

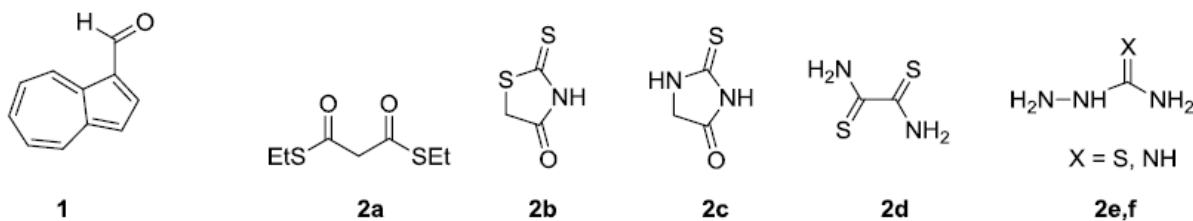
**Raport stiintific pentru etapa 2015 la contractul 236/2014**  
**(Cod proiect: PN-II-PT-PCCA-2013-4-2151)**  
**SENZORI PENTRU METALE BAZATI PE ELECTROZI MODIFICATI CU AZULENE**  
**PENTRU CONTROLUL CALITATII APEI (Acronim: SEMEMA)**

**Sinteza si caracterizarea de receptori pe baza de azulena de tip A, B cu proprietati  
potentiale de recunoastere**  
**(Activitati 2.1; 2.2)**

**A. Azulene substituie cu unități de complexare**

S-au considerat mai multi compusi azulenici care pot fi obtinuti utilizand materii prime accesibile. Unele dintre structuri contin grupari hidrofile care determina transformarea acestora in compuși solubili în apă, permitând astfel monitorizarea continutului de metale în matrici apoase.

Azulenele substituie care conțin o unitate complexantă si o unitate polimerizabilă au fost sintetizate într-un mod combinatoriu, pornind de la 1- azulencarbaldhidă (1) si de la compusii disponibili **2a-2d** prin reactii de condensare Knoevenagel. Toti acesti compusi sunt reactivi utili în condensarea Knoevenagel cu aldehide: tiomalonat (S,S'-dietil ditiomalonat, 2a), tiazolidina (rodanină, 2b), imidazolidina (tiohidantoină, 2c), ditiooxamida (acid rubeanic, 2d). Bazele Schiff 2e-2f pot fi obtinute prin reactia tiosemicarbazidei (2e) si a aminoguanidinei (2f) cu 1- azulencarbaldhidă (1). În acest fel, s-au obtinut diferite blocuri constitutive chelante.



Sinteza unor sisteme azulen- pirilice sau piridinice a fost o preocupare continua in cadrul proiectului. Desi ele au structuri aparent asemanatoare, metodele lor de sinteza difera foarte mult din cauza sensibilitatii nucleului azulenic la reactivii necesari obtinerii produsilor doriti.

Spre deosebire de sarurile de piriliu clasice, cele continand azulena nu se pot obtine prin ciclizarea inelului pirilic din cauza disparirii caracterului electrolil al grupei C=O prin conjugare cu sistemul azulenic. De aceea sarea de piriliu trebuie obtinuta inainte de a se introduce restul azulen-1-il pe nucleu. Sarea de piriliu trebuie sa contina ca nucleofil o grupa fugace cum ar fi Cl sau un precursor al ei. Astfel s-au obtinut 1,3,5-pentantrionele avand diferiti substituenti in pozitiile 1 si 5. S-au folosit grupe mai putin reactive, cum ar fi fenil, precum si heterocicli ca furanul si tiofenul [Alexandru C. Razus, Liviu Birzan, Mihaela Cristea, Victorita Tecuceanu, Anamaria Hanganu, Cristian Enache **4-(Azulen-1-yl) six-membered heteroaromatics substituted with thiophen-2-yl or furan-2-yl moieties in 2 and 6 positions** *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, 48(5), 1019-27. DOI: 10.1002/jhet.684], dar si substituenti cu volum mare, cum ar fi grupele 1- sau 2- naftil. [Alexandru C. Razus, Liviu Birzan, Mihaela Cristea, Victorita Tecuceanu, Cristian **"Synthesis of 4-Azulen-1-yl-pyrylium Salts 2- and 6-Substituted with either Naphthyls or Naphthyl and Phenyl Groups"** *Revista de Chimie (Buc)*, **2012**, 63(7), 660-666.] Aceste tricetone au fost transformate in 4-piranone si apoi in saruri de 4-cloropiriliu.

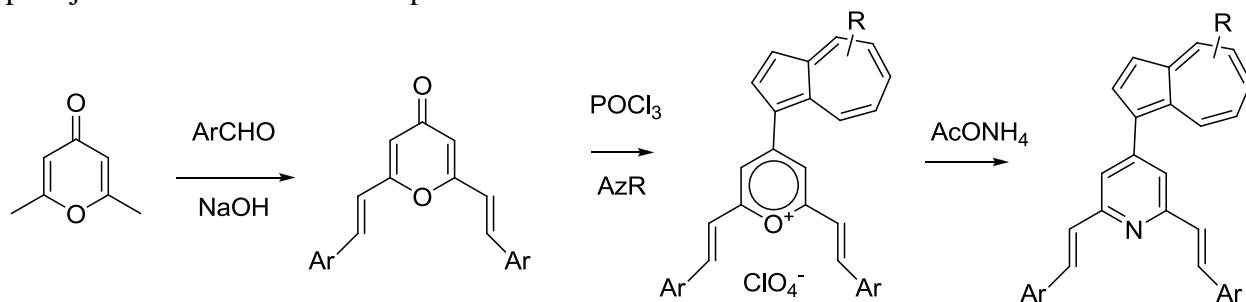
Ultimii compusi reactioneaza cu azulena care se ataseaza in pozitia 4 prin eliminarea ionului clorura.

Aceasta metoda nu se poate utiliza insa pentru obtinerea derivatilor vinilici, care sunt prea putin stabili pentru a nu polimeriza in timpul reactiei de ciclizare a tricetonei.

O metoda pentru a prepara acesti compusi a constat din condensarea sarurilor de piriliu derivate de la 2,6-dimetil-4-piranona cu aldehide robuste la temperaturi mai ridicate sau sub actiunea microundelor. Astfel pirona a fost transformata *in situ* intr-o sare de cloropiriliu care a reactionat cu azulena sau derivatii ei generand saruri de azulen-dimetilpiriliu. Acestea pot condensa la cei doi metili cu derivati de azulencarbaldhide obtinandu-se derivati di- sau tri-azulenici continand una respectiv doua grupe vinil. [Alexandru C. Razus, Liliana Cristian, Simona Nica, Oana Zaharia and Anamaria Hanganu Pyrylium salts with 2-(azulen-1-yl) vinyl substituents in 2-, 4- and/or 6-positions ARKIVOC 2011 (ix) 38-50]. Aceasta metoda da rezultate mai bune pentru guaiazulencarbaldhida care are pozitia 3 blocata de o grupa metil, dar se poate folosi si pentru azulencarbaldhida nesubstituita. Reproducerea acestor conditii pentru condensarea cu furfural, 2- sau 3- tiofencarboxaldehyda nu a condus la produsii doriti, ci la rasini. De aceea a fost necesar sa se considere o alta metoda de introducere a substituentilor in molecula.

2,6-dimetilpiran-4-ona s-a putut condensa cu heteroaldehidele precizate in conditii blande la temperatura camerei in prezenta etoxidului de sodiu cu randamente foarte bune: 83% pentru furan, 85% pentru 2-tienil si 73% pentru 3-tienil. Diheteroarilvinilpiranonele astfel obtinute au fost tratate cu oxiclorigura de fosfor si azulena dorita pentru a se obtine sarea de piriliu corespunzatoare. Aceste saruri tratate la randul lor cu solutii etanolice diluate de acetat de amoniu au condus la piridinele corespunzatoare.

Sarurile de piriliu nu pot fi cromatografiate fara descompunere. Totusi prin metode de triturare si chiar recrystalizare se pot obtine substante cu o puritate suficienta pentru a lucra cu ele mai departe pentru obtinerea piridinelor. Spre deosebire de omologii lor fara vinil, in acest caz reactia de deschidere-inchidere a ciclului de 6 atomi decurge cu un randament modest. Aceste randamente sunt ceva mai mari in cazul trimetilazulenei (TMA) si guaiazulenei (Gu) care protejeaza mai bine sistemul la polimerizare.



Ar = 2-Fu, 2-Tf, 3-Tf  
R = H, 4,6,8-Me<sub>3</sub>, 3,8-Me<sub>2</sub>-7-iPr

R = H (**Az**); R = 4,6,8-Me<sub>3</sub> (**TMA**); R = 3,8-Me<sub>2</sub>-7-iPr (**Gu**)

Randamente (%) pentru prepararea sarurilor de piraniliu

	2-Fu	2-Tf	3-Tf
Az	86 (brun)	88 (brun)	80 (rosu-brun)
TMA	73 (brun)	77 (brun)	72 (brun)

Gu	51(brun)	51(brun)	53(brun)
Randamente (%) pentru reactia de preparare a piridinelor			
	2-Fu	2-Tf	3-Tf
Az	15 (albastru)	16 (albastru)	14(albastru)
TMA	37 (violet)	39 (violet)	42 (violet)
Gu	24 (brun)	18 (brun)	20 (brun)

Maxime de absorbtie ale compusilor studiatii (nm)

Saruri de piranilium						Piridina						
	Az	Azv		Az	Azv		Az	Azv		Az	Azv	
Ph	530	-	Ph	530	-	Ph	530	-	Ph	530	-	Ph
2-Th	539	554	2-Th	539	554	2-Th	539	554	2-Th	539	554	2-Th
2-Fu	539	553	2-Fu	539	553	2-Fu	539	553	2-Fu	539	553	2-Fu
3-Tf	-	545	3-Tf	-	545	3-Tf	-	545	3-Tf	-	545	3-Tf

AzFu	Pirilium	Piridinium	Piridine
	539	426	372

## Parte experimentală

Punctele de topire (necorectate) au fost determinate cu un aparat Kofler (Reichert Austria). Analiza elementară a fost făcută cu un aparat Perkin Elmer CHN 240B. Spectrele de UV-viz au fost realizate utilizând un spectrofotometru Varian Cary 100 (valorile  $\lambda$  sunt date în nm iar extincția molară,  $\epsilon$ , în  $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN: Bruker Avance DRX4 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.62 MHz) și Gemini 300 ( $^1\text{H}$ : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.47 MHz), valorile J sunt date în Hz, TMS a fost utilizat ca standard intern în  $\text{CDCl}_3$ ; câteva semnale au fost atribuite pe baza experimentelor bidimensionale: COSY, HETCOR și HMBC. Spectrele de masă s-au efectuat pe un spectrometru Varian 1200L Triple Quadrupole LC/MS/MS prin injectarea directă în ESI. Pentru cromatografie pe coloană s-au folosit silicagel 60 sau alumina [II-III Brockmann grade, 70e230 mesh ASTM]. Diclorometanul (DCM) a fost distilat pe  $\text{CaH}_2$  și eterul a fost ținut pe sodiu. Nomenclatura compusilor a fost cea generată de pachetul Cambridge-Soft -ChemBioDraw Ultra 11.0. Azulen-1-carbaldehidelor **1R** au fost obținute prin metoda Vilsmeier (AzCHO: Hafner, K.; Bernhard, C. *Angew. Chem.* **1975**, 69, 553; TMACHO Dimroth, K., Reichardt, Vogel, K. *Organic Syntheses* **1973**, Coll. Vol. 5, p 1135).

