



ACADEMIA ROMÂNĂ

Școala de Studii Avansate a Academiei Române

Institutul de Chimie „Coriolan Drăgulescu”

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**NANOMATERIALE HIBRIDE ȘI COMPOZITE PE BAZĂ DE
DERIVAȚI PORFIRINICI CU APLICAȚII ÎN INHIBAREA
COROZIUNII ȘI DETECȚIA DE ANALIȚI CU RELEVANȚĂ
MEDICALĂ ȘI TEHNICĂ**

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT: CSI Dr. Ing. FĂGĂDAR-COSMA Eugenia

DOCTORAND: EPURAN Camelia-Maria

2024

CUPRINS

LISTA FIGURILOR	7
LISTA TABELELOR	17
LISTA ABREVIERILOR	18
INTRODUCERE	20
Bibliografie	27
CAPITOLUL I. Studiu de literatură asupra utilizării porfirinelor ca inhibitori de coroziune și a nanomaterialelor lor hibride în detecția de analiți cu relevanță medicală și tehnică	30
1.1. Noțiuni introductive – Porfirine.....	30
1.2. Aplicații – în senzorială ale porfirinelor-bază și ale Pt metaloporfirinelor.....	32
1.3. Aplicațiile nanomaterialelor hibride anorganic-organice pe bază de porfirine și coloizi ai metalelor nobile	33
1.4. Aplicațiile de dată recentă ale porfirinelor în procesul de inhibare a coroziunii...	35
1.5. Bibliografie.....	38
 CAPITOLUL II. Aparatura utilizată la efectuarea studiilor	50
2.1. Spectrofotometrul UV-Vis.....	50
2.2. Spectrometrul de rezonanță magnetică nucleară (¹ H-RMN și ¹³ C-RMN)	50
2.3. Spectrofotometrul FT/IR -4200.....	50
2.4. Microscopul de forță atomică.....	50
2.5. Spectroscopul de fluorescență.....	51
2.6. Difractometrul de raze X.....	51
2.7. Echipamentul utilizat pentru analiza termogravimetrică (TGA).....	51
2.8. Spectrometrul de masă.....	51
2.9. Separare pe coloană cromatografică de lichid de înaltă presiune (HPLC)	52
2.10. Bibliografie	52
CAPITOLUL III. Obținerea de noi structuri de porfirine-bază, metaloporfirine și hetero-trimeri porfirinici	54
3.1. <i>Sinteza din precursori neporfirinici și caracterizarea fizico-chimică a intermediarului de tip ester, 5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirinei</i>	54

3.1.1. Analiza spectrului ^1H -RMN al compusului obținut 5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirinei	56
3.1.2. Analiza spectrului ^{13}C -RMN al compusului obținut dorit: 5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirină	57
3.2. Obținerea 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirinei (5-COOH-3MPP) prin hidroliza bazică a porfirinei esterificate	58
3.2.1. Analiza comparativă a spectrelor FT-IR ale compușilor porfirinici obținuți înainte și după hidroliza esterului	59
3.2.2. Interpretarea spectrului ^1H -RMN al compusului 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirină	59
3.2.3. Caracterizarea UV-Vis a 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirinei	61
3.2.3.1. Fenomene de protonare și agregare în mediu acido-bazic ale 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirinei 5COOH-3MPP evidențiate prin spectroscopie UV-Vis	61
3.2.3.1.1. Studiul comportamentului în mediu acid	61
3.2.3.1.2. Studiul reversibilității în mediu bazic	62
3.3. Obținerea și caracterizarea fizico-chimică a 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei (cis)	64
3.3.1. Analiza spectrului de rezonanță magnetică ^1H -RMN a 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei. Influența simetriei moleculei	67
3.3.2. Caracterizarea fizico-chimică a 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei prin spectroscopie UV-Vis	68
3.3.3. Caracteristici ale spectrului FT-IR al 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei	68
3.3.4. Aspecte morfologice evidențiate prin microscopia de forță atomică (AFM) pentru 5,10-bis-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirină	69
3.4. Sinteza și caracterizarea Pt(II)-5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei (Pt(II)-COOH-TPOPP), o nouă structură de metaloporfirină.....	70
3.4.1. Monitorizarea reacției de obținere a Pt(II)-carboxi-fenil-tris-(fenoxi-fenil)-porfirinei prin spectroscopie UV-Vis	72
3.4.2. Discutarea spectrului de rezonanță magnetică ^1H -RMN al Pt(II)-COOH-TPOPP	74
3.4.3. Analiza spectrului de rezonanță magnetică ^{13}C -RMN al compusului metalat obținut	75
3.4.4. Analiza comparativă a spectrelor FT-IR a compușilor porfirinici înainte și după reacția de metalare	76
3.4.5. Stabilitate termică. Analiza termogravimetrică pentru COOH-TPOPP și pentru Pt(II)-COOH-TPOPP	77

3.4.6. Caracterizarea morfologică prin microscopie de forță atomică (AFM).....	79
3.5. Obținerea unei noi structuri de hetero-trimer porfirinic prin combinarea unei porfirine-bază și a unei Pt(II)- metaloporfirine	80
3.5.1. Sinteza și caracterizarea fizico-chimică a hetero-trimerului realizat între (5,10,15,20-tetra-(4sulfonato-fenil)-porfirină) și Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină	81
3.5.1.1. Monitorizarea formării hetero-trimerului (Pt-aliloxi-PP-TSPP) prin spectroscopie UV-Vis	82
3.5.1.2. Discutarea spectrului ¹ H-RMN al hetero-trimerului Pt-aliloxiPP-TSPP...	84
3.5.1.3. Analiza comparativă a spectrelor FT-IR a porfirinelor și hetero-trimerului nou format	86
3.5.1.4. Concluziile capitolului	88
3.5.1.5. Bibliografie.....	88
CAPITOLUL IV. Aplicații - în senzorială ale porfirinelor. Senzor potențiomtric pentru detecția ionului citrat pe bază de ionofor (Pt(II)-COOH-TPOPP)	97
4.1. Importanța detecției ionului citrat	98
4.2. Obținerea membranelor sensibile folosite în detecția potențiomtrică	98
<i>4.2.1. Prepararea membranei pentru electrod și efectuarea măsurătorilor.....</i>	98
4.3. Detecția potențiomtrică a ionului citrat folosind ca ionofor Pt(II)-COOH-TPOPP	100
4.4. Mecanismul propus pentru recunoașterea ionului citrat	103
4.5. Aplicații analitice ale Senzorului 1	104
4.6. Concluzii	105
4.7. Bibliografie	107
CAPITOLUL V. Senzor fluorimetric pentru detecția de albastru de toluidină utilizând ca material sensibil hetero-trimerul porfirinic (Pt-aliloxiPP-TSPP)	110
5.1. Importanța detecției de albastru de toluidină	115
5.2. Detecția fluorimetrică a albastrului de toluidină folosind ca material sensibil hetero-trimerul Pt-aliloxiPP-TSPP	115
5.2.1. Modul de lucru	115
5.3. Studii de interferență pentru detectarea fluorimetrică a albastrului de toluidină folosind ca material sensibil hetero-trimerul Pt-aliloxiPP-TSPP	120
<i>5.3.1. Modul de realizare a studiilor de interferență</i>	120

5.4. Analiza morfologică a materialului sensibil înainte și după recunoașterea albastrului de toluidină	121
5.5. Analiza comparativă a spectrelor FT-IR înainte și după detectarea albastrului de toluidină	123
5.6. Mecanismul propus pentru recunoașterea albastrului de toluidină folosind hetero-trimerul Pt-aliloxiPP-TSPP	124
5.7. Concluzii.....	125
5.8. Bibliografie.....	126
CAPITOLUL VI. Materiale compozite multifuncționale pe bază de porfirine substituie cu grupări carboxil, k-caragenan și nano-Au cu aplicații în detecția/captarea de CO₂ și detectarea ionilor de Mn²⁺	131
6.1. Importanța detecției/captării CO ₂	133
6.2. Obținerea materialelor compozite pentru detecția/captarea CO₂ din medii umede.....	134
6.2.1. Obținerea materialului compozit (5-COOH-3MPP)-k-caragenan	134
6.2.2. Testarea sensibilității materialului compozit (5-COOH-3MPP)-k-caragenan la CO ₂ . Monitorizare UV-Vis	135
6.2.3. Testarea capacității materialului compozit (5-COOH-3MPP)-k-caragenan pentru a capta CO ₂ , prin spectroscopie de fluorescență	137
6.2.4. Caracterizarea morfologică a materialului compozit (5-COOH-3MPP)-k-caragenan înainte și după expunerea la CO ₂ prin microscopie de forță atomică (AFM)	139
6.3. Materialul compozit 5-COOH-3MPP-k-caragenan funcționalizat cu AuNPs. Studiul capacității de a detecta cationii de Mn²⁺	141
6.3.1. Importanța monitorizării manganului (Mn ²⁺)	141
6.3.2. Modul de lucru pentru obținerea materialului hibrid (5-COOH-3MPP)-k-caragenan-AuNPs	142
6.3.3. Detecția prin spectrofotometrie UV-Vis a ionilor de Mn ²⁺ folosind materialul hibrid (5-COOH-3MPP)-k-caragenan-AuNPs	145
6.3.4. Caracterizarea morfologică a materialului hibrid (5-COOH-3MPP)-k-carageenan-AuNPs, înainte și după detecția de Mn ²⁺ prin microscopie de forță atomică	146
6.3.5. Studiul efectelor speciilor interferente.....	147
6.4. Concluzii	149
6.5. Bibliografie	149
CAPITOLUL VII. Nanomateriale hibride pe bază de porfirine și CuNPs, PtNPs respectiv Pt@CuNPs. Aplicații în detecția optică a	155

acidului uric	
7.1. Importanța detecției acidului uric	156
7.2. Obținerea materialelor necesare	157
7.2.1. Sinteza 5,10,15,20-tetrakis-(4-amino-fenil)-porfirinei (TAmPP)	157
7.2.2. Obținerea și caracterizarea fizico-chimică a nanoparticulelor de cupru (CuNPs), de platină (PtNPs) și a nanoparticulelor cu miez de cupru acoperite cu platină (Pt@CuNPs).....	157
7.2.2.1. Sinteza coloidului de platină.....	157
7.2.2.2. Sinteza coloidului de cupru	158
7.2.2.3. Sinteza coloidului mixt cu miez de Cu și înveliș de Pt (Pt @CuNPs).....	159
7.2.3. Caracterizarea prin difracție de raze X (XRD) a nanoparticulelor de cupru (CuNPs), de platină (PtNPs) și a nanoparticulelor cu miez de cupru acoperite cu platină (Pt@CuNPs)	160
7.2.4. Caracterizarea nanoparticulelor de CuNPs, PtNPs și (Pt@CuNPs) prin microscopia electronică de baleiaj (SEM/EDAX)	161
7.3. Materiale hibride pe bază de 5,10,15,20-tetrakis-(4-amino-fenil)-porfirină (TAmPP) și CuNPs, PtNPs respectiv Cu@PtNPs	162
7.3.1. Obținerea materialului hibrid între TAmPP și PtNPs	162
7.3.2. Obținerea materialului hibrid între TAmPP și CuNPs	163
7.3.3. Obținerea complexului între TAmPP-Pt@CuNPs	167
7.4. Detecția acidului uric de către 5,10,15,20-tetrakis-(4-amino-fenil)-porfirină (TAmPP) sau de către materialele hibride pe bază de porfirina și CuNPs, PtNPs respectiv Pt@CuNPs	168
7.4.1. Detecția acidului uric utilizând soluția TAmPP acidifiată în DMSO.....	168
7.4.1.1. Mecanismul propus pentru detecția acidului uric utilizând TAmPP în soluție	169
7.4.1.2. Studiul efectelor speciilor interferente	170
7.4.2. Detectarea acidului uric folosind materialul hibrid TAmPP-CuNPs	171
7.4.2.1. Studiu de interferență	173
7.4.3. Detectarea acidului uric folosind ca material hibrid TAmPP-PtNPs	174
7.4.3.1. Studiul influenței speciilor interferente	175
7.4.4. Detectarea acidului uric utilizând ca material sensibil hibridul TAmPP-Pt@CuNPs	176
7.4.4.1. Studiu de interferență	178

7.5. Concluzii	179
7.6. Bibliografie	180
CAPITOLUL VIII. Nanomateriale hibride realizate între porfirine și oxizi pseudo-binari. Noi compozite cu rol de inhibare a coroziunii	183
8.1. Inhibitori de coroziune pe bază de porfirine pentru protecția oțelurilor-carbon. Descrierea specificațiilor tehnice generale	183
8.2. Inhibarea coroziunii oțelurilor-carbon utilizând ca materiale inhibitoare două porfirine dublu substituie cu grupări funcționale COOH, poziționate diferit în <i>cis</i> sau <i>trans</i>	184
8.2.1. Obținerea și caracterizarea porfirinelor și a oxizilor pseudo-binari care intră în componența filmelor subțiri protectoare	185
8.2.1.1. Date despre obținerea și caracterizarea porfirinelor de tip A_2B_2 utilizate în inhibarea coroziunii oțelurilor	185
8.2.1.2. Informații despre obținerea și caracterizarea oxidului pseudo-binar $MnTa_2O_6$	186
8.2.2. Depunerea prin tehnica drop-casting și caracterizarea straturilor protectoare alternative de tip sandwich porfirine/oxid	187
8.2.3. Teste de coroziune efectuate prin metode electrochimice	188
8.2.4. Analiza morfologică a filmelor protectoare subțiri obținute prin metoda drop-casting	190
8.3. Obținerea și caracterizarea straturilor protectoare depuse prin tehnica MAPLE și PLD, utilizând ca inhibitori de coroziune porfirine cu o grupare COOH sau de tip ester, în asociere cu oxizi pseudo-binari de tip $MnTa_2O_6$	196
8.3.1. Obținerea și caracterizarea straturilor protectoare de tip sandwich porfirine - oxid depuse prin tehnici laser cuplate PLD și MAPLE	198
8.3.2. Teste de coroziune prin metode electrochimice.....	199
8.3.3. Analiza morfologică a filmelor subțiri obținute prin tehnicile laser combinate MAPLE și PLD	202
8.4. Concluziile capitolului	207
8.5. Bibliografie	209
Concluzii generale și contribuții originale	212
LUCRĂRI PUBLICATE ÎN DOMENIUL TEZEI DE DOCTORAT	220

Introducere

Interesul pentru chimia porfirinelor este în continuă creștere la nivel mondial datorită caracterului lor multifuncțional. Această clasă de compuși este deosebit de versatilă, fiind implicată într-o multitudine de aplicații în dezvoltarea senzorilor optici [1,2], fluorimetrici [3,4], potențiometrici [5] dar și în lărgirea gamei de inhibitori de coroziune [6], de catalizatori și substanțe fotosensibile utile în medicină, detecția optică și imagistică medicală [7,8].

