>et al.</i> , <i>Bimetallic mesogens based on Zn(II) and Fe(II) ions</i> , Conferința Națională de Chimie, Ediția XXXVI , 04-07 Octombrie 2022, Călimănești-Căciulata, România.	
P6. Popa E. <i>et al.</i> , <i>Bimetallic liquid crystalline materials based on Zn(II) and Cu(II) coordination complexes</i> , 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, Timișoara, România.	
P7. Buta I. <i>et al.</i> , <i>Structural and optical properties of 3d metal coordination complexes with N- and O-donor ligands</i> , 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, Timișoara, România.	
P8. Vișan A. Szerb E. <i>et al.</i> , <i>Gallate ligands functionalized with ferrocene containing alkyl chains as precursors for bimetallic liquid crystals</i> , 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, Timișoara, România.	
Indicatori de rezultat – Etapa 3: 01.01.2023-31.12.2023	
Deliverabile prevăzute: o serie de noi combinații complexe, 2 noi MMs, 2 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 2 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante, 1 electrod MMNA, 1 electrod MONA, 10 protocoale, 1 MONA-WEPS validat; 1 raport final.	Deliverabile realizate: 2 serii noi de combinații complexe, 4 noi MMs, 3 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 3 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante, 1 electrod MMNA, 1 electrod MONA, 14 protocoale, 1 MONA-WEPS validat; 1 raport final
Articole ISI: Prevăzut: 2	Realizat: 2 - FI total = 9.465
A6. Popa E. <i>et al.</i> <i>Hetero-Bimetallic Ferrocene-Containing Zinc(II)-Terpyridyl-Based Metallomesogen: Structural and Electrochemical Characterization</i> , Materials 16, 1946, 2023, IF = 3.400	
A7. Cretu C. <i>et al.</i> <i>Bimetallic liquid crystal blends based on structurally related 3d-metal coordination complexes</i> , Chem. Commun 59, 10616-10619, 2023, IF = 6.065	
Brevet: Prevăzut: 1	Realizat: 1
B1. Cerere brevet nr. A000777/29.11.2023, după la OSIM - Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci. Titlu: <i>Dispozitiv controlat wireless cu electrod de carbon nanostructurat și cristale lichide bimetalice de Cu(II) și Ni(II) și procedeu de detecție electrochimică neenzimatică a glucozei din urină</i> . Autori: E.I.Szerb, F. Manea, I.Nicolae, S.Ilieș, C. Cretu, I. Buta	
Comunicări științifice – prezentări orale	
E.I.Szerb – keynote la conferința europeană de cristale lichide (p. O12)	

F. Manea – keynote: conferință internațională de economie circulară și sustenabilitate (p. O15)	
Prevăzute: 2	Realizate: 4
<p>O13. E. I. Szerb: keynote invitat <i>Metallomesogens from design to functional properties</i>, 16th European Conference on Liquid Crystals ECLC 2023, 10-14 July 2023, Università della Calabria, Rende, Italy</p> <p>O14. C. Cretu et al., <i>Cu(I) and Zn(II) metallomesogens for electrochemical sensing of glucose and uric acid</i>, Conferință Internațională: Progress in Organic and Macromolecular Compounds, Editia 29 - MACROIASI 2023, 4-6 Octombrie 2023, Iasi, Romania.</p> <p>O15. I. Buta et al. <i>One dimensional coordination polymers based on Schiff base ligand: structures, properties and potential applications</i>, Conferință Internațională: Progress in Organic and Macromolecular Compounds, Editia 29 - MACROIASI 2023, 4-6 Octombrie 2023, Iasi, Romania.</p> <p>O16. F. Manea, keynote invitat <i>Emerging electrochemical processes for water circularity</i>, 12th International conference on environmental engineering and management-ICEEM12 Circular Economy and Sustainability Conference, 13 – 16 September 2023, Iași, Romania, p. 21.</p>	
Diseminare	
Prevăzut: 0	Realizat: 1
D4. Noaptea Cercetătorilor Europeni - 2023, NOKIA Campus - Timișoara, 29 septembrie 2023 , poster prezentare proiect PCE 48/2021	
Comunicări științifice – postere	
Prevăzute: 2	Realizate: 4
<p>P9. Visan A. et al <i>Aggregation studies on a hetero-bimetallic coordination complex</i>, The 15th Edition of the Conference “New trends in chemistry research”, 21-22 septembrie 2023, Timișoara, România, Book of abstracts, pag. 103.</p> <p>P10. Buta I.M. et al. <i>Perspectives on the structural design of copper(II) liquid crystalline complex based on Schiff base ligand</i>, The 15th Edition of the Conference “New trends in chemistry research”, 21-22 septembrie 2023, Timișoara, România, Book of abstracts, pag. 98</p> <p>P11. Baciu A. et al. <i>Application of cellulose nanostructured sponges for contaminated sediments remediation</i>; 12th International conference on environmental engineering and management - ICEEM12 Circular Economy and Sustainability Conference, 13 – 16 September 2023, Iași, Romania, p. 167.</p> <p>P12. Negrea S.-C., Motoc S., Baciu A., Șăulean A.A., Matei E., Trușcă R., Manea F., <i>Innovative polymer enhanced ultra-filtration to treat lake water for both cyanobacteria and cyanotoxins removal</i> 12th International conference on environmental engineering and management-ICEEM12 Circular Economy and Sustainability Conference, 13 – 16 September 2023, Iași, Romania, p. 207.</p>	
Indicatori de rezultat – FINAL: 01.01.2021-31.12.2023	
Deliverabile prevăzute: 5 serii de noi combinații complexe, 10 noi MMs, 8 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 5 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante, 5 electrozi MMNA, 5 electrozi MONA, 15 protocoale, 1 bază de date pentru tehnici electrochimice, 1 „proof-of-concept”, 1 placă de circuit imprimat, 3 scenarii de aplicație-utilizare specifică-caz, 1 MONA-WEPS validat; 2 rapoarte intermediare, 1 raport final; site-web.	Deliverabile realizate: 6 serii de noi combinații complexe, 18 noi MMs, 9 MMs cu proprietăți electrocatalitice, 6 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante, 9 electrozi MMNA, 9 electrozi MONA, 19 protocoale, 1 bază de date pentru tehnici electrochimice, 1 „proof-of-concept”, 1 placă de circuit imprimat, 3 scenarii de aplicație-utilizare specifică-caz, 1 MONA-WEPS validat; 2 rapoarte intermediare, 1 raport final; site-web.
Articole ISI: Prevăzute: 6	Realizate: 7 - FI total = 33.17
Brevet: Prevăzut: 1	Realizat: 1
Prezentări orale: Prevăzute: 6	Realizate: 15
Postere: Prevăzute: 10	Realizate: 12
Diseminare: Prevăzut: 0	Realizate: 4
Secțiune specială în cadrul simpozionului ICT „ <i>Noi tendințe și strategii în chimia materialelor avansate, cu relevanță în sisteme biologice, tehnică și protecția mediului</i> ” cu titlul: „ Cristale lichide, electrochimie și sensori ”: https://newtrends-timisoara.ro/2022/	

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.

Activitatea 1.1 - Sinteză și caracterizarea de noi MMs pe bază de cupru, argint, zinc, fier și liganzi promesogenici. Deliverabile (D) prevăzute - 2 serii de noi combinații complexe.

În primul an activitatea de sinteză s-a concretizat prin obținerea de MMs pe bază de Zn(II) și Cu(II). S-au obținut 2 serii noi de combinații complexe (D): **seria 1** – combinații complexe de Zn(II) pe bază de liganzi chelanți tridentăți N[^]N[^]N terpiridinici funcționalizați și **seria 2**: combinații complexe de Zn(II) și Cu(II) pe bază de liganzi chelanți bidentăți N[^]N: 2,2'-bipiridina sau 1,10-fenantrolina; ambele serii au co-liganzi monoanionici 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoat (Figura 1). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

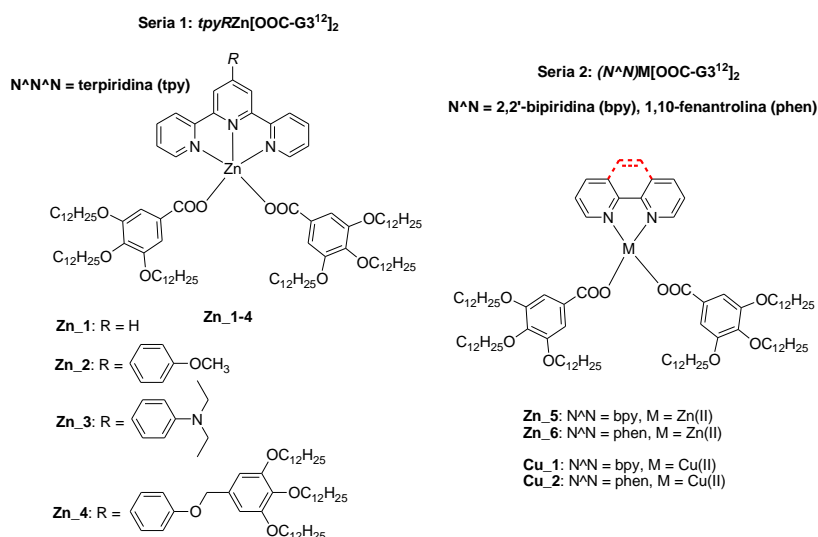


Figura 1: a) Structura chimică a combinațiilor complexe de Zn(II) care formează **seria 1** pe bază de liganzi tridentăți chelanți N[^]N[^]N și b) a celor de Zn(II) și Cu(II) care formează **seria 2** cu liganzi chelanți N[^]N.