### Condensarea aldehydelor, 1(H) cu 2,6-dimetil-piran-4-ona (Exemplul 1)

Intr-o soluție de etoxid de sodiu preparată din sodiu (1.1 g, 22.5 mmol) în etanol (40 ml) se adaugă încet, sub agitare și cu excluderea atmosferei cu ajutorul unei trape de ulei o soluție etanolică (40 ml) de piran-4-ona (2.5 g, 20 mmol) și aldehida (40 mmol) astfel încât temperatura să nu depășească 20 °C. Amestecul de reactivi este agitat la temperatura camerei timp de 8 ore și este lăsat să stea peste noapte când precipită un solid portocaliu. Acest precipitat se filtrează pe o palmie Buchner și poate fi purificat prin cromatografie pe o coloană scurtă de silicagel folosind ca eluent DCM și apoi DCM-AcOEt.

Randamente: furan (83%), 2-tienil (85%), 3-tienil (73%)

### Preparare de saruri de piriliu (Exemplul 2)

Intr-un balon cu doua gaturi prevazut cu o trapa de ulei, un septum si un sistem de agitare magnetica eficient se introduce piran-4-ona corespunzatoare (1mmol) dizolvata in nitrometan (6 ml) si se picura sub agitare cu ajutorul unei seringi POCl<sub>3</sub> (153 mg, 0.1 ml, 1 mmol) timp de cateva minute. Solutia devine rosie si se tine sub agitare inca 1 ora. Dupa aceea se picura derivatul azulenic (1 mmol) dizolvat in nitrometan (1 ml). In mod normal, culoarea nu se schimba pentru azulena si TMA, dar trece in verde inchis in cazul guaiazulenei. Amestecul de reactie se mai agita 1 ora si apoi se adauga acid percloric 70 % (60 µl) si se incalzeste sub agitare la 60-70 °C timp de 30 minute. Bule de acid clorhidric se degaja prin trapa de ulei. Amestecul de reactie este racit si apoi se adauga o cantitate mare de eter pentru a se induce precipitarea (depinde de substituentii azulenei). Sarurile sunt in general brune sau verzi in cazul guaiazulenei. Precipitatul este filtrat cu ajutorul unei palnii Buchner si spalat cu eter pentru indepartarea pironei nereactionate. Sarurile de piriliu brute pot fi purificate in plus prin dizolvarea intr-o cantitate mica de acetona si precipitarea cu eter. Separarea prin cromatografie este mai putin eficienta deoarece o parte din sare se absoarbe ireversibil pe coloana si o alta parte se distruge; se foloseste acetona si benzen. Randamentele reactiei sunt date in tabelul de mai jos:

	2-Fu	2-Tf	3-Tf
Az	86(brun)	88(brun)	80(rosu-brun)
TMA	73(brun)	77(brun)	72(brun)
Gu	51(brun)	51(brun)	53(brun)

### Preparare de piridine (Exemplul 3)

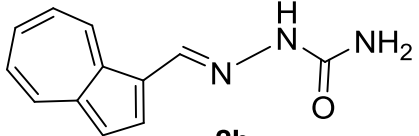
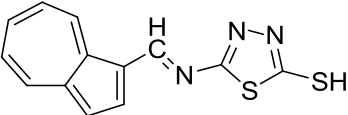
Un amestec de sare de piriliu (1 mmol) si acetat de amoniu (0.77 g, 10 mmol) in etanol (100 ml) a fost refluxat timp de 1 ora intr-un balon prevazut cu o trapa de ulei. Culoarea solutiei se schimba in verde inchis. Solventul este evaporat pana mai ramane 1 ml. Reziduul este luat in DCM si este spalat cu apa pentru indepartarea excesului de acetat de amoniu. Stratul organic a fost uscat pe sulfat de sodiu, filtrat si evaporat. Reziduul a fost cromatografiat pe alumina cu eter de petrol (fractie usoara)-DCM: 3-2. Prima fractie, de obicei albastra, este piridina dorita.

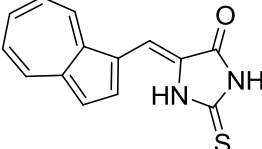
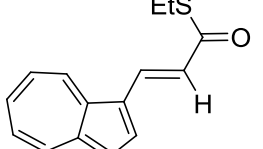
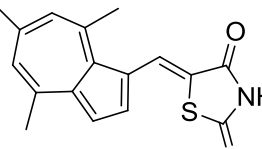
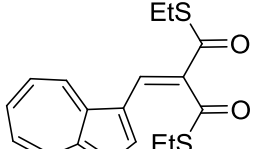
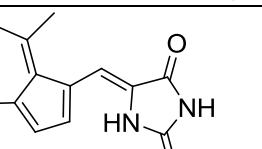
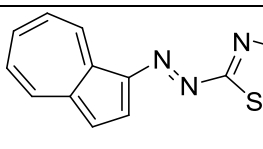
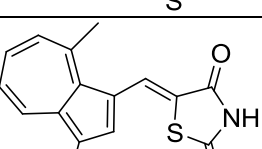
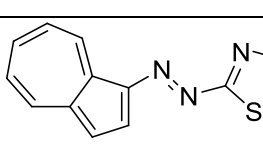
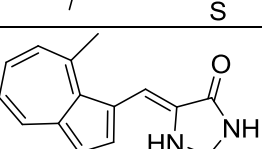
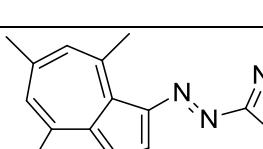
	2-Fu	2-Tf	3-Tf
Az	15(albastru)	16(albastru)	14(albastru)
TMA	37(violet)	39(violet)	42(violet)
Gu	24(brun)	18(brun)	20(brun)

Caracterizarea fizico-chimica a produsilor s-a realizat prin spectrometrie UV-Vis, spectrometrie <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS-ESI, analiza elementala

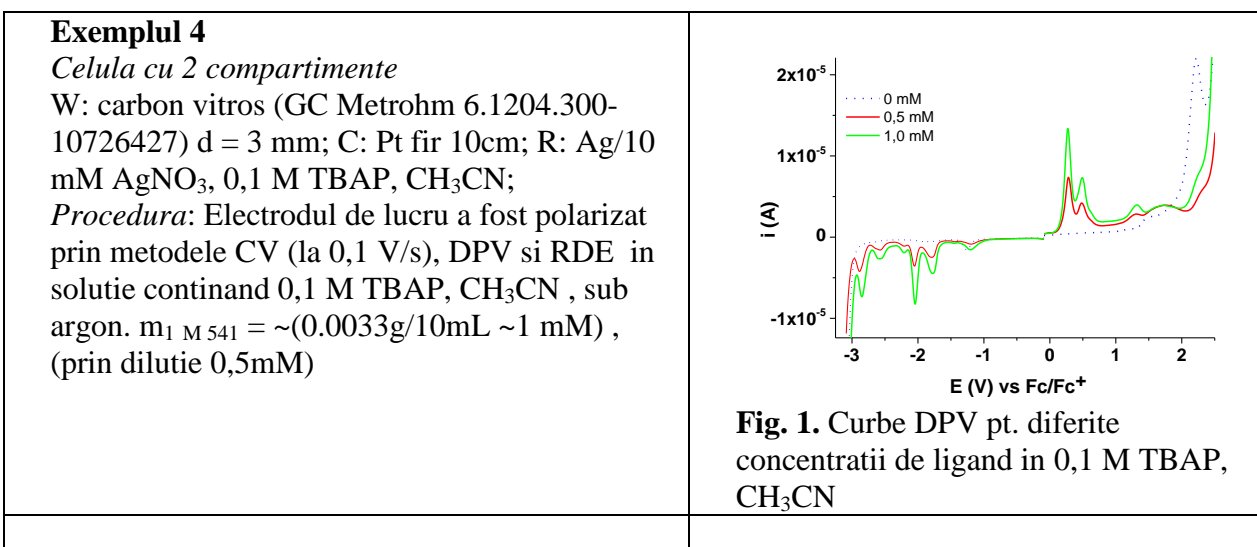
### Caracterizari electrochimice pentru azulene de tip A, B

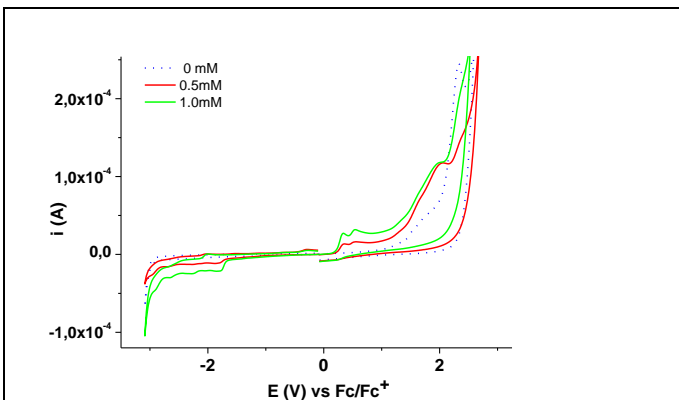
Au fost caracterizati electrochimic urmatarii liganzi :

Ligand	Cod	Ligand	Cod
 <p style="text-align: center;"><b>2b</b></p>	L2366-2		L2356

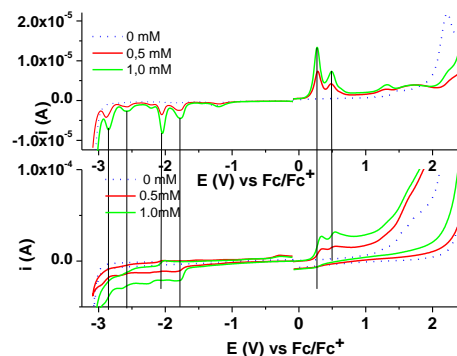
	L2353		L2370-1
	M538		L2370-2
	M539		L2363
	M540		L2357
	M541		L2372

Sunt prezentate in continuare rezultatele obtinute la caracterizarea electrochimica a ligandului M541 (Exemplul 4).