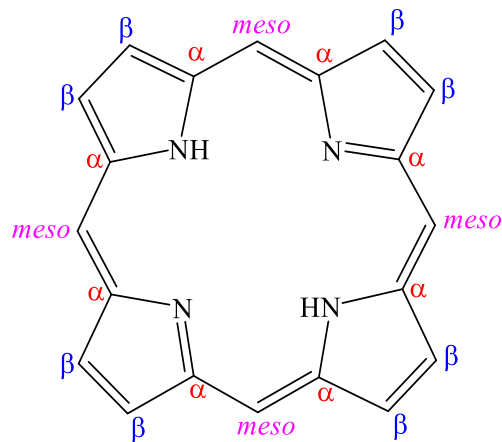


Figura 1. Structura moleculară a porfirinei-bază.

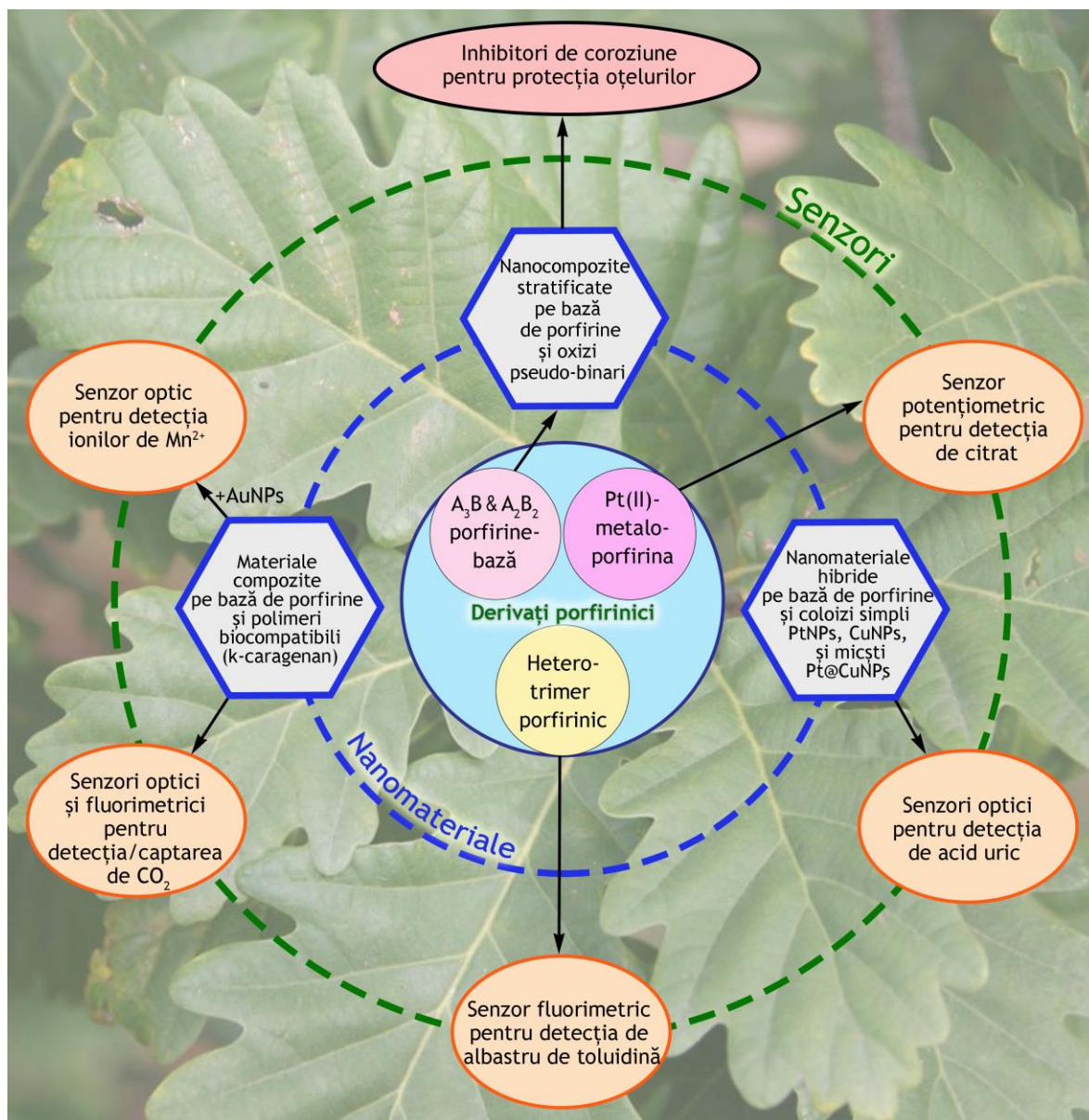
Porfirinele prezintă stabilitate termică și chimică, iar proprietățile lor optice și electronice ale porfirinelor pot fi modificate funcție de substituenții greșiți pe macrociclu [9].

O caracteristică extrem de exploatată a porfirinelor este capacitatea lor de a fi folosite ca și *building blocks* (cărămizi) în formarea de agregate supramoleculare, ele posedând capacitate de auto-asamblare și auto-organizare [10].

În cazul acestei teze de doctorat s-a propus obținerea de noi structuri de porfirine *meso*-substituie atât nemetalate cât și metalate, deoarece proprietățile optoelectronice și sensibilitatea de detecție se pot îmbunătăți atât prin introducerea unui ion metalic atent selecționat în interiorul macrociclului porfirinic, cât și prin grefarea de substituenți periferici care să modifice balanța hidrofil-hidrofobă a structurilor tetrapirrolice nou realizate. Întrucât porfirinele *meso*-substituie nu se găsesc în natură, sinteza lor, respectiv aplicațiile în diverse domenii prezintă o sferă de cercetare de mare interes. Aspecte originale atât din punct de vedere al chimiei porfirinelor cât și al potențialului lor aplicativ sunt aduse de structurile hetero-trimerice, gândite astfel încât moleculele porfirinice constituente să potențeze proprietățile dorite.

Obținerea de noi nanomateriale hibride pe bază de porfirine, realizate în parteneriat cu nanoparticule ale diferitelor metale (CuNPs, PtNPs, Pt@CuNPs AuNPs) și încorporate într-un polimer organic netoxic (k-caragenan) sau prin combinare cu oxizi pseudo-binari reprezintă baza formulării de noi senzori sau a realizării de noi inhibitori de coroziune.

Aspectele originale ale tezei de doctorat sunt prezentate în Schema 1.



Schema 1. Principalele aspecte inovative și rezultatele obținute ale tezei de doctorat.

Obiectivele cercetării:

Obiectivele principale și specifice ale tezei de doctorat sunt destinate creșterii nivelului cunoașterii în chimia porfirinelor și identificării de aplicații tehnice și cu relevanță medicală:

- ❖ *Designul, sinteza și caracterizarea fizico-chimică completă a unor structuri noi de porfirine-bază și metaloporfirine, precum și de trimeri hetero-porfirinici.*
 - Obținerea de noi structuri de porfirine-bază mixt substituie A₃B: *5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina* și *5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirină* precum și A₂B₂, *5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei (cis)*;
 - Obținerea metaloporfirinei: *Pt(II)-carboxi-fenil-tris-(fenoxi-fenil)-porfirina*;
 - *Noua structura hetero-trimerică (Pt-aliloxi-PP-TSPP)*, obținută prin combinarea unei porfirine solubile în apă (5,10,15,20-tetra-(4-sulfonato-fenil)-porfirina) și a unei metaloporfirine (Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirina);
- ❖ *Obținerea de nanomateriale hibride pe bază de porfirine, realizate în parteneriat cu nanoparticule de cupru (CuNPs), nanoparticule de platină (PtNPs) și nanoparticule mixte cu miez de Cu și înveliș de Pt (Pt@CuNPs) aplicate.*
- ❖ *Realizarea materialelor compozite multifuncționale pe bază de polimer organic biocompatibil (k-caragenan) și o porfirină funcționalizată cu o grupare COOH: 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina (5-COOH-3MPP).*
 - Funcționalizarea cu nanoparticule de aur (AuNPs) a materialul hibrid (*5-COOH-3MPP-k-caragenan*) pentru a amplifica proprietățile optice.
- ❖ *Caracterizarea fizico-chimică completă prin metode structurale, optice și morfologice a structurilor și materialelor nou obținute.*
 - Efectuarea de analize cromatografice TLC, HPLC, de spectroscopie FT-IR, UV-Vis, de fluorescență, ¹H-RMN și ¹³C-RMN, de masă MS (ESI+), studii de microscopie AFM;
- ❖ *Sisteme originale inhibitoare de coroziune pe bază de straturi subțiri alternative formate din porfirine și oxizi pseudobinari și utilizarea lor pentru inhibarea coroziunii oțelurilor.*
 - Dezvoltarea de materiale ce se pretează la formarea de filme subțiri prin tehnici *drop-casting* și laser (MAPLE și PLD) care să manifeste proprietăți de inhibare a coroziunii oțelurilor;
 - Studiul prin microscopie de forță atomică (AFM) al proprietăților de autoagregare specifice porfirinelor (*5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris(4-metil-fenil)-porfirină*; *5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirină*; *5,15-(4-carboxi-fenil)-*

10,20-fenil-porfirină), precum și pe capacitatea unor pseudo-oxizi ($MnTa_2O_6$) de a acoperi uniform suprafața oțelurilor, producând bariere fizice împotriva acțiunii mediilor agresive;

- Studiul efectelor induse de numărul și poziția grupărilor carboxil grefate pe heterociclul porfirinic asupra eficienței de inhibare a coroziunii, prin metode electrochimice;
- Identificarea și validarea mecanismelor de inhibare a coroziunii.

❖ ***Aplicații ale noilor structuri de porfirine și a materialelor lor hibride pentru obținerea de noi senzori optici, fluorimetrici și potențiometrici, mai performanți.***

- Realizarea unui senzor fluorimetric pe baza *hetero-trimerului Pt-aliloxiPP-TSPP* pentru *deteția albastrului de toluidină- o premieră științifică*;
- *Senzor membrană ion-selectiv* pe bază de *Pt(II)-5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-fenoxi-fenil)-porfirina* utilizată ca ionofor *pentru a detecta anionul citrat prin metoda potențiometrică*.
- *Senzor optic și fluorimetric* pe bază de material compozit obținut între (5-COOH-3MPP) și k-caragenan *pentru deteția CO₂*;
- *Captarea/stocarea gazului CO₂* de către materialul compozit (5-COOH-3MPP-k-caragenan) *care să funcționeze eficient în condiții normale*;
- *Senzor optic pe bază de nanomaterial tricomponent porfirină-k-caragenan-AuNPs care să recunoască și cuantifice ionii de Mn²⁺*;
- *Senzori pe domenii de concentrație complementare pentru deteția de acid uric utilizând nanomateriale hibride anorganic-organice* obținute prin complexarea unei porfirine simetrice amino-substituită cu nanoparticule metalice coloidale simple sau mixte: PtNPs, CuNPs sau Pt@CuNPs.

Rezultate experimentale originale și discuții

În Capitolele 3-8 ale tezei de doctorat sunt prezentate studiile experimentale realizate în scopul obținerii și caracterizării de noi derivați porfirinici precum și aplicațiile acestora și ale nanomaterialelor lor hibride în realizarea de noi senzori pentru deteția ionului citrat (Capitolul IV), albastrului de toluidină (Capitolul V) ionului Mn^{2+} (Capitolul VI), acidului uric (Capitolul VII). De mare impact și aliniat tendințelor actuale este realizarea unui

material compozit porfirina-k-caragenan capabil să recunoască, detecteze și capteze CO₂ în condiții atmosferice normale (Capitolul VI). Dezvoltarea de materiale ce se pretează la formarea de filme subțiri depuse pe suprafața oțelurilor prin tehnicile *drop-casting* și laser (MAPLE și PLD) și care să manifeste proprietăți de inhibare a coroziunii oțelurilor sunt detaliate în Capitolul VIII.

Capitolul 3 prezintă obținerea și caracterizarea *de noi structuri de porfirine-bază mixt substituie A₃B*: 5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina care a fost ulterior hidrolizată la 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirină și A₂B₂, 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei (*cis*), obținute prin reacții multicomponente de tip Adler-Longo între două benzaldehide substituie diferit și pirol. *O nouă structură de hetero-trimer* și o nouă structură de Pt(II)-metaloporfirină au fost raportate de asemenea în acest capitol.

Compușii obținuți (Figura 2) au fost purificați și complet caracterizați prin tehnicile fizico-chimice următoare: cromatografie TLC și prin tehnica HPLC, spectroscopie de masă MS (ESI+), ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, UV-Vis.

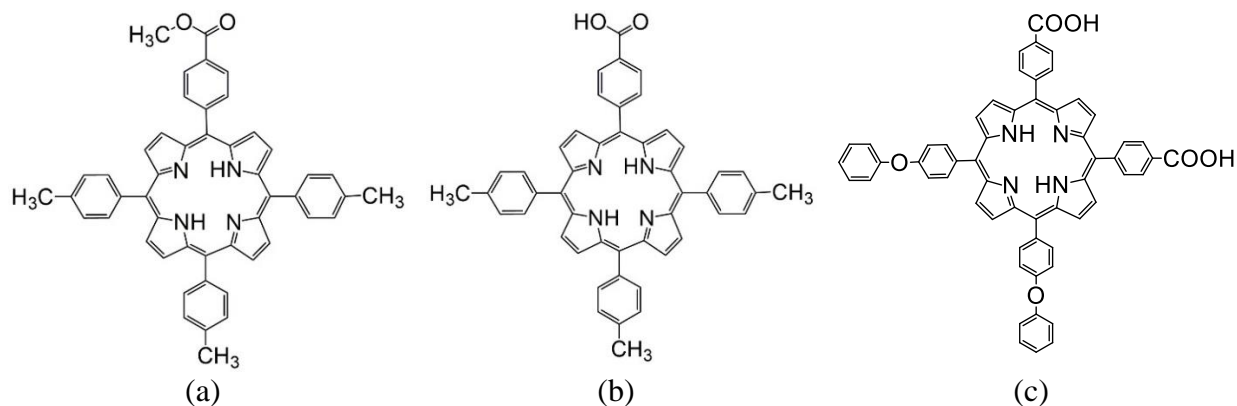


Figura 2. Structurile chimice ale 5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina (a); 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris (4-metil-fenil)-porfirinei (b) și 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei (c).

După cum se vede în Figura 2 a fost obținută o pereche de porfirine: esterul metilic (Figura 2 a), respectiv porfirina mono-substituită cu gruparea funcțională –COOH (Figura 2 b), a căror spectre ¹H-RMN sunt discutate comparativ în continuare.