Descriere științifică: Pentru obținerea **seriei 1**, s-au sintetizat 3 liganzi chelanți tridentăți N[^]N[^]N terpiridinici funcționalizați în poziție apicală cu diferite grupări. Toate combinațiile complexe din **seria 1** și **seria 2** au fost obținute utilizând aceeași strategie de sinteză prezentată în Figura 2a. Pentru obținerea combinațiilor complexe 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 care introduce în structura combinației complexe catenele alchilice necesare obținerii de mezomorfism, evitându-se astfel funcționalizarea liganzilor terpiridinici. Toate cele 8 combinații complexe sintetizate au fost caracterizate structural prin analiză elementală, spectroscopie AAS, RMN (pentru compuși diamagnetici), IR și UV-Vis. Sinteză și caracterizarea proprietăților termice și mesogene și determinarea structurii supramoleculare în

mezofaze au făcut subiectul publicației 1 (A1 - Tabel 1). S-a sintetizat o combinație complexă de Ir(III) care a fost folosită pentru a obține sisteme bimetalice (A3 - Tabel 1). Nu au fost obținute sisteme omogene.

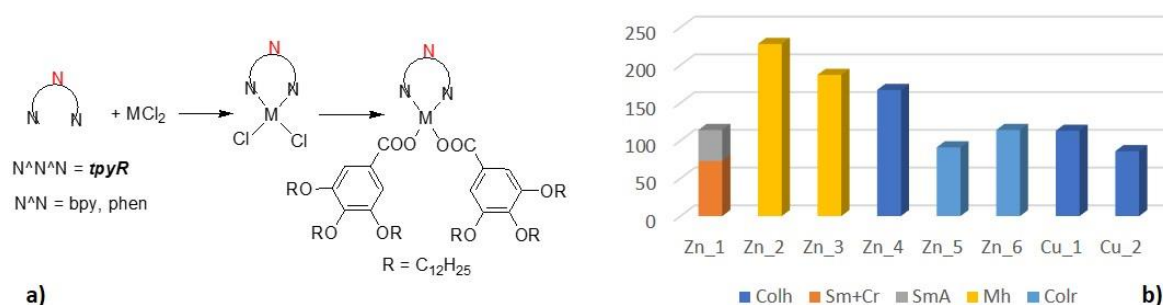


Figura 2. a) Sinteza combinațiilor complexe din *seria 1* și *seria 2*; b) Diagramă cu reprezentarea mezofazelor combinațiilor complexe din *seria 1* și *seria 2*.

Activitatea 1.2 - Caracterizarea proprietăților cristalin lichide ale noilor MMs. D prevăzute – 4 noi MMs. În primul an activitatea 1.2 s-a concretizat prin caracterizarea mezofazelor MMs pe bază de Zn(II) și Cu(II) obținuți în activitatea 1.1 (8 MMs). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

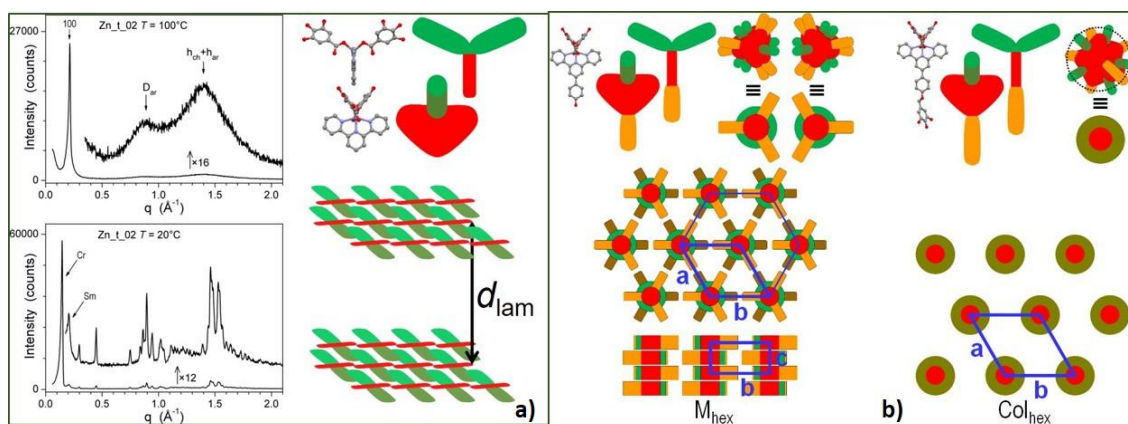


Figura 3. a) Stânga: Difractograme S/WAXS pentru combinația complexă de Zn_1 (T, temperatura la care a fost efectuată măsurătoarea pe ciclul 2 de răcire); Dreapta: structura și forma moleculară a combinației complexe Zn_1 și reprezentarea arhitecturii moleculare în mezofaza SmA; b) Stânga, sus: structura și forma moleculară a Zn_2 și reprezentarea arhitecturii moleculare a grupurilor de molecule suprapuse π ; stânga, centru: auto-asamblarea supramoleculară a Zn_2 și Zn_3 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 Zn_4 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.

Descriere științifică: Proprietățile mezomorfe și termice ale combinațiilor complexe din ambele serii au fost investigate prin microscopie optică cu polarizare (POM), analiză termică precum termogravimetrie (TG/DTG/DTA) și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) și

analiză structurală, iar 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- and Wide-Angle X-ray Scattering) și a straturilor subțiri în geometria “grazing” (Grazing Incidence Wide-Angle X-Ray Scattering: GIWAXS. 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 (Figura 2b). Analiza structurală detaliată prin metode difractometrice avansate a permis explicarea aranjamentelor supramoleculare din mezofaze, de importanță deosebită pentru îndeplinirea obiectivelor prezentului proiect, care urmărește optimizarea proprietăților de detecție a senzorului prin dispoziția reciprocă a centrilor metalici activi. Astfel, s-au obținut mezofaze de diferite tipuri: smectică (**Zn_1**), columnară de diferite simetrii: hexagonală (**Zn_2-4** și **Cu_1-2**) și rectangulară (**Zn_5-6**), în care ionii centrali sunt aranjați în structuri supramoleculare cu distanțe și dispoziții reciproce diferite la temperatura camerei.

Activitate 1.3 - Caracterizare electrochimică preliminară a noilor MMs. D prevăzute - 2 MMs cu proprietăți electrocatalitice.

În primul an activitatea 1.3 s-a concretizat prin caracterizarea electrochimică preliminară a doi MMs: **Zn_1** obținut în *activitatea 1.1* și un MMs pe bază de Cu(I) publicat anterior (C. Cretu *et al. J. Mater. Chem. C*, 6, 10073, 2018). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: MMs obținute și caracterizate în activitățile 1.1 și 1.2 sunt cristale lichide la temperatura camerei sau congelează în structura supramoleculară mesogenă după tratament termic. Astfel, a fost posibil studiul comportării electrochimice atât sub formă de pulbere amorfă (dezordonat) cât și în structuri ordonate de tip lamelar sau columnar utilizând tehnica voltametriei ciclice (VC) cu un electrod de carbon vitros (GC) modificat cu MMs corespunzător prin simpla imersare și caracterizat în diferiți electroliți suport, selectați în funcție de activitatea electrocatalitică și aplicațiile de detecție.

În Figura 4 sunt reprezentate ca exemplu voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de GC modificat cu MMs dezordonați **Zn_1d** și **Cu_3d**. Aceleași teste au fost realizate și pentru MMs ordonați termic. 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 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. Rezultatele de caracterizare electrochimică arată că MMs analizați (2 MMs – **D**) au comportare electrochimică diferită în 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 (*Milestone 1*).