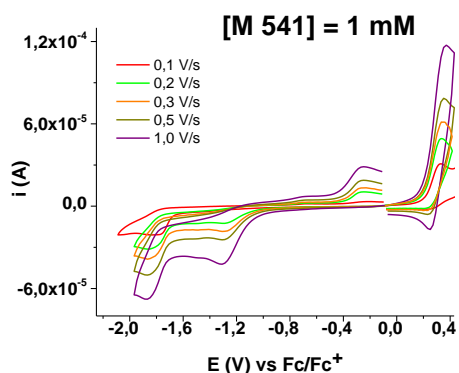




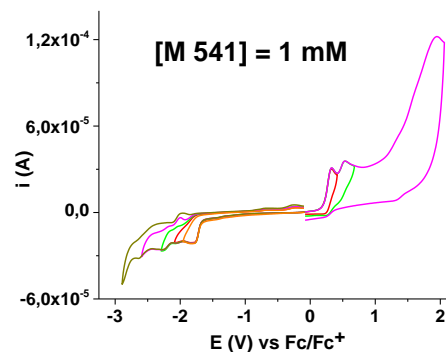
**Fig. 2.** Curbe CV pt. diferite concentratii de ligand in 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN



**Fig. 3.** Curbe DPV si CV pt. diferite concentratii de ligand in 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN

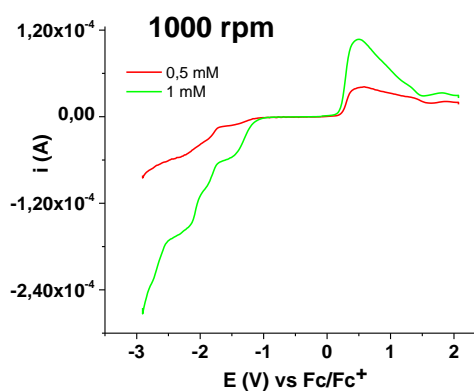


**Fig. 4.** Curbe CV pt. diferite viteze de baleiaj in 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN



**Fig. 5.** Curbe CV pe diferite domenii de baleiaj

**Fig. 6.** Curbe RDE la diferite viteze de rotatie (rpm) ale electrodului (0,01V/s)



**Fig. 7.** Curbe RDE la diferite concentratii de M541

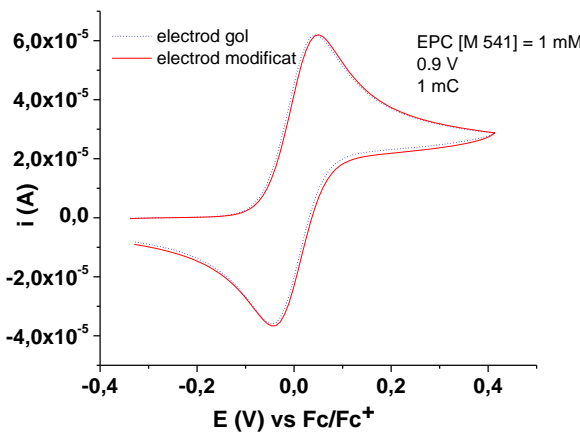
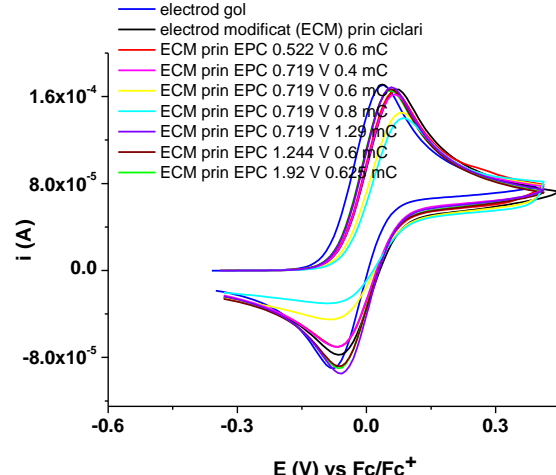
Selectarea tintelor analitice pentru care se vor obtine senzori si evidentierea proprietatilor de recunoastere electrochimica a ionilor metalici utilizand receptorii azulenici de tip A, B  
**Caracterizarea electrochimica a electrozilor modificati**

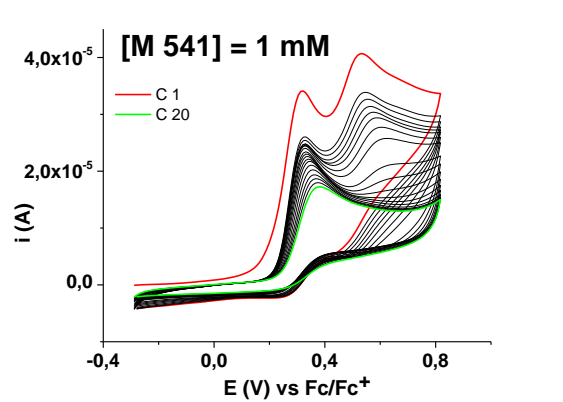
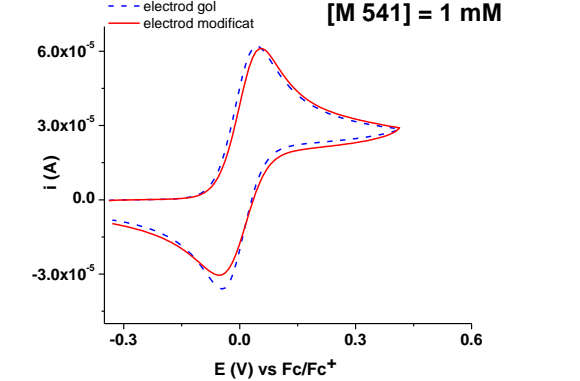
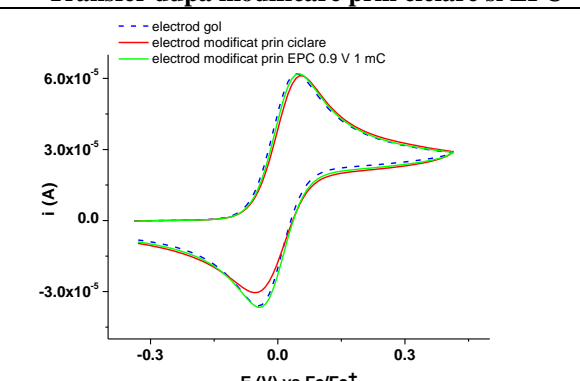
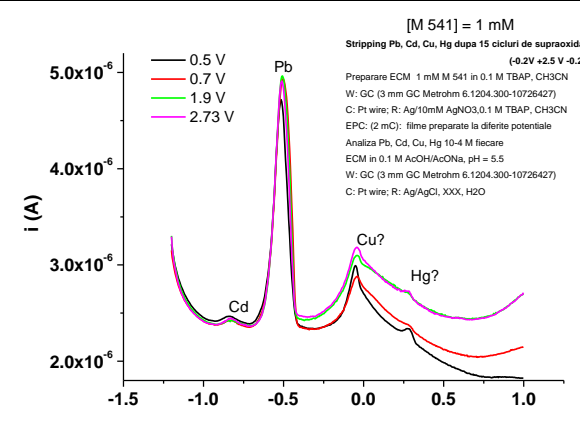
(Activitati 2.3, 2.4, 2.5, 2.6)

Pentru obtinerea de electrozi modificati chimic (CME), s-a folosit o metoda care se bazează pe depunerea de filme polimerice pe suprafata electrodului si care a permis obtinerea de materiale de electrod moleculare. Electrozii modificati cu filme polimerice au fost produsi prin electropolimerizarea directă a monomerilor complexanti, într-o singură etapă, conducând la filme polimerice stabile functionalizate cu dimensiuni si concentratii locale controlate.

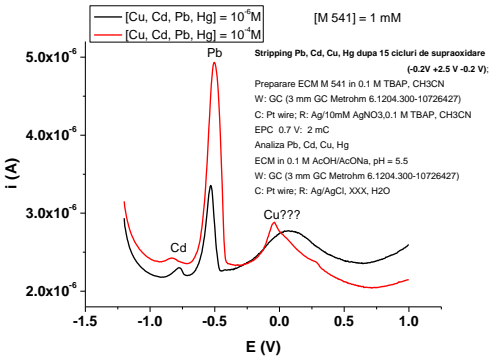
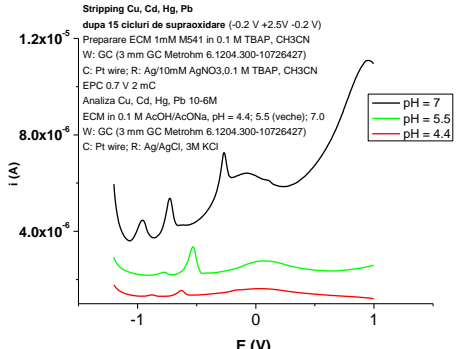
Printr-o alegere adecvată a reactivului imobilizat a fost posibil să se controleze selectivitatea determinării. Mai mult, electrozii modificati chimic au condus la cresterea sensibilității si a limitei de detectie datorită etapei anterioare de preconcentrare a analitilor. Aceasta a permis măsurarea unor nivele de concentratii foarte mici (ppb sau ppt) ale cationilor metalici. Etapa de preconcentrare este, de asemenea, și o etapă de separare, permitand o extractie a speciilor studiate din mediul lor. Această etapă este similară cu preconcentrarea electrolitică, dar pentru electrozii modificati chimic are avantajul de a fi realizată în circuit deschis. Astfel, prin afinitatea lor specifică si selectivă pentru cationi sau săruri metalice, precum si prin acumularea lor pe suprafata, utilizarea electrozilor modificati chimic s-a dovedit a fi foarte atractivă pentru analiza de urme si de ultra-urme puse in evidenta prin diferite metode electrochimice: voltametrie ciclică, voltametrie puls-diferentială. Preconcentrarea cationilor sau a sărurilor metalice într-un material depus pe un electrod a fost realizată prin complexare.