În spectrul ¹H-RMN al compusului 5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina (Figura 3) se evidențiază semnalele caracteristice ce confirmă structura dorită: semnalul

de la -2.746 ppm corespunzător celor doi protoni $-NH$ interni, puternic ecranati, dovedește structura unei porfirine bază; cei 8 protoni β -pirolici, dezecranati, rezonează ca dublu dublet în intervalul $8.918-8.794$ ppm; cei doi protoni *orto*-fenilici din benzoatul de metil prezintă semnal sub formă de dublet în intervalul $8.476-8.455$ ppm; cei doi protoni *meta*-fenilici din benzoatul de metil se evidențiază în intervalul $8.345-8.324$ ppm; cei 6 protoni *orto*-fenilici din gruparea tolii apar ca semnal dublet la $8.133-8.113$ ppm; cei 6 protoni *meta*-fenilici din gruparea funcțională tolii pot fi indentificați ca dublet în intervalul $7.595-7.575$ ppm. Așa cum era de așteptat, datorită faptului că sunt echivalenți, protonii grupării $-OCH_3$ prezintă deplasarea chimică la 4.139 ppm ca semnal singlet, iar cei nouă protoni echivalenți ai grupărilor $-CH_3$ rezonează la 2.734 ppm, de asemenea ca semnal singlet.

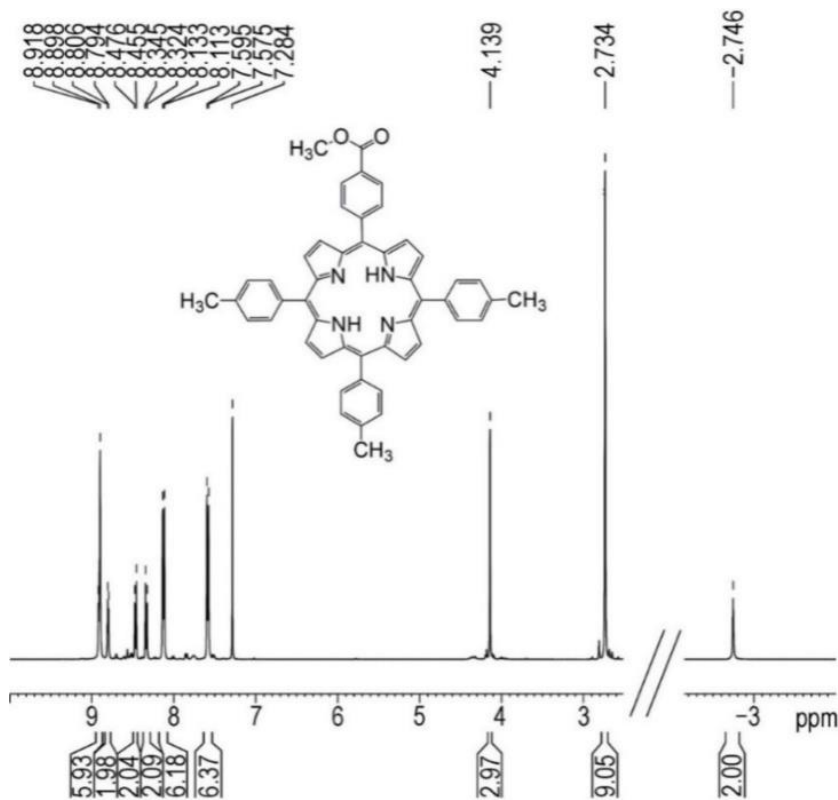


Figura 3. Spectrul 1H -RMN în $CDCl_3$ al 5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirinei.

Din spectrul 1H -RMN al compusului 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirină (Figura 4) se evidențiază semnalele caracteristice ce confirmă structura compusului hidrolizat. Se observă că semnalul singlet specific pentru cei trei protoni ai grupului $-OCH_3$ găsit

în ester la 4.13 ppm a dispărut, fapt care confirmă că hidroliza a avut loc. Cei șase protoni β -pirolici echivalenți, care sunt și dezecrași, rezonază ca dublu dublet în intervalul 8.89-8.78 ppm iar ceilalți doi protoni β -pirolici echivalenți din structura A₃B prezintă semnal singlet la 8.712 ppm; cei 2 protoni *orto*-fenilici din acidul benzoic prezintă semnal dublet în intervalul 8.493-8.479 ppm; cei 2 protoni *meta*-fenilici din acidul benzoic dau semnal dublet la 8.357-8.377 ppm; cei 6 protoni *orto*-fenilici din grupările tolii dau semnal dublet la 8.119-8.091 ppm; cei 6 protoni *meta*-fenilici din grupările tolii se evidențiază ca dublet în intervalul 7.574-7.555 ppm. Protonii grupărilor –CH₃ prezintă o deplasare chimică la 2.712 ppm, ca semnal de tip singlet, pentru toți cei 9 protoni echivalenți; protonii interni din ciclul porfirinic –NH rezonază ca singlet la –2.771 ppm, deoarece sunt puternic ecranati.

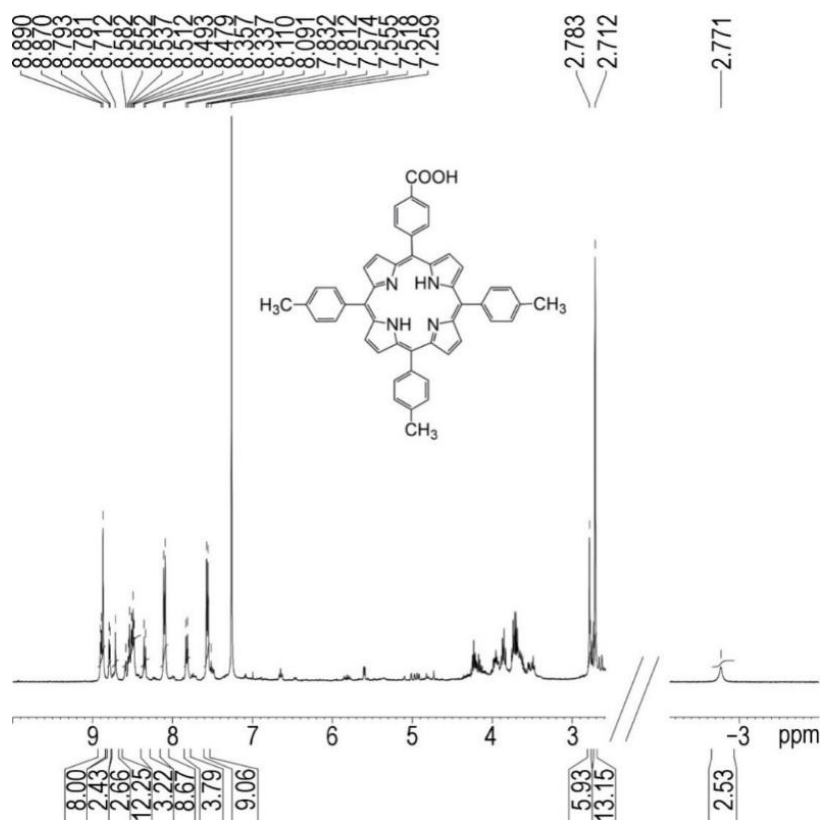


Figura 4. Spectrul ¹H-RMN în CDCl₃ al 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirină.

Metaloporfirina Pt(II)-carboxi-fenil-tris-(fenoxi-fenil)-porfirina a fost obținută prin reacția de metalare directă utilizând clorură de bis(benzonitril)platină(II) (PtCl₂(PhCN)₂) în exces (Figura 5). Structura compusului obținut a fost confirmată de spectrele de rezonanță magnetică nucleară ¹H-RMN, ¹³C-RMN și de spectrele comparate de vibrație- rotație FT-IR.

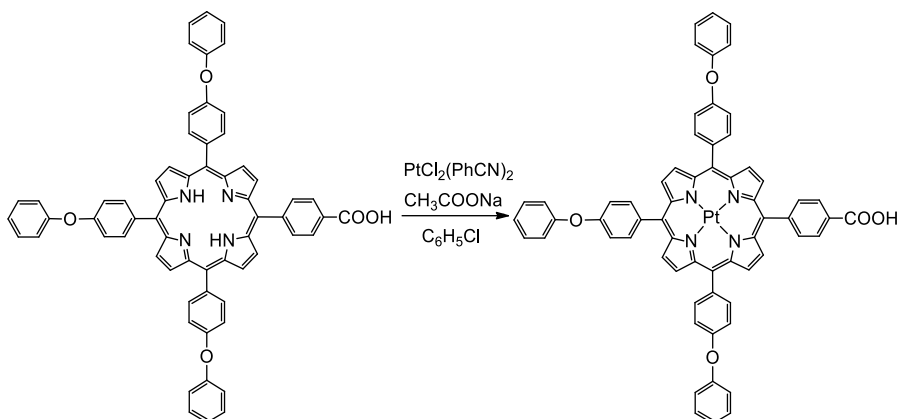


Figura 5. Reacția de obținere a Pt(II)-carboxi-fenil-tris-(fenoxi-fenil)-porfirinei (Pt(II)-COOH-TPOPP).

Reacția a fost monitorizată prin spectroscopie UV-Vis (Figura 6). Se observă că banda Soret localizată inițial la 420 nm scade în intensitate și apare un umăr la 406 nm ce crește în intensitate pe măsură ce procesul de metalare are loc. Banda QIV se deplasează hipsocrom de la 518 nm la 511 nm. De asemenea, se observă că numărul de benzi Q (patru în porfirina-bază) scade la doar trei.

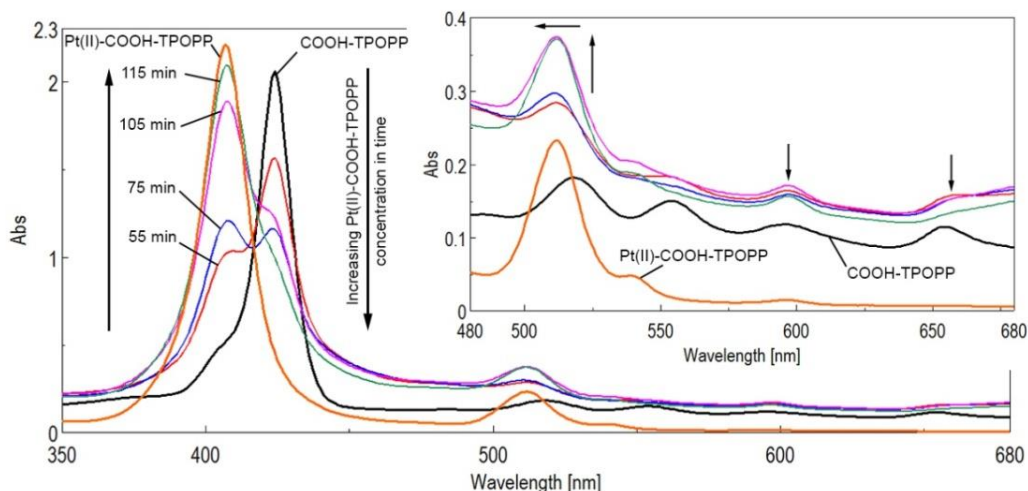


Figura 6. Monitorizarea UV-Vis a procesului de metalare a COOH-TPOPP în timpul obținerii Pt(II)-COOH-TPOPP. Detaliu al benzilor Q pentru produșii intermediari și finali în timpul reacției.

Datorită simetriei superioare a porfirinei metalate cu Pt, comparativ cu simetria porfirinei-bază, se observă simplificarea spectrului FT-IR, prezentat în Figura 7. Picul situat la 3316 cm^{-1} atribuit legăturii N-H, este prezent în spectrul porfirinei-bază, dar este absent în spectrul FT-IR al Pt-COOH-TPOPP [11], dovadă clară a metalării complete. Banda largă și intensă de la 3424 cm^{-1} atribuită grupării OH apare datorită legăturilor de hidrogen intramoleculare, care acoperă vibrațiile

de întindere simetrice și asimetrice ale legăturilor C-H de la $2916-2897\text{cm}^{-1}$ [12]. Benzile de la $1684-1677\text{cm}^{-1}$ și $1113-1105\text{cm}^{-1}$ evidențiază vibrațiile de întindere ale legăturilor -COO (asimetric) și respectiv -C-O [13]. Banda intensă situată în jurul valorii de $1592-1595\text{cm}^{-1}$ corespunde vibrațiilor de întindere asimetrice din fenil [14]. Banda de la 1481cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de valență ale legăturii C=N [15]. Un alt semnal semnificativ este dat de vibrația legăturii aromatice C-O-C, situată la 1234cm^{-1} , atât în porfirina-bază cât și în Pt-porfirină [16]. Banda de vibrație localizată la 1163cm^{-1} corespunzătoare deformării în plan a legăturilor N-H. Semnalul de la 793cm^{-1} corespunde vibrației de îndoire a legăturii C-H din pirol. [17].

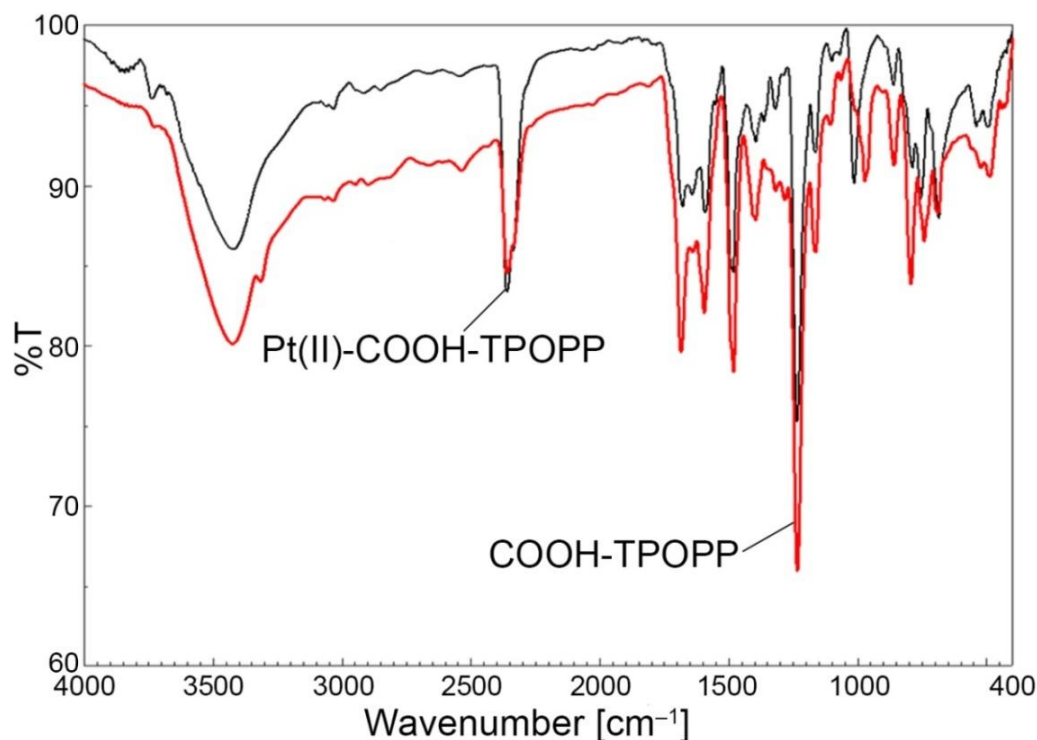


Figura 7. Spectrele FT-IR suprapuse pentru 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris(4-fenoxi-fenil)-porfirină (COOH-TPOPP) și Pt(II)-5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-fenoxi-fenil)-porfirină (Pt(II)-COOH-TPOPP) în pastilă de KBr.