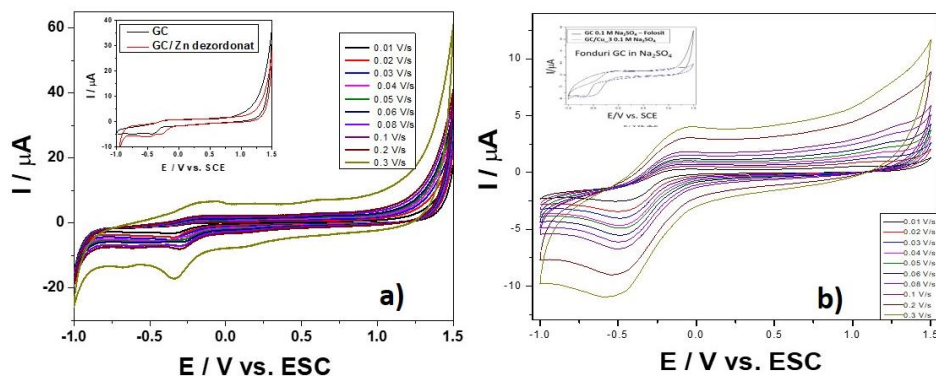


Figura 4. Voltamogramele ciclice înregistrate în Na_2SO_4 0,1 M la viteze diferite de scanare cuprinse între $0,01\text{-}0,3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ cu electrodul de GC modificat cu (a) **Zn_1d** (interior: comparatie cu GC nemodificat) și (b) **Cu_3d** (comparatie cu GC nemodificat).

Activitate 1.4 - Obținerea electrozilor MMNA. Caracterizare morfo-structurală și electrochimică. D prevăzute: 2 electrozi MMNA

În primul an activitatea 1.4 s-a concretizat prin obținerea a 6 compoziții diferite de electrozi MMNA prin amestecarea unor cantități cunoscute de MMs pe bază de Zn(II) și Cu(II) obținuți în activitatea 1.1 cu nanotuburi de carbon (CNT) în ulei de parafină. **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: 6 compoziții de electrozi s-au obținut prin amestecarea 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 în funcție de răspunsul electrochimic. Ca exemplu, în Tabelul 2 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 5a 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. Electrozi similari s-au obținut și pentru combinația complexă **Cu_3**. Toate compozițiile de electrozi MMNA au fost studiate morfo-structural prin microscopia electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie FT-IR (Figura 5) și electrochimic prin VC.

Tabel 2. 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

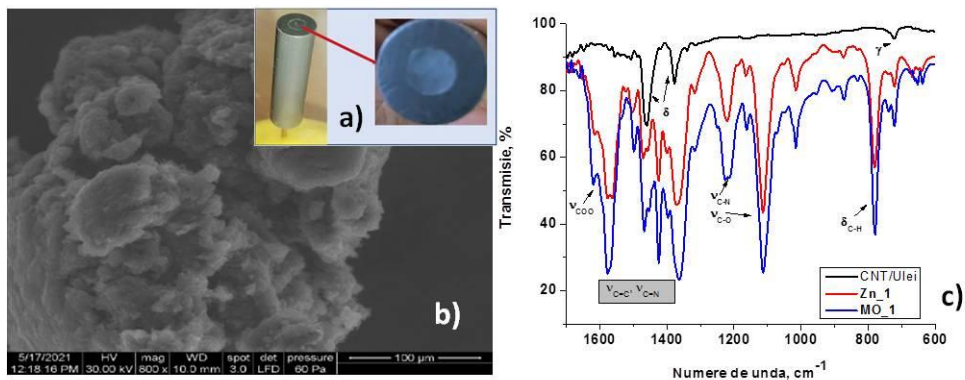


Figura 5. a) Imaginea electrodului cu suprafață geometrică sub formă de disc cu compoziții diferite prezentate în tabelul 4; b) imagine SEM a **M_1** și c) spectrele FT-IR ale amestecului CNT/Ulei, combinației complexe **Zn_1** și electrodului MMNA **MO_1**.

Activitate 1.5 - Obținerea electrozilor MONA. Caracterizarea morfo-structurală și electrochimică. D prevăzute: 2 electrozi MONA

În primul an activitatea 1.5 s-a concretizat prin obținerea *in-situ* a 6 electrozi MONA diferiți, prin testarea electrochimică a electrozilor MMNA obținuți în activitatea 1.4. **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: 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 unei publicații (A2- Tabel 1). În scopul detecției electrochimice a glucozei, compus biologic activ ales analit țintă, s-au testat comparativ electrozii obținuți și mai mulți electroliți suport. Figura 6 prezintă ca exemplu voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul **MO_2o** în doi electroliți suport și în prezența glucozei cu concentrații cuprinse între 0,2 și 1,8 mM.

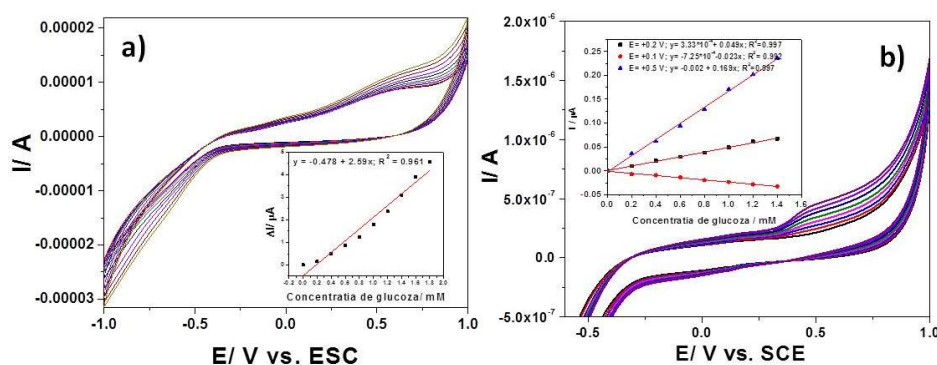


Figura 6. Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M la diferite concentrații de glucoză cu viteza de scanare de $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ cu electrodul **MO_2o**: NaOH 0,1 M (a) și PBS pH=7 (b); Interior: Curbe de calibrare a curentului înregistrat în funcție de concentrația de glucoză

Electrodul **MO_2o** prezintă activitate electrocatalitică pentru oxidarea glucozei (**M**) în ambii electroliți suport, 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. Conținutul mai ridicat de CNT îmbunătățește de aproximativ trei ori semnalul electrochimic pentru detecția glucozei.

Activitate 1.6 - Elaborare și validare protocoale de detecție.

În primul an activitatea 1.6 s-a concretizat prin elaborarea și validarea protocoalelor de detecție pentru glucoză și pentru acidul uric a electrozilor MMNA obținuți în activitatea 1.4. **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: Pe baza testelor de caracterizare prezentate anterior au fost elaborate protocoale de detecție pentru glucoză (Gl), 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 mV·s⁻¹. În aceste condiții a fost testat și AU pentru a verifica interferența acestuia dar și pentru a elabora protocol specific detecției simultane sau selective. Pentru a evalua posibilitatea eliminării interferenței s-au testat două tipuri de membrane cationice una naturală - chitosan și cealaltă sintetică - Nafion. Conținutul mare de centri de oxizi metalici ordonați a facilitat detecția Gl în defavoarea AU, iar prezența chitosanului a permis detecția AU și a împiedicat detecția Gl. S-a testat și influența anionului clorură datorită prezenței acestuia în urină în concentrații ridicate și s-a observat că nu interferă detecția nici unui analit.

Activitate 1.7 - Proiectarea configurației inovatoare a dispozitivelor - elaborare „proof-of-concept”. D prevăzute: 1 bază de date pentru tehnici electrochimice, 1 "proof-of-concept" Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.

Descriere științifică: S-a creat o bază de date electrochimice (**D**) a căror valori și specificații sunt descrise în Tabelul 3. Pornind de la tehnicile electrochimice și gama de curenți și tensiuni obținute 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 cărui gamă de generare și măsură este acoperitoare pentru toate valorile 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 adaptoare (Figura 7-stânga).

Table 3. Baza de date electrochimice: Domeniul de potențial, V vs ESC

Nr. Crt	Tehnică ^[a]	Caracteristici	Domeniul de curent, A
1	VC	Viteza de scanare: 0,01 -0,5Vs ⁻¹	1 mA ~ 10 nA
2	LSV	Viteza de scanare: 0,01 -0,5Vs ⁻¹	1 mA ~ 10 nA
3	VPD	Viteza de scanare: 0,01 -0,5Vs ⁻¹ ; Pas de potențial: 0,01-0,1 V; amplitudine de modulare: 0,01-0,2 V	1 mA ~ 1 nA
4	VPN	Viteza de scanare: 0,01 -0,5Vs ⁻¹ ; Pas de potențial: 0,01-0,1 V; amplitudine de modulare: 0,01-0,2 V;	1 mA ~ 1 nA
5	VUP	Viteza de scanare: 0,01 -0,5Vs ⁻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	CA	-un nivel; -maxim 6 niveluri	1 mA ~ 10 nA
7	MPA	-maxim 6 pulsuri	1 mA ~ 10 nA

^[a]VC: Voltametrie ciclică; LSV: voltametrie cu undă liniară; VPD: voltametrie puls diferențială; VPN: Voltametrie puls normală, VUP: Voltametrie cu undă patrată; CA: cronoamperometrie; MPA: amperometrie multi-puls.

Activitate 1.8 - Proiectarea și fabricarea unei plăci de circuite wireless imprimate voltametrice/amperometrice. **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: În etapa de proiectare au fost elaborați atât senzorii dedicați cât și potențostatul. Imagini din CADul de proiectare sunt prezentate în Figura 7 - dreapta.