### Formare de filme si recunoastere de metale grele pentru ligandul M541 (Exemplul 5)

1. Modificare electrod prin electroliza la potential controlat (EPC)	Transfer dupa modificare prin electroliza la potential controlat (EPC)
 <p><b>Fig. F1.</b> Curbe CV pentru sonda redox (ferocen in solutie ~0,5 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN) pe electrod nemodificat si modificat cu film de M541 (preparate prin EPC la 0,9V-1 mC in solutie de M541 1 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN)</p>	 <p><b>Fig. F2.</b> Curbe CV pentru sonda redox (ferocen in solutie ~0,5 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN) pe electrod nemodificat si modificat cu filme de M541 (preparate prin EPC la diferite potentiale si cu sarcini diferite, in solutie de M541 1 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN)</p>
2. Modificare electrod prin ciclare	Transfer dupa modificare prin ciclare

 <p><b>[M 541] = 1 mM</b></p> <p>— C 1 — C 20</p> <p><b>Fig. F3.</b> Curbe CV pentru obtinerea unui electrod modificat cu film de M541 (preparare prin baleiaj in solutie de M541, 1 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN)</p>	 <p><b>[M 541] = 1 mM</b></p> <p>--- electrod gol — electrod modificat</p> <p><b>Fig. F4.</b> Curbe CV pentru sonda redox (ferocen in solutie ~0,5 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN) pe electrod nemodificat si modificat cu film de M541 (preparat prin ciclare in solutie de M541 1 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN)</p>
<p><b>3. Modificare electrod prin ciclare si prin EPC</b></p> <p>Preparare CME cu M 541 in 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN W: GC (3 mm GC Metrohm 6.1204.300-10726427) C: Pt fir; R: Ag/10mM AgNO<sub>3</sub>, 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN EPC 0,9 V: 1; 2 mC</p>	<p><b>Transfer dupa modificare prin ciclare si EPC</b></p>  <p>--- electrod gol — electrod modificat prin ciclare — electrod modificat prin EPC 0.9 V 1 mC</p> <p><b>Fig. F5.</b> Curbe CV pentru sonda redox (ferocen in solutie ~0,5 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN) pe electrod nemodificat si electrozi modificati cu filme de M541 (preparate prin EPC la 0,9V-1 mC si baleiaj, in solutie de M541 1 mM in 0,1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN)</p>
<p><b>Recunoastere de ioni metalici de Pb, Cd, Cu, Hg</b></p> <p>Stripping Pb, Cd, Cu, Hg dupa 15 cicluri de supraoxidare (-0,2V +2,5 V -0,2 V); Preparare CME in solutie 1 mM M 541 in 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN prin EPC: (2 mC) la diferitele potentiale</p> <p>CME in 0,1 M AcOH/AcONa, pH = 5,5 continand Pb, Cd, Cu, Hg la 2 nivele de concentratii de ioni (10<sup>-4</sup>M (rosu) si 10<sup>-6</sup>M (negru)) din fiecare cation</p>	 <p><b>[M 541] = 1 mM</b> Stripping Pb, Cd, Cu, Hg dupa 15 cicluri de supraoxidare (-0,2V +2,5 V -0,2 V);</p> <p>Preparare ECM 1 mM M 541 in 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN W: GC (3 mm GC Metrohm 6.1204.300-10726427) C: Pt wire; R: Ag/10mM AgNO<sub>3</sub>, 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN EPC: (2 mC); filme preparate la diferitele potentiale Analiza Pb, Cd, Cu, Hg 10<sup>-4</sup> M fiecare ECM in 0,1 M AcOH/AcONa, pH = 5.5 W: GC (3 mm GC Metrohm 6.1204.300-10726427) C: Pt wire; R: Ag/AgCl, XXX, H<sub>2</sub>O</p> <p><b>Fig. F6.</b> Curbe de stripping pentru CME preparati la diferitele potentiale Se observa ca se obtine o buna recunoastere a Pb,</p>



<p>Stripping Pb, Cd, Cu, Hg dupa 15 cicluri de supraoxidare (-0,2V +2,5 V -0,2 V);          Preparare ECM 1 mM M 541 in 0.1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN          E 0.7 V: 2 mC          ECM in 0.1 M AcOH/AcONa, pH = 5.5 continand Pb, Cd, Cu, Hg la 2 toate impreuna conc 10<sup>-4</sup>M (rosu), 10<sup>-6</sup>M (negru) din fiecare</p>	<p>medie pentru Cu si slaba pentru Cd si Hg; potentialul aplicat nu conduce la o diferenta semnificativa a semnalului analitic generat</p>  <p><b>Fig. F7.</b> Curbe de stripping pentru CME preparati la diferite concentratii de ioni          Pentru analiza Pb, Cd, Cu, Hg limita de detectie este mai mare decat 10<sup>-6</sup> M !</p>
 <p><b>Fig. F8.</b> Curbe de stripping pentru teste efectuate la diferite pH-uri          Pentru analiza Pb, Cd, Cu, Hg, cea mai eficienta detectie este la pH 7.</p>	<p><b>Concluzie</b>          Electrozii modificati cu M541 pot functiona ca senzori pentru analiza ionilor de Pb, Cd, Cu, Hg la un pH 7 cu o limita de detectie corespunzatoare determinarii acestor ioni din probe reale de apa cu continut mai mare de 10<sup>-6</sup> M, care pot fi utili in controlul poluarii apelor .</p>

### Caracterizarea morfologica a suprafetelor electrozilor modificati (Activitatea 2.7)

Caracterizarea morfologica a suprafetelor electrozilor modificati s-a realizat si prin metode optice cu ajutorul echipamentului FTIR Spectrophotometer, tip Spectrum 100 Perkin Elmer, cu accesoriu UATR, domeniul de masura 8300- 350 cm<sup>-1</sup>, rezolutia spectrala 0,4 cm<sup>-1</sup> pentru banda 3028 cm<sup>-1</sup> in metan.

#### Studiul structurii probelor de poli(541) (Exemplul 6)

Investigarea si caracterizarea morfologica a probelor s-a efectuat cu ajutorul Microscopului electronic cu baleiaj QUANTA INSPECT F 50 prevazut cu tun de electroni cu emisie in camp - FEG (Field Emission Gun) cu rezolutie de 1,2 nm si Spectrometru de raze X dispersiv in energie (EDS) cu rezolutia la MnK $\alpha$  de 133 eV.

Tabel SEM 1. Caracterizarea filmelor depuse in functie de parametrii de electropolimerizare

Proba	Potential pt. EPC (V)	Sarcina	Observatii SEM
-------	-----------------------	---------	----------------

		(mC)	
1	+ 0.8 V	10 mC	film subtire (cel mai subtire) particule = 11 ÷ 15 nm
2	+ 1.3 V	10 mC	film subtire - cea mai omogena proba particule = 12.5 ÷ 15.8 nm
3	+ 1.8 V	10 mC	film subtire particule = 9 ÷ 16 nm
4	+ 1.3 V	5 mC	film subtire particule = 5.5 ÷ 12 nm
5	+ 1.3 V	2 mC	particule = 8.4 ÷ 12.5 nm
6	film prin 20 cicluri intre - 0.3V +1.3 V	-	film cu grosimea cea mai mare - particule = 2.9 ÷ 10.5 nm
7	+ 1.3 V	-	film subtire cu 2 zone de grosimi diferite Proba de film complexat cu Pb dintr o solutie 10 <sup>-2</sup> M particule = 11.6 ÷ 23.5 nm

Pentru aceleasi filme din Tabel SEM 1 s-au efectuat **masurari spectrofluorimetrice** cu ajutorul Spectrofluorimetrului *Nanolog 3 Spectrofluorometer*, Horiba Jobin-Yvon, cu lampa de xenon de 450 W, monocromator, banda 0 – 1300 nm, rezolutia de 0,5 nm. Spectrele de fluorescenta au fost inregistrate prin excitare la 380 nm. S-a obtinut un maxim de luminescenta cuprins in domeniul 400-600 nm (centrat la aproximativ 430 nm). In Fig. 37 se sintetizeaza caracteristicile principale ale filmelor masurate (preparate cf. Tabel SEM1).

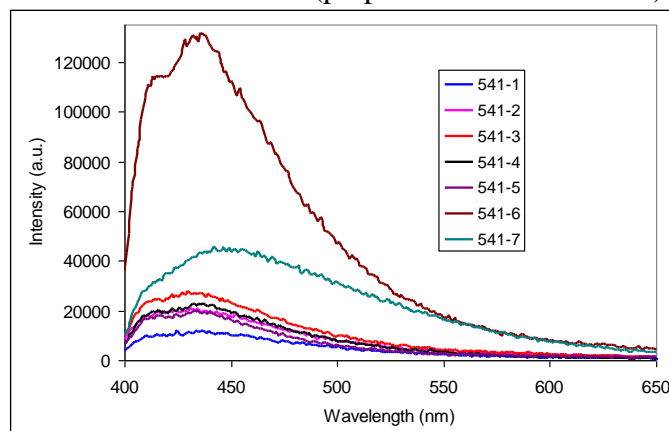
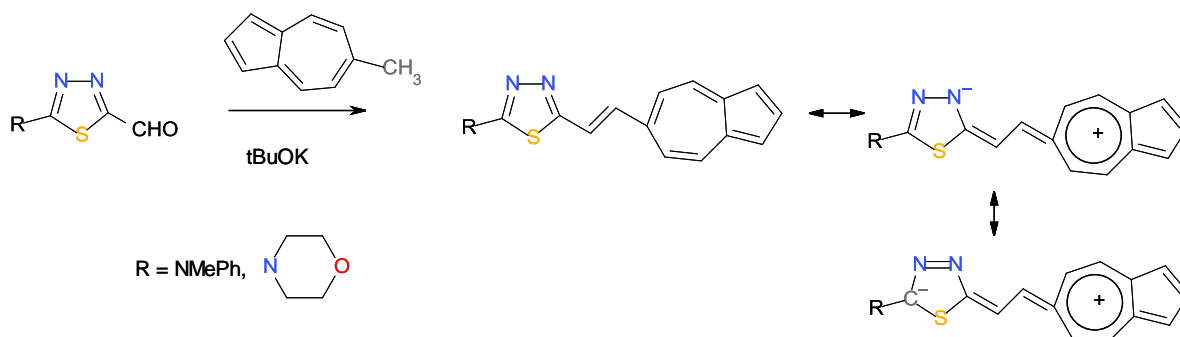


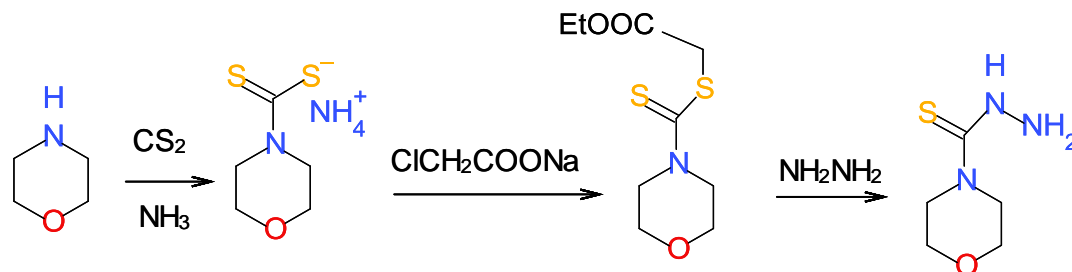
Fig. 37. Spectre de fluorescenta pentru filmele de poli(541)

### Sinteza si caracterizarea de receptori pe baza de azulena de tip C cu proprietati potientiale de recunoastere (Activitati 2.17; 2.18)

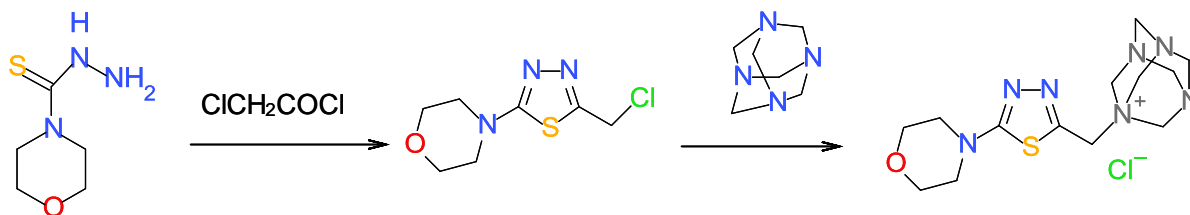
S-a realizat sinteza unor vinilazulene cu grupa vinil atașată de ciclul mare al azulenei care este invers polarizat decât cel de cinci atomi. In acest scop au fost alese două aldehide care pe lângă grupa formil conțin și grupe metalofile (ciclul tiadazolic) și hidrofile (NMePh sau morfolina). S-au obținut rezultate bune pentru sintezele aldehidei mai hidrosolubile, conținând grupa morfolinil.