Spectrul $^1\text{H-RMN}$ (Figura 8), ce dovedește structura propusă a porfirinei metalate (Pt(II)-COOH-TPOPP), se indentifică prin următoarele semnale caracteristice, astfel: absența semnalului de la -2.70ppm atribuit celor doi protoni N-H interni este dovada clară că legarea coordinativă a platinei s-a realizat în centrul porfirinei; protonii β -pirolici rezonează în intervalul $8.84-8.83\text{ppm}$ sub formă de dublet, o caracteristică a porfirinelor A_3B , (cei opt protoni nefiind echivalenți). Cei 8 protoni *orto*-fenilici dau semnal în intervalul $8.11-8.09\text{ppm}$. Cei 8 protoni din poziția *meta* ai grupărilor fenilice rezonează sub formă de dublet la $7.81-7.79\text{ppm}$. Cei trei protoni fenilici din

poziția *para* apar în spectru sub formă de triplet la 7.75-7.72 ppm. Cei șase protoni din poziția *meta* ai grupărilor fenoxi sunt prezenți în spectru ca triplet în domeniul 7.58-7.55 ppm. Cei șase protoni din poziția *orto* ai grupărilor fenoxi apar în spectru sub formă de dublet la 7.36-7.34 ppm.

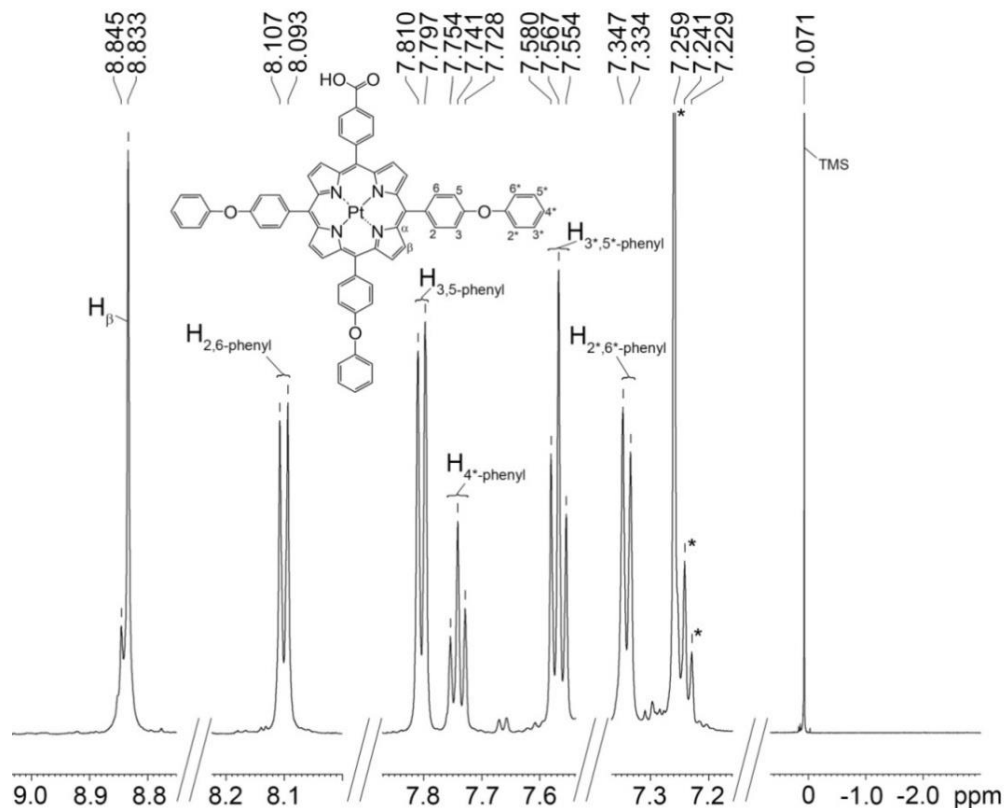


Figura 8. Spectrul de rezonanță magnetică ^1H -RMN al Pt(II)-COOH-TPOPP în CDCl_3 .

Din nevoia de a realiza noi substanțe sensibile, cu structură, conformație și capacitate de interacțiune adecvată, pentru detecția de anioni/cationi a fost creat designul pentru *un nou tip de hetero-trimer porfirinic* prin combinarea directă a două molecule de porfirine diferite [18,19].

Hetero-trimerul (Pt-aliloxi-PP-TSPP) a fost obținut prin combinarea unei porfirine solubile în apă 5,10,15,20-tetra-(4-sulfonato-fenil)-porfirina (TSPP) (Figura 9 a) și a unei metaloporfirine Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirina (Pt-alliloxiPP) (Figura 9 b). Noul hetero-trimer (Figura 9 c) alcătuit din două molecule TSPP legate axial prin atomi de oxigen la atomul de platină din molecula Pt-alliloxiPP, a fost caracterizat prin spectroscopie UV-Vis, FT-IR, fluorescență și ^1H -RMN.

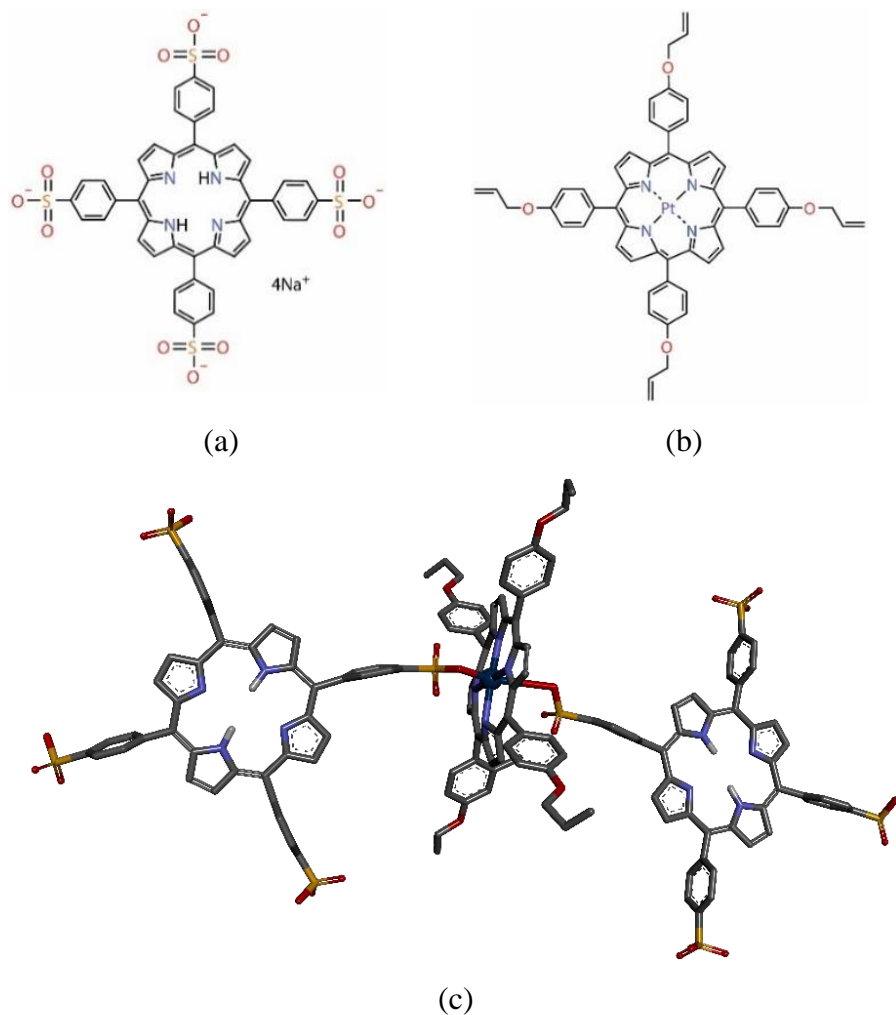


Figura 9. Structurile chimice ale: (a) 5,10,15,20-tetra-(4-sulfonato-fenil)-porfirinei (TSPP); (b) Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirinei (Pt-aliloxiPP); și (c) hetero-trimerului Pt-aliloxiPP-TSPP (structura propusă și optimizată cu softul PyMOLMecular Graphics System).

Analizând prin comparație spectrul FT-IR al hetero-trimerului Pt-aliloxiPP-TSPP (Figura 10) cu spectrele porfirinelor componente, se observă semnalele caracteristice vibrațiilor legăturilor nou generate, evidențiate în cercurile albastre și anume: la 490 cm^{-1} și 549.5 cm^{-1} se observă vibrațiile de încovoiere a legăturii Pt-O, confirmând structura propusă.

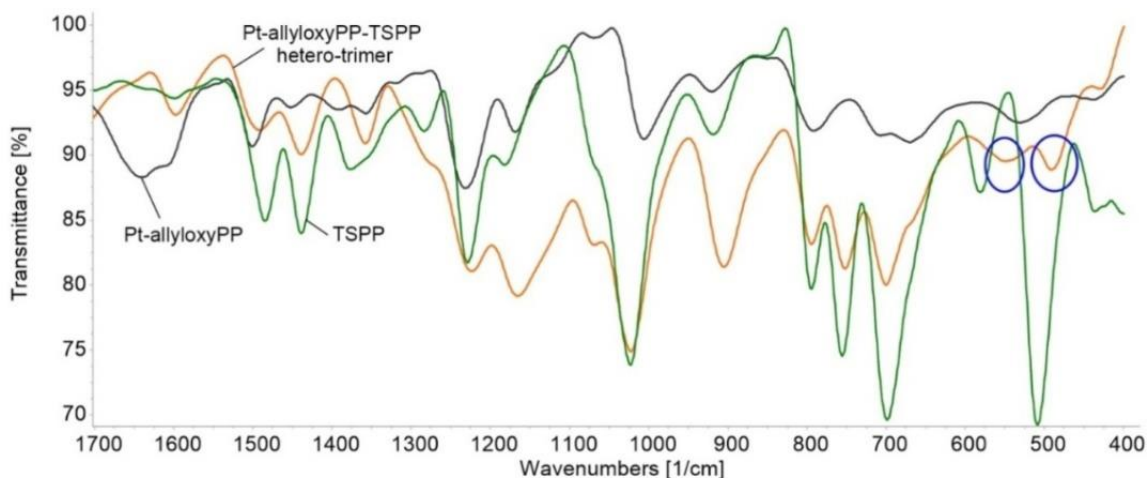


Figura 10. Spectrele FT-IR suprapuse pentru TSPP, Pt-aliloxiPP și hetero-trimerul Pt-aliloxiPP-TSPP, în pastilă de KBr. Noile legături formate în trimer sunt evidențiate prin cercurile albastre.

În capitolele 4 și 5 sunt prezentate aplicații ale noilor structuri de porfirine pentru obținerea de noi senzori fluorimetrici și potențiometrici, mai performanți.

Dezvoltarea ca noutate absolută a unui senzor fluorimetric pentru albastrul de toluidină exploatând proprietățile fluorimetrice excepționale ale *hetero-trimerului Pt-aliloxiPP-TSPP*, datorate efectului sinergic realizat între cele două porfirine componente ale noului sistem.

Se menționează următoarele aplicații, ca rezultate notabile:

Hetero-trimerul (*Pt-aliloxi-PP-TSPP*) a detectat în fluorescență albastrul de toluidină (TB) într-un domeniu de concentrații cuprins între 1.9×10^{-6} și 6.39×10^{-5} M, cu un coeficient de corelare de 99.59% al dependenței liniare. Senzorul este relevant pentru monitorizarea colorantului folosit în imagistica medicală pentru depistarea leziunilor maligne din cavitatea bucală.

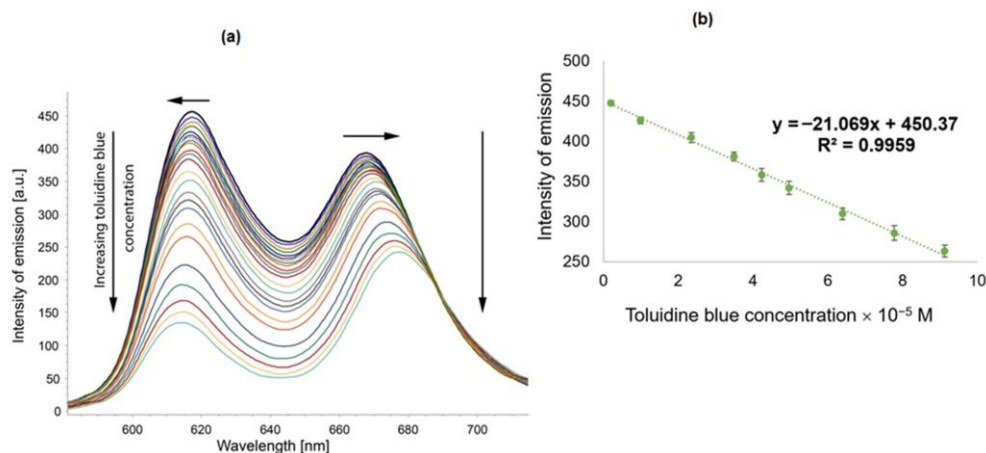


Figura 11. Spectrele de emisie înregistrate în timpul adăugării de albastru de toluidină la soluția acidificată (pH= 2) de hetero-trimer Pt-aliloxiPP-TSPP în DMSO (a) și dependența liniară dintre intensitatea emisiei măsurată la 617 nm a hetero-trimerului în DMSO și concentrația de albastru de toluidină.

- se observă modificări semnificative a culorii soluției de hetero-trimer Pt-aliloxi-TSPP, de la galben la albastru-verzui, înainte și după expunerea la TB în domeniul vizibil (Figura 12 a) și, respectiv sub excitație ultravioletă (Figura 12 b).