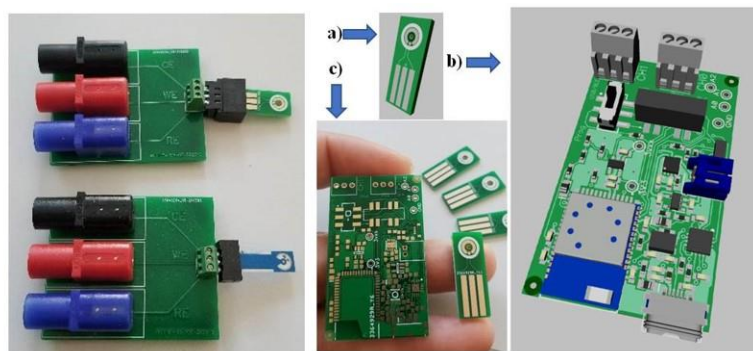


Figura 7. Stânga: potențostat realizat pentru micro/nano-electrozi care conține sistemul de trei electrozi și adaptoarele; dreapta: placa de circuite wireless imprimate voltametrice/amperometrice.

Pentru partea de comunicație wireless s-a folosit un modul radio Bluetooth BT900 fabricat de compania Laird pentru faptul că este 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. În urma proiectării s-a realizat circuitul imprimat și senzorii dedicați care pot fi folosiți cu acest tip de potențostat. 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 potențostatului.

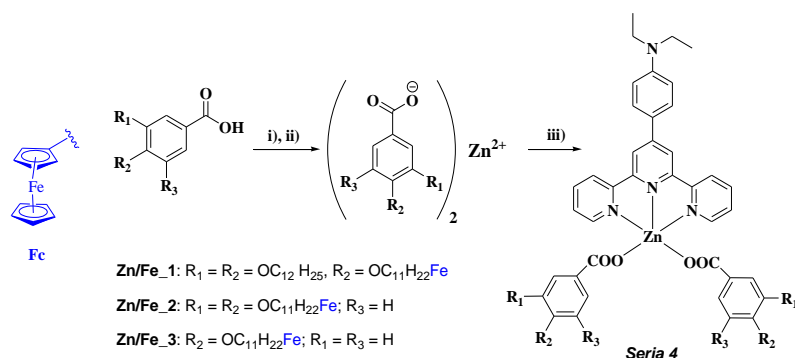
Etapa 2. Sinteză de noi metalomesogeni (MMs) pe bază de metale biodisponibile cu temperaturi de tranziție scăzute. Obținerea și caracterizarea rețelelor de nanoelectrozi de oxizi metalici (MONA). Fabricarea unui sistem de sensing ultrasensibil portabil cu wireless integrat (MONA-WEPS): realizare.

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 anul doi 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*). **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 (*seria 3-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, iar cu ionul argint s-a obținut o combinație complexă tetracoordinată cu un ligand terpiridinic și un ligand monoanionic benzoat. Deoarece nici una dintre combinațiile complexe nu a prezentat proprietăți cristaline lichide datorită numărului insuficient de catene alchilice și a geometriilor voluminoase, s-a sintetizat combinația complexă pla patrată de platină, **Pt_1** (măsurile de atenuare a riscului descrisă în propunerea de proiect). 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. Cu acești liganzi s-au obținut **combinațiile complexe bimetalice** analoge speciilor de Zn(II) raportate în primul an (Schema 2 - *seria 4*) (**D**).

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 anul 2 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**, și a patru sisteme bimetalice. **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: Din noile combinații complexe sintetizate, doar două prezintă proprietăți de cristal lichid (**Pt_1** și **Zn/Fe_1**). **Zn/Fe_1** este organizat în mezofază colonar hexagonală la temperatura camerei, pe un interval de temperatură t.a. – 141°C. 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 asemenea s-au obținut prin **amestecare fizică sisteme omogene bimetalice** cu combinațiile complexe raportate în primul an, **Zn_5,6** și **Cu_1,2** (Figura 8).

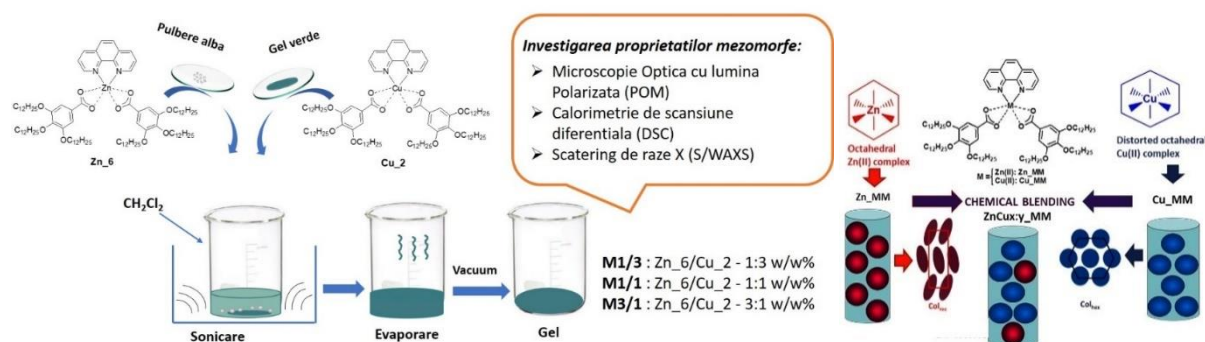


Figura 8. Schema de sinteză a sistemelor bimetalice Cu/Zn (stânga) și structura sistemului omogen bimetalic cristalin lichid (dreapta).

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 $Zn(II)$). În funcție de rapoartele moleculare utilizate au fost obținute mai multe amestecuri. Din datele termice și observațiile la microscop se observă obținerea unor sisteme omogene noi cu tranziții noi și texturi columnare diferite de ale precursorilor. Unul din sisteme a constituit subiectul unei comunicații (A7 – Tabel 1).

Activitate 2.3 - Caracterizare electrochimică preliminară a noilor MMs. D propus: 4 MMs cu proprietăți electrocatalitice. În anul 2 activitatea 2.3 s-a concretizat prin caracterizarea proprietăților electrocatalitice a 4 MMS: (**D**): combinația complexă bimetalică **Zn/Fe_1** și trei amestecuri ale combinațiilor complexe Zn_5 și Cu_1 (Figura 1) în diferite rapoarte (**M_b1/3**, **M_b1/1** și **M_b3/1**). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: MMs s-au caracterizat electrochimic utilizând tehnica VC cu un electrod GC prin simpla imersare a GC în MMs și caracterizat în NaOH 0,1 M selectat considerând obținerea ulterioară a MONA din MMNA. Unul din rezultatele importante îl constituie punerea în evidență a importanței structurii amfifilice a MMs prin studiile electrochimice comparative ale electrodului de GC modificat cu **Zn/Fe_1** (Schema 2) comparativ cu electrodul de GC modificat cu precursorul ferocenului și al electrodului de GC modificat cu **Zn_1** (Figura 1) comparativ cu electrodul de GC modificat cu precursorul diclorurat al complexului care nu are liganzi cu catene alchilice. S-a demonstrat că structura amfifilică conferă proprietăți electrochimice speciale: așa cum se observă în Figura 9, răspunsul electrochimic înregistrat la electrodul GC este modificat semnificativ de prezența **Zn_1** față de prezența precursorului pe electrod care influențează neglijabil intervalul catodic negativ în comparație cu GC (A4 – Tabel 1). Diferențele derivă din structura moleculară diferită a celor două combinații complexe; în timp ce în cazul **Zn_P** o apropiere a centrilor metalici se manifestă prin indisponibilitatea acestora pentru implicarea în procesele electrodului redox, în cazul **Zn_1**, liganzii voluminoși formează un înveliș organic care menține centrele metalice mai mult sau mai puțin izolate, nepermițând contacte strânse, care le fac disponibile pentru reducerea Zn urmată de striparea acestuia.

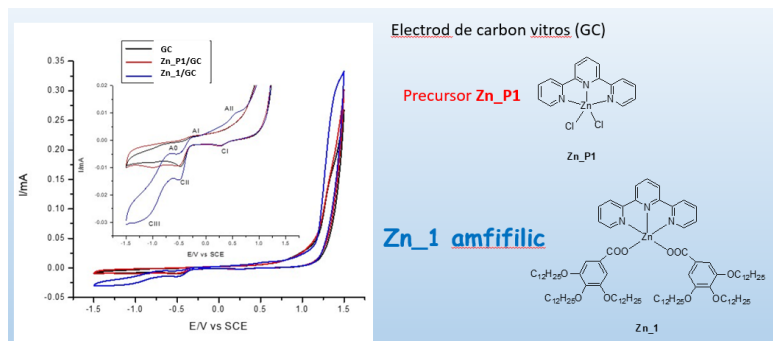


Figura 9. Voltamogramele ciclice înregistrate în 0,1 M NaOH la viteza de scanare $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ cu electrodul de GC (negru) și electrozi GC modificați cu **Zn_P1** (roșu) și **Zn_1** (albastru).