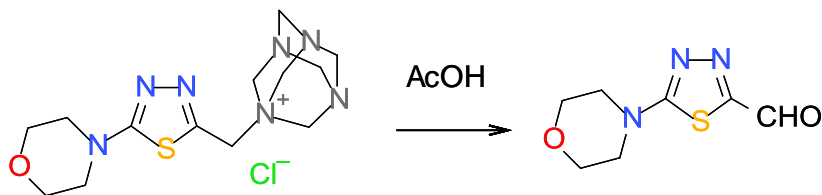
Sinteza aldehidei 2-morfolinil-5-formil-1,3,4-tiadiazol a fost aleasă deoarece părea o materie primă care se poate obține ușor și care necesită reactivi ieftini și accesibili. Rezultatele experimentale au aratat însă ca aceasta materie primă nu este accesibilă. Din cauza solubilității mari a majorității intermediarilor, aceștia nu pot fi extrași cu solvenți organici nemiscibili cu apa și practic dacă reacția nu a mers bine și produsul nu precipită, nu se mai pot recupera reactanții.



N-morfolinil-tiocarbazida este transformată în 2-morfolinil-5-clorometil-1,3,4-tiadiazol prin tratarea cu clorură acidă de dicloroacetil. S-a găsit un protocol în exces de clorură de cloroacetil, care produce această ciclizare fără solvent. Acest procedeu a dus la obținerea produsului ca un precipitat după adăugarea unei soluții de bicarbonat de sodiu care să neutralizeze produsul fără a distruge grupa clorometil. În experimente la scară mai mare, clorura de cloroacetil formează cocoloașe care duc la distrugerea produsului prin supraîncălzire locală. La încercarea de încălzire pentru a dizolva astfel de cocoloașe, s-a obținut numai produs de autoalchilare a unei molecule de către altă moleculă.



Pentru a transforma grupa  $\text{CH}_2\text{Cl}$  în  $\text{CHO}$  s-a folosit metoda Sommelet. Substanța se tratează cu urotropina în cloroform când precipită sarea de urotropiniu. Aceasta s-a tratat cu acid acetic, când ar fi trebuit să se transforme în aldehida dorită (Georgeta Șerban, Stela Cuc, Eva Egri, Anamaria Salvan FARMACIA, 2010, Vol. 58, 818-24). Transformarea nu a condus însă la aldehida țintă, cauzele acestui rezultat fiind încă în curs de examinare.



## Parte experimentală

S-au realizat sinteze pentru următorii compusi:

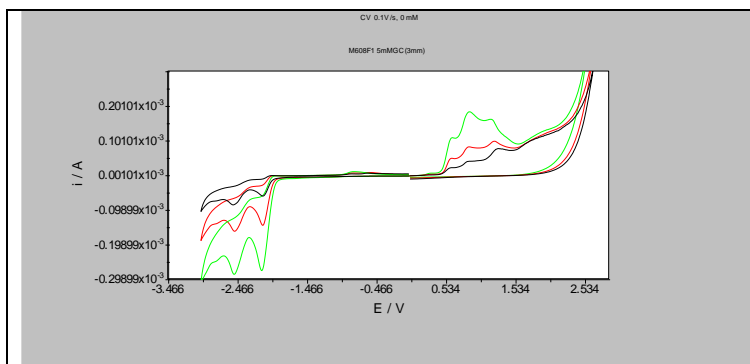
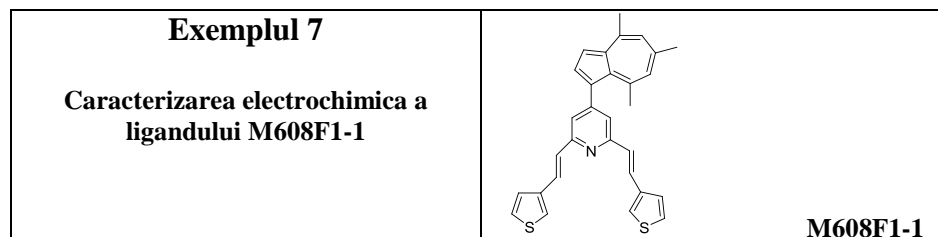
-morfolin-4-carbotiohidrazidei cu un randament de 71%. Compusul a fost caracterizat prin p. t. 180 °C (etanol), H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): MS [ESI] și analiza elementală (Calc. pentru C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS: C, 37,25; H, 6,88; N, 26,06 gasit: C, 37,15; H, 8,95; N, 26,03).

-2-morfolin-5-clorometil-1,3,4-tiadiazol cu un randament de 58%. Compusul a fost caracterizat prin p. t. 180 °C (etanol), H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): MS [ESI], IR(KBr) și analiza elementală (Calc.pentru C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>OS: C, 38,27; H, 4,59; N, 19,13 gasit: C, 38,23; H, 4,55; N, 19,03)

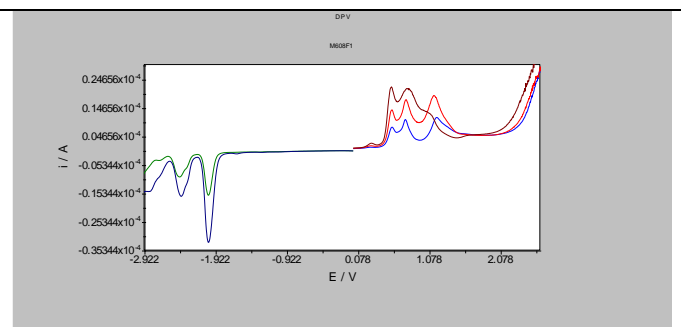
-clorhidrat de (2-morfolonil-1,3,4-tiadiazol-5-il)-metilhexametilenetetraminei

### Caracterizări electrochimice pentru azulene de tip C

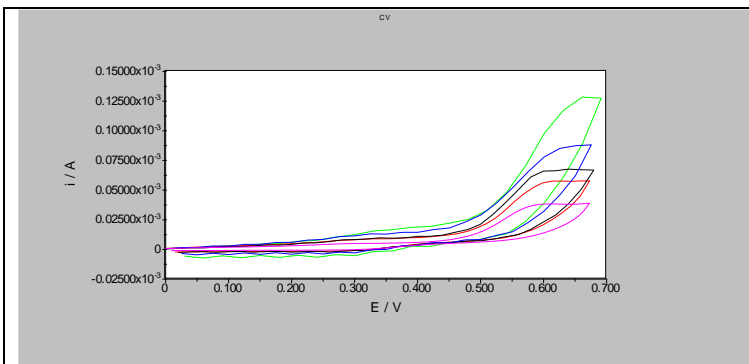
Au fost caracterizați electrochimic mai mulți liganzi de tip C. Sunt prezentate în continuare rezultatele obținute la caracterizarea electrochimică a ligandului M608F1-1 (Exemplul 7).



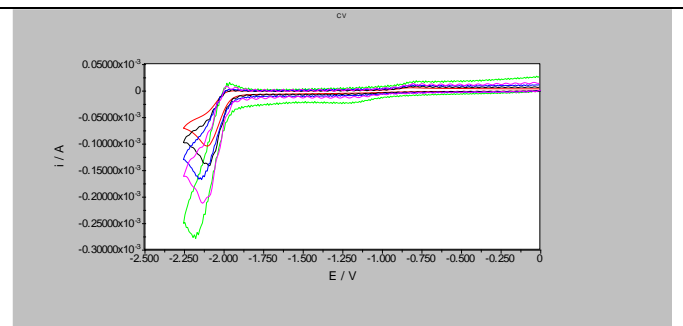
**Fig. P1.** Curbe CV anodice și catodice pentru diferite concentrații de M608F1-1: 0,5 mM (negru), 1mM (roșu) și 2 mM (verde) în 0,1 M TBAP, CH<sub>3</sub>CN



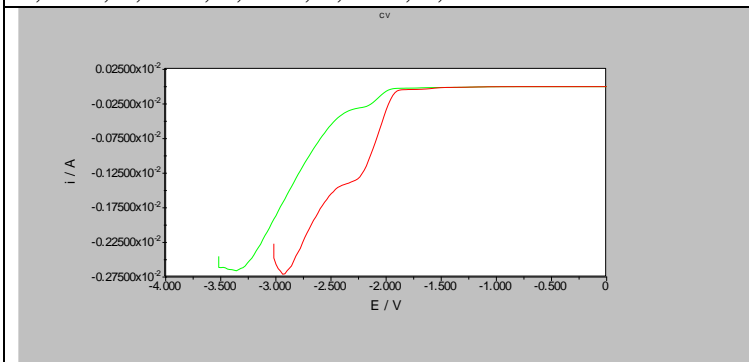
**Fig. P2.** Curbe DPV anodice și catodice pentru diferite concentrații de M608F1-1: 0,5 mM, 1mM și 2 mM



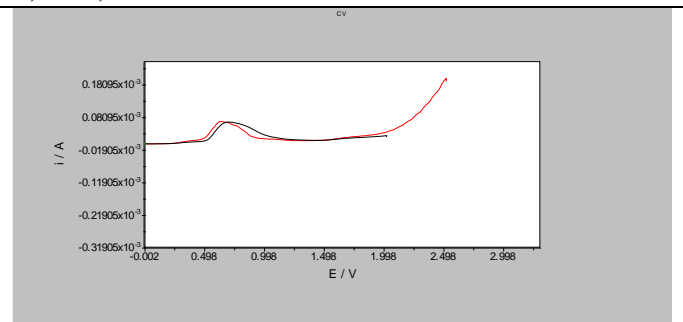
**Fig. P3.** Curbe CV anodice la diferite viteze de baleiaj 0,1V/s, 0,2V/s, 0,3V/s, 0,5V/s, 1,0 V/s