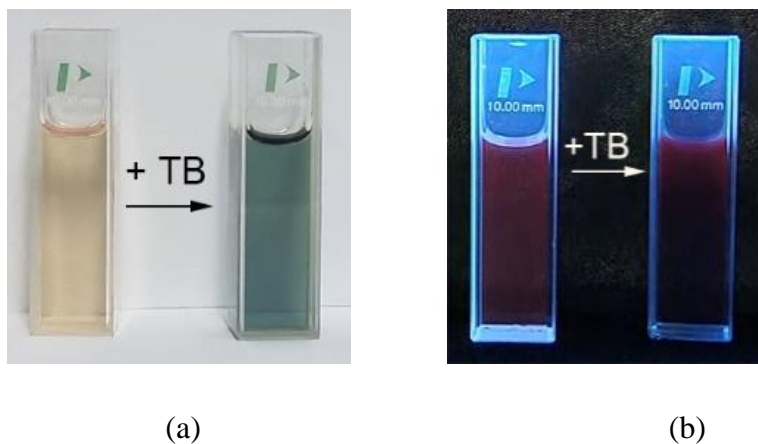


Figura 12. Imagini ale trimerului Pt-aliloxi-TSPP înainte și după expunerea la TB, (a) în lumină vizibilă și (b), sub iradiere ultravioletă la 254 nm.

Recunoașterea albastrului de toluidină utilizând hetero-trimerul *Pt-aliloxi-PP-TSPP* are la bază un mecanism fizico-chimic (Figura 13), ce poate fi explicat prin prezența mai multor interacțiuni: forțe columbiene (legăturile portocalii); legături de hidrogen (legăturile verzi) și interacțiuni π - π (legăturile galbene).

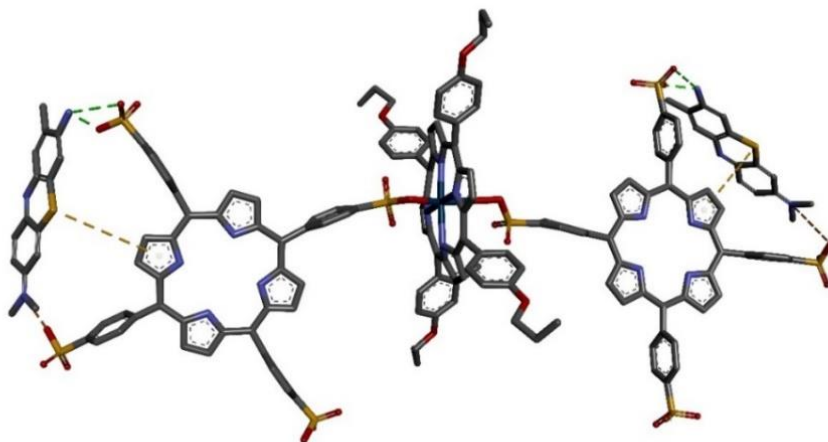


Figura 13. Mecanismul propus pentru detectarea TB utilizând hetero-trimerul ca material sensibil.

Senzorul fluorescent pentru detecția de albastru de toluidină este primul conceput pentru testarea concentrațiilor colorantului folosit intensiv în imagistica medicală, pentru că un nivel de concentrație mai mare de 50 μM de TB produce efecte cancerigene în orice tip de celule.

Rezultatele cercetării au fost publicate în: jurnalul ISI Chemosensors: Lascu A, **Epuran C**, Fratilescu I, Birdeanu M, Halip L, Fagadar-Cosma E. Porphyrin Hetero-Trimer Involving a Hydrophilic and a Hydrophobic Structure with Application in the Fluorecent Detection of Toluidine Blue. *Chemosensors*. **2022**; 10 (11) 481. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10110481>. (FI= 4229).

Un alt rezultat notabil este realizarea unui nou tip de senzor potențiomtric citrat-selectiv, utilizând Pt(II)-carboxi-fenil-tris-(fenoxi-fenil)-porfirina ca ionofor, încorporat în membrana de clorură de polivinil (PVC), plastifiată diferit cu: o-nitrofeniloctileter (NPOE), dioctilftalat (DOP) și dioctilsebacat (DOS). Răspunsul potențiomtric al senzorilor, prin măsurarea potențialului a zece soluții de diferiți anioni: F⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, SCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, Citrate³⁻, Sal⁻, Acetat⁻, în domeniul de concentrație 10⁻⁶ – 10⁻¹ M a demonstrat că pentru anionul citrat, senzorul plastifiat cu DOS oferă cea mai bună sensibilitate, un răspuns liniar la ionul citrat în domeniul de concentrații 5 × 10⁻⁷ – 1 × 10⁻¹ M, o pantă liniară Nernstiană de 19.73 mV/decadă și o limită de detecție de 3 × 10⁻⁷ M.

Senzorul s-a dovedit a fi stabil pe o perioadă de cinci săptămâni și poate determina cantitativ anionul citrat din medicamente și suplimente alimetare (citrat de magneziu, citrat de calciu și citrat de magneziu sub formă de tablete).

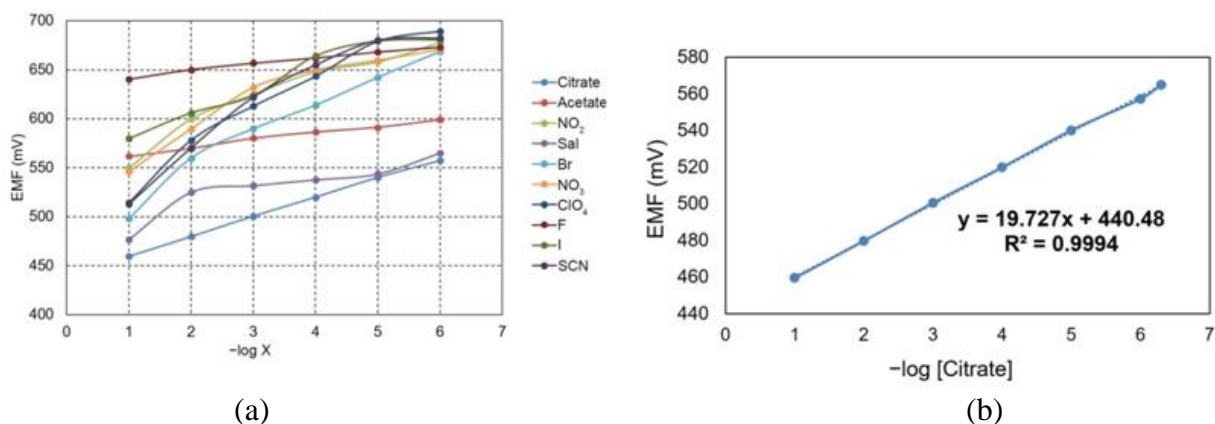


Figura 14. Răspunsul potențiomtric al senzorului la diferiți anioni (a); răspunsul potențiomtric al senzorului la ionul citrat (b).

Recunoașterea ionului citrat utilizând senzorul potențiomtric pe bază de Pt(II)-carboxi-fenil-tris-(fenoxi-fenil)-porfirină se poate explica prin trei interacțiuni electrostatice: între două sarcini electrice opuse (Figura 15-legăturile galbene), interacțiuni de tip π -anion (Figura 15-legăturile portocalii) și interacțiuni π - π (Figura 15-legăturile verzi).

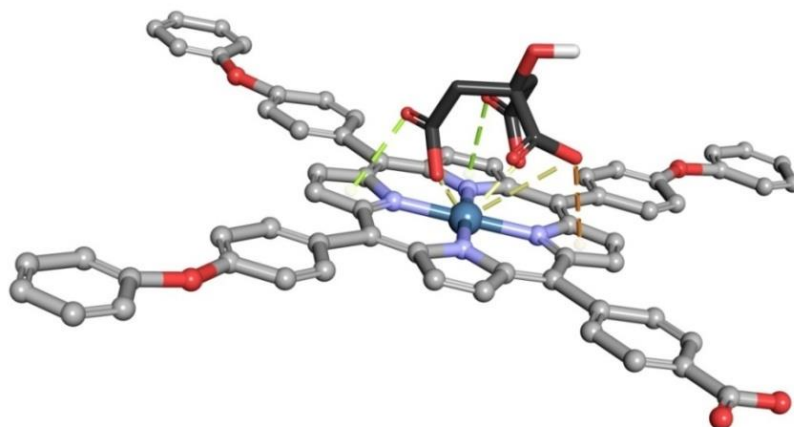


Figura 15. Reprezentarea interacțiunilor posibile între ionul citrat și Pt(II)-COOH-TPOPP, utilizat ca ionofor.

Rezultatele studiului au fost publicate în jurnalul ISI Chemosensors: Vlascici, D.; Lascu, A.; Fratilescu, I.; Anghel, D.; **Epuran, C.**; Birdeanu, M.; Chiriac, V.; Fagadar-Cosma, E. Asymmetric Pt(II)-Porphyrin Incorporated in a PVC Ion-Selective Membrane for the Potentiometric Detection of Citrate. *Chemosensors*, **2023**, 11, 108. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020108>.

În **capitolul 6** sunt prezentate performanțele mondiale actuale ale utilizării diferitelor materiale pentru a detecta/capta dioxidul de carbon. În contextul actualei teze, s-au obținut următoarele materiale compozite (**5-COOH-3MPP**)-*k*-caragenan și 5-COOH-3MPP-*k*-caragenan funcționalizat cu AuNPs (**5-COOH-3MPP**)-*k*-caragenan-AuNPs) și s-a extins funcționalitatea materialului compozit complexat cu AuNPs la detecția ionilor toxici de Mn^{2+} .

Materialul compozit obținut între (5-COOH-3MPP) și k-caragenan s-a dovedit a fi sensibil la CO_2 , având capacitate de recunoaștere și cuantificare atât prin spectroscopie UV-Vis cât și prin fluorescență. Privitor la capacitatea de stocare a CO_2 în condiții normale, **materialul compozit are o performanță de 6.97 mmol CO_2 / 1 g material adsorbant. Această capacitate de adsorbție este printre cele mai bune rezultate obținute în literatura de specialitate.**

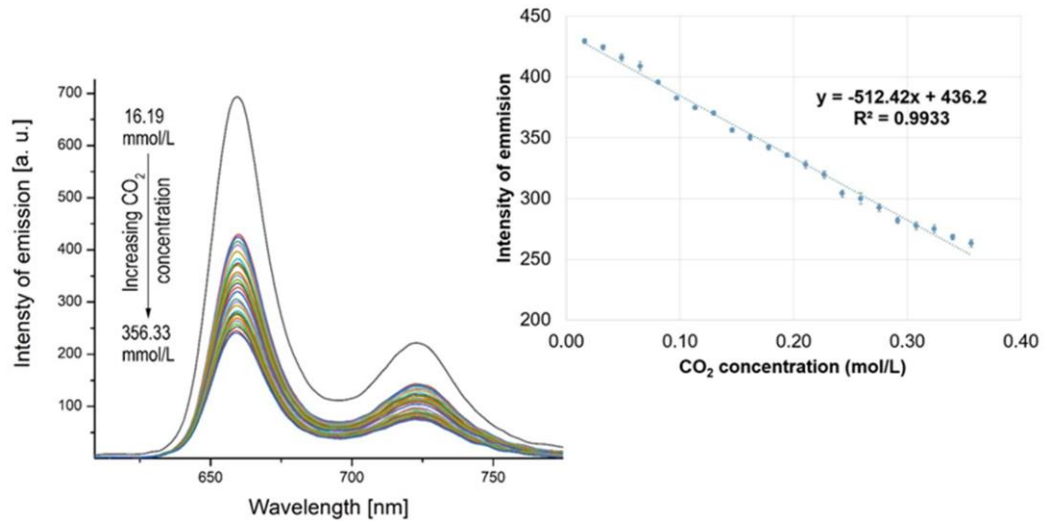


Figura 16. Spectrele de emisie suprapuse ale materialului compozit după expunerea la CO₂. Dependența liniară dintre intensitatea emisiei materialului compozit (5-COOH-3MPP)-k-caragenan (măsurată la 660 nm) și concentrația de CO₂ (debit de 10 mL/min), în mediu umed.

Analizând imaginile AFM înainte și după expunerea la bioxid de carbon se observă următoarele diferențe: în (Figura 17 a) materialul compozit (5-COOH-3MPP)-k-caragenan prezintă o suprafață poroasă neuniformă având *agregate izolate în formă de coloană*, iar după stocarea bioxidului de carbon (Figura 17 b) se observă formarea unor *structuri mari, ordonate paralel sub formă de rânduri de coloane autoasamblate*. Această rearanjare a materialului după contactul cu gazul CO₂, este dovada interacțiunilor semnificative cu suprafața materialului compozit.

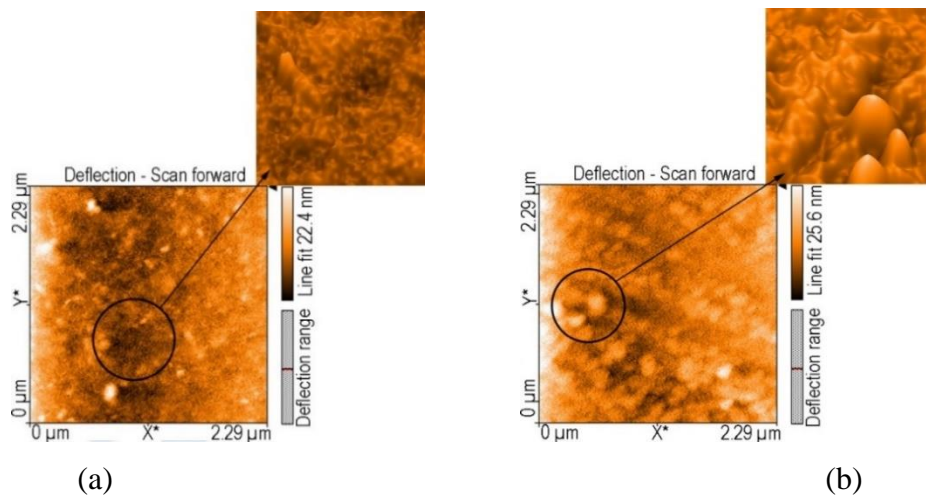


Figura 17. Imagini AFM 2D și 3D ale: (a) materialului compozit (5-COOH-3MPP)-k-caragenan; (b) materialului compozit (5-COOH-3MPP)-k-caragenan după captarea gazului CO₂, depuse din DMF.