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

În anul 2 activitatea 2.4 s-a concretizat prin caracterizarea proprietăților electrocatalitice a 3 amestecuri bimetalice MMs, (M1/1, M3/1 și M1/3) obținute prin amestecarea fizică a combinațiilor complexe Zn₆ și Cu₂ (Figura 1): **M3/1** este performant pentru detecția selectivă a Gl în prezența de AU, **M1/3** este performant pentru detecția selectivă a AU în prezența glucGlozei 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 științifică: 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 chelați (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 **M1/1**, **M3/1** și **M1/3**, acestea au fost testate în prezența Gl și a AU, considerând posibilitatea detecției selective. S-a găsit că sistemul bimetalic **M3/1** permite detecția Gl la potențialul de +1,15 V/ESC, la care AU nu este detectat deși oxidarea acestuia începe la potențial foarte negativ (Figura 10a,b). Acest comportament arată potențialul ridicat pe care îl are acest amestec, selectat pentru detecția selectivă a Gl în prezența AU (**D**).

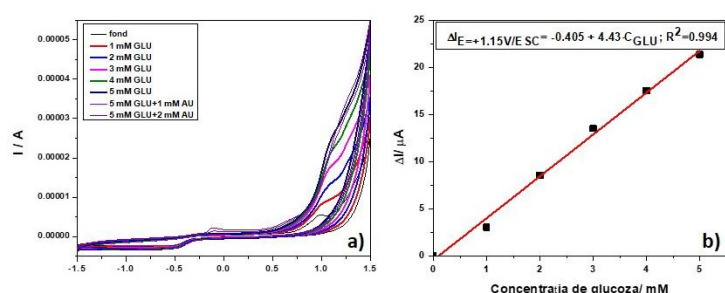


Figura 10. a) Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M (fond) la viteza de scanare de $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ în domeniul de potențial cuprins între -1,5 V și +1,5 V/ESC cu electrodul de GC modificat cu **M1/3** în prezența diferitelor concentrații de Gl (1-5 mM) peste care s-au adăugat 1 și 2 mM AU; b) Curba de calibrare a curentului util vs concentrația de Gl.

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 (Figura 11).

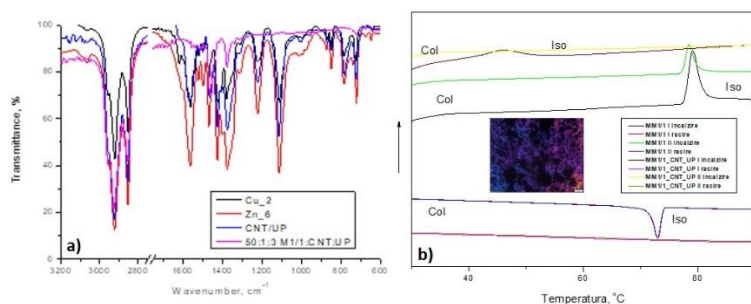


Figura 11. a) Spectrul FT-IR al electrodului pasta 50:1:3 - **M1/1** : CNT : UP (curba magenta) comparativ cu precursorii; b) Termogramele DSC ale electrodului pasta 50:1:3 - **M1/1** : CNT : UP și ale sistemului bimetalic precursor **M1/1**.

Amestecul este organizat la temperatura ambientă, prezentând o textură birefringentă (Inset figura 11b). Temperatura de isotropizare este de 39.2°C, determinată prin DSC, amestecul având o consistență fluidă.

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 științifică: Rezultatele pentru electrodul 50:1:3 - **M1/1** : CNT : UP % g/g sunt prezentate în Figura 10 comparativ cu **M1/1**.

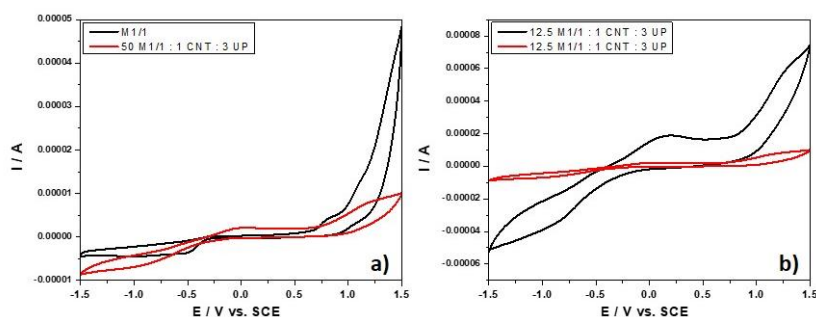


Figura 12. Voltamogramele ciclice înregistrate în NaOH 0,1 M la viteza de scanare de 0,05 V·s⁻¹ în domeniul de potențial cuprins între -1,5 V și +1,5 V/ESC cu electrodul: a) pasta 50:1:3 - **M1/1** : CNT : UP (curba roșie) comparativ cu GC modificat cu M1/1 (curba neagră) și b) pasta 50:1:3 - **M1/1** : 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 12a) 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 12b) arată, așa cum era de așteptat, curent capacitiv mai mare și o aplatizare a peakurilor corespunzătoare sistemelor redox a celor două site-uri metalice (Cu(II) și Zn(II)). S-au obținut și sistemele analoge cu sistemul bimetalic **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 - **M1/1** : CNT : UP.

Activitate 2.7 - Elaborare și validare protoale. D propus: 5 protoale. În anul 2, activitatea 2.7 s-a concretizat prin obținerea 5 protoale dezvoltate pentru detecția individuală/simultană a AU, însumate în Tabelul 3 (**D**). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: S-a selectat electrodul **MO_30** pentru detecția individuală a AU. Rezultatele obținute au permis elaborarea a cinci protoale de detecție (**D**), dintre care trei voltametrice și două amperometrice (Tabel 4), cele mai bune sensibilități obținându-se pentru protocolul voltametric utilizând tehnica VUP.

Tabel 4. Performanțe electroanalitice obținute prin protocoalele dezvoltate pentru detecția individuală /simultană a AU.

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

Pentru validare s-a studiat aplicarea electrodului de pastă **MO_3o** folosind MPA pentru a determina conținutul de AU în probe reale de urină umană, fiind validat de rezultatele laboratorului medical ($400 \text{ mg AU}/\text{dm}^3$).

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 științifică: Pornind de la echipamentul proiectat în etapa anterioară a cărei schema funcțională este prezentată în imaginea din Figura 13, 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). 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 13. În zona încercuită cu roșu a fost realizată o corecție de proiectare și execuție, noile componente electronice folosite păstrând funcționalitatea globală a echipamentului.

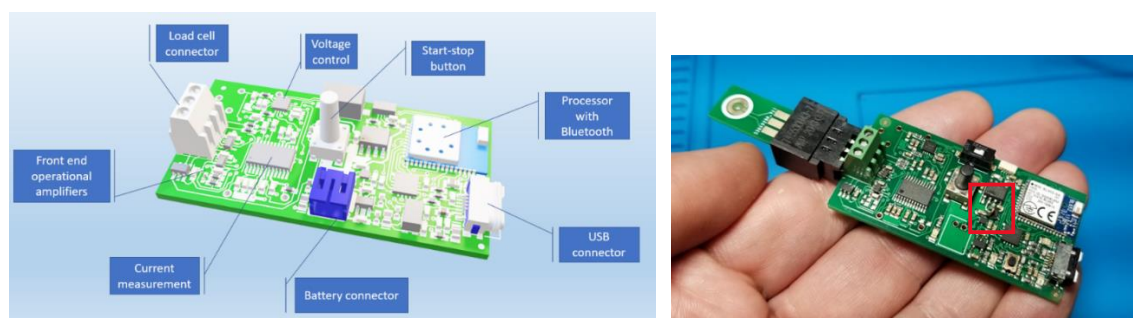


Figura 13. (stânga): Schema funcțională și (dreapta): sistemul a MONA-WEPS optimizat.

Activitate 2.9 – *Asamblarea, caracterizarea, testarea și validarea platformei 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**): i) testarea VC: domeniu de potențial cuprins între -2,00 la +2,00 V/ESC, viteze de scanare cuprinse între 0,05 $V \cdot s^{-1}$ -0,300 $V \cdot s^{-1}$, domeniul de current între 1 nA - 0,1 A; ii) testarea VUP, 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 puțin 0,100 $V \cdot s^{-1}$; iii) testarea AMP, care să permită aplicarea a cel puțin două pulsuri de potențial, cu timpi de pulsare cuprinși între 0,01-0,2 s.

De asemenea s-a testat cu succes comunicarea wireless între 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 corespunzătoare activității 1.7. Datele pentru voltametrie și amperometrie se obțin în format digital, putând fi transmise prin sistemul Bluetooth utilizând două caracteristici separate specifice Bluetooth și citite în timp real de un dispozitiv mobil conectat la sistem.

Etapa 3. 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): testare și validare.