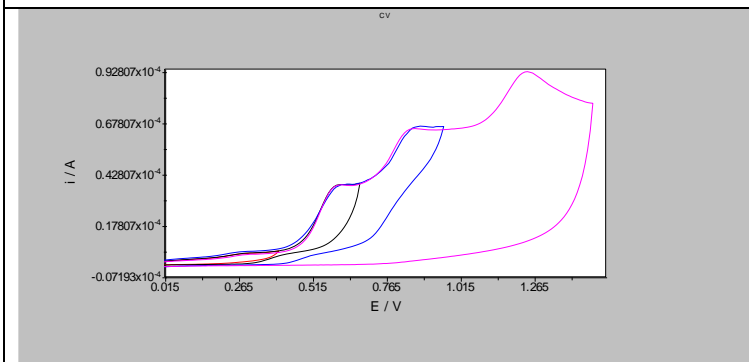
**Fig. P4.** Influenta vitezei CV catodice (conc 2mM) la diferite viteze de baleiaj 0,1V/s, 0,2V/s, 0,3V/s, 0,5V/s, 1.0 V/s



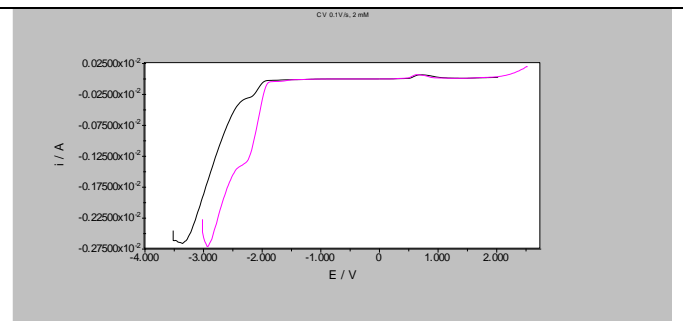
**Fig. P5.** Curbe RDE catodice la 1000 rpm la diferite concentratii 2mM (rosu), dilutie (verde)



**Fig. P6.** Curbe RDE anodice la 1000 rpm la diferite concentratii 2mM (rosu), dilutie (negru)



**Fig. P7.** Influenta domeniului de baleiaj in curbele CV anodice



**Fig. P8.** Curbe RDE anodice si catodice la diverse concentratii negru (0,5 mM) si magenta (~2mM)

**Selectarea tintelor analitice pentru care se vor obtine senzori si evidentierea proprietatilor de recunoastere electrochimica a ionilor metalici utilizand receptorii azulenici de tip C**

**Caracterizarea electrochimica a electrozilor modificati**

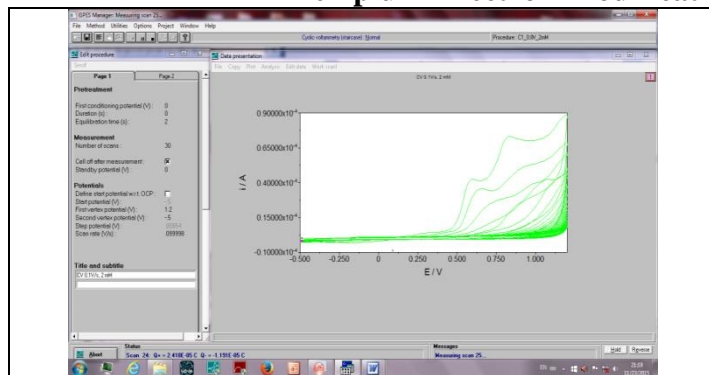
(Activitati 2.18, 2.19)

Pentru obtinerea de electrozi modificati chimic (CME) cu receptori de tip C s-a folosit depunerea de filme polimerice pe suprafata electrodului prin electropolimerizare directa, într-o singură etapă, a monomerilor complexanti, conducând la filme polimerice stabile functionalizate cu dimensiuni si concentratii locale controlate. Se da in continuare **Exemplul 7** privitor la

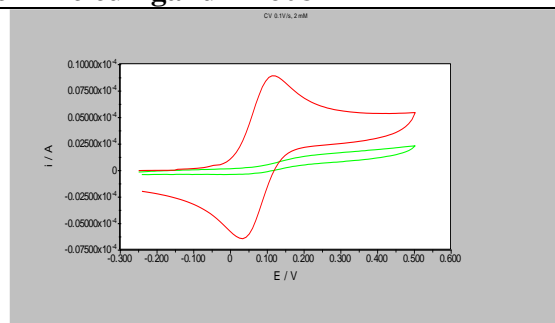
obtinerea de CME pornind de la ligandul M-608F1 din solutii milimolare de ligand in 0.1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN.

CME obtinuti au fost caracterizati prin CV si impedanta electrochimica (EIS) in solutii de ferocen in 0.1 MTBAP, CH<sub>3</sub>CN.

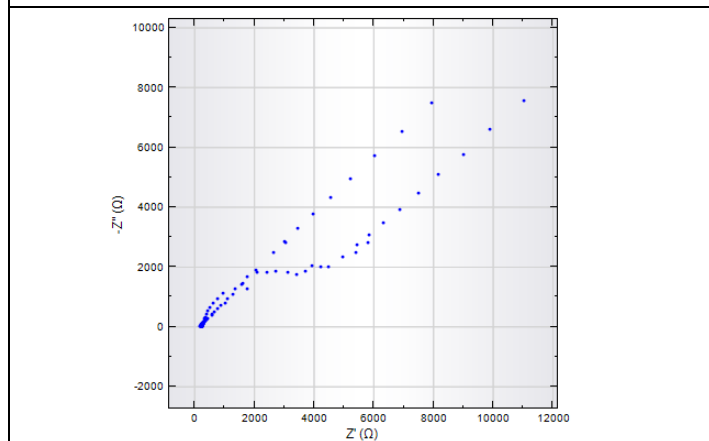
### Exemplul 7 Electrozi modificati chimic cu ligand M-608F1



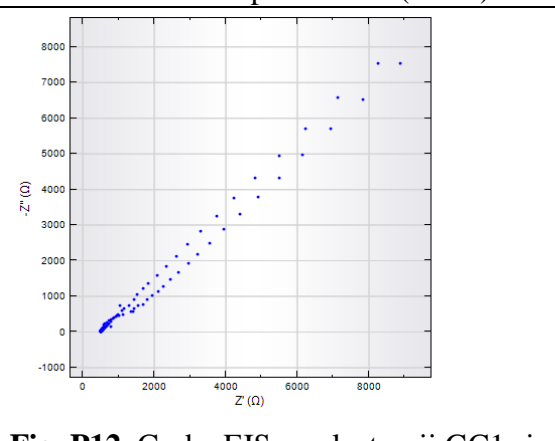
**Fig. P9.** Formare de filme prin baleiaj ( $v = 0,1V/s$ ); ciclari anodice -0,5 pana la 1,2 V cu



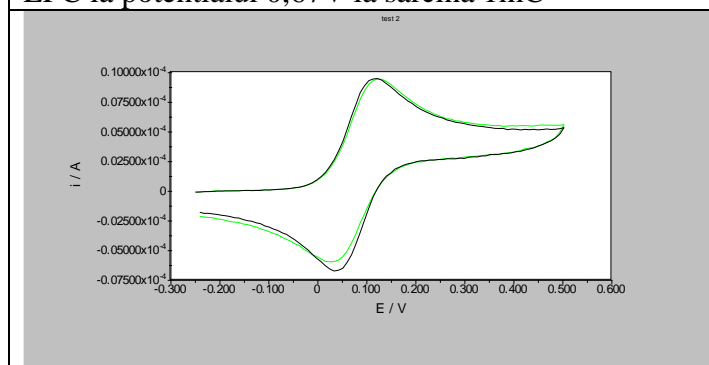
**Fig. P10.** Transfer in ferocen dupa 25 ciclari anodice electrod neacoperit (rosu), electrod modificat prin ciclari (verde)



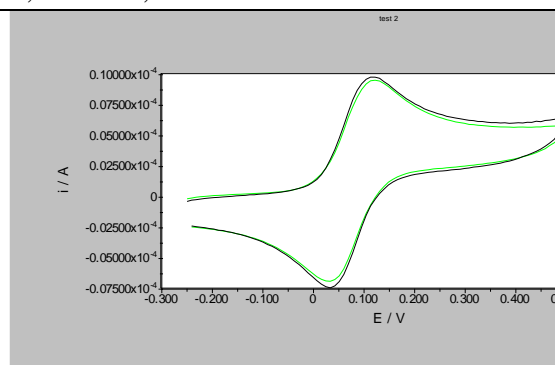
**Fig. P11.** Curbe EIS pe electrod GC1 modificat prin EPC la potentialul 0,67V la sarcina 1mC



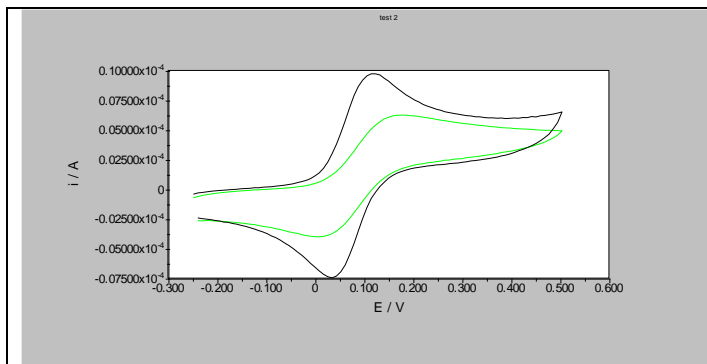
**Fig. P12.** Curbe EIS pe electrozii GC1 si GC2 modificati prin EPC la potentialul 0,67V si 0,95V la sarcina 1mC



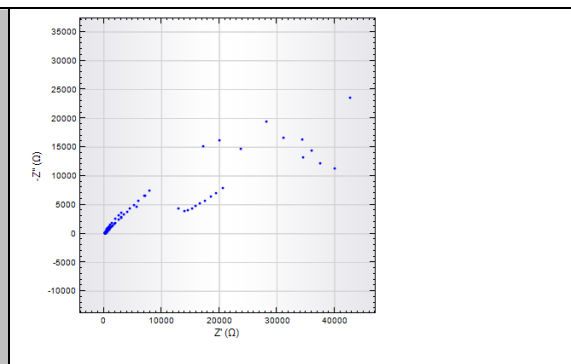
**Fig. P13.** Curbe CV la transferul in ferocen pe electrodul modificat prin EPC la 0,67V cu sarcina 1mC(Verde) si pe electrodul nemodificat (negru)



**Fig. P14.** Curbe CV pentru transferul in ferocen pe electrod modificat prin EPC la 0,95V cu sarcina 1mC(Verde) si nemodificat (negru)



**Fig. P15.** Transfer in ferocen pe electrod modificat prin EPC la 1,46V cu sarcina 1mC(Verde) si nemodificat (negru)



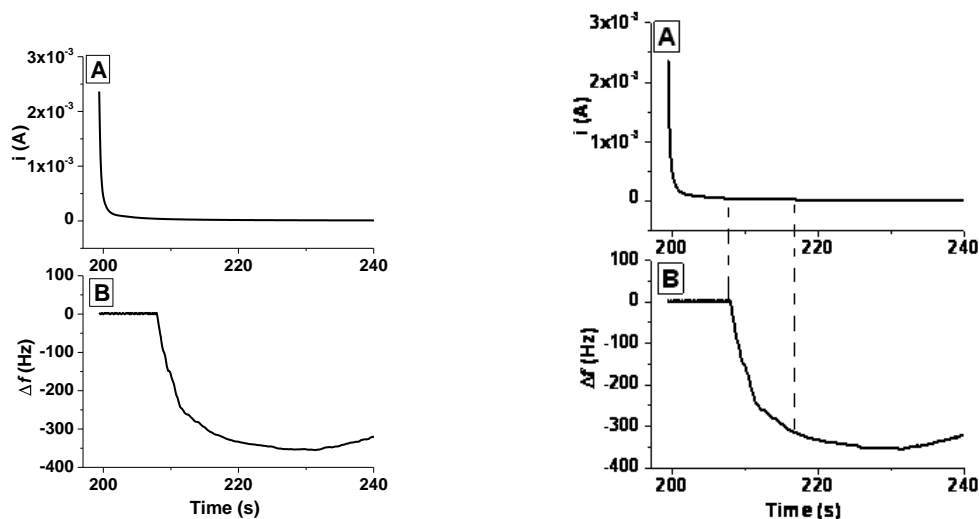
**Fig. P16.** Curbe EIS dupa modificarea electrodului GC1 prin EPC la potentialul 1,46 la sarcina 1mC vs EIS pe electrod nemodificat

### Complexarea ionilor metalici folosind electrozi modificati (Activitati 2.8, 2.9)

S-au pus la punct si senzori pentru detectia fierului bazati pe electrozi modificati cu nanotuburi de carbon cu pereti multipli (MWCNT) functionalizati prin adsorbție cu reactiv TEMPO, prezentati pe larg intr-un articol ISI [1].