În căutarea permanentă de a descoperi materiale multifuncționale, detectarea ionilor de Mn²⁺ este o altă aplicație a aceluiași material, după funcționalizare cu AuNPs. **Materialul plasmonic alcătuit din porfirină-k-caragenan-AuNPs detectează cu o mare precizie și selectiv ionii de Mn²⁺ în intervalul de concentrație de la 4.56×10⁻⁵ M la 9.39×10⁻⁵ M (5 ÷ 11 mg/L), domeniu util pentru monitorizarea persoanelor expuse la ape poluate sau care au ingerat mangan alimentar.**

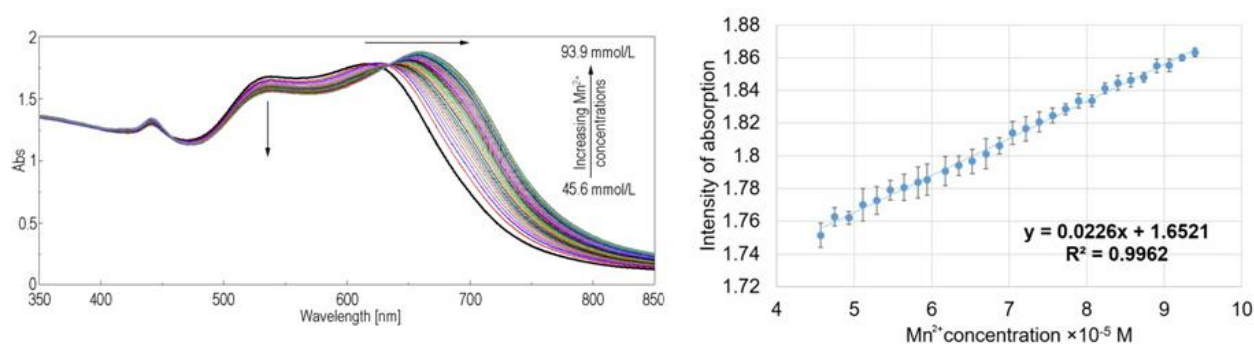


Figura 18. Spectre UV-Vis suprapuse la detecția Mn²⁺ folosind (5-COOH-3MPP)-k-caragenan-AuNPs, în DMF/apă și dependența liniară dintre intensitatea absorbției materialului hibrid (5-COOH-3MPP)-k-caragenan-AuNP măsurată la 659 nm și concentrația ionilor Mn²⁺.

Studiul prezentat, a fost selectat Cover Article de către jurnalul ISI Chemosensors: **Epuran C.; Fratilescu I.; Maccim A.-M.; Lascu A.; Ianasi C.; Birdeanu M.; Fagadar-Cosma E.** Excellent Cooperation between Carboxyl-Substituted Porphyrins, k-Carrageenan and AuNPs for Extended Application in CO₂ Capture and Manganese Ion Detection. *Chemosensors*, **2022**, 10(4), 133. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10040133>. (FI= 4229).

În **Capitolul 7** au fost obținute și testate nanomateriale hibride obținute prin complexarea unei porfirine amino-substituite și anume: 5,10,15,20-tetrakis-(4-amino-fenil)-porfirina (TAmPP) cu nanoparticule de cupru (CuNPs), nanoparticule de platină (PtNPs) sau nanoparticule mixte cu miez de Cu și înveliș de Pt (Pt@CuNPs) pentru a detecta acidul uric din soluții. Detecția a fost monitorizată prin spectrofotometrie UV-Vis, iar diferențele dintre morfologia materialelor au fost evidențiate folosind microscopia de forță atomică (AFM).

Materialul hibrid format între porfirină și PtNPs (TAmPP-PtNPs) prezintă un răspuns stabil și selectiv pentru detectarea acidului uric în intervalul: 6.1958×10⁻⁶–1.5763×10⁻⁵ M (Figura

19) chiar și în prezența unor concentrații de 1000 ori mai mari ale speciilor de potențiali interferenți: glucoza (Glu), acid ascorbic (AA), NaCl, KCl, CH₃COONa, MgSO₄, KI, acid lactic (LA), salicilat de sodiu (SS).

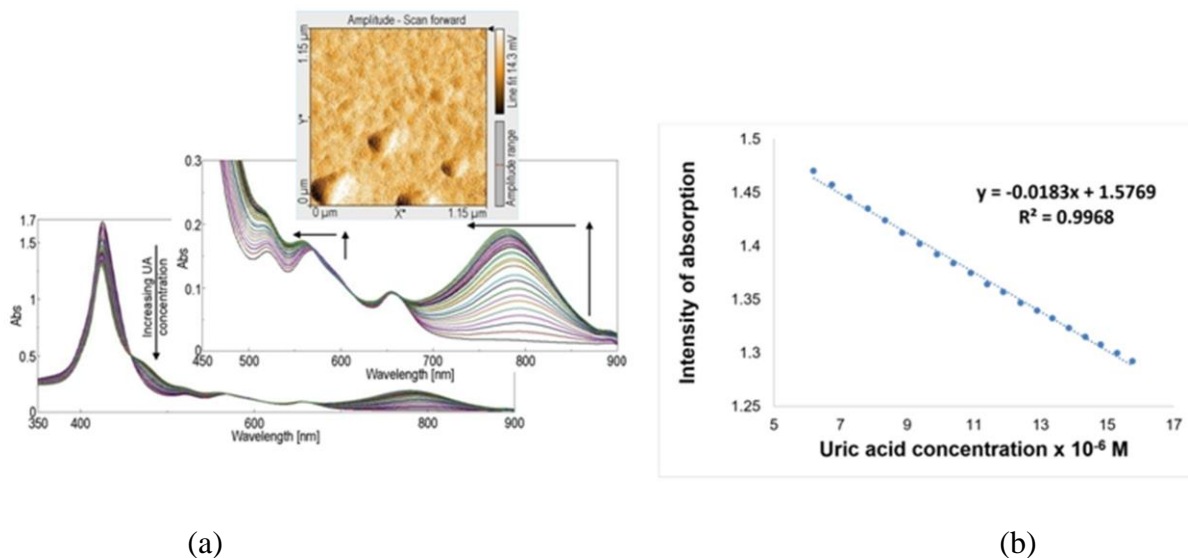


Figura 19. Spectre UV-Vis suprapuse ale complexului TAMPP-PtNPs în timpul adăugării de acid uric (a); dependența liniară între intensitatea absorbției materialului hibrid TAMPP-PtNPs și concentrația de acid uric (b).

Introducerea diferitelor nanoparticule de metal în materialul hibrid a dovedit capacitatea acestora de a îmbunătăți intervalul de detectare a acidului uric într-un interval de concentrații cuprins între $0.582 \times 10^{-6} - 1.5763 \times 10^{-5}$ M UA, coborând limita de detecție spre detecția în urme.

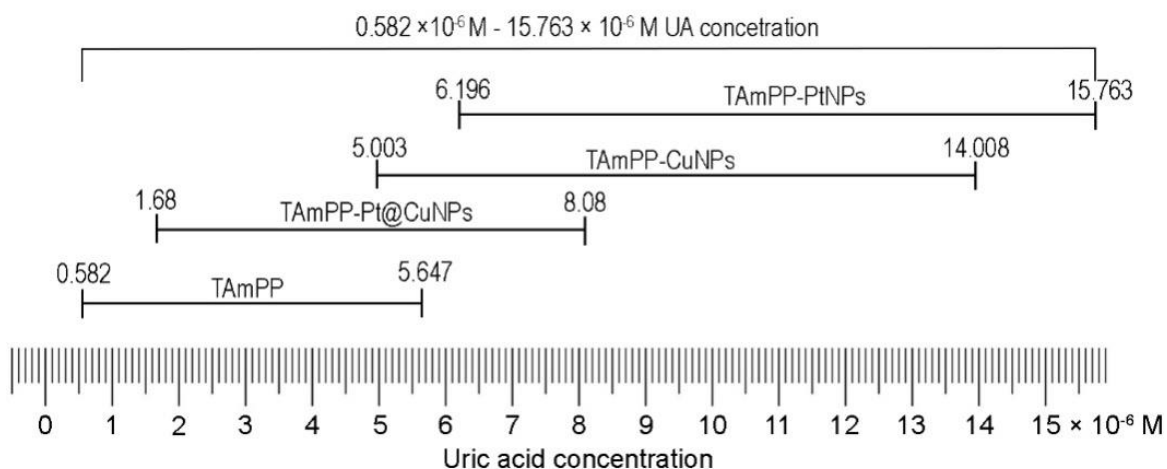


Figura 20. Domeniul de detecție al acidului uric acoperit de materialele care conțin TAMPP utilizate în acest studiu.

Rezultatele au fost publicate și selectate ca Feature Paper în jurnalul ISI Processes: Epuran, C.; Fratilescu, I.; Anghel, D.; Birdeanu, M.; Orha, C.; Fagadar-Cosma, E. A Comparison of Uric Acid Optical Detection Using as Sensitive Materials an Amino-Substituted Porphyrin and Its Nanomaterials with CuNPs, PtNPs and Pt@CuNPs. Processes, 2021, 9 (11), 2072. <https://doi.org/10.3390/pr9112072>.

Capitolul 8 prezintă obținerea și dezvoltarea de noi filme subțiri pe bază de porfirine funcționalizate cu grupări **-COOH** și oxizi pseudo-binari ($MnTa_2O_6$), depuse pe suprafața oțelului-carbon prin tehnicile *drop-casting*, MAPLE, PLD și MAPLE/PLD atât în monostrat cât și în straturi de tip sandwich cu scopul de a investiga rezistența la coroziune a oțelului în mediu acid. Gruparea funcțională **-COOH** a fost strategic aleasă ca substituent în moleculele de porfirină, pentru a asigura o ușoară creștere a hidrofilicității, facilitarea legăturilor de hidrogen între moleculele de porfirină, dar și pentru a favoriza legături cu metalele ce alcătuiesc oțelurile.

Porfirinele investigate în testele de coroziune au fost cu o grupare **COOH**, respectiv două grupări **COOH**, poziționate diferit, după cum urmează: **5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris(4-metil-fenil)-porfirină**; **5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirină**; **5-(4-metil-benzoat)-10,15,20-tris(4-metil-fenil)-porfirinei** și **5,15-(4-carboxi-fenil)-10,20-fenil-porfirină**, în scopul comparării performanțelor lor.

În urma efectuării investigațiilor electrochimice (Figura 21) pentru electrozii acoperiți cu filme protectoare de tip sandwich pe bază de porfirine s-a constatat că 5-(4-metil-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina oferă o eficiență de inhibare mai mică (IE= 68.13%) comparativ cu 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina (IE= 83.7%), depuse prin aceeași metodă, și în aceeași ordine pe suprafața oțelului, deci strategia aleasă – de a promova porfirine COOH-substituie – a fost validată.

Electrod	E (I=0) (mV)	R _p (Ωxcm ²)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (mV)	β _c (mV)	v _{corr} (mm/Y)	IE (%)
OL	-414.1	88.53	1.2924	258.0	-263.5	1.511	-
a	-430.0	130.72	0.4440	84.1	-85.9	0.5192	65.64
b	-449.9	139.39	0.3401	79.2	-81.1	0.3977	73.68
c	-440.0	131.76	0.4118	82.7	-84.1	0.5067	68.13
d	-502.8	159.67	0.2101	71.5	-72.4	0.2458	83.74
e	-477.1	150.44	0.2573	75.8	-77.2	0.3010	80.09
f	-488.4	154.53	0.2380	73.2	-74.8	0.2784	81.58
g	-469.8	146.42	0.2677	77.3	-79.3	0.3131	79.28

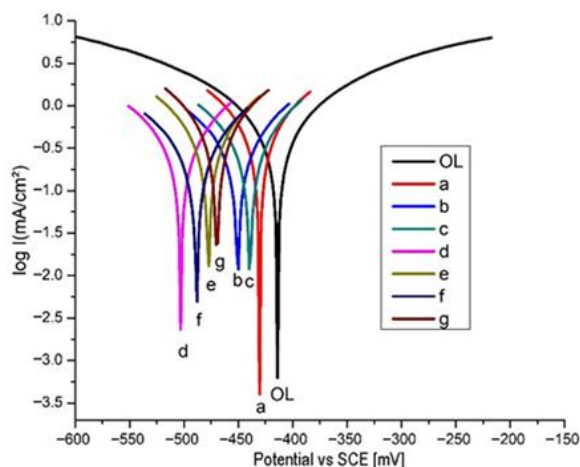


Figura 21. Parametrii Tafel pentru electrozii din oțel (protejați și neprotejați) investigați și Curbele de polarizare Tafel înregistrate în mediu HCl 0.1 M pentru filmele subțiri studiate: OL bare W1.4043; a) MnTa₂O₆(h); b) 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris (4-metil-fenil)-porfirină; c) 5-(4-metil-benzoat)-10,15,20-tris (4-metil-fenil)-porfirină; d) 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris (4-metil-fenil)-porfirină / MnTa₂O₆(h); e) MnTa₂O₆(h) / 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris (4-metil-fenil)-porfirină; f) 5-(4-metil-benzoat)-10,15,20-tris (4-metil-fenil)-porfirină / MnTa₂O₆ (h); g) MnTa₂O₆(h) / 5-(4-metil-benzoat)-10,15,20-tris (4-metil-fenil)-porfirină.

Rezultatul superior al porfirinei funcționalizate cu COOH, este evidențiat și în imaginea SEM (Figura 22) ce prezintă aspectele morfologice ale secțiunii verticale a electrodului de oțel acoperit cu film de tip sandwich alcătuit din 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris(4-metil-fenil)-porfirină și MnTa₂O₆ (h), după efectuarea testelor de coroziune. În imagine, se observă o acoperire compactă și uniformă a suprafeței, cu un strat de grosime uniformă cuprinsă între 20 și 30 de microni, fără urme de clivare a stratului protector.

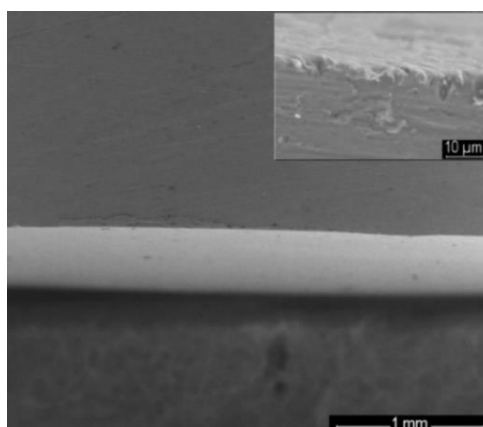


Figura 22. Imagine SEM a secțiunii verticale a electrodului de oțel acoperit cu 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris (4-metil-fenil)-porfirină/MnTa₂O₆(h).

În cazul dublei substituții cu grupări COOH un efect important care a fost studiat este adus de poziția celor două grupări *COOH* (*cis* sau *trans*) pe ciclul porfirinic. În Figura 23, se observă efectul grupărilor COOH în poziția *trans* în cazul 5,15-(4-carboxi-fenil)-10,20-(fenil)-porfirinei ce facilitează formarea de agregate de tip J și H și mărește aderența la suprafața oțelului, oferind cea mai bună protecție împotriva coroziunii (IE= 91.76%) în comparație cu *cis* 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirina ce nu permite o împachetare optimă a agregatelor, implicând formând o suprafață mai poroasă.