Activitatea 3.1 - *Sinteza și caracterizarea de noi MMs pe bază de cupru, argint, zinc, fier și liganzi promesogenici funcționalizați (piridine, oligopiridine, baze Schiff). D prevăzute: o serie de noi combinații complexe.*

În ultimul an activitatea de sinteză s-a concretizat prin obținerea de MMs pe bază de Zn(II), Cu(II), Co(II) și Ni(II). S-au obținut **2 serii noi de combinații complexe (D): seria 5** – combinații complexe de Zn(II) pe bază de liganzi baze Schiff și **seria 6**: combinații complexe de Ni(II) și Co(II) pe bază de liganzi chelanți bidentați N^N: 2,2'-bipiridina sau 1,10-fenantrolina și co-liganzi monoanionici 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoat (Figura 14). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: S-a sintetizat ligandul premesogenic de tip bază Schiff (HL) care conține trei lanțuri alchilice hidrofobe pentru inducerea mezomorfismului în compusul final. S-a pornit de la reacția de condensare a acidului 4-aminobenzoic cu salicilaldehida, urmată de reacția de esterificare a bazei Schiff obținute cu AgOOC-GalC12.

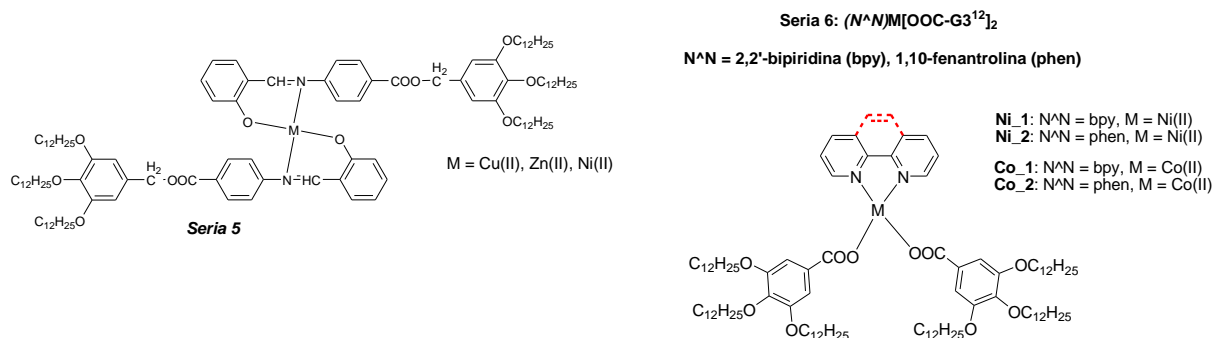


Figura 14. Structura chimică a combinațiilor complexe care formează *seria 5* pe bază de liganzi baze Schiff și b) a celor de Ni(II) și Co(II) care formează *seria 6* cu liganzi chelanți N^N.

Datorită posibilității obținerii materialelor cristalin lichide bimetalice prin amestecare mecanică, s-a explorat posibilitatea obținerii unor combinații complexe cu structuri similare bazate pe combinații complexe ale altor metale 3d. Astfel, s-au obținut noi combinații complexe ale Ni(II) și Co(II) (*seria 6 – D* – Figura 14).

Activitatea 3.2 - Caracterizarea proprietăților cristalin lichide ale noilor MMs. D prevăzute: 2 noi MMs. În ultimul an s-au caracterizat proprietățile cristalin lichide ale noilor combinații complexe obținute în activitatea 3.1 (2 MMs). De asemenea s-au obținut noi amestecuri cristalin lichide bi- și tri-metalice cu combinațiile complexe obținute în cadrul proiectului (2 MMs). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: Nici un complex din seria 5 nu prezintă proprietăți mezomorfe, probabil datorită rigidității centrului aromatic extins. Cele 4 combinații complexe din seria 6 sunt cristale lichide columnare, mezofazele fiind identificate prin observații POM iar comportamentul termic prin DSC (Tabel 5 – exemple MMs pe bază de *bpy*). S-au caracterizat amestecurile bimetalice/trimetalice de Cu(II)/Ni(II) și Cu(II)/Zn(II)/Ni(II) pe bază de MMs obținuți în cadrul proiectului: Cu_1, Zn_1 – Figura 1 și Ni_1 - Figura 14 în diferite proporții.

Tabel 5. Datele termice pentru combinațiile complexe de Cu(II) și Ni(II) din *seria 2 și 6 – D* și amestecurile lor bi/trimetalice

Combinația complexă	Mezofaza, ^[b] temperatura de tranziție (°C) și entalpia de tranziție (ΔH [kJ·mol ⁻¹]) ^[c]
Co_1*	Cr 58 Cr' 70 Col 143 Iso / Iso 168 Col 40 Col ₂
Ni_1	Cr ₁ 55 [79.8] Cr ₂ 79 [29.0] Col 156 [2.2] Iso / Iso 162 [1.3] Col 35 [1.0] Cr ₂
Cu/Ni 1/1	Cr 66 [15.4] Col 94 [2.3] Iso / Iso 90 [1.4] Col
Cu/Zn/Ni 1/1/1	Col ₁ 48 [2.3] Col ₂ 92 [3.8] Iso / Iso 86 [1.9] Col ₂

* date din observații POM.

Activitatea 3.3 - Caracterizarea electrochimică preliminară a noilor MMs. D prevăzute: 2 MMs cu proprietăți electrocatalitice. În ultimul an s-au caracterizat electrochimic amestecurile bimetalice 1:1 Cu_1/Ni_1, 1:2 Cu_1_Ni_1 și 2:1 Cu_1_Ni_1. **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: S-au caracterizat electrochimic cele trei compoziții de electrod prin VC la diferite viteze de scanare și diferite domenii de potențial în electroliți suport NaOH 0,1 M și Na₂SO₄ 0,1 M. Au fost analizate peakurile anodice și catodice caracteristice cuplurilor redox ale Ni și Cu. Pe baza valorilor de potențial corespunzătoare proceselor anodice și ale intensităților curenților peakurilor s-a selectat compoziția de 1:1 Cu₁/Ni₁ ca fiind cu activitatea electrocatalitică cea mai bună. Acest aspect a fost confirmat și de compoziția acestora în prezența bioanalizilor glucoză și acid uric.

Activitatea 3.4 - Optimizarea proprietăților mezomorfe și electrochimice ale MMs testați. D prevăzute: 2 MMs cu proprietăți electrocatalitice performante.

Optimizarea proprietăților mezomorfe și electrochimice s-a efectuat prin obținerea de diferite materiale omogene noi cristalin-lichide prin amestecul mecanic a MMs pe bază de Cu(II), Zn(II), Ni(II) și Co(II) în diferite proporții (3 amestecuri: 1:1 Cu₁/Ni₁, 1:2 Cu₁/Ni₁ și 2:1 Cu₁/Ni₁). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: Deoarece prin metoda fizică de obținere a sistemelor bimetalice descrisă în activitatea 2.2 (Figura 8) au rezultat materiale columnare formate din coloane bimetalice în care nu se poate controla distribuția combinațiilor complexe, s-a elaborat o nouă metodă de obținere a unor sisteme bimetalice cristalin lichide (BCL) formate din coloane monometalice prin alinierea termică a MMs și amestecare mecanică (Figura 15). Cele 3 MMs testate au prezentat proprietăți electrocatalitice performante pentru detecția glucozei și a acidului uric, iar limita de detecție cea mai bună a fost obținută pentru MM 1:1 Cu₁/Ni₁ care a fost brevetat.

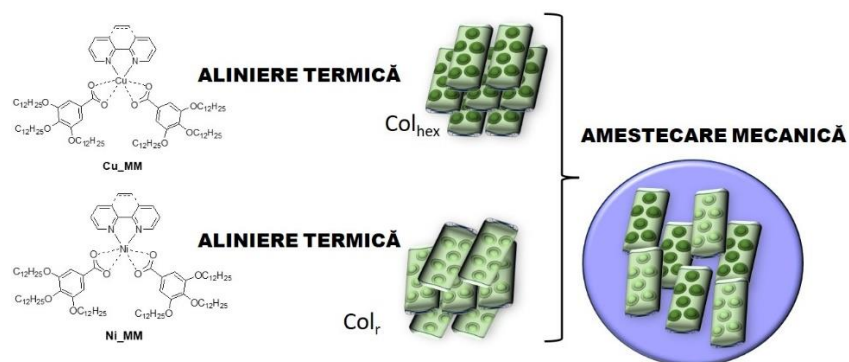


Figura 15. Schema de sinteză a sistemelor bimetalice cristalin lichide prin amestecare mecanică.

Activitatea 3.5 - Obținerea electrozilor MMNA. Caracterizarea morfo-structurală și electrochimică. D prevăzute: 1 electrod MMNA. S-au obținut 1 nou electrod MMNA prin amestecare mecanică în ulei de parafină a unor cantități determinate de nanotuburi de carbon (CNT), quantum dots de grafen (GQD) și un material bimetalic cristalin lichid (BCL) format din doi metalomesogeni izostructurali pe bază de combinații complexe octaedrice de Ni(II) și Cu(II). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: Electroful MMNA a fost obținut prin amestecarea mecanică în raport masic de CNT:GQD:BCL:ulei în limitele 0,25-0,50:0,50-1,00:0,50-1,00:0,50-1,00:1,00-1,50. Electrozii au fost caracterizați morfostructural prin FT-IR (Figura 16) și SEM.