S-au realizat si alte studii legate de comportarea electrochimică a unor oleamide, care nu au mai fost abordate până acum in literatura cercetarile, fiind un pionierat în domeniu [2].

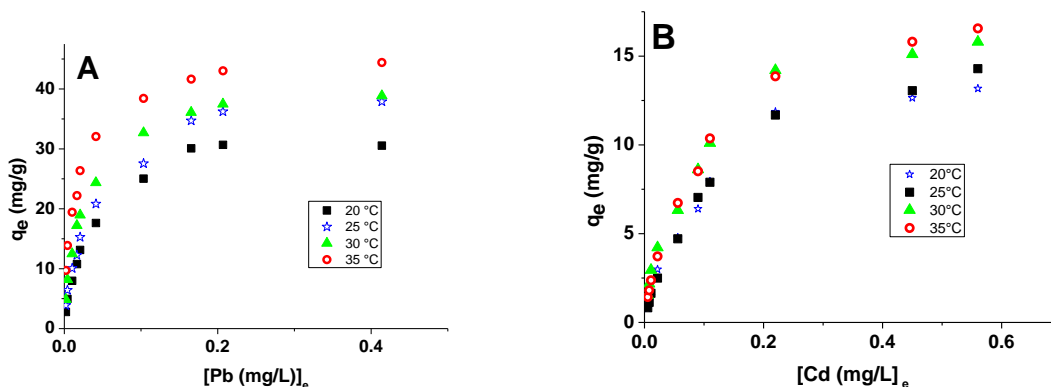
#### Exemplul 8. Complexarea Pb (II) și Cd (II) folosind electrozi modificati cu poli(4-azulen-1-il-2,6-bis(2-thienil)piridina), C / poliL [3]



**Fig. P19.** Variatia curentului în timpul procesului de polimerizare electrochimica condus prin EPC la + 1.6V (A) și curba EQCM (b) pe un electrod de aur ( $F_0 = 6\text{MHz}$ ) în 3mM L în 0,1 M TBAP,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

S-au înregistrat voltamograme puls-diferentiale ( $25\text{mV/s}$ ) înregistrate în tampon de acetat (pH 5.5) utilizând electrozi (de carbon vitros) modificati cu poliL după imersare timp de 12 h în

tampon de acetat conținând concentrații crescătoare de ioni de (A) Pb (II) și (B) Cd (II) la 298 K, și după reducerea la  $-1,2V$  timp de 60 s, din care s-au trasat izotermele de sorbtie.



**Fig. 21.** Izoterme de sorbtie pentru ionii (A) Pb (II) și (B) Cd (II) din solutii de tampon de acetat (pH 5.5) pe electrozi (de carbon vitros) modificați cu poliL (obținuti în aceleași condiții precum cele descrise în Fig. 20).

Rezultatele experimentale obtinute la sorbtia ionilor metalici in filme polimerice au fost analizate cu ajutorul a trei dintre cele mai importante modele de sorbtie: Langmuir, Freundlich, și Redlich-Peterson. Cele mai bune modele pentru sorbtia ionilor metalici de Pb (II) și Cd (II) pe filme poliL s-au dovedit a fi Langmuir și Redlich-Peterson. Studiul a adus noi informații despre procesul de sorbtie de cationi de metal in filme pe bază de polimeri complexanti azulenici. Capacitatea de sorbtie a filmului poliL este mai mare pentru Pb (II) decât pentru Cd (II), și este aproape independenta de temperatura. Acest lucru arată că filmele poliL prezintă o afinitate mai mare pentru ionii de plumb decât pentru cadmiu. Acest comportament preferențial de sorbtie a fost explicat în termeni de raze ionice a ionilor metalici respectivi. Factorul de selectivitate (SF) pentru fiecare dintre cei doi ioni metalici este mai mic decât unitatea, aratand ca filmul este un sorbant adecvat pentru acestia. Cu toate acestea, valoarea SF mai mare pentru Cd (II) decât pentru Pb (II) indică faptul că într-un sistem mixt de ioni metalici, Pb (II) va concura pentru situsurile de legare mai repede decât Cd (II). Au fost calculate constantele echilibrului de sorbtie obținut din izotermele Langmuir, parametrii termodinamici  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  și  $\Delta S^\circ$ . Valoarea negativă a  $\Delta G^\circ$  arată spontaneitatea sorbtiei ionilor în film poliL. Valoarea pozitivă a  $\Delta S^\circ$  sugerează creșterea dezordinii la interfața solid / lichid în timpul sorbtiei ionilor metalici in filme poliL. Valorile  $\Delta H^\circ$  indică faptul că încorporarea ionilor în materialul C / poliL este un proces de chemosorbție în cazul Pb (II) și un amestec de procese de chemo și fiziosorbție pentru Cd (II).

### **Teste preliminare pentru electrozii modificați pentru detectia ionilor metalici din probe apoase reale (Activitățile 2.11-2.12, 2.19).**

Metodele analitice utilizate pentru controlul calitatii apei trebuie sa indeplineasca cerintele impuse de legislatia de mediu in ceea ce priveste parametrii de performanta. Limitele maxim admise pentru metale in apa de suprafata si apa potabila impuse prin aceasta legislatie sunt extrem de scazute (de ordinul  $\mu\text{g/L}$ , respective  $\text{ng/L}$ ), ceea ce impune utilizarea unor metode analitice extrem de sensibile si precise (tabel 4). Multe laboratoare de incercari intampina greutati in a atinge limite atat de joase. In acest sens, este necesara o dotare corespunzatoare cu instrumente analitice performante (ICP-MS, UN-ICP-EOS, GH-AAS, SFA) precum si operare cu personal de laborator inalt calificat. Metodele electrochimice sunt metode sensibile, iar costurile



implicate sunt scazute comparativ cu metode spectrale care ating limite de cuantificare similare. Se prezinta domeniile limitelor de detectie pentru cele mai utilizate metode la determinare a metalelor din medii apoase (Fig. T1): *FAAS*- spectrometrie de absorbtie atomica in flacara; *GH-AAS* – spectrometrie de absorbtie atomica cu cuptor de grafit; *CV-AAS* –spectrometrie de absorbtie atomica cu vapori reci (Hg); *ICP-EOS* – spectrometrie de emisie optica cu plasma cuplata inductiv in mod de operare axial sau radial; *UN-ICP-EOS*- spectrometrie de emisie optica cu plasma cuplata inductive si nebulizator ultrasonic; *SFA amalgamare* – spectrometrie de fluorescenta atomica cu amalgamare pe trapa de aur; *ICP-MS* – spectrometrie de masa cu plasma cuplata inductiv.

Spectrometrie UV-VIS

FAAS

Electrochimie

GH-AAS

CV-AAS

ICP-EOS radial

ICP-EOS axial

UN-ICP-EOS

SFA amalgamare

ICP-MS

mg/L

0,0001 0,001 0,01 0,1 1 10 100 1000

Figura T1. Domeniul uzual al limitelor de detectie pentru tehnicile utilizate la determinarea metalelor

Conform datelor de fidelitate prevazute in HG 1038/2010 privind aprobarea Programului de masuri impotriva poluarii cu substante chimice, metodele de analiza trebuie sa indeplineasca anumite performante analitice, prezentate in tabelul T1.

Tabel T1. Parametrii de performanta analitica ai metodelor de incercare

Nr. crt.	Parametru	UM	CMA	LOD	LOQ	Precizia*	Acuratete*	Incertitudine masurare*
1.	Arsen	µg/l	7,2	≤ 0,72	≤ 2,2	≤ 0,72	≤ 0,72	≤ 3,6
2.	Cadmiu	µg/l	0,25	≤ 0,025	≤ 0,075	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,125
3.	Crom	µg/l	2,5	≤ 0,25	≤ 0,075	≤ 0,25	≤ 0,25	≤ 1,25
4.	Cobalt	µg/l	0,7	≤ 0,07	≤ 0,21	≤ 0,07	≤ 0,07	≤ 0,35
5.	Cupru	µg/l	1,3	≤ 0,13	≤ 0,40	≤ 0,13	≤ 0,13	≤ 0,65
6.	Mercur	µg/l	0,05	≤ 0,005	≤ 0,015	≤ 0,005	≤ 0,005	≤ 0,025
7.	Nichel	µg/l	4,0	≤ 0,40	≤ 1,2	≤ 0,40	≤ 0,40	≤ 2,0
8.	Plumb	µg/l	1,2	≤ 0,12	≤ 0,36	≤ 0,12	≤ 0,12	≤ 0,6
9.	Seleniu	µg/l	≤ 0,07	≤ 0,007	≤ 0,021	≤ 0,007	≤ 0,007	≤ 0,035

Conform datelor de fidelitate prevazute in Legea 458/2002 (r) in vigoare din 15.12.2011 care reglementează calitatea apei potabile, metodele de analiza trebuie sa prezinte caracteristici de performanta care sa indeplineasca cerintele prezentate in tabelul T2.