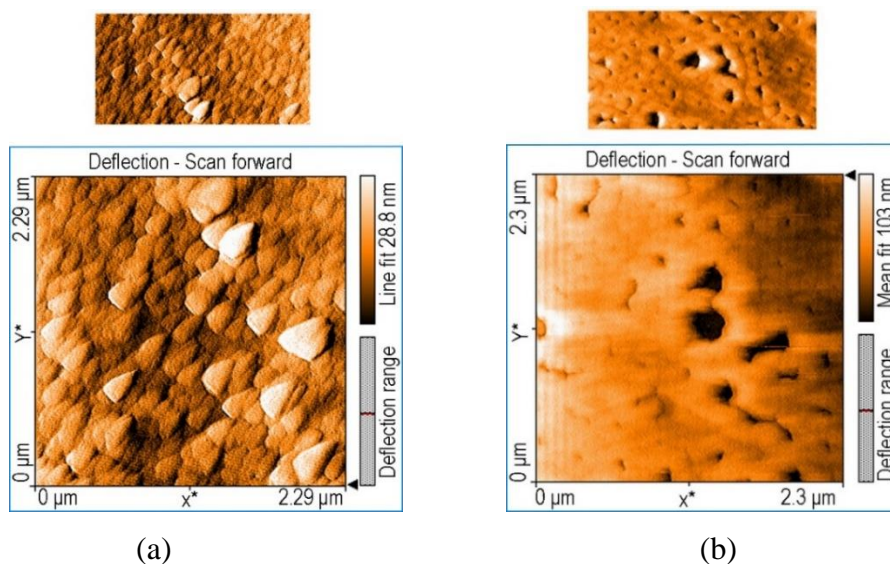


Figura 23. Imagini AFM care arată o acoperire compactă și aderentă realizată de *trans* 5,15-(4-carboxi-fenil)-10,20- fenil-porfirina (a) în comparație cu structura *cis* 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirina (care realizează o suprafață poroasă) (b).

Acest studiu a făcut parte din activitățile Proiectului PN-III-P2-2.1-PED-2019-0487, 528 PED/2020 CERAPOR-CORR, „Materiale hibride de tip ceramic / porfirine depuse ca straturi unice sau de tip sandviș prin tehnica PLD pentru inhibarea coroziunii oțelurilor în mediu acid”, în a cărei echipă am fost membră, având un rol precis pe toată durata proiectului. Rezultatele proiectului au fost publicate în lucrările indexate ISI:

- Birdeanu, M.; *Epuran, C.*; Fratilescu, I.; Fagadar-Cosma, E. Structured Thin Films Based on Synergistic Effects of MnTa₂O₆ Oxide and bis-Carboxy-phenyl-substituted Porphyrins, Capable to Inhibit Steel Corrosion. *Processes* **2021**, *9*, 1890. <https://doi.org/10.3390/pr911189>.
- Birdeanu, M.; Fratilescu, I.; *Epuran, C.*; Murariu, A.C.; Socol, G.; Fagadar-Cosma, E. Efficient Decrease in Corrosion of Steel in 0.1 M HCl Medium Realized by a Coating with

Concluzii generale

Prezenta teză aduce ca elemente de noutate obținerea și caracterizarea unor structuri porfirinice noi: porfirine-bază, metaloporfirine și a unui compus de tip hetero-trimer precum și identificarea de diferite aplicații ale acestora în senzorică și protecția anticorozivă.

Porfirinele-bază de tip A₃B și A₂B₂ obținute prin metoda multicomponentă Adler-Longo sunt:

- *5-(metil-4-benzoat)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina;*
- *5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirină;*
- *5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-fenoxi-fenil)-porfirina;*
- *5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(4-fenoxi-fenil)-porfirinei (cis).*

Metaloporfirina Pt(II)-carboxi-fenil-tris-(fenoxi-fenil)-porfirina a fost obținută prin reacția de metalare directă utilizând sarea de platină în exces, în scopul obținerii unui nou ionofor ion-selectiv pentru cuantificarea potențiometrică a anionului citrat.

A fost obținut și caracterizat hetero-trimerul Pt-aliloxiPP-TSPP prin legarea a două molecule de 5,10,15,20-tetra-(4-sulfonato-fenil)-porfirină (TSPP) la o moleculă de Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxi-fenil)-porfirină (Pt-aliloxi-PP), care și-a dovedit capacitatea de a detecta în fluorimetrie albastrul de toluidină-*realizare ce reprezintă o premieră în ceea ce privește metodele de detecție a acestui colorant.*

Monitorizarea reacțiilor de obținere a tuturor derivaților porfirinici a fost efectuată prin tehnici fizico-chimice precum: cromatografia în strat subțire TLC, tehnica HPLC, spectroscopia UV-Vis, spectrometria de masă MS (ESI+) și FT-IR. Structurile pe care am intenționat să le obținem au fost confirmate prin spectrele ¹H-RMN, ¹³C-RMN.

Studiile cu caracter aplicativ elaborate pe structurile de noi derivați porfirinici s-au canalizat spre domeniul realizării de noi senzori fluorimetrici, potențiometrici, optici mai performanți.

Utilizarea ca ionofor a *Pt(II)-5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-fenoxi-fenil)-porfirina* încorporată în membrană PVC, plastifiată cu dioctilsebacat (DOS) a condus la obținerea unui

senzor capabil de a detecta *anionul citrat* într-un domeniu de concentrații de $5 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-1}$ M, cu răspuns Nernstian și o limită de detecție de 3×10^{-7} M.

Noul hetero-trimer porfirinic obținut, Pt-aliloxiPP-TSPP a detectat albastrul de toluidină în domeniul liniar de concentrații $1.9 \times 10^{-6} - 6.39 \times 10^{-5}$ M cu o limită de detecție de 1.4 μ M, relevant din punct de vedere biologic. ***Aceast studiu aduce în atenție realizarea primului senzor fluorescent pentru albastru de toluidină (TB), conceput special pentru testarea concentrațiilor în probele medicale, deoarece se știe că concentrații mai mari de 50 μ M de TB produce efecte cancerigene în orice tip de celule.***

A fost studiată și demonstrată potențarea proprietăților optice, electrice și topografice ale porfirinelor, prin obținerea de micro- și nanomateriale hibride anorganic-organice în parteneriat cu: coloizi de diverse metale (aur, platină, cupru), și polimeri organici netoxici, biocompatibili.

Materialul compozit ***(5-COOH-3MPP)-k-caragenan*** s-a dovedit a fi sensibil la CO₂ (recunoaștere și cuantificare atât prin spectroscopie UV-Vis cât și prin cea de fluorescență) și ***este capabil de a capta 6.97 mmol CO₂ / 1 g material adsorbant, fiind cotate printre cele mai bune materiale absorbante raportate în literatura de specialitate, cu mențiunea că s-a lucrat simplu și în siguranță, în condiții normale.***

Materialul compozit funcționalizat cu nanoparticule de aur (porfirină-k-caragenan-AuNPs) a detectat prin metode spectroscopice ioni de Mn²⁺ în soluție, cu mare precizie (99.62%) în intervalul de concentrații de 4.56×10^{-5} M până la 9.39×10^{-5} M ($5 \div 11$ mg/L). Senzorul poate fi folosit atât în domeniul monitorizării mediului cât și în medicină, în detectarea excesului de mangan în sursele de ape poluate sau la persoanele bolnave de manganism.

Au fost obținute noi nanomateriale hibride anorganic-organice prin complexarea unei porfirine simetrice amino-substituită 5,10,15,20-tetrakis-(4-amino-fenil)-porfirina (TAmPP) și nanoparticule metalice coloidale simple sau mixte: PtNPs, CuNPs sau Pt@CuNPs cu scopul de a recunoaște acidul uric. Toate materialele hibride sintetizate pot fi aplicate la detectarea acidului uric (UA) din fluidele umane într-un interval de concentrații cuprins între $0.582 \times 10^{-6} - 1.5763 \times 10^{-5}$ M UA.

O altă direcție de cercetare prezentată în teză o constituie ***dezvoltarea de materiale ce se pretează la formarea de filme subțiri cu proprietăți de inhibare a coroziunii oțelurilor.***

Capacitatea porfirinelor grefate cu grupări -COOH oferă o mai bună hidrofilicitate și asigură crearea de legături de hidrogen între ele și cu metalele din oțelurile acoperite. Prin urmare,

s-a constat că 5-(4-metil-benzoat)-10,15,20-tris(4-metil-fenil)-porfirina oferă o eficiență de inhibare mai mică (IE= 68.13%) comparativ cu 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina (IE= 83.7%), depuse prin aceeași metodă, în aceeași ordine pe suprafața oțelului.

Poziția celor două grupări carboxil pe ciclul porfirinic produce un efect important în realizarea protecției oțelurilor. Poziționarea *trans* facilitează aderența la suprafața oțelului cât și la stratul ulterior de oxid pseudo-binar, comparativ cu grupările COOH poziționate *cis* pe inelul porfirinic.

Cea mai bună eficiență de inhibare a coroziunii, de 91.76% a fost prezentată de oțelul acoperit cu un strat mixt depus prin metoda *drop-casting* format de 5,15-(4-carboxi-fenil)-10,20-fenil-porfirină/MnTa₂O₆ (s). Valoarea cea mai scăzută a eficienței de inhibare (IE= 60.40%) a fost înregistrată pentru monostratul de oxid pseudo-binar MnTa₂O₆ depus prin metoda *drop-casting*, dovedind importanța structurii și conformației componentei porfirinice în alcătuirea filmelor.

Bibliografie

1. Villari, V.; Gaeta, M.; D'Urso, A.; Micali, N. Porphyrin/carbon nanodot supramolecular complexes and their optical properties. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* **2022**, *648*, 129436. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129436>
2. Fringu, I.; Lascu, A.; Macsim, A.M.; Fratilescu, I.; Epuran, C.; Birdeanu, M.; Fagadar-Cosma E. Pt(II)-A2B2 metalloporphyrin-AuNPS hybrid material suitable for optical detection of 1-anthraquinon sulfonic acid. *Chem. Pap.* **2022**, *76*, 2513–2527. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-02047-2>
3. Lascu, A.; Epuran, C.; Fratilescu, I.; Birdeanu, M.; Halip, L.; Fagadar-Cosma E. Porphyrin Hetero-Trimer Involving a Hydrophilic and a Hydrophobic Structure with Application in the Fluorescent Detection of Toluidine Blue. *Chemosensors* **2022**, *10*, 481. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10110481>
4. Somkuwar, P.; Bhaskar, R.; Ramasamy, S.K.; Shaji, L.K.; Bhat, S.G.; Jose, J.; Kumar, A.; Kalleshappa, A.S. Porphyrin-based NIR Fluorescent Probe for Bi³⁺ and Potential Applications. *J Fluoresc.* **2023**. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03315-y>
5. Özbek, O. A potentiometric sensor for the determination of potassium in different baby follow-on milk, water, juice and pharmaceutical samples. *J. Food Compos. Anal.* **2023**, *115*, 104937. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104937>

6. Munawaroh, H.S.H.; Sunarya, Y.; Anwar, B.; Priatna, E.; Risa, H.; Koyande, A.K.; Show, P.-L. Protoporphyrin Extracted from Biomass Waste as Sustainable Corrosion Inhibitors of T22 Carbon Steel in Acidic Environments. *Sustainability* **2022**, *14*, 3622. <https://doi.org/10.3390/su14063622>
7. Silvestri, S.; Fajardo, A.R.; Iglesias, B.A. Supported porphyrins for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water: a review. *Environ Chem Lett.* **2022**, *20*, 731–771. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01344-2>
8. Liu, Q.; Sun, Q.; Shen, J.; Li, H.; Zhang, Y.; Chen, W.; Yu, S.; Li, X.; Chen, Y. Emerging tetrapyrrole porous organic polymers for chemosensing applications. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *482*, 215078. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215078>
9. Gottfried, J.M. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 259–379. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.04.001>
10. Balaban, T.S.; Goddard, R.; Linke-Schaetzl, M.; Lehn, J.-M. 2-Aminopyrimidine Directed Self-Assembly of Zinc Porphyrins Containing Bulky 3,5-Di-tert-butylphenyl Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4233–4239. <https://doi.org/10.1021/ja029548r>
11. Vlascici, D.; Fagadar-Cosma, E.; Popa, I.; Chiriac, V.; Gil-Augusti, M. A Novel Sensor for Monitoring of Iron(III) Ions Based on Porphyrins. *Sensors* **2012**, *12*, 8193–8203. <https://doi.org/10.3390/s120608193>
12. Öztürk, N.; Çırak, Ç.; Bahçeli, S. FT-IR Spectroscopic Study of 1,5-Pentanedithiol and 1,6-Hexanedithiol Adsorbed on NaA, CaA and NaY Zeolites. *Z. Naturforsch. A.* **2014**, *60*, 633–636. <https://doi.org/10.1515/zna-2005-8-913>
13. Wen, P.; Gong, P.; Mi, Y.; Wang, J.; Yang, S. Scalable fabrication of high quality graphene by exfoliation of edge sulfonated graphite for supercapacitor application. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35914–35918. <https://doi.org/10.1039/C4RA04788E>
14. Boukir, A.; Fellak, S.; Doumenq, P. Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). *Heliyon* **2019**, *5*, e02477. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e0247747>
15. Wang, M.Y.; Zhu, W.; Wang, Q.; Yang, Y.; Zhou, H.; Zhang, F.; Zhou, L.; Razal, J.M.; Wallace, G.G.; Chen, J. Metal porphyrin intercalated reduced graphene oxide nanocomposite utilized for electrocatalytic oxygen reduction. *Green Energy Environ.* **2017**, *2*, 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.06.001>

16. Chen, B.-K., Su, C.-T., Tseng, M.-C.; Tsay, S.-Y. Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties. *Polymer Bulletin* **2006**, *57*, 671–681. <https://doi.org/10.1007/s00289-006-0630-3>
17. Mak, C.A.; Pericas, M.A.; Fagadar-Cosma, E. Functionalization of A3B-type porphyrin with Fe3O4 MNPs. Supramolecular assemblies, gas sensor and catalytic applications. *Catal. Today* **2018**, *306*, 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.014>
18. Nomoto, A.; Mitsuoka, H.; Ozeki, H.; Kobuke, Y. Porphyrin hetero-dimer as charge separating system for photocurrent generation. *Chem. Commun.* **2003**, *9*, 1074–1075. <https://doi.org/10.1039/b300456b>
19. Habets, T.; Lensen, D.; Speller, S.; Elemans, J.A. Self-assembly of covalently linked porphyrin dimers at the solid–liquid interface. *Molecules* **2019**, *24*, 3018. <https://doi.org/10.3390/molecules24163018>.

LUCRĂRI PUBLICATE ÎN DOMENIUL TEZEI DE DOCTORAT

Procesul de diseminare a rezultatelor obținute în cadrul cercetării efectuate în domeniul tezei de doctorat a fost evidențiat prin realizarea următoarelor serii de acțiuni semnificative:

A. Lista lucrărilor publicate din materialul tezei de doctorat

I. Publicații în reviste internaționale cotate ISI și indexate în baza de date a Web of Science:

*** număr total de citări conform Web of Science= 25

*** 7 articole științifice, dintre care 2 prim-autor, cu factor de impact cumulat egal cu 25.251

1. Dana Vlascici, Anca Lascu, Ion Fratilescu, Diana Anghel, **Camelia Epuran**, Mihaela Birdeanu, Vlad Chiriac, Eugenia Fagadar-Cosma. Asymmetric Pt(II)-Porphyrin Incorporated in a PVC Ion-Selective Membrane for the Potentiometric Detection of Citrate. *Chemosensors* **2023**, *11*, 108. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020108>. FI= 4.229.
2. Anca Lascu, **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Mihaela Birdeanu, Liliana Halip, Eugenia Fagadar-Cosma. Porphyrin hetero-trimer involving a hydrophilic and a hydrophobic structure with application in the fluorescent detection of toluidine blue. *Chemosensors* **2022**, *10*, 48. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10110481>. FI= 4.229.

3. Mihaela Birdeanu, **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Eugenia Fagadar-Cosma. Structured composites between MnTa_2O_6 and porphyrins: Influence of the number of carboxylic groups grafted on porphyrins on the capacity to inhibit corrosion of steel. *Indian J. Chem. Technol.* **2022**, 29, 354–366.
<https://doi.org/10.56042/ijct.v29i4.59344>. **FI= 0.56.**
4. **Epuran Camelia**, Fratilescu Ion, Macsim Ana Maria, Lascu Anca, Ianasi Catalin, Birdeanu Mihaela, Fagadar-Cosma Eugenia. Excellent Cooperation between Carboxyl-Substituted Porphyrins, κ -Carrageenan and AuNPs for Extended Application in CO_2 Capture and Manganese Ion Detection. *Chemosensors* **2022**, 10, 133.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors10040133> . Premiata ca și **Cover Article**. **FI= 4.229.**
5. Birdeanu Mihaela, Fratilescu Ion, **Epuran Camelia**, Murariu Alin Constantin, Socol Gabriel, Fagadar-Cosma Eugenia. Efficient Decrease in Corrosion of Steel in 0.1 M HCl Medium Realized by a Coating with Thin Layers of MnTa_2O_6 and Porphyrins Using Suitable Laser-Type Approaches. *Nanomaterials* **2022**, 12, 1118.
<https://doi.org/10.3390/nano12071118> **FI= 5.3.**
6. **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Diana Anghel, Mihaela Birdeanu, Corina Orha, Eugenia Fagadar-Cosma. A Comparison of Uric Acid Optical Detection Using as Sensitive Materials an Amino-Substituted Porphyrin and Its Nanomaterials with CuNPs, PtNPs and Pt@CuNPs. *Processes* **2021**, 9, 2072. <https://doi.org/10.3390/pr9112072>. Selectata ca *Feature Paper*. **FI= 3.352.**
7. Mihaela Birdeanu, **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Eugenia Fagadar-Cosma. Structured Thin Films Based on Synergistic Effects of MnTa_2O_6 Oxide and bis-Carboxy-phenyl-substituted Porphyrins, Capable to Inhibit Steel Corrosion. *Processes* **2021**, 9, 1890.
<https://doi.org/10.3390/pr9111890>. **FI= 3.352.**

II. Brevete naționale aprobate și publicate

1. **RO Patent–a202200130**, Birdeanu, M.; **Epuran, C.**; Frățilescu, I.; Fagadar-Cosma, E. Titlu: „Procedeu de obținere de inhibitori de coroziune organizați în straturi subțiri alternative de porfirine substituite cu grupări carboxil și oxid pseudo-binar de tip MnTa_2O_6 , realizate prin tehnica PLD”, publicat în **RO-BOPI 9/2023, din 29.09.2023.**

III. Participări la manifestări științifice internaționale, în România cu prezentare orală

1. **Camelia Epuran.** Improved domain and selectivity for uric acid detection using assensitive materials complexes between an amino functionalized porphyrin and CuNPs, PtNPs or Pt@CuNPs. ***ICMPP – OPEN DOOR TO THE FUTURE SCIENTIFIC COMMUNICATIONS OF YOUNG RESEARCHERS MacroYouth***’2021 2nd Edition, Iasi, Noiembrie, 19, **2021**, pp 11.

2. **Camelia Epuran,** Ion Fratilescu, Diana Anghel, Mihaela Birdeanu, Eugenia Fagadar-Cosma. Selection of the best sensitive material for uric acid detection from complexes of afunctionalized porphyrin and CuNPs, PtNPs or Pt@CuNPs. ***New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection***” 13th Edition, online, Octombrie, 07-08, **2021**, pp 23.

IV. Participări la manifestări științifice internaționale, în străinătate cu prezentare orală (coautor)

1. Mihaela Birdeanu, **Camelia Epuran,** Ion Fratilescu, Eugenia Fagadar-Cosma. Thin film layers based on porphyrins and pseudo-binary-oxides with synergistic effects in corrosion inhibition of steel, ***International Conference on THIN-FILM Processing and Application*** (ICTFPA-2022), Martie, 04-05, **2022**, MATS University, Arang, India.

V. Participări la manifestări științifice internaționale, în România cu prezentare orală (coautor)

1. Mihaela Birdeanu, Aurel-Valentin Birdeanu, **Camelia Epuran,** Eugenia Fagadar-Cosma. New sandwich type materials based on MnTa₂O₆ and carboxyl-substituted A₄ and A₃B porphyrins. The effect of the carboxyl groups on corrosion inhibition properties. ***EmergeMAT 4th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering***, November 4-5, **2021**, București, România.

VI. Participări și acțiuni de diseminare spre publicul larg (elevi, studenți, persoane interesate)

1. Expunerea și explicațiile oferite la posterul cu titlul Proiectul PN-III-P2-2.1-PED-2019-0487, 528 PED/2020 CERAPOR-CORR, „Materiale hibride de tip ceramic/porfirine depuse ca straturi unice sau de tip sandviș prin tehnica PLD pentru inhibarea coroziunii

oțelurilor în mediu acid” și abstractul grafic de la lucrarea publicată în *Nanomaterials* cu titlul “One A₃B Porphyrin Structure-Three Successful Applications” (<https://doi.org/10.3390/nano12111930>). Eveniment: A XVIII-a ediție a evenimentului *Noaptea Cercetătorilor Europeni*, finanțat de către Comisia Europeană prin acțiunile Marie Skłodowska-Curie, **30 Septembrie 2022**.

B. Lista lucrărilor cu tematica complementară publicate în calitate de prim-autor/coautor

I. Publicații în reviste internaționale cotate ISI și indexate în baza de date a Web of Science:

*** număr total de citări coform Web of Science= 48

*** 8 articole științifice, cu factor de impact cumulat egal cu 35.716

1. Anca Lascu, Dana Vlascici, Mihaela Birdeanu, **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Eugenia Fagadar-Cosma. The Influence of the Nature of the Polymer Incorporating the Same A₃B Multifunctional Porphyrin on the Optical or Electrical Capacity to Recognize Procaine. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 17265. <https://doi.org/10.3390/ijms242417265>.
- FI= 5.6.**
2. Mihaela Birdeanu, Ion Fratilescu, **Camelia Epuran**, Liviu Mocanu, Catalin Ianasi, Anca Lascu, Eugenia Fagadar-Cosma. Nanomaterials Based on Collaboration with Multiple Partners: Zn₃Nb₂O₈ Doped with Eu³⁺ and/or Amino Substituted Porphyrin Incorporated in Silica Matrices for the Discoloration of Methyl Red. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 8920. <https://doi.org/10.3390/ijms24108920>. **FI= 5.6.**
3. Ion Fratilescu, Anca Lascu, Bogdan Ovidiu Taranu, **Camelia Epuran**, Mihaela Birdeanu, Ana-Maria Macsim, Eugenia Tanasa, Eugeniu Vasile, Eugenia Fagadar-Cosma. One A₃B Porphyrin Structure—Three Successful Applications. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1930. <https://doi.org/10.3390/nano12111930>. Premiat ca Editors’ *choice-cover article*. **FI= 5.3.**
4. Ionela Fringu, Anca Lascu, Ana-Maria Macsim, Ion Fratilescu, **Camelia Epuran**, Mihaela Birdeanu, Eugenia Fagadar-Cosma. Pt (II)-A₂B₂ metalloporphyrin-AuNPS hybrid

material suitable for optical detection of 1-anthraquinonsulfonic acid. *Chemical Papers* **2022**, *76*, 2513–2527. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-02047-2>. **FI= 2.41**.

5. Ion Fratilescu, Zoltán Dudás, Mihaela Birdeanu, **Camelia Epuran**, Diana Anghel, Ionela Fringu, Anca Lascu, Adél Len, Eugenia Fagadar-Cosma. Hybrid Silica Materials Applied for Fuchsine B Color Removal from Wastewaters. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 863. <https://doi.org/10.3390/nano1104086>. **FI= 5.719**.
6. Diana Anghel, Anca Lascu, **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Catalin Ianasi, Mihaela Birdeanu, Eugenia Fagadar-Cosma, Hybrid Materials Based on Silica Matrices Impregnated with Pt-Porphyrin or PtNPs Destined for CO₂ Gas Detection or for Wastewaters Color Removal. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 4262. <https://doi.org/10.3390/ijms21124262>. **FI= 5.62**.
7. Eugenia Fagadar-Cosma, Nicoleta Plesu, Anca Lascu, Diana Anghel, Maria Cazacu, Catalin Ianasi, Gheorghe Fagadar-Cosma, Ion Fratilescu, **Camelia Epuran**. Novel Platinum-Porphyrin as Sensing Compound for Efficient Fluorescent and Electrochemical Detection of H₂O₂. *Chemosensors* **2020**, *8*, 29. <https://doi.org/10.3390/chemosensors8020029>. **FI= 5.02**.
8. Diana Anghel, Mihaela Birdeanu, Anca Lascu, **Camelia Epuran**, Eugenia Fagadar-Cosma. Amino-substituted porphyrins at the border of hybrid materials generation and platinum nanoparticles detection. *StudiaUniversitatis Babeș-Bolyai, Chemia* **2020**, *65*, 107–120. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2020.2.09>. **FI= 0.447**.

II. Publicații în reviste open acces internaționale

1. Diana Anghel, Anca Lascu, Ion Fratilescu, Camelia Epuran, Nicoleta Plesu, Eugenia Făgădar-Cosma. Review about Main Requirements for Porphyrin Derivatives as Components of Dye Sensitized Solar Cells. *J. Sol. Energy* **2019**, *6*, 78–86. <https://doi.org/10.31875/2410-2199.2019.06.9>.

III. Brevete naționale aprobate și publicate

1. **RO Patent–a202000533**, Fratilescu, I.; Anghel, D.; **Epuran, C.**; Ianasi, C.; Fagadar-Cosma E. Titlu: „Metoda de Adsorbție a Coloranților din Ape Contaminate Utilizând

Materiale Hibrade pe Bază de Silice Mezoporoasă care Încorporează Nanoparticule de Platină sau Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirina”, publicat în RO-BOPI 2/2022, din 28.02.2022.

IV. Participări la manifestări științifice internaționale, în străinătate cu poster

1. **Camelia Epuran**, Diana Anghel, Anca Lascu, Ion Fratilescu, Eugenia Fagadar-Cosma. Optical Detection of Rhodamine B by Pt(II) Tetra-(4-Allyloxy-Phenyl)-Porphyrin. *Proceedings of the 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Seghedin, Ungaria, 2019, pp 129-132, ISBN 978-963-306-702-4.
2. Ion Fratilescu, Diana Anghel, Anca Lascu, **Camelia Epuran**, Eugenia Fagadar-Cosma. Platinum-Porphyrin Involved in the UV-Vis Spectrophotometric detection of Rhodamine B and Oxygen Peroxide. *Proceedings of the 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Seghedin, Ungaria, 2019, pp 133-136, ISBN 978-963-306-702-4.
3. Diana Anghel, Anca Lascu, Ion Fratilescu, **Camelia Epuran**, Eugenia Fagadar-Cosma. Zn-Metalloporphyrins Containing Pyridyl Groups and Their Comparative Capacity to Coordinate Hexachloroplatinic Acid. *Proceedings of the 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Seghedin, Ungaria, 2019, pp 100-103, ISBN 978-963-306-702-4.

V. Participări la manifestări științifice internaționale, în România cu poster

1. **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Diana Anghel, Anca Lascu, Eugenia Fagadar-Cosma. Complex between an A₃B porphyrin, AuNPs and k-carrageenan used for detection of 1-methylimidazole. *The 15th Edition of the Conference” New Trends in Chemistry Research”*, Septembrie, 21-22, 2023, Timișoara, România pp 68.
2. Ion Fratilescu, **Camelia Epuran**, Diana Anghel, Anca Lascu, Eugenia Fagadar- Cosma. Advanced antibacterial compounds complexes between 1-methylimidazole and a carboxy–A₃B porphyrin. *The 15th Edition of the Conference” New Trends in Chemistry Research”*, Septembrie, 21-22, 2023, Timișoara, România, pp 69.
3. Diana Anghel, Anca Lascu, Ion Fratilescu, **Camelia Epuran**, Eugenia Fagadar-Cosma. New approaches to biological imaging coordination of boron compounds to different

porphyrins for laser dyes and fluorescent labeling. *The 15th Edition of the Conference” New Trends in Chemistry Research”*, Septembrie, 21-22, **2023**, Timișoara, România, pp 65.

4. Anca Lascu, **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Diana Anghel, Eugenia Fagadar-Cosma. Porphyrin-based nanomaterials able to quantify water in food packaging. *The 15th Edition of the Conference. ” New Trends in Chemistry Research”*, Septembrie, 21-22, **2023**, Timișoara, Romania, pp 67.

5. Epuran Camelia, Lascu Anca. Acetamide detection with relevance in liver fibrosis control using a dimer compound based on porphyrins. *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”*, Octombrie, 20-21, **2022**, Timișoara, România, pp 52.

6. Ion Fratilescu, **Camelia Epuran**, Anca Lascu, Mihaela Birdeanu, Eugenia Fagadar-Cosma, Detection of different quinone derivatives using Pt(II)-metalloporphyrin-AuNPs hybrid nanomaterials. *New Trends and Strategies in the Chemistry of Advanced Materials with Relevance in Biological Systems, Technique and Environmental Protection*, “Coriolan Drăgulescu” Institute of Chemistry, Octombrie, 20-21, **2022** at Timișoara (România).

VI. Participări și acțiuni de diseminare spre publicul larg (elevi, studenți, persoane interesate)

1. Expunerea posterului cu titlul: Complex between an A₃B porphyrin, AuNPs and k-carrageenan used for detection of 1- methylimidazole. **Camelia Epuran**, Ion Fratilescu, Diana Anghel, Anca Lascu, Eugenia Fagadar-Cosma. Eveniment: *Noaptea Cercetătorilor Europeni 2023*, finanțat de către Comisia Europeană prin acțiunile Marie Skłodowska-Curie, **29 Septembrie 2023**.