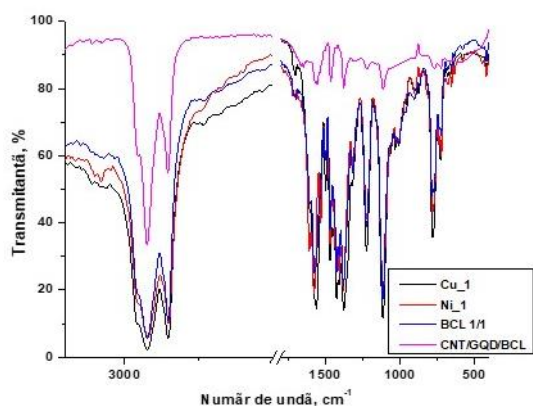


Figura 16. Spectrele FT-IR ale MM de Cu(II) și Ni(II), al amestecului bimetalic Cu/Ni (BCL) și al electrofului MMNA obținut prin amestecare mecanică

Activitatea 3.6 - Obținerea electrozilor MONA. Caracterizarea morfo-structurală și electrochimică. D prevăzute: 1 electrod MONA.

S-a obținut un electrod MONA *in-situ* prin procesele de reducere/oxidare parțială a electrofului MMNA obținut la activitatea 3.5 (D). **Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.**

Descriere științifică: Cu acest electrod de lucru MONA descris care a fost caracterizat morfologic și structural, s-au obținut rezultate remarcabile ca receptor neenzimatic pentru bioanalitul glucoză din urină. Prezența sistemului BCL conferă: i) sisteme redox Ni(II)/Ni(III) și Cu(II)/Cu(III) care se manifestă diferit față de fiecare metal în parte cu rol de mediator pentru oxidarea glucozei; ii) împreună cu carbonul nanostructurat de CNT și GQD prezintă efect sinergic în cinetica oxidării glucozei; iii) conferă procedurii în care este folosit sensibilitatea necesară determinărilor cantitative de glucoză până la o limită de detecție de 4 nM în funcție de condițiile de operare.

Activitatea 3.7 - Elaborare și validare protocoale. D prevăzute: 10 protocoale. Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.

Descriere științifică: S-au elaborat și validat 14 protocoale pentru determinarea glucozei cu sistemele bimetalice obținute în cadrul proiectului. Cele mai performante au făcut subiectul unui brevet. Pentru amestecul bimetalic Cu/Ni 1:1, rezultatele cele mai bune pentru detecția glucozei s-au obținut cu tehnica VPD și VUP care a fost testată în condițiile de operare specifice prezentate în Tabelul 6.

Pentru asigurarea selectivității în detecția glucozei s-a aplicat o etapă de condiționare a electrofului de lucru prin amperometrie pulsată care influențează orientarea fizică și/sau energetică a centrilor organici activi și favorizează detecția selectivă a glucozei.

Tabelul 6. Condiții de operare testate prin aplicarea tehnicilor de VPD și VUP

VPD			VUP			
Amplitudinea de modulare (AM)/mV	Pasul de potențial (PP)/mV	Viteza de scanare/ mV·s ⁻¹	Amplitudinea de modulare (AM)/mV	Pasul de potențial (PP)/mV	Frecvența (f)/ Hz	Viteza de scanare/ mV·s ⁻¹
200	10	50	200	10	10	100
50	10	50	200	5	10	50
100	20	100	200	20	10	200
200	50	50	200	2	50	100
200	10	100	100	2	50	100
200	20	50	100	4	25	100
			200	8	25	200
			200	4	25	100

Detecția și determinarea concentrației de glucoză se face prin oxidare anodică mediată de sistemele redox Ni(II)/Ni(III) și Cu(II)/Cu(III) utilizând tehnica VUP la potențial de +0,50 V vs Ag/AgCl, care are la bază reacțiile (1-4) (Figura 16a și b):

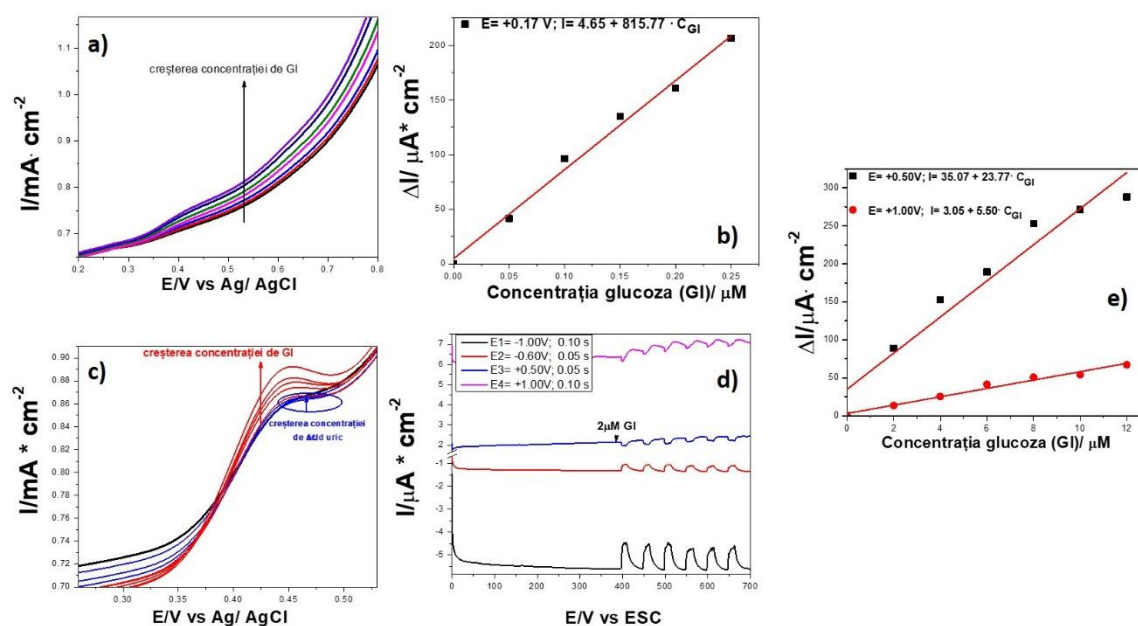
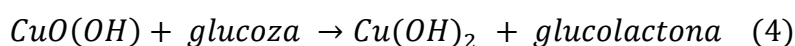
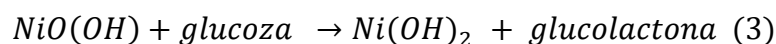
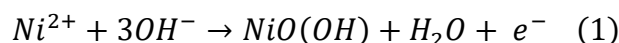


Figura 16. a) serie de răspunsuri electrochimice ca și VUP în prezența diferitelor concentrații de GI; b) variația densităților de curent cuantificate ca și răspunsuri electrochimice utile funcție de concentrația GI, determinate pe baza VUP prezentate în 16a; c) serie de răspunsuri electrochimice ca și VUP în prezența diferitelor concentrații de GI și de AA; d) serie de răspunsuri electrochimice ca și AMP în prezența diferitelor concentrații de GI; e) variația densităților de curent cuantificate ca și răspunsuri electrochimice utile funcție de concentrația GI, determinate pe baza amperogramelor pulsate prezentate în 16d.

Sensibilitatea procedurii de detecție brevetat este de $815,77 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{M}^{-1}$ și limita de detecție de 4 nM. Detecția selectivă și determinarea concentrației de glucoză în prezența AU, component majoritar în urină, constă în două etape: i) prima etapă de condiționare electrochimică a electrodului utilizând tehnica de amperometrie multi-puls cu trei nivele de aplicare și pulsare a potențialului la electrod menținut între 10-20 secunde, procesele de oxidare și reducere generate prin pulsurile de potențial influențează orientarea fizică și/sau energetică a centrilor metalici activi și favorizează detecția selectivă a glucozei; ii) etapa a doua este cea de detecție și determinare cantitativă a glucozei prin oxidare anodică mediată de sistemele redox Ni(II)/Ni(III) și Cu(II)/Cu(III) utilizând tehnica de voltametrie cu unde patrute la potențial de +0,50 V vs Ag/AgCl care are la bază reacțiile (1-4) (Figura 16c).

Detecția și determinarea cantitativă a glucozei prin tehnica de AMP, cu patru nivele de aplicare și pulsare a potențialului la electrod, astfel:

E1=-1,00 V vs Ag/AgCl în intervalul de timp 0,05-0,15 s

E2=-0,60 V vs Ag/AgCl în intervalul de timp 0,05-0,15 s

E3=+0,50 V vs Ag/AgCl în intervalul de timp 0,05-0,15 s

E4=+1,00 V vs Ag/AgCl în intervalul de timp 0,05-0,15 s

Sensibilitatea procedurii de detecție brevetat este de $23,77 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{M}^{-1}$ și limita de detecție de 0,58 μM .

Activitatea 3.8 - Asamblarea, caracterizarea, testarea și validarea platformei wireless integrat MONA-WEPS. D: 1 MONA-WEPS validat. Obiectivele activității au fost realizate în totalitate.

Descriere științifică: Pe baza rezultatelor obținute în etapele anterioare, s-a fabricat un dispozitiv controlat wireless destinat detecției electrochimice neenzimatice a glucozei din urină (Figura 17) dotat cu un electrod de lucru cu rol de receptor pentru glucoză și un procedeu de detecție avansată a acesteia pe baza tehnicilor de VUP și AMP. Dispozitivul de detecție a glucozei din urină este compus din componenta de detecție (1) și placa electronică (2) elaborate în activitățile anterioare (1.8 și 2.8), astfel încât cele două componente să fie în contact electric și mecanic prin intermediul unui conector.

Componenta de detecție (1) găzduiește sistemul cu 3 electrozi, electrodul de referință cu argint (4), contraelectrodul de platină (5) și electrodul de lucru pastă cu rol de receptor pentru glucoză obținut prin umplerea simplă a spațiului cilindric-conic (6), conectați prin conectorii specifici obținuți prin placare cu aur pentru electrodul de referință (7), electrodul de lucru (8) și contraelectrodul de Pt (9). Proba de urină de analizat este amplasată și acoperă complet sistemul cu 3 electrozi (10). Placa electronică (2) conține module și circuite electronice (11-19) capabile

să genereze stimuli de tensiune și să măsoare curenții astfel produși, să digitizeze aceste informații și să le transmită wireless folosind tehnologia Bluetooth 5 către orice receiver (telefon mobil, tableta, PC) dotat cu astfel de tehnologie.

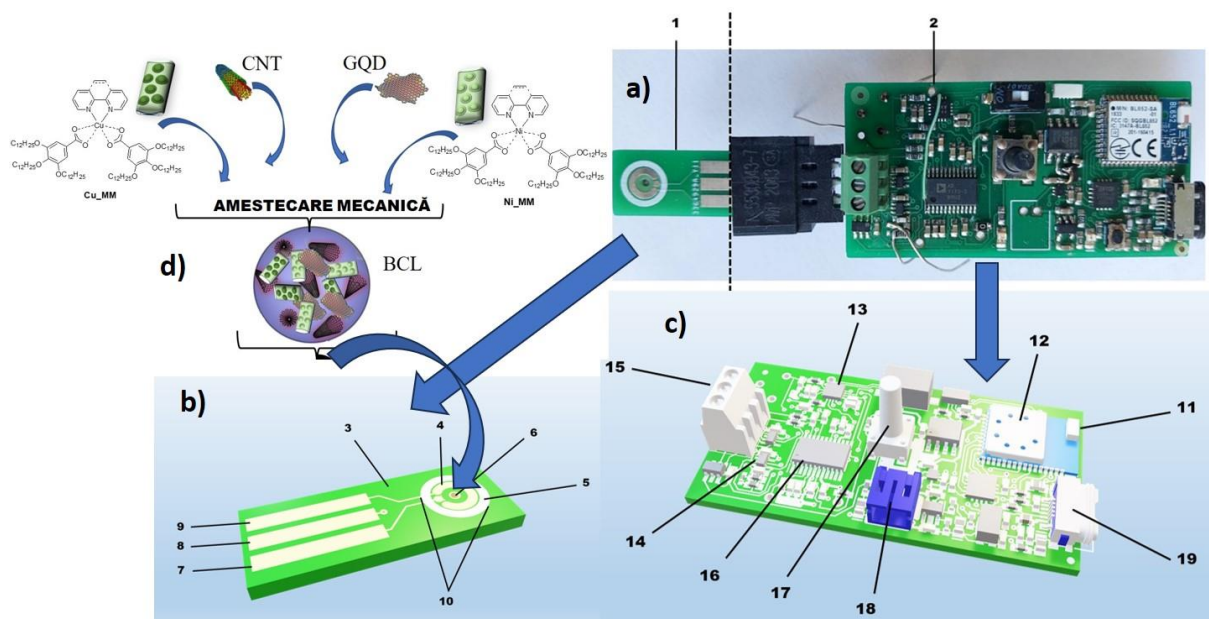


Figure 17. a) imaginea dispozitivului de detecție; b) schema simplificată a componentei de detecție; c) schema simplificată a componentei electronice; d) Reprezentare schematică a compoziției electrodului de lucru, receptor neenzimatic pentru Gl.

Electrodul de lucru cu rol de receptor neenzimatic pentru bioanalitul glucoză din urină este introdus să umple spațiul cilindric-conic (6), și este constituit din pastă obținută din CNT în proporție masică de 9-10%, GQD în proporție masică de 20-25% amestecate cu un material BCL format din doi metalomesogeni izostructurali pe bază de combinații complexe octaedrice de Ni(II) și Cu(II) în raport masic 1:1, în proporție masică de 35-40% în ulei de parafină în proporție masică de 30-35%. Dispozitivul poate fi folosit pentru determinări cantitative de glucoză din urină până la o limită de detecție de **4 nM** în funcție de condițiile de operare. Pentru asigurarea selectivității în detecția glucozei se aplică o etapă de condiționare a electrodului de lucru prin amperometrie pulsată care influențează orientarea fizică și/sau energetică a centrilor organici activi și favorizează detecția selectivă a glucozei. Urina de analizat adusă la pH=12 este amplasată și acoperă complet sistemul cu 3 electrozi (10).

Astfel, s-a realizat un brevet cu trei revendicări: dispozitivul, procedeul de detecție și electrod de lucru cu rol de receptor neenzimatic pentru detecția neenzimatică a glucozei din urină. Dispozitivul a fost folosit în analizele efectuate pe probe de urină îmbogățite cu glucoză cu concentrații în intervalul 0,01-0,05 mM iar **rezultatele obținute au validat procedeul de detecție.** (Milestone 2)

Impactul estimat al rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat obținut.

Prin prezentul proiect s-a propus explorarea relației structură – proprietate – funcție electrochimică a unei nanoplatforme cu matrice complexă bazată pe MMs ca precursori pentru a genera electrochimic *in-situ* rețele dezordonate/ordonate de nanoelectrozi (MONA) de oxizi metalici (MOx) pentru fabricarea unor senzori electrochimici hibridi de înaltă performanță. S-au dezvoltat o serie de senzori hibridi cu *performanțe semnificative* în detecția bioanalizilor: glucoză, acid uric și acid ascorbic. ***Obiectivele au fost realizate în totalitate.*** Mai mult, direcțiile de cercetare ale proiectului au condus la *multiple realizări* în domeniul științei materialelor prin demonstrarea posibilității obținerii prin simplă amestecare *materiale polimetalice omogene cristalin lichide* care pot aduce beneficii nu numai în domeniul detecției electrochimice, dar și în alte câmpuri de aplicații cum ar fi: electrooptic (materiale polimetalice luminescente – efectul antena), biomedicina (agenți theranostici – obținerea de materiale capabile de diagnostic și tratament), etc. *Se deschide astfel un domeniu de cercetare vast*, prin obținerea de MMs izostructurali, cu posibilități de potențare ale proprietăților funcționale atât prin proiectarea moleculară a precursorilor cât și prin modularea raportului masic dintre ei.

În domeniul detecției electrochimice, utilizarea MMs și mai ales a sistemelor bimetalice au dus la ***cel mai semnificativ rezultat*** prin obținerea celei mai bune sensibilități, a celei mai joase limite de detecție și a detecției selective a Gl (brevet). S-au obținut cele mai bune rezultate pentru detecția individuală și selectivă a AU în prezența dopaminei (DA), Gl și acidului ascorbic (AA), potențiali interferenți prezenți în sânge și urină. S-a demonstrat importanța ordinii și dispoziției reciproce a centrilor metalici activi pentru îmbunătățirea performanțelor senzorilor electrochimici hibridi, iar prezentările keynote invitate efectuate la conferințe internaționale dedicate cristalelor lichide și electrochimiei au contribuit în mod semnificativ la diseminarea rezultatelor proiectului. De asemenea, rezultate bune în detecția altor bioanalizi din fluide biologice au fost obținute în cadrul proiectului, rezultate care vor fi publicate în viitor.

Rezultatele obținute în cadrul proiectului răspund provocărilor date de integrarea dispozitivelor în sisteme purtabile, portabile și implantabile, cu contribuții semnificative în înglobarea senzorilor electrochimici de biodetecție în instrumentele digitale de îngrijire a sănătății. Nu în ultimul rând, dispozitivul și procedeul de detecție conform invenției brevete pot fi utilizate și pentru detecția altor bioanalizi (AU, AA), a unor poluanți din apă (poluanți organici) cât și pentru alte aplicații în domeniul farmaceutic, medical și alimentar.

Director Proiect,

Dr. SZERB Elisabeta-Ildyko