Tabel T2. Parametrii de performanta analitica stabiliti prin Legea Apei Potabile

Nr. crt.	Parametru	UM	LOD	Precizia	Acuratete
1.	Arsen	µg/l	≤ 1	≤ 1	≤ 1

2.	Cadmiu	$\mu\text{g/l}$	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$
3.	Crom	$\mu\text{g/l}$	$\leq 5$	$\leq 5$	$\leq 5$
4.	Cupru	$\mu\text{g/l}$	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$
5.	Mercur	$\mu\text{g/l}$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
6.	Nichel	$\mu\text{g/l}$	$\leq 2$	$\leq 2$	$\leq 2$
7.	Plumb	$\mu\text{g/l}$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$
8.	Seleniu	$\mu\text{g/l}$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$
9.	Stibiu	$\mu\text{g/l}$	$\leq 1,25$	$\leq 1,25$	$\leq 1,25$
10.	Aluminiu	$\mu\text{g/l}$	$\leq 20$	$\leq 20$	$\leq 20$
11.	Mangan	$\mu\text{g/l}$	$\leq 5$	$\leq 5$	$\leq 5$

**Studiile experimentale** privind reproductibilitatea si testele preliminare pentru detectia ionilor metalici din probe apoase s-au realizat pe un Potentiostat tip Orignalys utilizand trei electrozi, din care unul fiind un electrod de platina modificat cu film polimeric de azulena. Testele experimentale s-au realizat pe probe etalon, utilizand mai multe tipuri de MRC (material de referinta certificat) de metal (Pb, Cd, Cu, Hg), inasa rezultatele experimentale au aratat ca doar in cazul mercurului, domeniul de concentratii atins corespunde celor mai restrictive cerinte legislative (HG 1038/200, respectiv Ordin 160/2006, Legea Apei Potabile).

**Compararea rezultatelor obtinute cu electrozi modificati chimic cu cele obtinute folosind tehnici de detectie standardizate a ionilor metalici. Validarea metodei de detectie a ionilor metalici folodind electrozi modificati chimic cu poliazulene (Activitatea 2.20)**

Pentru a analiza oligoelementele din apele de suprafata, s-a dezvoltat o metoda de analiza folosind un nebulizator cu ultrasunete cuplat cu spectrometru ICP-EOS [4]. Parametrii de calitate (LD, LOQ) obtinuti au permis determinarea simultana a Cd, Cr, Cu, Co, Ni si Pb la nivel de sensibilitate impusa de legislatia europeana. Limitele de cuantificare obtinute datorate acestui sistem cuplat au fost imbunatatite de 10 ori.

Ca metode complementare de control al calitatii apei s-au utilizat :

- standardul SR EN ISO 17852:2008 pentru continutul de **Hg**, pe un spectrometru de fluorescenta atomica tip Mercury Analyzer M 8000 Quick Trace CETAC dotat cu generator de vapori in flux continuu, separator gaz lichid, un sistem de indepartare a umiditatii si autosampler ASX – 520 CETAC (10 – 100 ng/L),
- standardul SR EN ISO 11885:2009 pentru continutul de **Cu, Cr, Co, Cd, Ni, Pb**, pe un spectrometru de emisie atomica cu plasma cuplata inductiv tip Optima 5300 DV Perkin Elmer cu mod axial de citire a plamei si nebulizator ultrasonic tip U5000 AT<sup>+</sup> Cetac Technologies ca sistem de introducere a probei (1 – 5  $\mu\text{g/L}$ ).

**Pentru continuarea studiilor de validare a metodei de determinare a unui metal prin voltametrie ciclica cu electrozi modificati chimic cu filme polimerice complexate cu poliazulena** s-a stabilit necesitatea determinarii mai multor parametri: limita de detectie, limita de cuantificare, liniaritate, precizie (repetabilitate si precizie intermediara), recuperare, selectivitate, robustete, estimarea incertitudinii de masurare. Procedurile experimentale care trebuie realizate pentru validarea metodei cat si numarul de determinari necesare pentru fiecare parametru de performanta a metodei sunt prezentate in tabelul T4.

*Tabel T4. Numarul de incercari necesare pentru validarea metodei analitice*

Caracteristici de evaluat	Proceduri de urmat	Numar de determinari
Limita de detectie	Analiza blancului / etalon	Minim 5 determinari pentru fiecare tip de matrice
Limita de cuantificare	imbogatit la nivel mic	

<i>Curba de etalonare</i> <i>Domeniu de liniaritate (test de omogenitatea dispersiilor)</i>	Analiza etaloanelor	Minim 5 etaloane pentru curba de etalonare Minim 5 determinari la capetele intervalului de etalonare
<i>Precizie la nivel de repetabilitate</i>	Analiza repetata a probelor	Minim 7 determinari pentru fiecare tip de matrice
<i>Precizie la nivel de reproductibilitate</i>	Analiza de catre operatori diferiti	Analiza repetata in zile diferite / echipamente diferite / analisti diferiti (minim 3 determinari pe experiment)
<i>Precizia echipamentului (electrostat cu electrod modificat)</i>	Analiza repetata a unei probe	Minim 7 determinari
<i>Recuperare</i>	Analiza probelor imbogatite (fortificate)	Minim 3 determinari la 2 nivele diferite de concentratie
	Analiza materialelor de referinta (MRC)	Minim 3 determinari pentru fiecare MRC
<i>Selectivitate (interferente)</i>	Analiza probelor imbogatite, a etaloanelor si a MRC	Minim 5 determinari pentru fiecare tip de matrice
<i>Robustete</i>	Teste realizate prin modificarea a 3 parametrii ai procesului (ex. valoare pH)	4 experimente fiecare cu minim 3 determinari

### ***Evaluarea incertitudinii de masurare asociata determinarii de metale prin voltametrie ciclica***

*Masurandul* este reprezentat de elementul metalic care face obiectul determinarilor (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb). Matricea o reprezinta proba de apa (apa potabila, apa uzata, apa de suprafata). Modul de exprimare al concentratiei este mg/L, µg/L sau ng/L. La baza estimarii incertitudinii de masurare sta ecuatia matematica de calcul pentru determinarea continutului de metal. Formula pentru estimarea incertitudinii de masurare este:

$$C_{\text{proba}} = \frac{A - A_0}{f \times V_s} \times f_{\text{repetabilitate}} \times 1/\eta_{\text{REC}}, \text{ µg/L sau ng/L} \quad (1)$$

in care:

$C_{\text{(metal)}}$  = concentratia determinata in proba ( µg/L sau ng/L);

$A$  = densitatea de curent pe suprafata electrodului in proba, µA x cm<sup>-2</sup>;

$A_0$  = densitatea de curent pe suprafata electrodului in proba martor, µA x cm<sup>-2</sup>;

$f$  = panta curbei de etalonare (µA x cm<sup>-2</sup> x µg<sup>-1</sup>L).

$V_s$  = volumul de proba luat in lucru, in (mL)

$f_{\text{repetabilitate}}$  = repetabilitatea procesului analitic, realizat pe 7 probe pregatite in paralel si supuse intregii proceduri analitice, factor care include componentele repetabilitatii pentru cantarire si volumele utilizate. In cazul in care s-a evaluat precizia intermediara, este indicat sa se utilizeze aceasta si nu repetabilitatea.

$\eta_{\text{rec}}$  = randament de recuperare din MRC tip matrice sau din proba fortificata, adimensional;

In cazul in care se realizeaza recuperarea din probe fortificate, randamentul de recuperare se va determina cu relatia (2):

$$\eta_{\text{rec}} = \frac{x_{\text{rec}} - x}{x_{\text{adaugat}}}, \quad (2)$$

in care:

$x_{\text{rec}}$  = valoare medie a concentratiilor recuperate din probe fortificate, µg/L sau ng/L;

$x$  = valoarea medie a concentratiilor din probe nefortificate, µg/L sau ng/L;

$x_{\text{adaugat}}$  = concentratia de analit adaugata in probe, µg/L sau ng/L.

**Diseminarea pe scară largă a rezultatelor: articole, conferințe, pagina web  
(Activitățile 2.14 - 2.16)**

Rezultatele obținute în **Etapa 2** (2015) în cadrul proiectului au fost diseminate sub forma de articole științifice și participări la conferințe din domeniu. Indicatorii științifici aferenți acestei etape a proiectului sunt :

Denumirea indicatorilor	UM/an	Valoare
Articole <i>publicate</i> în reviste indexate ISI [1, 2]	Nr.	2
Articole <i>acceptate</i> în reviste indexate ISI [3, 4]	Nr.	2
Articole <i>în evaluare</i> în reviste indexate ISI	Nr.	1
Articole <i>publicate</i> în reviste indexate în baze de date internaționale	Nr.	1
Participări conferințe	Nr.	12

1. K. Elouarzaki, L.R. Mandoc (Popescu), K. Gorgy, M. Holzinger, C.-A. Amarandei, E.-M. Ungureanu, S. Cosnier, *Synthesis and electrochemical characterization of original “TEMPO” functionalized multiwall carbon nanotube materials: Application to iron(II) detection*, Electrochemistry Communications, Volumul 60, p. 131–134, online
2. C. Cioates (Negut), E.-M. Ungureanu, G.-L. Arnold, C. Tanase, L. Birzan, *Electrochemical characterization of two oleamide analogues anti-obesity agents*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia (STUDIA UBB CHEMIA), LX (3), 2015, p. 77-85
3. G.-O. Buica, L. Birzan, L.-R. Popescu (Mandoc), A.A. Ivanov, E.-M. Ungureanu, *Thermodynamics of interactions between lead(II) and cadmium(II) ions and azulene-based complexing polymer films*, J Solid State Electrochem, 2015, DOI 10.1007/s10008-015-3055-9
4. G. G. Vasile, N.M. Marin, J. Petre, L.V. Cruceru, *Ultrasonic nebuliser, a useful tool for improving the sensibility of trace element detection in surface water*, J. of environmental protection and ecology, 2015

**Pagina web a proiectului** a fost actualizată cu date referitoare la evoluția proiectului:  
<http://semema.inoe.ro>

Au mai fost depuse spre publicare **3 lucrări științifice** care sunt în curs de examinare:

1. Cristina-Andreea AMARANDEI, George BUICA, Eleonora-Mihaela UNGUREANU, Liviu BIRZAN, *Electrochemical characterization of new 1-(bis-)vinyl-azulenyl malonesters*, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 2015
2. Liviu Birzan, Mihaela Cristea, Constantin C. Draghici, Victorita Tecuceanu, Maria Maganu, Ana Maria Hanganu, Alexandru C. Razus, Georgiana-Luiza Arnold, and Eleonora-Mihaela Ungureanu, *1-Vinylazulenes - potential host molecules in ligands for metal ions detectors. Part 1. 1-Vinylazulenes by condensation between 1-azulenecarbaldehydes and derivatives of malonic and acetylacetic acids and with  $\beta$ -diketone*, *Tetrahedron*, 2015.
3. Liviu Birzan, Mihaela Cristea, Constantin C. Draghici, Victorita Tecuceanu, Maria Maganu, Ana Maria Hanganu, Alexandru C. Razus, George-Octavian BUICA, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Azulenyl molecular ligands used as host molecules for metallic ion detectors. Part 2. 1-Vinylazulenes from the condensation of 1-azulenecarbaldehydes with heterocycles with active methylene*, *Dyes and pigments*, 2015.

Director proiect,

Prof.Dr.Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU