

**Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București**

Școala Doctorală de Inginerie Chimică și Biotehnologii



TEZĂ DE DOCTORAT

**Studii electrochimice și spectrale asupra liganzilor organici pentru
detecția metalelor grele cu ajutorul electrozilor modificați chimic**

REZUMAT

Doctorand:

**Cornelia Elena Mușină
(BORȘARU)**

Conducător de doctorat:

**Prof. Emerit Dr. Ing. Eleonora-Mihaela
UNGUREANU**

București

-2025-



**National University of Science and
Technology POLITEHNICA Bucharest**

**Doctoral School of Chemical Engineering and
Biotechnologies**



REZUMAT

Studii electrochimice și spectrale asupra liganzilor organici pentru detecția metalelor grele cu ajutorul electrozilor modificați chimic

Supervisor:

PhD Student:

Prof. Emeritus Dr. Eng. Eleonora-Mihaela UNGUREANU

**Cornelia Elena Mușină (married
BORȘARU)**

DOCTORAL COMMITTEE

President	Prof. Dr. Eng. Ileana RAU	from	National University of Science and Technology POLITEHNICA Bucharest
PhD supervisor	Prof. Em. Dr. Eng. Eleonora-Mihaela UNGUREANU	from	National University of Science and Technology POLITEHNICA Bucharest
Reviewer	Prof. Em. Dr. Elena DIACU	from	National University of Science and Technology POLITEHNICA Bucharest
Reviewer	Prof. Dr. Eng. Gabriela STANCIU	from	University Ovidius Constanta
Reviewer	Prof. Dr. Eng. Lorentz JÄNTSCHI	from	Technical University of Cluj-Napoca

**București
-2025-**

MULȚUMIRI

Finalizarea acestei teze a fost posibilă datorită colaborării continue a multor experți în domeniu, ale căror calități profesionale și umane excepționale le admir și pentru care le sunt sincer recunoscătoare.

În primul rând, doresc să exprim mulțumirile mele din toată inima, recunoștința și respectul profund față de coordonatorul meu de doctorat, doamna Prof. Emerit Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU de la Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie, Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea Națională de Științe și Tehnologie POLITEHNICA București. Sprijinul ei neclintit și constant pe parcursul anilor de studii doctorale, împreună cu expertiza profesională impresionantă și calitățile sale umane remarcabile, au făcut posibilă elaborarea acestei teze de doctorat.

Sunt de asemenea sincer recunoscătoare membrilor comisiei de îndrumare a tezei de doctorat pentru disponibilitatea lor constantă și sfaturile lor inspirate pe parcursul stagiului meu doctoral: Prof. Emerit Elena DIACU, Prof. Emerit Olga IULIAN și Conf. Dr. Ing. George-Octavian BUICĂ. Adresez un omagiu special regretatului Prof. Emerit Teodor VIȘAN, de la care am primit sfaturi academice valoroase.

Doresc să exprim, de asemenea, recunoștința mea specială și aprecierea profundă față de toți membrii comisiei de evaluare a tezei de doctorat: Prof. Dr. Ing. Ileana RAU, Prof. Dr. Ing. Gabriela STANCIU și Prof. Dr. Ing. Lorentz JĂNTSCHI, pentru diligența și interesul acordat în revizuirea și analiza lucrării mele.

Mulțumirile mele se îndreaptă și către colegii din cadrul Laboratorului de Electrochimie Organică al Departamentului de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie, Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, pentru ajutorul profesional, răbdarea și prietenia lor, precum și către Dr. Ing. Magdalena-Rodica BUJDUVEANU, Dr. Ing. CS I Amalia ȘTEFANIU, Dr. Ing. Alina-Giorgiana ANDRIESCU (BROTEA) și Dr. Ing. Ovidiu MATICA pentru colaborarea științifică.

Cu recunoștință și dragoste deosebită, doresc să mulțumesc familiei mele, care a fost alături de mine, m-a înconjurat cu afecțiune și a acceptat toate sacrificiile impuse de implicarea mea în activitățile legate de pregătirea și elaborarea acestei teze.

Cornelia Elena MUȘINĂ (BORȘARU)

CUPRINS

LISTĂ DE NOTĂȚII.....	III
MULȚUMIRI.....	IV
CAPITOLUL 1. PREZENTAREA TEMEI DE DOCTORAT, METODE ȘI CONCEPTE.....	1
1.1. LIGANZI ORGANICI ANALIZAȚI	1
1.2. METODE ELECTROCHIMICE UTILIZATE PENTRU CARACTERIZAREA LIGANZILOR ANALIZAȚI.....	7
1.2.1. Metode electrochimice utilizate pentru analiza liganzilor	7
1.2.1.1. <i>Investigații prin voltametrie ciclică(CV)</i>	8
1.2.1.2. <i>Investigații prin voltametrie puls-diferențială (DPV)</i>	8
1.2.1.3. <i>Investigații prin voltametrie pe electrod disc-rotitor (RDE)</i>	9
1.2.2. Metode optice utilizate pentru analiza liganzilor	10
1.2.2.1 <i>Caracterizarea proprietăților liganzilor studiați prin spectrometrie UV-Vis</i>	11
1.3. METODE DE CALCUL DFT PENTRU ANALIZA LIGANZILOR ORGANICI.....	12
1.3.1. Principii și algoritmi ai calculului DFT	12
1.3.2. Exemple de proprietăți calculate prin DFT	12
1.4. PREPARAREA ELECTROZILOR MODIFICAȚI CHIMIC (CMEs) PE BAZA LIGANZILOR ANALIZAȚI.....	13
1.4.1. Pregătirea CME-urilor prin baleiaj CV (CVS)	13
1.4.2. Prepararea de CMEs prin electroliză la potențial controlat (CPE) ...	13
1.5. CARACTERIZAREA CMEs.....	14
1.5.1. Caracterizarea CME-urilor pe bază de liganzi analizați prin CV în electrolitul suport	
1.5.2. Caracterizarea CME-urilor prin sondă redox cu ferocen	
1.5.3. Caracterizarea CME-urilor pe bază de liganzi analizați prin SEM	
1.5.4. Caracterizarea CME-urilor pe bază de liganzi analizați prin AFM	
1.5.5. Caracterizarea CME-urilor pe bază de liganzi analizați prin spectroscopie Raman	
1.6. INTERACȚIUNEA DINTRE LIGANZII ORGANICI ȘI METALELE GRELE ...	14
1.6.1 Interacțiunea omogenă a liganzilor organici cu ionii de metale grele în soluție	14
1.6.2. Interacțiunea eterogenă a CMEs cu ionii de metale grele	16
CAPITOLUL 2. REZULTATE ȘTIINȚIFICE (ARTICOLE <i>IN EXTENSO</i>).....	17
2.1. STUDII PRIVIND COMPLEXAREA DERIVAȚILOR AZULEN-RODADINĂ cu Pb(II) PRIN UV-Vis [1].....	17
2.2. EXPERIMENTE ELECTROCHIMICE ȘI OPTICE ȘI CALCULE DFT PENTRU 1,4,6,8-TETRAKIS((E)-2-(TIOFEN-2-IL)VINIL)AZULENĂ [2].....	28

2.3. FILME POLIMERICE ALE 2-(AZULEN-1-ILDIAZENIL)-5-(TIOFEN-2-IL)-1,3,4-TIADIAZOL: CARACTERIZAREA SUPRAFETEI ȘI DETECȚIA ELECTROCHIMICĂ A METALELOR GRELE [3].....	42
CAPITOLUL 3. CONCLUZII GENERALE.....	66
CAPITOLUL 4. CONTRIBUȚII PERSONALE.....	68
CAPITOLUL 5. DISEMINAREA REZULTATELOR.....	69
5.1. ARTICOLE PUBLICATE.....	69
5.1.1. Lista articolelor de interes major pentru teza de doctorat	69
5.1.2. Alte articole publicate pe parcursul stagiului doctoral.....	69
5.2. CONFERINȚE INTERNAȚIONALE.....	70
5.3. LUCRUL CU STUDENȚII.....	72
REFERINȚE.....	73

Keywords: 5-(5-izopropil-3,8-dimetil-azulen-1-ilmetilen)-2-tioxo-tiazolidin-4-onă; 2-tioxo-5-(4,6,8-trimetil-azulen-1-ilmetilen)-tiazolidin-4-onă; 1,4,6,8-tetrakis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)azulenă; 2-(azulen-1-ildiazenil)-5-(tiofen-2-il)-1,3,4-tiadiazol; chemically modified electrozi modificați chimic; metode voltametrice; SEM; AFM; Raman; senzori colorimetrici; senzori electrochimici; ioni de metale grele.

Introducere

Teza de doctorat a fost elaborată în Laboratorul de Procese Electrochimice în Solvenți Organici (PESO) din cadrul Departamentului de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie al Facultății de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București. Teza se înscrie în preocupările acestui colectiv de studiere a unor noi compusi organici din punct de vedere electrochimic.

Teza de doctorat este redactată în format "articol" și este structurată în 2 părți principale. Prima parte, reprezentată de Capitolul 1 intitulat PREZENTAREA TEMEI DE DOCTORAT, METODE ȘI CONCEPTE prezintă un studiu de literatură cu privire la obiectul cercetării, metodele și conceptele utilizate pentru a descrie liganzii studiați, precum și prepararea și caracterizarea de electrozi chimic modificați cu liganzi azulenici și aplicațiile analitice ale acestora. A doua parte a lucrării intitulată Capitolul 2. ARTICOLE PUBLICATE ÎN EXTENSO CU REZULTATELE ȘTIINȚIFICE PRINCIPALE ALE TEZEI DE DOCTORAT, constă în trei articole publicate cu principalele rezultate științifice ale tezei de doctorat. Capitolul 2.1 este intitulat *STUDII PRIVIND COMPLEXAREA DERIVAȚILOR DE AZULEN-RODADINĂ cu Pb(II) PRIN UV-Vis*. Această lucrare este dedicată caracterizării optice a două azulen-rodanine înrudite și a interacțiunii lor cu ionii de Pb(II) în soluție de acetonitril. Investigațiile au fost efectuate prin UV-Vis. Lungimile de undă principale pentru fiecare compus au fost determinate, evaluate și comparate cu cele pentru azulen-rodanina nesubstituită.

Capitolul 2.2 este intitulat *EXPERIMENTE ELECTROCHIMICE ȘI OPTICE ȘI CALCULE DFT PENTRU 1,4,6,8-TETRAKIS((E)-2-(TIOFEN-2-IL)VINIL)AZULENĂ*. Datorită structurii sale conjugate, 1,4,6,8-tetrakis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)azulenul (L) are un potențial ridicat pentru optica neliniară și colorare. Acest compus a fost studiat electrochimic utilizând voltametria ciclică, voltametria puls diferențială și voltametria pe electrod disc-rotitor în electroliți organici. Au fost evidențiate și caracterizate principalele procese care au avut loc în timpul scanărilor de oxidare și reducere. Au fost efectuate calcule bazate pe teoria funcționalității densității (DFT) pentru a evalua reactivitatea chimică a acestui compus. Au fost efectuate studii UV-Vis ale L în acetonitril pentru a stabili parametrii optici în acest solvent și puterea sa de complexare față de ionii de metale grele (HM).

În Capitolul 2.3, intitulat *FILME POLIMERICE DE 2-(AZULEN-1-ILDIAZENIL)-5-(TIOFEN-2-IL)1,3,4-TIADIAZOL: CARACTERIZAREA SUPRAFEȚEI ȘI DETECTAREA ELECTROCHIMICĂ A METALELOR GRELE*, este prezentat ligandul 2-(azulen-1-ildiazenyl)-5-(thiophen-2-yl)-1,3,4-thiadiazole (L) ca monomer funcțional capabil să formeze filme stabile, redox-active, cu afinitate ridicată pentru plumb în soluții apoase.

În continuare sunt prezentate concluziile generale ale tezei de doctorat în **Capitolul 3**, contribuțiile originale în **Capitolul 4** și diseminarea rezultatelor în **Capitolul 5**. Lucrarea se încheie cu 79 referințe bibliografice și însumează 102 pagini redactate la un rând cu TNR12.

Se prezintă în continuare principalele rezultate obținute în cadrul acestei teze. Figurile, tabelele, schemele sunt numerotate în concordanță cu numerotarea din teză la care s-a adăugat în față un număr legat de structurarea rezumatului.

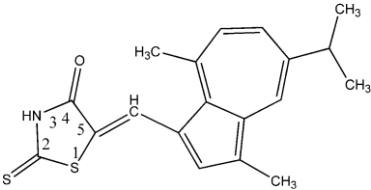
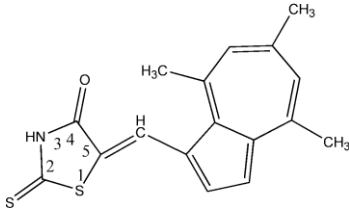
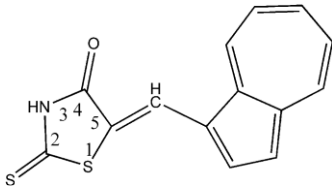
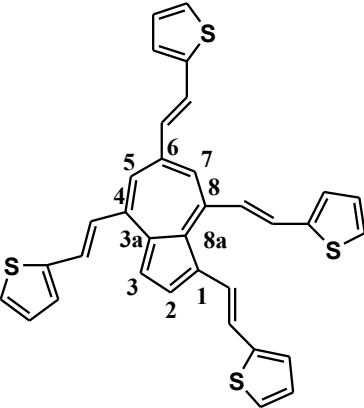
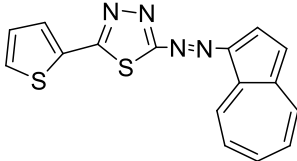
CAPITOLUL 1. PREZENTAREA TEMEI DE DOCTORAT, METODE ȘI CONCEPTE

1.1. LIGANZI AZULENII ANALIZAȚI – APLICAȚII POTENȚIALE

Teza doctorală se înscrie în preocupările grupului **Procese Electrochimice în Solvenți Organici (PESO)** din cadrul Departamentului de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie al Facultății de Inginerie Chimică și Biotehnologie a Universității Naționale de Știință și Tehnologie.

Studiile desfășurate pe parcursul stagiului doctoral s-au axat în principal pe evaluarea proprietăților electrochimice ale unor liganzi azulenici sintetizați la **Institutul de Chimie Organică și Supramoleculară „C. D. Nenitescu”, Academia Română, București (CCO)**. Liganzii investigați (Tabelul 1.1.1) conțin nuclee de azulenă substituie cu fragmente purtătoare de grupe cromofore diverse, prezentând proprietăți de complexare față de ioni de metale grele, precum derivații de rodanină ai azulenelor: 5-(5-izopropil-3,8-dimetil-azulen-1-ilmetilen)-2-tioxo-tiazolidin-4-onă (**T1**), 2-tioxo-5-(4,6,8-trimetil-azulen-1-ilmetilen)-tiazolidin-4-onă (**T2**), (Z)-(azulen-1-ilmetilen)-2-tioxo-tiazolidin-4-onă (**T3**), derivatul vinil-tiofenic 1,4,6,8-tetrakis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)azulenă (L2064), și tiadiazolul 2-(azulen-1-ildiazenil)-5-(tiofen-2-il)-1,3,4-tiadiazol (**L2548**).

Table 1.1.1. Structurile liganzilor studiate în articolele incluse în teză.

 <p>(T1)</p>	 <p>(T2)</p>	 <p>(T3)</p>
 <p>(L2064)</p>	 <p>(L2058)</p>	

Datorită structurii sale dipolare ($\mu = 1,08$ D) [1,2], **azulena** (Figura 1), o hidrocarbură aromatică biciclică nealternantă, formată prin condensarea unui ciclu cu șapte atomi deficitar în electroni (cation tropiliu) cu un ciclu cu cinci atomi bogat în electroni (anion ciclopentadienil), reprezintă un bloc structural pentru obținerea de sisteme „push-pull” cu proprietăți optoelectronice avansate [3–5].

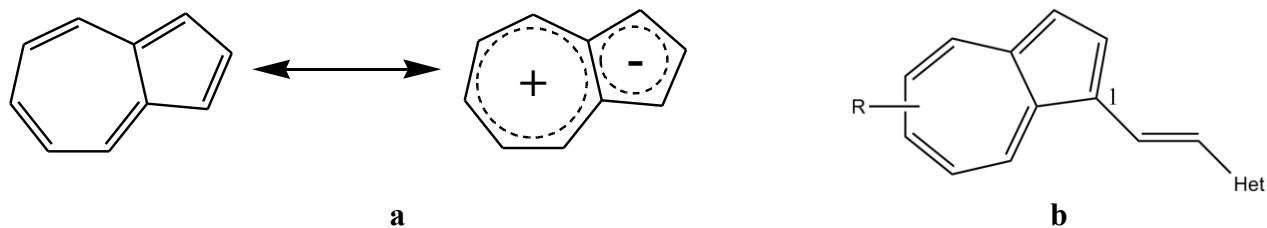


Figura 1. Structura dipolară a azulenelor (a); structura generală a 1-vinilazulenelor având un fragment azulen-1-il ca EDG și un heteroaril ca EWG (b).

Deoarece azulena prezintă o bună capacitate de donare de electroni [6], în literatură apar o serie de compuși „push-pull” din clasa 1-vinilazulenelor (Figura 2), ce conțin fragmentul azulen-1-il ca grup donator de electroni (EDG) sau, printr-o legătură C=C, conectați la un heteroaril acceptor de electroni (EWG) [7–15].

Nucleul de rodanină, prezent în structurile tioxo-tiazolidin-4-one studiate (T1–T3), este cunoscut pentru proprietățile sale de complexare a metalelor grele [16]. Derivații de rodanină se utilizează și în domeniul medical, având activitate antimicrobiană [17,18], antivirală [19], antitumorală [20,21], antibacteriană [22,23], PAINS [24,25], antidiabetică [26], precum și în detectarea markerilor Alzheimer [27], și, de asemenea, acești compuși au rol în aplicații în biomedicină [28]. Au fost dezvoltate noi materiale cu utilizări în producția de supercapacitori [29], pentru protecția diferitelor suprafețe [30–32] și pentru fabricarea celulelor fotovoltaice [33,34].

În această teză sunt analizate proprietățile optice pentru două structuri azulenice cu nucleu de rodanină, având grupe alchil diferite (metil = Me, izopropil = i-Pr) ca substituenți și poziții de legare distincte pe nucleul de azulene: T1 și T2. Acestea au fost comparate cu compusul nesubstituit T3, studiat anterior [35]. Proprietățile lor (de exemplu momentul de dipol, în D) au fost calculate prin metode DFT, ordinea valorilor fiind $T1 > T2 > T3$ ($9,04 > 8,84 > 7,83$, respectiv, folosind funcționalul B3LYP) [16].

Sistemele organice „push-pull” derivate din clasa 1-vinilazulenelor prezintă hiperpolarizabilitate ridicată și analiza lor constituie un domeniu de mare interes științific în aplicațiile electrochimice, datorită valorii lor în domeniul tehnic. Conform datelor din literatură, acești derivați ai azulenelor pot fi utilizați ca sisteme optice neliniare (NLO) sau ca elemente structurale pentru alte molecule cu aplicații tehnice potențiale [3,15,36,37].

În continuarea preocupărilor noastre privind obținerea, prin polimerizare electrochimică, de noi electrozi modificați pentru detectarea ionilor de metale grele și a contaminanților (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+}) din apă la concentrații foarte scăzute, mai mulți monomeri azulenici pe bază de tiofen-vinil-azulenă au fost testați și raportați în articolele noastre anterioare [39–41].

Ligandul **L2064**, adică 1,4,6,8-tetrakis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)azulenă (Figura 1), este un derivat azulenic substituit cu fragmente (tiofen-2-il)vinil. La fel ca alți derivați studiați în cadrul grupului nostru, poate prezenta răspunsuri optice neliniare și proprietăți de colorare [42], datorită prezenței nucleului de azulenă și a trei fragmente tienil legate prin patru punți vinilice conjugate. Atât fragmentele tienilice [41], cât și cele azulenice [11] pot polimeriza, generând filme polimerice.

Contaminarea mediului cu metale grele precum plumb Pb(II), cadmiu Cd(II), mercur Hg(II) și cupru Cu(II) a devenit o problemă majoră de sănătate publică și de ecologie, datorită toxicității, persistenței și bioacumulării acestora [43]. Aceste metale pot interfera cu procesele biologice chiar și la concentrații reduse, ceea ce impune dezvoltarea unor instrumente analitice sensibile, selective și aplicabile *in situ*, mai ales în probe complexe sau tulburi [44–46]. Spre deosebire de tehnicile spectroscopice sau cromatografice convenționale, senzorii electrochimici prezintă avantaje precum cost redus, portabilitate, timp de răspuns scurt și pregătire minimă a probei [47–49].

Electrozii chimic modificați (CMEs) au atras interes considerabil datorită posibilității de a fi proiectați la nivel molecular molecular pentru detectarea țintită. Incorporarea de liganzi bogați sau deficitari în electroni pe suprafața senzorilor sporește selectivitatea și sensibilitatea pentru anumiți analiți [49]. Dintre aceștia, derivații de 1,3,4-tiadiazol s-au dovedit a fi liganzi eficienți pentru ionii de metale grele moi, precum PbII și CdII, datorită prezenței atomilor donori de sulf și azot în structura lor [48–50]. Aceste heterocicluri au fost, cu succes, utilizate în platforme voltmetrice pentru detecția ionilor de metale, mai ales atunci când au fost integrate în nanostructurile filmelor sau polimerilor.

Un compus deosebit de relevant, **2-(azulen-1-ildiazenil)-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (T)**, a fost prezentat anterior ca fiind capabil să electropolimerizeze prin electroliză la potențial controlat, formând filme cu conductivitate crescută și o suprafață electroactivă de până la șase ori mai mare [57]. Totuși, structura monomerică a lui T nu permite ajustarea optimă simultană a conductivității filmului, activității redox și specificității față de ionii metalici.

Pentru a depăși aceste limitări, în cadrul acestei teze a fost testat monomerul hibrid nou, **2-(azulen-1-ildiazenil)-5-(tiofen-2-il)-1,3,4-tiadiazol (L)** (Figura 1), care combină: (i) un grup tiofen pentru îmbunătățirea transportului de sarcină, (ii) un fragment tiadiazol pentru complexarea cu metale, (iii) nucleul de azulenă pentru susținerea electropolimerizării redox-active. Deși analogi precum T au fost anterior analizați, acesta este primul studiu privind electropolimerizarea lui L, formarea filmului polyL și aplicația sa analitică în detecția ionilor de metale grele.

1.2. METODE FIZICO-CHIMICE UTILIZATE PENTRU CARACTERIZAREA LIGANZILOR ANALIZAȚI

Liganzii utilizați în prezenta teză au fost sintetizați conform metodelor publicate anterior. De exemplu, **1,4,6,8-tetrakis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)azulenă (L2064)** a fost sintetizată prin succesiunea de reacții Vilsmeier–Wittig, conform procedurii descrise anterior [13]. Principalele caracteristici ale fiecărui ligand au fost verificate riguros prin analize elementare, spectre UV-Vis, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, IR și MS, în solvenți și condiții adecvate.

1.2.1. Metode electrochimice utilizate pentru analiza liganzilor

Metodele electrochimice utilizate pentru investigarea liganzilor organici în această teză au fost: voltametria ciclică (CV), voltametria cu impuls diferențial (DPV) și voltametria cu electrod în disc rotitor (RDE).

Electrozii chimic modificați (CMEs) au fost preparați fie prin electroliză la potențial controlat (CPE), fie prin baleierea potențialului (utilizând CV). Procedura EPC a fost realizată prin cronoamperometrie. Voltametria ciclică a fost de asemenea folosită pentru caracterizarea acestora.

Experimentele electrochimice au fost efectuate pe un potențostat **Autolab PGSTAT302N**, conectat la celule electrochimice cu trei electrozi. Pentru caracterizarea electrochimică și prepararea CMEs: electrodul de lucru (WE) a fost un disc de carbon vitros (GC) cu diametrul de 3 mm (Metrohm, Herisau, Elveția), electrodul auxiliar (CE) a fost un fir de platină, electrodul de referință (RE) a fost Ag/10 mM AgNO₃, 0,1 M TBAP/CH₃CN. Toate potențialele au fost raportate la cuplul redox ferocen/feroceniu (Fc/Fc⁺) la finalul fiecărui experiment. Pentru analiza electrochimică a ionilor de metale grele (HMs) în soluții apoase, folosind CMEs, s-a utilizat o celulă cu trei electrozi (celulă de

transfer), în care WE era un disc GC modificat cu filme de L, RE era Ag/AgCl, 3 M KCl, iar CE un fir de platină. Experimentele au fost efectuate într-o atmosferă controlată de argon.

Curbele de electrooxidare și electroreducere au fost înregistrate pe electrod de carbon vitros (GC), în soluții milimolare ale fiecărui ligand, în solvenți organici precum acetonitril (ACN) sau amestecuri ACN:DMF (2:1, v/v), utilizând perclorat de tetrabutilamoniu (TBAP) drept electrolit suport. Semnalul de fond a fost înregistrat inițial pe electrodul proaspăt curățat, în electrolitul suport. Ulterior, ligandul a fost adăugat în celula electrochimică, iar curbele au fost trasate în soluțiile sale, în regim de scanare anodică și/sau catodică. După fiecare set de măsurători, electrodul a fost curățat cu pastă de diamant, spălat cu solvent și uscat, fiind repetate măsurătorile.

Metodele CV, DPV și RDE au fost aplicate pentru testarea soluțiilor milimolare ale fiecărui ligand, în condiții variate: curbele CV au fost înregistrate la viteze de scanare cuprinse între 0,05 și 0,5 V/s, curbele DPV au fost obținute cu o amplitudine a impulsului de 0,025 V și un pas de timp de 0,2 s la 0,01 V/s, curbele RDE au fost trasate la viteze de rotație ale electrodului între 500 și 1500 rpm la 0,01 V/s.

Electrozii chimic modificați pe bază de ligand L (L-CME) au fost preparați din soluții milimolare de L în 0,1 M TBAP, în ACN sau DMF, prin scanare de potențial sau CPE. Electrodul GC a fost introdus în celula de preparare, conținând soluția de L în electrolitul suport, și polarizat la un potențial definit, menținut până la atingerea unei sarcini electrice stabilite. Electrodul CME rezultat a fost scos din soluție, șters ușor cu hârtie fină, clătit cu CH₃CN, apoi introdus și condiționat în celula de transfer (soluție tampon acetat 0,1 M, pH = 4,5), echilibrat (15 cicluri CV la 0,1 V/s între -0,89 V și 0,6 V) și supuroxidat (15 cicluri CV la 0,1 V/s între -0,19 V și 1,85 V). Ulterior, CME condiționat a fost introdus într-un amestec de HMs (5×10^{-5} M din fiecare cation: Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ și Hg²⁺) în apă deionizată, sub agitare controlată. După 15 minute, electrodul a fost transferat într-o soluție tampon acetat (0,1 M, pH = 4,5), menținut 3 min la -1 V, apoi a fost inițiat un scan DPV (0,01 V/s) între -1 V și 0,6 V. Curba DPV obținută a fost înregistrată, iar intensitățile curenților de vârf au fost măsurate relativ la linia de bază. Această procedură a fost aplicată pentru fiecare ligand investigat.

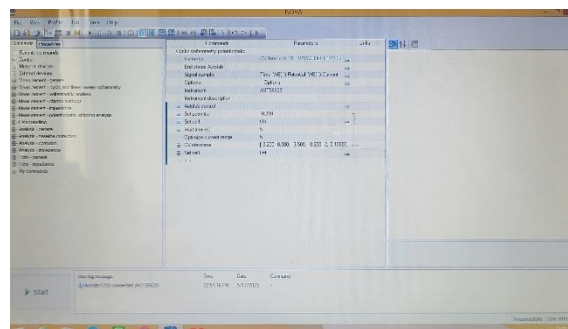
Studiile **UV-Vis** au fost realizate pe un spectrometru **JASCO V-670**, utilizând cuve de cuarț cu drum optic de 1 cm. Pentru fiecare ligand, spectrele soluțiilor de concentrații variabile în acetonitril au fost înregistrate în raport cu solventul. Pentru studiul complexării ionilor HMs, aceștia au fost adăugați din soluții stoc, sub formă de alicote, în apă demineralizată, în cuva ce conținea ligand dizolvat în acetonitril, sub agitare. Spectrele au fost înregistrate la 1, 5, 10 și 15 minute, pentru verificarea stabilității. Spectrele de la 1 minut au fost reținute și comparate pentru toate soluțiile. Determinarea raportului de complexare a fost realizată prin metoda variațiilor continue (Job) [26,27] și metoda Molland [28].

Toate experimentele au fost efectuate la **25 °C**.

Investigațiile prin **teoria funcțională a densității (DFT)** au fost realizate utilizând metoda B3LYP/6-31(d,p), pentru determinarea proprietăților legate de reactivitate ale liganzilor la geometria de echilibru, în starea fundamentală. Calculele au fost efectuate cu programul **Spartan Software (Wavefunction Inc.)**, folosind aceeași metodologie B3LYP/6-31(d,p), conform studiilor anterioare asupra derivaților derivați ai azulenelor [24,25].



(a)



(b)

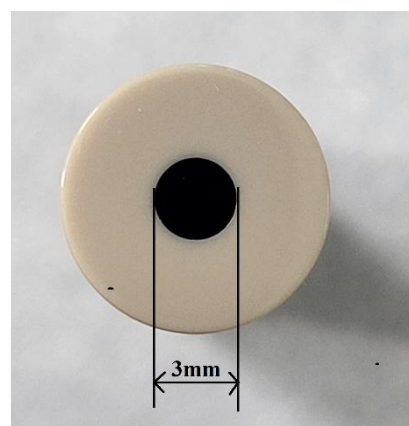
Fig. 1.2. Potențistatul AUTOLAB 302N (a) și interfața NOVA (b) utilizate pentru desfășurarea experimentelor electrochimice



(a)



(b)



(c)

Fig. 1.3. Celulele electrochimice utilizate pentru desfășurarea experimentelor electrochimice în mediu organic (a), mediu apos (b) și un detaliu al electrodului GC utilizat (c)

1.2.1.1. Analiza prin voltametrie ciclică (CV)

Caracterizarea liganzilor prin voltametrie ciclică (CV) a fost realizată prin experimente repetate la viteze de scanare diferite, pe domenii variate de potențial, utilizând concentrații variabile de soluții ale liganzilor în $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$. Voltamogramele au fost înregistrate pe electrod de carbon vitros (GC), proaspăt curățat și lustruit pe catifea electrochimică, inițial în electrolitul suport, iar apoi în soluția de ligand. Experimentele s-au realizat pornind de la potențialul staționar spre potențiale pozitive, pentru evidențierea proceselor de oxidare (anodice), notate în ordinea apariției cu a_1 , a_2 , a_3 , a_4 și revenind spre potențiale negative, pentru a observa dacă procesele evidențiate la scanarea directă au răspunsuri și în scanarea inversă. Dacă aceste procese au corespondențe, sunt notate cu aceeași denumire urmată de „'” (în ordinea apariției: a_1'). După curățarea electrodului, electrodul de carbon vitros a fost polarizat spre potențiale negative pentru caracterizarea proceselor de reducere (catodice), notate c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , iar la scanarea inversă au fost puse în evidență procesele corespunzătoare (notate c_1' , c_2' , c_3' , c_4'). Dacă nu se specifică altfel, viteza de scanare a fost $0,1 \text{ V/s}$, ca în Figura 1.4, în care sunt prezentate voltamogramele obținute pentru unul dintre compușii studiați, la concentrații diferite de ligand [59, 61-67].

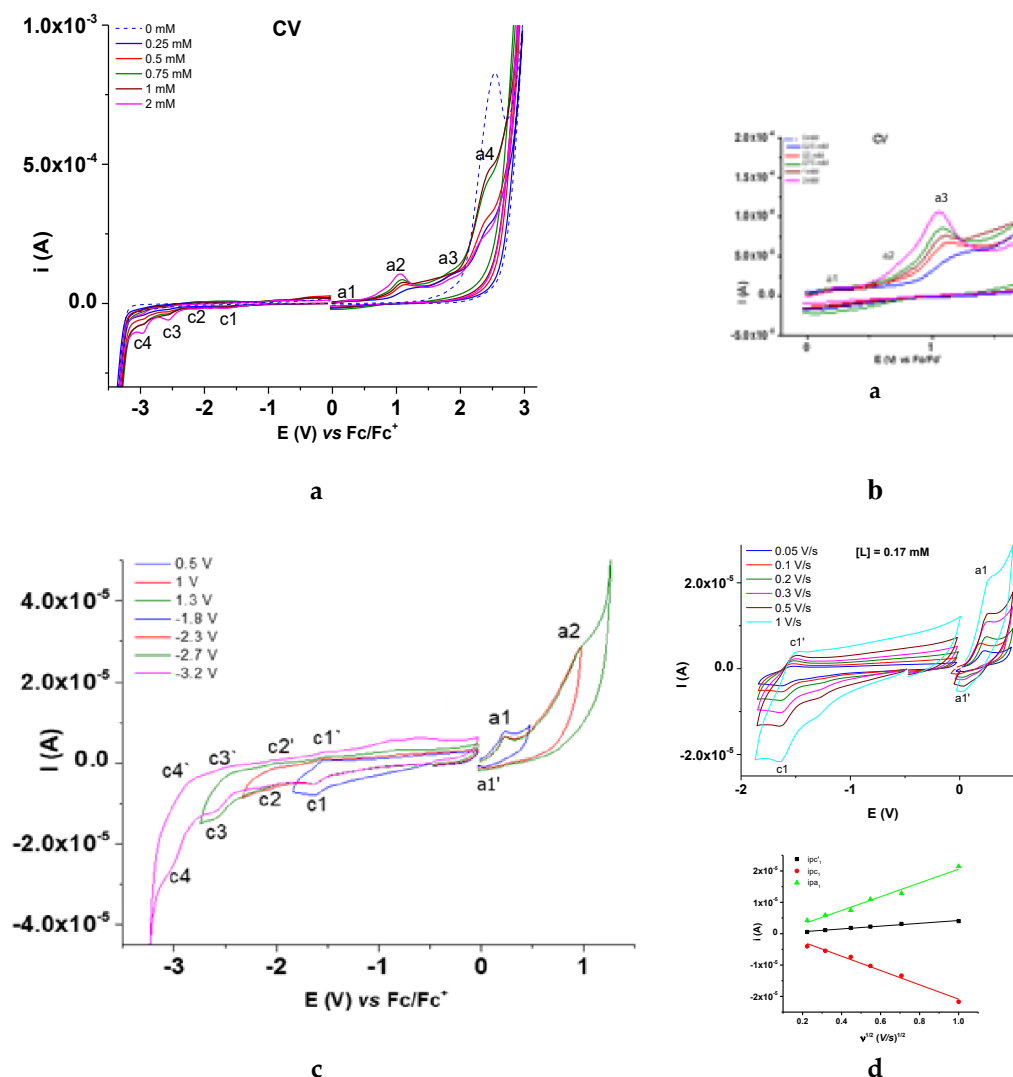
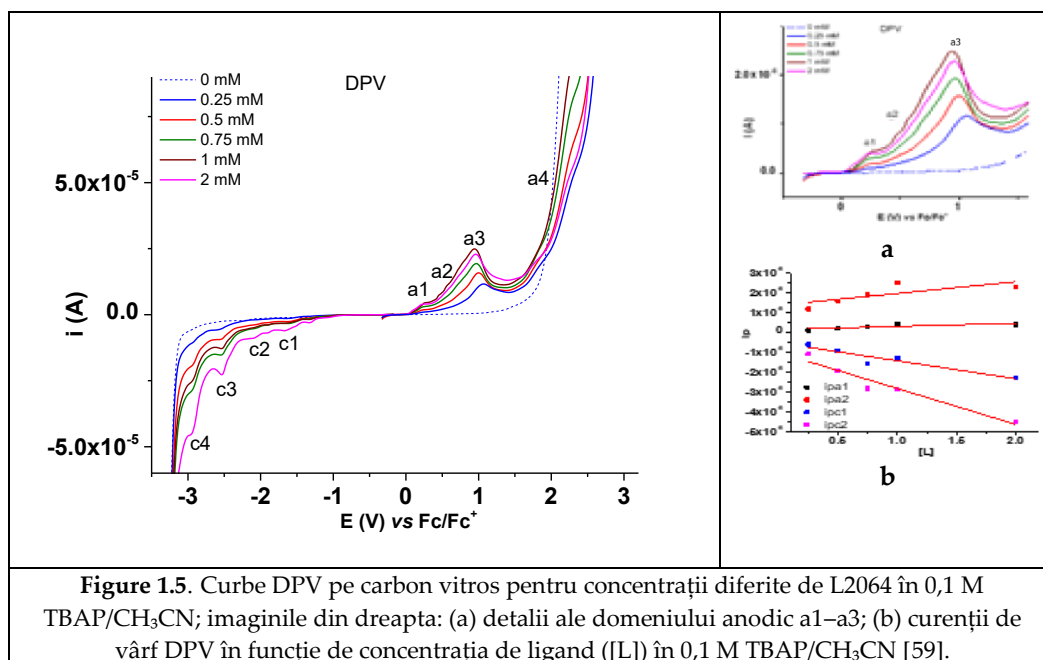


Fig. 1.4. Voltamograme ciclice obținute pentru compusul studiat L2064 la 0,1 V/s (a) și la concentrații diferite de ligand (curenții catodici sunt reprezentați în valori absolute) [59]; detaliu al domeniului anodic (b); curbe CV în scanări anodice și catodice pe domenii diferite de potențial (c) și la viteze de scanare variabile (d, sus) pentru [L2064] = 0,17 mM în 0,07 M TBAP, ACN–DMF; curenții de vârf CV în funcție de rădăcina pătrată a vitezei de scanare (d, jos).

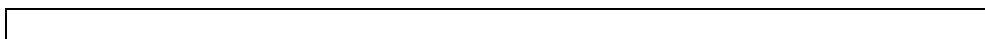
1.2.1.2. Analiză prin voltametrie puls-diferențială (DPV)

Caracterizarea liganzilor prin DPV a fost realizată la o viteză de scanare de 0,01 V/s, cu amplitudinea impulsului de 0,025 V și pasul de 0,2 s, utilizând soluțiile lor milimolare în CH₃CN + 0,1 M TBAP. Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei (25°C) sub atmosferă de argon. Voltamogramele au fost înregistrate pe electrod de carbon vitros proaspăt curățat și lustruit cu pastă de diamant pe catifea electrochimică, pornind de la potențialul staționar spre potențiale pozitive pentru evidențierea proceselor de oxidare (anodice). După curățarea electrodului, acesta a fost polarizat și spre potențiale negative pentru evidențierea proceselor de reducere (catodice). În Figura 1.5 sunt prezentate câteva curbe DPV obținute pentru compusul studiat L2064 [59, 61-67].



1.2.1.3. Analiză prin voltametrie pe electrod disc-rotitor (RDE)

În metoda voltametriei pe electrod disc-rotitor (RDE), electrodul este rotit în soluție cu o viteză controlată. Discul rotitor atrage fluidul spre suprafața sa și, datorită forței centrifuge, aruncă soluția spre exterior din centru, într-o direcție radială. Fluidul de la suprafața discului este reînnoit printr-un flux normal pe suprafață. Convecția are loc în apropierea suprafeței electrodului. Deoarece există un strat subțire care se rotește odată cu electrodul-disc, viteza de convecție a soluției de la suprafața acestuia crește odată cu viteza de rotație. Ca urmare, stratul de difuzie devine mai subțire pe măsură ce viteza de difuzie crește. Aceasta înseamnă că viteza de difuzie a substratului este reglată prin controlul vitezei de rotație a electrodului [69].



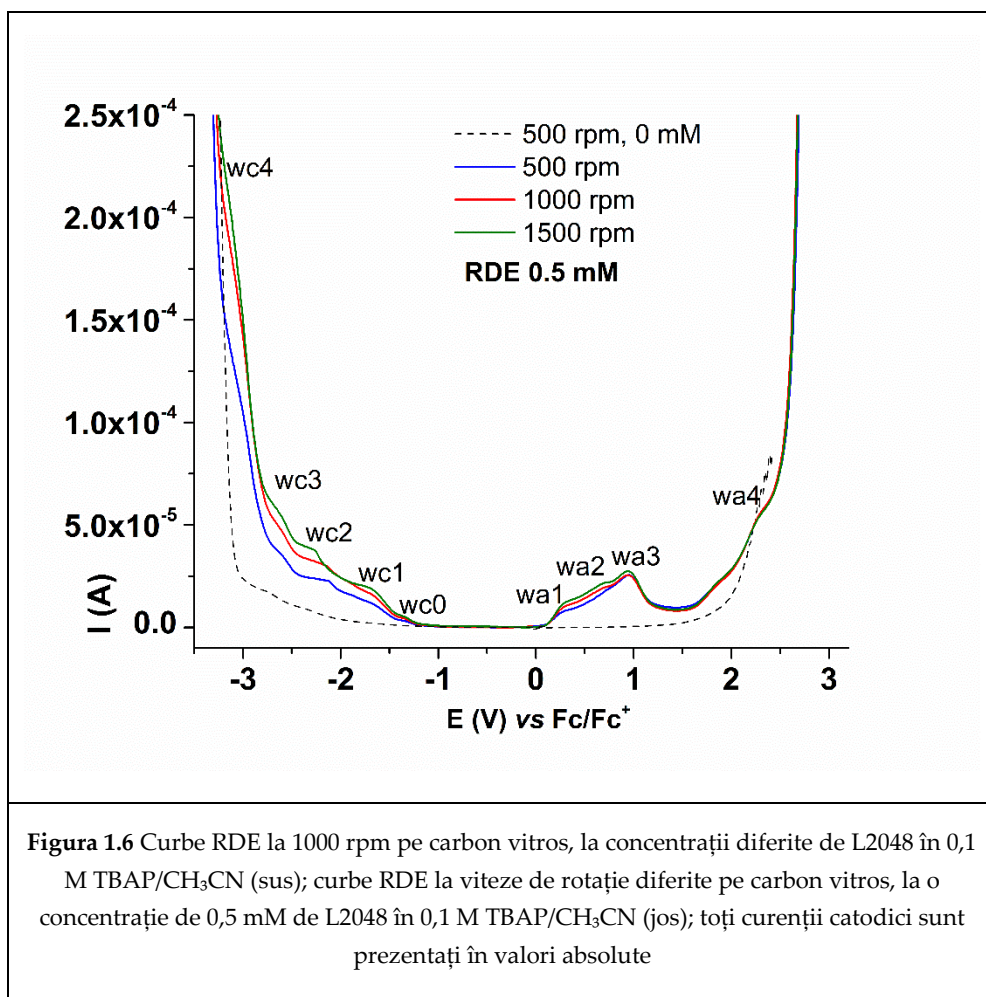


Figura 1.6 Curbe RDE la 1000 rpm pe carbon vitros, la concentrații diferite de L2048 în 0,1 M TBAP/CH₃CN (sus); curbe RDE la viteze de rotație diferite pe carbon vitros, la o concentrație de 0,5 mM de L2048 în 0,1 M TBAP/CH₃CN (jos); toți curenții catodici sunt prezentați în valori absolute

1.2.2. Metode optice utilizate pentru analiza liganzilor

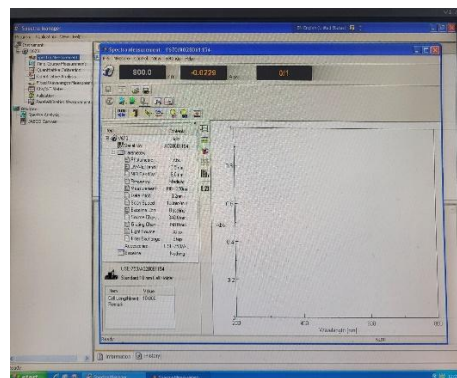
Proprietățile optice ale liganzilor au fost examinate prin spectroscopie UV-Vis a soluțiilor micromolare ale fiecărui ligand în acetonitril. Studiile de spectrometrie UV-Vis au fost realizate pe un spectrometru JASCO V-670 (Figura 1.7a) în cuve de cuarț cu o lungime optică de 10 mm și un volum de aproximativ 3,5 mL (Figura 1.7b), utilizând acetonitril proaspăt uscat. Introducerea parametrilor experimentali și achiziția datelor au fost efectuate prin interfața **Spectra Manager** (Figura 1.7c).



(a)



(b)



(c)

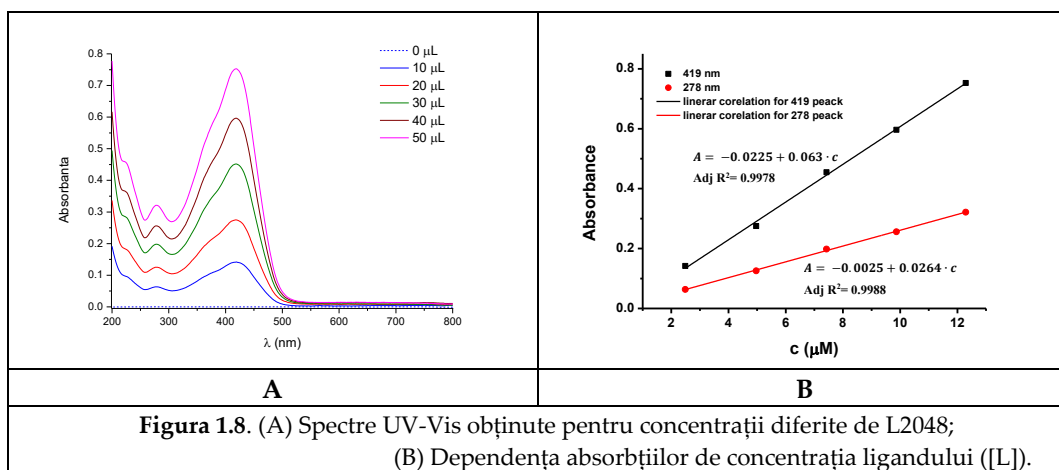
Figura 1.7. Spectrometru bi-beam JASCO V-670 (a), cuvă de cuarț cu lungime optică de 10 mm (b) și interfața Spectra Manager (c) utilizată pentru realizarea experimentelor de spectrometrie UV-Vis.

1.2.2.1 Caracterizarea proprietăților liganzilor studiați prin spectrometrie UV-Vis

Studiul UV-Vis al proprietăților optice ale liganzilor a constatat în înregistrarea absorbției la diferite lungimi de undă din domeniul UV-Vis. Din reprezentarea grafică a înălțimilor maximelor UV-Vis la concentrații diferite ale compusului s-au obținut curbele de calibrare pentru fiecare ligand, urmând pașii [1–3]:

1. 3 mL CH_3CN au fost introduși în cele două cuve ale spectrofotometrului.
2. S-a înregistrat linia de bază pe domeniul de lungimi de undă 800–200 nm.
3. Pentru soluția martor (fără ligand), spectrul UV-Vis a fost înregistrat la concentrație zero de ligand, în același domeniu, cu CH_3CN în ambele cuve.
4. 5 μL din soluția de ligand în CH_3CN (2 mM) au fost adăugați în cuva pentru probă, echipată cu agitator; soluția a fost amestecată timp de 1 minut, după care s-a înregistrat spectrul.
5. Operația de la punctul 4 a fost repetată prin adăugarea a câte 5 μL suplimentari de soluție de ligand (2 mM) în CH_3CN , urmată de agitare timp de 1 minut și înregistrarea spectrului, după fiecare adăugare, până la un total de 25 μL adăugați.
6. Lungimile de undă la care au apărut maximele au fost identificate, iar pentru fiecare dintre ele au fost trasate liniile de calibrare (Absorbanță vs. concentrația ligandului).

Rezultatele obținute sunt prezentate pentru ligandul L2048, discutat în capitolul 2.2, și în Figura 1.8 [59].



1.3..METODE DE CALCUL DFT PENTRU ANALIZA LIGANZILOR ORGANICI

1.3.1. Principii și algoritmi ai calculului DFT

Teoria DFT oferă o metodă computațională de modelare cuantică utilizată în fizică, chimie și știința materialelor pentru a investiga structura electronică în starea fundamentală (sau structura nucleară) a sistemelor cu multe particule, în special atomi, molecule și faze condensate. Lucrările de interes publicate pentru această teză au folosit programul **Spartan'18** de la Wavefunction, Inc. (Irvine,

USA). Calculul proprietăților a fost realizat utilizând *density functional theory* (DFT) și funcționalul hibrid B3LYP [71], cu setul de bază 6-31G(d,p) pentru geometria de echilibru în starea fundamentală [72].

1.3.2 Exemple de proprietăți calculate prin DFT

Calcululele DFT au fost efectuate pentru conformerul cu energie minimă al compusului investigat. Au fost analizate nivelurile energetice prezise pentru orbitalii moleculari de frontieră HOMO (E_HOMO) și LUMO (E_LUMO). De asemenea, au fost calculați parametri globali de reactivitate chimică (potențial de ionizare, afinitate electronică, electronegativitate, duritate globală, moliciune și indice de electrofilicitate), precum și descriptori locali de reactivitate (sarcini Mulliken și electrostatice, potențial electrostatic și potențial local de ionizare), utilizând următoarele relații [74, 75]:

- **Potențial de ionizare, I (eV):** $I = -E_{\text{HOMO}}$
- **Afinitate electronică, A (eV):** $A = -E_{\text{LUMO}}$
- **Diferența de energie a orbitalilor de frontieră, ΔE (eV):** $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$
- **Electronegativitate, χ (eV):** $\chi = (I + A)/2$
- **Duritate globală, η (eV):** $\eta = (I - A)/2$
- **Moliciune locală, σ (eV⁻¹):** $\sigma = 1/\eta$
- **Potențial chimic, μ (eV):** $\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$
- **Indice global de electrofilicitate, ω (eV):** $\omega = \mu^2/(2\eta)$

Rezultatele obținute se regăsesc în capitolele 2.2 și 2.3 și în alte lucrări [59, 61-67] publicate în timpul stadiului doctoral.

1.4. PREGĂTIREA ELECTROZILOR MODIFICAȚI CHIMIC (CMEs) PE BAZA LIGANZILOR ANALIZAȚI

Un electrod modificat chimic (CME) este un electrod acoperit cu un material conductor sau semiconductor, peste care a fost depus un film monomolecular, multimolecular, ionic sau polimeric ce modifică proprietățile interfeței (Figura 1.9) [76]. CME-urile preparate în cadrul Laboratorului PESO au constat în producerea unui film polimeric pe un electrod de carbon vitros (GC) prin electropolimerizarea fiecărui ligand studiat. Electropolimerizarea a fost realizată fie prin electroliză la potențial controlat (CPE), fie prin scanări succesive de potențial în domenii specificate, prin CV (CVS).

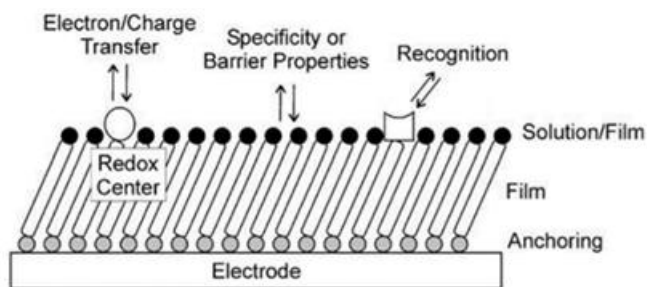


Fig. 1.9 Reprezentare generală a unei interfețe CME și reacțiile sale [76].

1.4.1. Pregătirea CMEs prin balleiaj CV (CVS)

Prepararea CME-urilor prin CVS a fost realizată la o viteză de scanare de 0,1 V/s, pe domenii diferite, pe un electrod de carbon vitros (GC) cu diametrul de 3 mm, utilizând o soluție 2 mM din fiecare rodanină în $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$. Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei (25°C). Depunerea s-a făcut prin efectuarea succesivă a mai multor cicluri, așa cum este descris în capitolul 2.1 [59] pentru L2064. După preparare, electrozii modificați au fost spălați cu acetonitril.

1.4.2. Pregătirea CMEs prin electroliză la potențial controlat (EPC)

Prepararea CMEs prin electroliză la potențial controlat (EPC) a fost realizată la potențiale diferite de electrodare, pe electrozi de carbon vitros (GC) cu diametrul de 3 mm, utilizând soluții milimolare ale fiecărui ligand în $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$.

Pentru imobilizarea fiecărui ligand pe suprafața GC prin EPC, au fost verificate sarcini electrice și potențiale diferite, conform Tabelului 1 extras din capitolul 2.3 [62].

Tabel 1. Metode de caracterizare a CME-urilor prin sonda redox feroцен (Fc), cronoamperometrie, SEM, AFM și detecția HMs pentru mai mulți electrozi modificați preparați prin CPE pe electrozi GC din soluții de L în 0,1 M TBAP/ CH_3CN , în condiții diferite: concentrație de L ([L2548]), potențial, sarcină electrică. Electrozii de lucru au fost discuri de GC cu diametru de 3 mm (GC3) sau 6 mm (GC6).

CME	[L] (mM)	Preparation Potential/ Electrode	Electric Charge (mC)	CME's Characterization
1	1.3	1.3 V/GC3	0.5	Fc^{*a}
2	1.3	1.3 V/GC3	1	Fc^{*a}
3	1.3	1.6 V/GC3	0.5	Fc^{*a}
4	1.3	1.6 V/GC3	1	Fc^{*a}

5	1.3	1.6 V/GC3	1.3	Fc ^{*a}
6	1	1.3 V/GC3	1	Chronoamperometry, Fc ^{*b}
7	1	1.3 V/GC3	1.2	Fc ^{*a}
8	1	0.9 V/GC6	4	SEM, AFM, Raman
9	1	1.3 V/GC6	4	SEM, AFM, Raman
10	1	1.3 V/GC6	14	SEM, AFM, Raman

^{*a} Transfer of CME in Fc solution in 0.1 M TBAP/ACN; ^{*b} HMs detection.

1.5. CARACTERIZAREA ELECTROZLOR MODIFICAȚI CHIMIC (CMEs) PE BAZA LIGANZILOR STUDIATĂ

Caracterizarea CME-urilor obținute s-a făcut fie prin transferul acestora în electrolitul suport fără ligand și compararea semnalului obținut prin CME cu cel pe electrodul nemodificat, fie prin studierea interacțiunii lor cu soluții de concentrație cunoscută de ferocen în CH₃CN + 0,1 M TBAP (sonda redox). Separat, ele au fost testate și în scopuri analitice. În această teză, noile CME-uri preparate au fost testate pentru recunoașterea ionilor de metale grele din soluții apoase cu concentrații cunoscute de ioni de metale grele HMs: Cd(II), Pb(II), Cu(II), Hg(II).

1.5.1. Caracterizarea CMEs pe bază de liganzi analizați prin baleiaj CV (CVS) în electrolitul suport

A fost utilizat un sistem de două celule cu trei electrozi, descris în capitolul 1.2. Într-una dintre celule se afla o soluție de concentrație cunoscută de ligand în CH₃CN + 0,1 M TBAP, iar în cealaltă o soluție de electrolit suport (CH₃CN + 0,1 M TBAP). După prepararea CME-ului în celula de preparare, acesta a fost spălat cu solvent, apoi introdus în a doua celulă conținând electrolitul suport, unde CME-ul a fost polarizat în scanări anodice/catodice pentru a observa noile semnale apărute în comparație cu cele pe electrodul nemodificat. Voltamogramele CV sau DPV înregistrate au fost comparate cu cele de pe GC. Rezultatele obținute se regăsesc în capitolele 2.2 și 2.3 [59, 62]. Un exemplu este prezentat în **Figura 1.10a** pentru un CME obținut din ligandul L2064 [59].

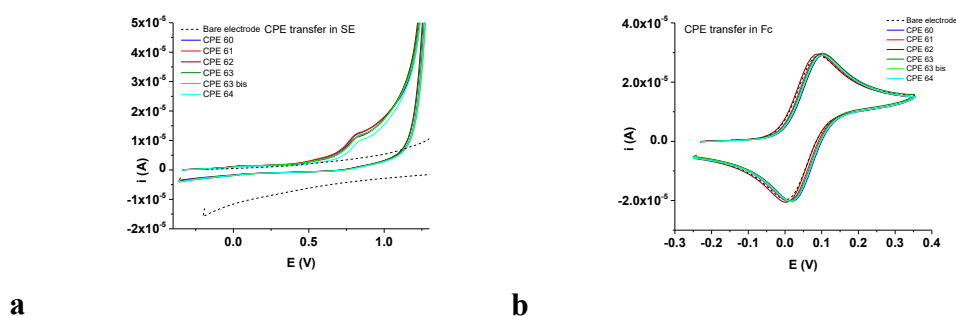


Figura 1.10 Curbe CV înregistrate pe L-CME-uri preparate prin CPE la 0,7 V și utilizând sarcini de electropolimerizare diferite (0,5 mC – 5 mC) în 0,1 M TBAP în DMF (a) și în soluție 3 mM de ferocen în 0,1 M TBAP în DMF (b).

1.5.2. Caracterizarea CME-urilor prin sondă redox

A fost utilizat un sistem de două celule cu trei electrozi, descris în capitolul 1.2. Într-una dintre celule se afla o soluție de concentrație cunoscută de ligand în $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$, iar în cealaltă o soluție de ferocen în $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$. CME-ul obținut conform capitolului 1.4 a fost spălat cu acetonitril și apoi transferat în celula cu soluția de ferocen în $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$ de concentrație cunoscută. Voltamogramele CV sau DPV înregistrate au fost comparate cu cele de pe GC. Rezultatele obținute se regăsesc în capitolele 2.2 și 2.3 [59, 62]. Un exemplu este prezentat în **Figura 1.10b** pentru CME-uri obținute din L2064. Un alt exemplu este dat în **Figura 1.11**, pentru CME-uri pe baza L2548 preparate în condiții diferite [62].

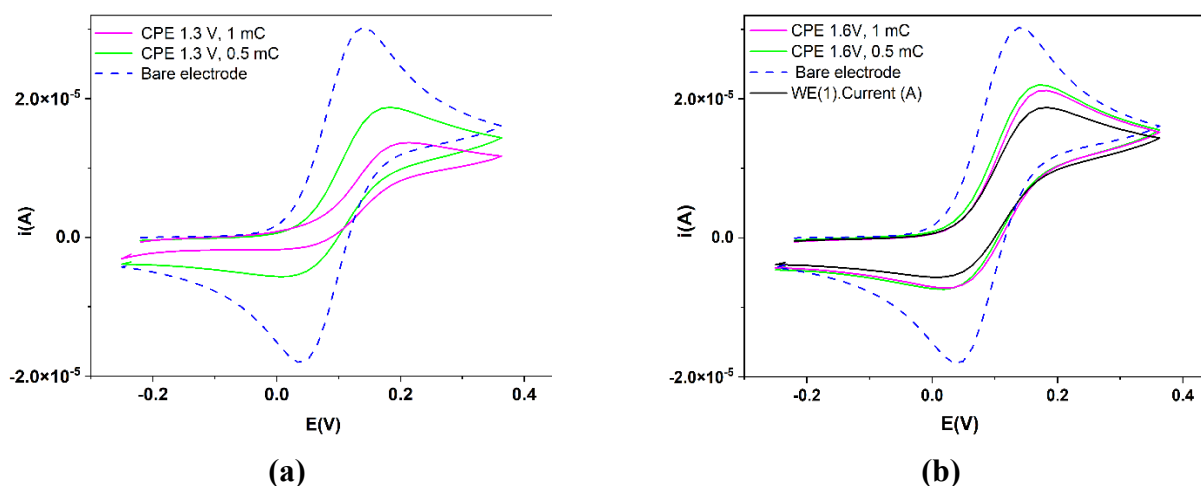


Figura 1.11 Curbe CV ($0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) înregistrate în soluție 1 mM ferocen în 0,1 M TBAP/ CH_3CN pentru CME-uri preparate prin CPE în soluție de L (1,3 mM în 0,1 M TBAP/ CH_3CN), la potențiale diferite: (a) 1,3 V și (b) 1,6 V, utilizând sarcini de electropolimerizare variabile (linii continue) comparativ cu electrodul nemodificat (linii punctate).

1.5.3. Caracterizarea de CMEs prin microscopie electronică de baleiaj

Suprafețele CME-urilor pe baza L2548 (L2548-CME) au fost investigate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru a determina caracteristicile filmelor depuse pe discuri de GC6 (diametru 6 mm) obținute la potențiale și sarcini de electropolimerizare diferite. Mai multe micrografii SEM sunt prezentate în **Figura 1.12**, pentru sarcini și potențiale diferite.

1.5.4. Caracterizarea CMEs pe bază de liganzi analizați prin AFM

Suprafețele electrozilor modificați chimic pe baza ligandului L (L-CMEs) au fost investigate prin AFM pentru filmele depuse pe discuri de GC6 (diametru 6 mm). Mai multe imagini AFM sunt prezentate în Tabelul 2, corespunzător unor potențiale și sarcini de electropolimerizare diferite. Grosimea filmelor depuse prin CPE a fost măsurată utilizând o tehnică bazată pe răzuire (îndepărtare mecanică) a filmului cu vârful AFM, urmată de o scanare pe o zonă care include atât regiunea răzuită, cât și suprafața intactă adiacentă. Rezultatele obținute pentru trei filme (CMEs 8, CMEs 9 și CMEs 10) sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabel 2. Imagini topografice AFM și profile liniare obținute pentru CMEs -uri obținute prin CPE la potențiale și sarcini diferite: +0,9 V, 4 mC (CMEs 8), +1,3 V, 4 mC (CMEs 9) și +1,3 V, 14 mC (CMEs 10).

	Topografie AFM						Profil linie prin indentare	Grosime (nm)
CME 8	0	2	4	6	8	10		155
CME 9	0	2	4	6	8	10		10
CME 10	0	2	4	6	8	10		25

1.6. INTERACȚIUNEA DINTRE LIGANZII ORGANICI ȘI METALELE GRELE

1.6.1 Interacțiunea omogenă a liganzilor organici cu metalele grele în soluție

Prima metodă folosită pentru determinarea raportului de complexare r/m este **metoda raportului molar** [29, 30], care constă în reprezentarea grafică a absorbției maxime de intensitate a unui vârf, pentru o anumită lungime de undă, în funcție de raportul $[Pb(II)]/[R]$, și observarea schimbării pantei. Valoarea raportului în punctul unde panta liniei se modifică este egală cu raportul r/m .

A doua metodă pentru determinarea raportului de complexare r/m este **metoda variațiilor continue (Job)** [29,30] și constă în măsurarea absorbției, pentru o anumită lungime de undă, a unei serii de soluții în care fracția molară ($X = [Me]/([Me] + [R])$) a metalului variază între 0 și 1.

A treia metodă pentru determinarea raportului de complexare r/m a fost **metoda Molland** [29, 31], care constă în măsurarea absorbției pentru două soluții: una conținând ionul metalic la concentrația CM și ligandul în exces mare, pentru care absorbția este AM, și una în care ionul metalic este în exces față de concentrația ligandului CR, pentru care absorbția este AR. Valoarea r/m este dată de relația (1):

$$r/m = CM \cdot AR / (CR \cdot AM) \quad (1)$$

Metodele spectrofotometrice au permis evaluarea concentrației unor specii fără a le îndepărta din sistem. Din acest motiv, ele au putut fi utilizate pentru studiul echilibrilor și al stoechiometriei reacțiilor de complexare chimică între liganzi și ionii metalelor grele introduși în soluțiile de liganzi [77].

Pentru studiul stoechiometriei reacțiilor chimice, a fost utilizată o aplicație particulară a titrării spectrofotometrice, care a condus la determinarea raportului de complexare al metalelor cu diferiți liganzi. În această teză, studiile de complexare au fost efectuate individual, în raport cu ionii Cd(II), Cu(II) și Hg(II). Deoarece studiile electrochimice au indicat o complexare preferențială a Pb(II) în raport cu Cd(II), Cu(II) și Hg(II), testarea complexării a fost efectuată în soluție cu ioni Pb(II) în anumite cazuri. Spectrele UV-Vis au fost înregistrate pentru soluțiile de liganzi cu concentrații crescătoare de ioni Pb(II), iar variațiile absorbțiilor la lungimile de undă principale au fost reprezentate în funcție de cantitatea de ioni Pb(II) adăugată.

Pentru a observa efectul complexării cu ioni HM(II), au fost realizate următoarele etape pentru fiecare ligand analizat:

1. 3 mL de CH₃CN au fost introduși în cele două cuvete ale spectrofotometrului.
2. A fost înregistrată linia de bază pentru lungimi de undă în intervalul 800–200 nm.
3. În absența soluției de ligand (fundal), spectrul UV-Vis a fost înregistrat la concentrație 0 de ligand, în intervalul 800–200 nm, cu CH₃CN în ambele cuvete.

- 10 μL de soluție de ligand 2 mM (în 0,1 M TBAP, CH_3CN , prelevată din celula de electroliză) au fost adăugați în cuveta de lucru, echipată cu agitator, s-a agitat timp de 1 minut și s-a înregistrat spectrul în intervalul 800–200 nm.
 - Concentrația ligandului din cuveta de lucru a fost determinată (pe baza curbei de calibrare determinate anterior), iar cantitatea de soluție de ioni metalici 10^{-3} M în apă necesară pentru a fi introdusă a fost calculată, pentru a obține următoarele rapoarte molare $[\text{HM(II)}]/[\text{L}]$: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5 și 3.0, precum și cantitățile necesare pentru trecerea de la un raport la altul.
 - Cantitatea de soluție de ion metalic calculată la punctul 5 pentru a obține raportul molar $[\text{Hg(II)}]/[\text{L}] = 0.1$ a fost adăugată peste soluția de ligand din cuveta, de concentrație cunoscută, și agitată timp de 1 minut.
 - Spectrul UV-Vis a fost înregistrat la raportul cunoscut $[\text{HM(II)}]/[\text{L}]$, în intervalul 800–200 nm.
 - Cuveta de lucru a fost scoasă din spectrofotometru și agitată timp de 30 s pe agitator magnetic, după care spectrul UV-Vis a fost înregistrat din nou în intervalul 800–200 nm (spectrul corespunde unui timp de complexare de $1+7 = 8$ minute).
 - Operația a fost repetată de la punctul 8 (corespunde unui timp de complexare de $8+7 = 15$ minute).
 - Pentru a obține amestecul corespunzător următorului raport, peste soluția de la punctul 8 s-a adăugat cantitatea de soluție de ion metalic 10^{-3} M calculată la punctul 5 și s-a agitat timp de 1 minut.
 - Spectrul UV-Vis a fost înregistrat la raportul cunoscut $[\text{HM(II)}]/[\text{L}]$ în intervalul 800–200 nm.
 - Operațiile de la punctele 10 și 11 au fost repetate pentru toate rapoartele $[\text{HM(II)}]/[\text{L}]$.
- Curbele de titrare obținute sunt reprezentate pentru liganzii T1 – T3 în capitolul 2.1. Un exemplu este prezentat în Figura 1.13 pentru complexarea ligandului T1 cu ioni Pb(II) în soluție [61].

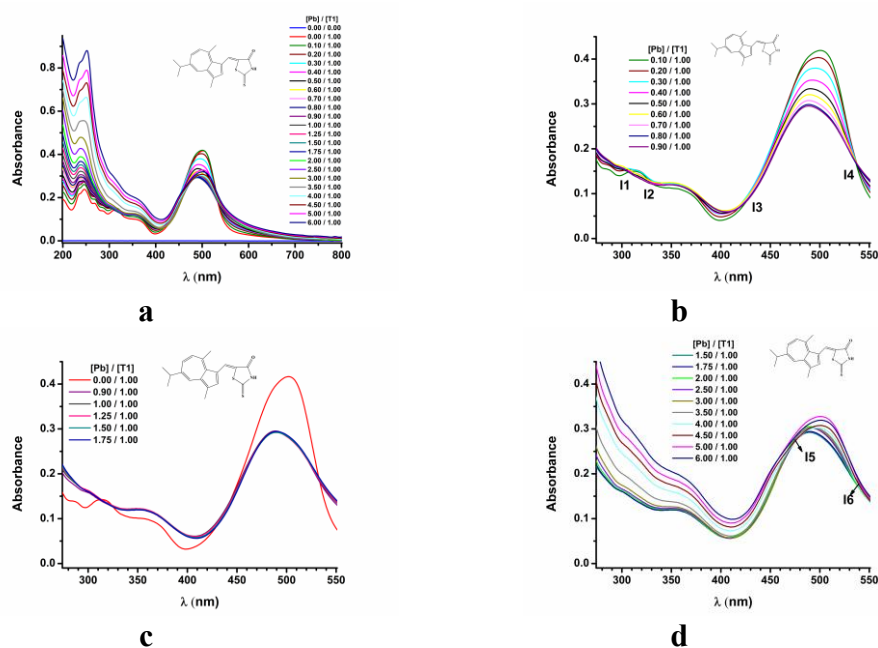


Figura 1.13 Spectre UV-Vis pentru $[\text{T1}] = 8.75 \mu\text{M}$ în soluții pentru diferite rapoarte $[\text{Pb(II)}]/[\text{T1}]$ între: 0–6 (a), 0.1–0.9 (b), 0.9–1.75 (c) și 1.5–6 (d)

1.6.2. Interacțiunea eterogenă a CMEs pe bază de liganzi organici cu ioni de metale grele

Un sistem format din două celule electrochimice a fost utilizat pentru a studia interacțiunea ionilor de metale grele cu CME-urile. În prima celulă se află o soluție de concentrație cunoscută de derivați de rhodanina în $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M TBAP}$, iar în cealaltă o soluție tampon acetat apoasă ($0,1 \text{ M}$) cu $\text{pH} = 4,5$. CMEs obținut prin CPE, spălat cu CH_3CN conform procedurii descrise în capitolul 1.4, este supus condiționării. Procedura de condiționare a CME-ului constă în transferarea acestuia în celula cu soluție tampon acetat ($0,1 \text{ M}$) $\text{pH} 4,5$ și efectuarea operațiunilor de echilibrare (prin realizarea a 15 scanări succesive în intervalul $-0,6 \text{ V} - -0,9 \text{ V}$) și de supreoxidare (prin efectuarea a 15 scanări succesive în intervalul $-0,2 \text{ V} - 1,85 \text{ V}$). Prin condiționare, CMEs este stabilizat pentru a asigura o mai bună reproductibilitate.

CMEs condiționat a fost introdus într-un recipient în care se afla un volum cunoscut de soluție sintetică de ioni de metale grele de concentrație cunoscută, aflată sub agitare ușoară timp de 15 minute, dacă nu se specifică altfel. După etapa de acumulare a ionilor de metale grele pe CMEs, acesta este spălat cu apă ultrapură și introdus în celula cu tampon acetat. Aici, electrodul este polarizat la $-1,0 \text{ V}$ timp de 180 s, după care se înregistrează DPV-ul. Procedura urmată și rezultatele obținute pentru fiecare ligand investigat se regăsesc în capitolele 2.1, 2.2 și 2.3 [59, 62].

După realizarea procedurii descrise mai sus, prezența metalelor grele în soluția sintetică poate fi observată pe reprezentările obținute. Cantitatea de ion metalic absorbită de CME este direct proporțională cu aria vârfului. Rezultatele obținute pentru fiecare ligand investigat se regăsesc în capitolele 2.2 și 2.3 [59, 62].

Un CME preparat cu aceeași sarcină electrică și același potențial al EPC este utilizat pentru a construi curbele de calibrare. Condiționarea se realizează în aceleași condiții pentru toate determinările, iar absorbția ionilor de metale grele de concentrații diferite se efectuează la fel. Electrozii sunt polarizați în aceleași condiții, urmată de înregistrarea curbelor DPV în timpul CPE (Figura 12) aplicată pentru soluțiile de L2548 [62]. Pentru detecția HM(II) în soluții apoase cu diferite concentrații de metale grele, electrozii modificați au fost condiționați și apoi introduși în aceste soluții.

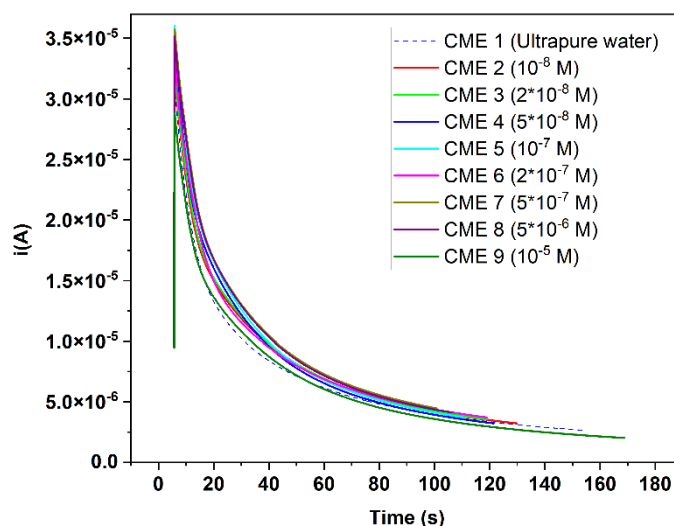


Figura 1.14 Test de reproductibilitate: cronoamperograme pentru experimentele individuale ale CMEs pe bază de L2548, preparate prin CPE folosind o sarcină de 1 mC la un potențial de $1,3 \text{ V}$; aceste CMEs au fost utilizate pentru detecția metalelor (M) în soluții apoase cu concentrații diferite ($\text{M} = \text{Pb}$) [62].

Modificarea electrozilor a fost realizată prin electroliză la potențial controlat (EPC) în soluții de acetonitril conținând concentrații milimolare de ligand L și 0,1 M tetrabutilamoniu perclorat (TBAP) ca electrolit suport. Electrozii de lucru au fost discuri de GC cu diametrul de 3 mm (GC3) sau 6 mm (GC6).

Electrozii modificați chimic (CMEs) au fost evaluați pentru analiza lor ionilor unor metale grele într-o soluție tampon acetat 0,1 M (pH 4,5), conform metodologiei descrise în [59]. Electrocul de lucru a fost CMEs pe bază de L2548, contraelectrocul a fost fir de platină, iar electrocul de referință a fost Ag/AgCl în 3 M KCl (pentru sisteme apoase). Soluții stoc de metale grele au fost preparate și apoi diluate succesiv cu apă deionizată pentru a obține concentrația dorită a fiecărui metal.

CMEs au fost pregătite [79] prin 15 cicluri CV în intervalul $-0,9\text{ V} - +0,6\text{ V}$ (0,1 V/s), urmate de supraoxidare prin 15 cicluri CV în intervalul $-0,2\text{ V} - +1,5\text{ V}$ (0,1 V/s). Pentru acumularea ionilor de metale grele pe filmul depus pe CMEs, fiecare CMEs condiționat a fost spălat cu apă ultrapură și introdus într-o soluție apoasă conținând ioni de metale grele la concentrația dorită (începând cu cele mai mici concentrații, vizate pentru un senzor pe bază de electrozi modificați chimic cu L2548), sub agitare magnetică timp de 15 minute. Apoi, electrocul modificat, care a acumulat ionii de metale grele, a fost din nou spălat cu apă ultrapură pentru a elimina soluția de pe suprafață. Cantitatea de fiecare ion metalic complexată în film a fost cuantificată prin voltametrie de stripping anodic (ASV), utilizând voltametrie puls-diferențială (DPV) prin software-ul potențiostatului. După o etapă de preconcentrare de 3 minute în tampon acetat 0,1 M la $-1,2\text{ V}$, aplicată pentru reducerea tuturor ionilor de metale grele, stripping-ul DPV a fost efectuat de la $-1,2\text{ V}$ la $+0,5\text{ V}$ (viteză de scanare: 0,01 V/s, amplitudine impuls: 0,025 V, timp pas: 0,2 s). Curbele DPV au fost suprapuse, ca în Figura 13a, pentru a observa mai clar diferența dintre înălțimile vârfurilor obținute după imersia în soluții cu concentrații diferite. Intensitățile curenților de vârf au fost reprezentate în funcție de concentrația metalelor grele pentru a obține curbele de calibrare, ca în Figura 13b [62]. Această curbă prezintă un domeniu liniar inițial, din care poate fi evaluată limita de detecție, și un platou la concentrații mai mari, unde apare saturația CMEs. Domeniul liniar a fost determinat pentru CMEs modificat cu liganzii investigați, așa cum este menționat în capitolul 2.3 și prezentat în Figura 12b pentru CMEs preparate din L2548 [62].

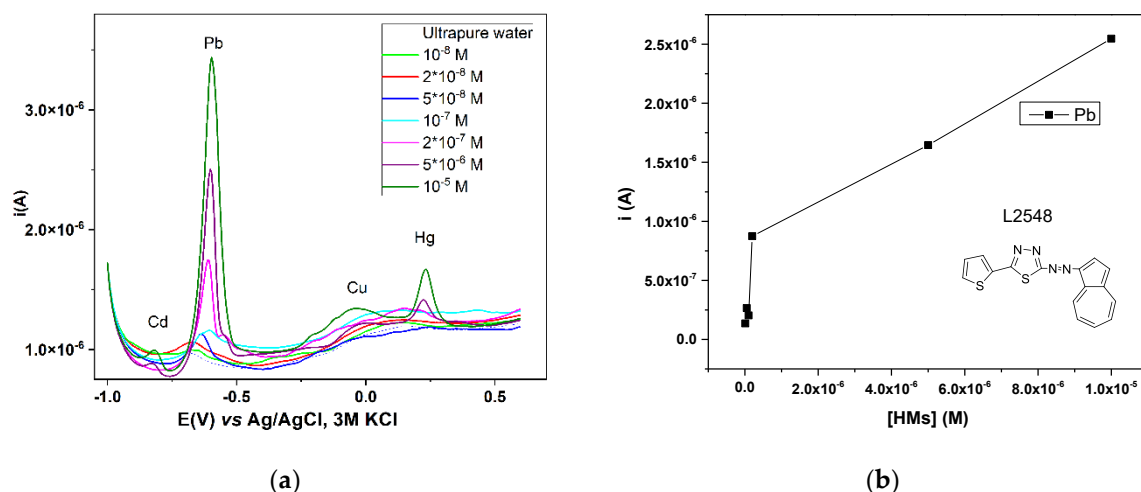


Figura 15. Curbe de stripping (0,01 V/s) înregistrate în tampon acetat 0,1 M (pH 4,5) după 15 minute de acumulare în soluții conținând concentrații egale de Cd(II), Pb(II), Cu(II) și Hg(II) în apă (a); curbe de calibrare pentru Pb(II) pe CMEs conform Fig. 18a (b); electrozii modificați obținuți prin CPE la +1,3 V folosind o sarcină electrică de 1 mC în soluție 1 mM L2548 în 0,1 M TBAP/ACN [62].

CAPITOLUL 2. ARTICOLE PUBLICATE *IN EXTENSO* CU REZULTATELE ȘTIINȚIFICE PRINCIPALE ALE TEZEI DE DOCTORAT

2.1. STUDII PRIVIND COMPLEXAREA DERIVAȚILOR DE AZULEN-RODADINĂ cu Pb(II) PRIN UV-Vis.

Cornelia Elena Mușină (Borșaru), Ovidiu-Teodor Matica, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Studies on azulene-rhodanine derivatives complexation with Pb(II) by UV-Vis*, UPB Scientific Bulletin, Series B, Vol. 87, Iss. 3, 2025, ISSN 1454-2331, 47.

Această lucrare este dedicată caracterizării optice a două azulen-rodanine înrudite și a interacțiunii lor cu ionii de Pb(II) în soluție de acetonitril. Investigațiile au fost efectuate prin UV-Vis. Lungimile de undă principale pentru fiecare compus au fost determinate, evaluate și comparate cu cele pentru azulen-rodanina nesubstituită.

Rezultate și Discuții

a. Studii UV-Vis pentru liganzi

Figurile 2 și 3 prezintă spectrele obținute pentru diferite concentrații ale liganzilor **T1** și **T2**, respectiv în ACN. Maximele au fost examinate ca lungimi de undă și absorbanță. Absorbanța a fost trasată în funcție de concentrația fiecărui ligand și au fost examinate dependențele lor liniare. Coordonatele vârfurilor au fost comparate cu cele ale compusului **T3** nesubstituit, obținute din spectrele UV-Vis ale soluțiilor în ACN înregistrate în aceleași condiții.

Spectrele obținute în ACN pentru compușii **T1-T3** au fost comparate cu cele raportate în metanol [28].

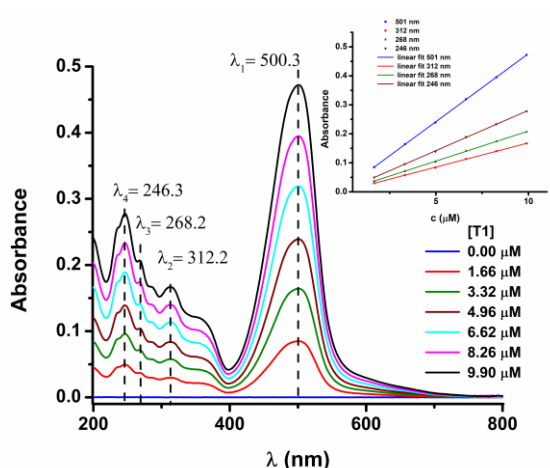


Fig. 2. Spectre UV-Vis pentru diferite concentrații de **T1** și dependența absorbanțelor față de concentrația **T1** (în set)

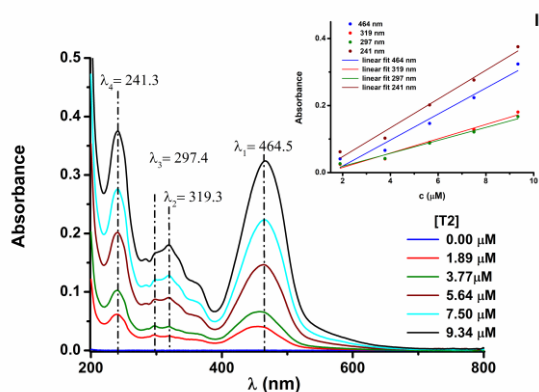


Fig. 3. Spectre UV-Vis pentru diferite concentrații de **T2** și dependența absorbanelor față de concentrația de **T2** (inset)

Evoluțiile spectrelor au fost examinate ca absorbantă și lungimi de undă în funcție de raportul dintre concentrația de Pb(II) și concentrația de ligand ($[Pb(II)]/[R]$) sau fracția molară de Pb(II) în soluție ($[Pb(II)]/([R] + [Pb(II)])$), în conformitate cu toate metodele pentru fiecare ligand, după cum se observă pentru **T1** în figura 4, Figura 5 și Tabelul 5.

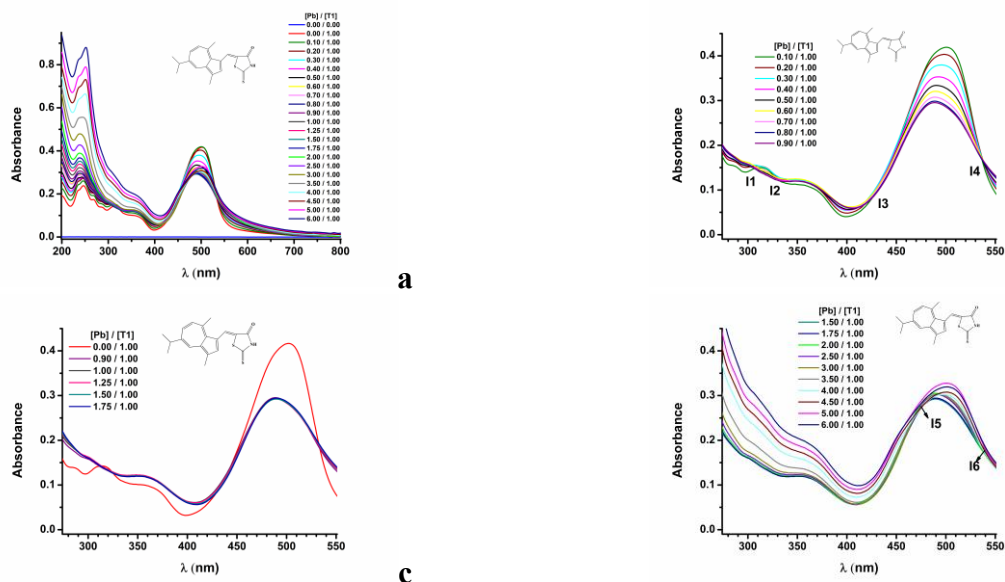


Fig 4. Spectrele UV-Vis pentru $[T1] = 8,75 \mu M$ în soluții pentru diferite raporturi $[Pb(II)] / [T1]$ între: 0-6 (a), 0,1- 0,9 (b); 0,9- 1,75 (c) și 1,5- 6 (d)



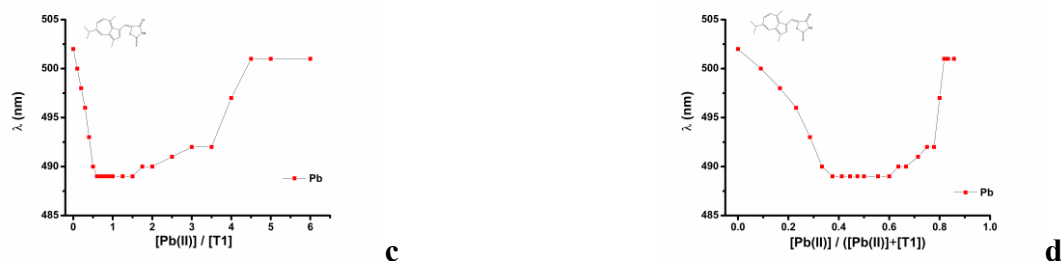


Fig 5. Variațiile absorbantei (a, b) și ale lungimii de undă (c, d) în funcție de raportul $[Pb(II)]/[T1]$ (a, c) și de raportul $[Pb(II)]/([Pb(II)]+[T1])$ (b, d)

Tabelul 5

Raporturile r/m pentru $(Pb)_m(T1)_r$ în conformitate cu metoda Mollard pentru absorbanta (A)

Crt. No.	Excess de Pb			Excess de Ligand			r/m	m	r	Formula complexului
	$[Pb]/[T1]$	$[T1]$ μM	A	$[Pb]/[T1]$	$[Pb]$ μM	A				
1a	6/1	8.32	0.319	0.2/1	1.76	0.403	5.98	1	5.98	PbT1 ₆
2a	5/1	8.39	0.328	0.2/1	1.76	0.403	5.88	1	5.88	PbT1 ₆
3a	4/1	8.46	0.303	0.2/1	1.76	0.403	6.31	1	6.31	PbT1 ₆
4a	3.5/1	8.50	0.303	0.2/1	1.76	0.403	6.45	1	6.45	PbT1 ₆
5a	3/1	8.53	0.328	0.2/1	1.76	0.403	6.47	1	6.47	PbT1 ₆
1b	6/1	8.32	0.319	0.3/1	2.63	0.380	3.76	1	3.76	PbT1 ₄
2b	5/1	8.39	0.328	0.3/1	2.63	0.380	3.69	1	3.69	PbT1 ₄
3b	4/1	8.46	0.303	0.3/1	2.63	0.380	3.97	1	3.97	PbT1 ₄
4b	3.5/1	8.50	0.303	0.3/1	2.63	0.380	4.05	1	4.05	PbT1 ₄
5b	3/1	8.53	0.323	0.3/1	2.63	0.380	4.06	1	4.06	PbT1 ₄
1c	6/1	8.32	0.319	0.4/1	3.51	0.353	2.62	1	2.62	PbT1 ₃
2c	5/1	8.39	0.328	0.4/1	3.51	0.353	2.58	1	2.58	PbT1 ₃
3c	4/1	8.46	0.303	0.4/1	3.51	0.353	2.77	1	2.77	PbT1 ₃
4c	3.5/1	8.50	0.303	0.4/1	3.51	0.353	2.83	1	2.83	PbT1 ₃
5c	3/1	8.53	0.323	0.4/1	3.51	0.353	2.84	1	2.84	PbT1 ₃
1d	6/1	8.32	0.319	0.5/1	4.38	0.334	1.99	1	1.99	PbT1 ₂
2d	5/1	8.39	0.328	0.5/1	4.38	0.334	1.95	1	1.95	PbT1 ₂
3d	4/1	8.46	0.303	0.5/1	4.38	0.334	2.10	1	2.10	PbT1 ₂
4d	3.5/1	8.50	0.303	0.5/1	4.38	0.334	2.14	1	2.14	PbT1 ₂
5d	3/1	8.53	0.323	0.5/1	4.38	0.334	2.15	1	2.15	PbT1 ₂
1e	6/1	8.32	0.319	0.6/1	5.25	0.321	1.59	1	1.59	Pb ₂ T1 ₃
2e	5/1	8.39	0.328	0.6/1	5.25	0.321	1.56	1	1.56	Pb ₂ T1 ₃
3e	4/1	8.46	0.303	0.6/1	5.25	0.321	1.68	1	1.68	Pb ₂ T1 ₃
4e	3.5/1	8.50	0.303	0.6/1	5.25	0.321	1.71	1	1.71	Pb ₂ T1 ₃
5e	3/1	8.53	0.323	0.6/1	5.25	0.321	1.72	1	1.72	Pb ₂ T1 ₃

2.2. EXPERIMENTE ELECTROCHIMICE ȘI OPTICE ȘI CALCULE DFT PENTRU 1,4,6,8-TETRAKIS((E)-2-(TIOFEN-2-IL)VINIL)AZULENĂ.

Cornelia Musina (Borsaru), A.-G. Brotea, O.-T. Matica, M. Cristea, A. Stefaniu, E.-M. Ungureanu, *Electrochemical and optical experiments and DFT calculations for an allyl-thiophene substituted azulene*, *Molecules* 2025, 30(18), 3762. <https://doi.org/10.3390/molecules30183762>

În această lucrare este demonstrat faptul că (L) are un potențial ridicat pentru optica neliniară și colorare. Acest compus a fost studiat electrochimic utilizând voltametria ciclică, voltametria puls diferențială și voltametria pe electrod disc-rotitor în electroliți organici. Au fost evidențiate și caracterizate principalele procese care au avut loc în timpul scanărilor de oxidare și reducere. Au fost

efectuate calcule bazate pe teoria funcționalității densității (DFT) pentru a evalua reactivitatea chimică a acestui compus. Au fost efectuate studii UV-Vis ale L în acetonitril pentru a stabili parametrii optici în acest solvent și puterea sa de complexare față de ionii de metale grele (HM).

Electrochimia pe L

Ligandul L a fost examinat prin voltametrie puls-diferențială (DPV), voltametrie ciclică (CV) și voltametrie cu electrod-disc rotitor (RDE) în soluții milimolare de L în electroliți organici. De obicei, s-a utilizat perclorat de tetrabutilamoniu (TBAP) dizolvat în acetonitril (ACN) într-o concentrație de 0,1 M (0,1 M TBAP/ACN). Cu toate acestea, în cazul acestui ligand L, care nu este foarte solubil în ACN, s-a adăugat dimetilformamidă (DMF) ca solvent, iar studiul a fost realizat în amestecuri de ACN-DMF 2:1 (0,1 M TBAP în ACN-DMF). Aceste metode voltametrice au fost utilizate pentru a evidenția principalele procese de oxidare și reducere care au loc cu această moleculă atunci când potențialul este scanat la potențiale anodice sau catodice. Curbele au fost înregistrate inițial separat pe electrodul GC (proaspăt curățat) în electrolitul suport obișnuit pentru substraturi organice (0,1 M TBAP, ACN). Electrodul de lucru a fost polarizat începând de la potențialul staționar la potențialul pozitiv până la aproximativ 3 V, iar apoi potențialul a revenit la valoarea sa staționară. După curățarea electrodului, s-a aplicat o procedură similară pentru potențialul din scanarea catodică, până la aproximativ -3 V, iar apoi s-a inversat către valori pozitive pentru a detecta toate procesele anodice corespunzătoare celor generate în scanarea catodică. Toate curbele DPV, CV și RDE au fost înregistrate pentru concentrații milimolare descrescătoare ale soluțiilor L în electrolit după adăugarea L în celula electrolitică.

2.2.1. Studii L prin UV-Vis

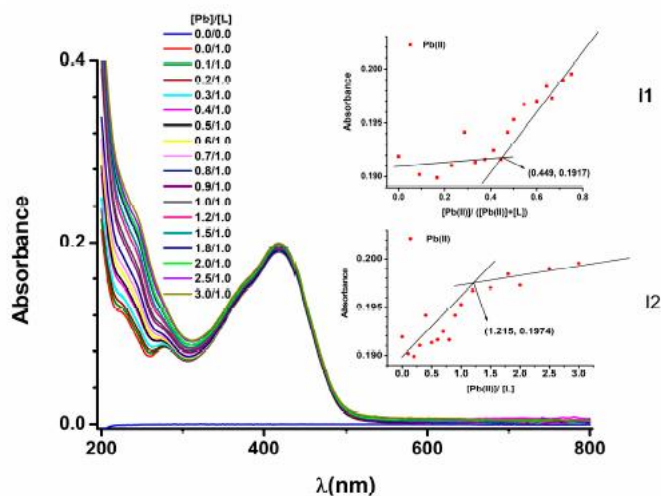


Figura 10. Spectrele UV-Vis la $t = 1$ min pentru diferite rapoarte $[Pb]/[L]$; în set: variația absorbantei pentru vârful la 419 nm față de fracția molară $[Pb]/([Pb] + [L])$ (în set 11) și față de raportul $[Pb]/[L]$ (în set 12).

2.2.2 Calculul DFT pentru parametrii cuantici de reactivitate chimică

Figura 12 ilustrează variația distribuirii sarcinii pe suprafața L, indicând regiunile cu potențial electrostatic pozitiv (albastru) și negativ (roșu spre portocaliu), precum și regiunile neutre (verde).

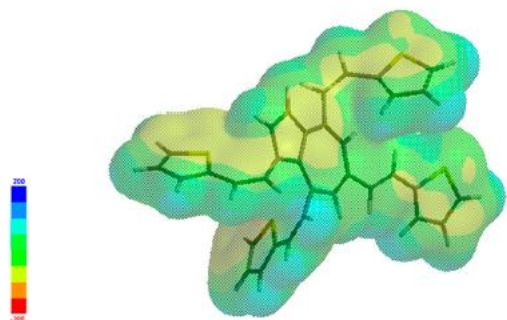


Figure 12. Electrostatic potential map of L.

2.3. FILME POLIMERICE DE 2-(AZULEN-1-ILDIAZENIL)-5-(TIOFEN-2-IL)1,3,4-TIADIAZOL: CARACTERIZAREA SUPRAFEȚEI ȘI DETECTAREA ELECTROCHIMICĂ A METALELOR GRELE.

Cornelia Musina (Borsaru), Mihaela Cristea, Raluca Gavrila, Oana Brîncoveanu, Florin Comănescu, Veronica Anăstăsoaie, Gabriela Stanciu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Polymer films of 2-(azulen-1-ylidiazonyl)-5-(thiophen-2-yl)-1,3,4-thiadiazole: surface characterization and electrochemical sensing of heavy metals, Molecules 2025, in press.

În acest articol este prezentat ligandul 2-(azulen-1-ylidiazonyl)-5-(thiophen-2-yl)-1,3,4-thiadiazol (L) ca monomer funcțional capabil să formeze filme stabile, redox-active, cu afinitate ridicată pentru plumb în soluții apoase.

Tabelul 1. Metode de caracterizare a CMEs prin sonda redox cu ferocen (Fc), cronoamperometrie, SEM, AFM și detecție de metale grele pentru mai mulți electrozi modificați preparați prin electroliză la potențial controlat (CPE) pe electrozi GC din soluții de L în TBAP/ACN 0,1 M în diferite condiții: concentrația de L ([L]), potențial, sarcină electrică. Electrozii de lucru au fost discuri GC cu diametrul de 3 mm (GC3) sau 6 mm (GC6).

CME	[L] (mM)	Preparation Potential/ Electrode	Electric Charge (mC)	CME's Characterization
1	1.3	1.3 V/GC3	0.5	Fc ^{*a}
2	1.3	1.3 V/GC3	1	Fc ^{*a}
3	1.3	1.6 V/GC3	0.5	Fc ^{*a}
4	1.3	1.6 V/GC3	1	Fc ^{*a}
5	1.3	1.6 V/GC3	1.3	Fc ^{*a}
6	1	1.3 V/GC3	1	Chronoamperometry, Fc ^{*b}
7	1	1.3 V/GC3	1.2	
8	1	0.9 V/GC6	4	SEM, AFM, Raman
9	1	1.3 V/GC6	4	SEM, AFM, Raman
10	1	1.3 V/GC6	14	SEM, AFM, Raman

*a Transfer de CMEs în soluție Fc în TBAP/ACN 0,1 M; *b Detectarea HMs.

Figura 2 prezintă câteva curbe CV comparative înregistrate în soluție de ferocen pentru CMEs prepat prin CPE în soluție de L la două potențiale folosind diferite sarcini de electropolimerizare. Liniile continue reprezintă curbele CV pentru CME, iar linia întreruptă corespunde semnalului dat de ferocen pe electrodul gol, fără film.

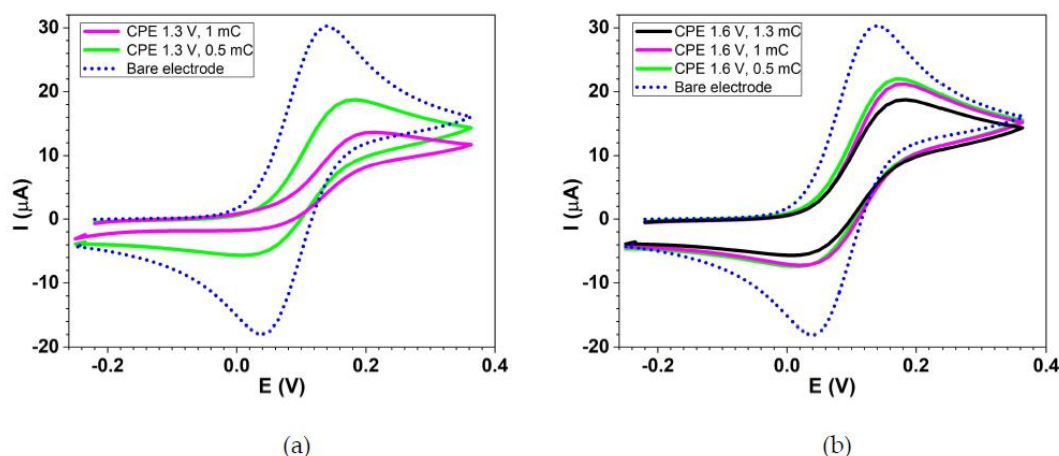


Figura 2. Curbe CV ($0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) înregistrate în soluție de ferocen 1 mM în TBAP/ACN 0,1 M pentru CMEs preparate prin CPE în soluție L (1,3 mM în TBAP/ACN 0,1 M) la diferite potențiale: (a) 1,3 V și (b) 1,6 V, utilizând diverse sarcini de electropolimerizare (linii continue) vs electrod gol (linii punctate).

Caracterizarea de CMEs prin microscopie electronică de baleiaj

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) este o tehnică de analiză nedistructivă care utilizează o sondă cu fascicul de electroni pentru a analiza detaliile suprafeței până la scară nanometrică.

Suprafețele CMEs preparate pe bază de L (L-CMEs) au fost investigate folosind SEM pentru a determina caracteristicile peliculelor depuse pe discuri GC6 (diametru 6 mm) obținute la diferite potențiale și sarcini de electropolimerizare. Mai multe micrografii SEM sunt prezentate în Figura 3 pentru diferite sarcini și potențiale.

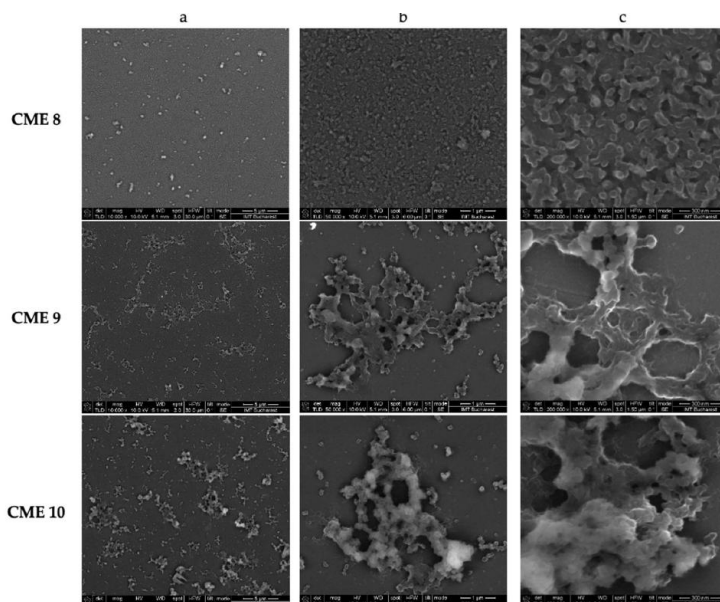


Figura 3. Imagini SEM la diferite mărimi: 10.000 (a), 50.000 (b) și 100.000 (c) pentru CME (CPE la +0,9 V, 4 mC), CME 9 (CPE la +1,3 V, 4 mC) și CME 10 (CPE la +1,3 V, 14 mC).

2.4. Caracterizarea de CMEs prin spectroscopie Raman

Figura 4 prezintă spectrele Raman pentru filme obținute la diferite potențiale și sarcini pe CMEs 8, CMEs 9 și CMEs 10.

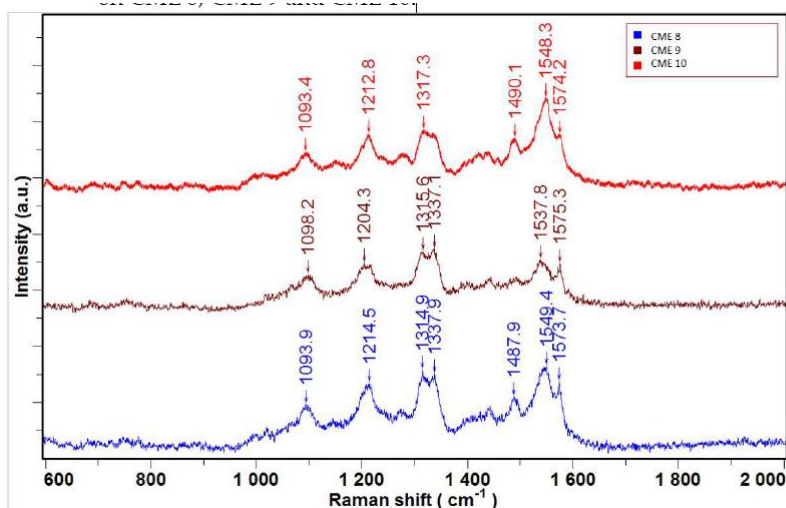


Figura 4. Spectrele Raman obținute pentru CME la diferite potențiale și sarcini; filmele au fost preparate prin CPE la: +0,9 V, 4 mC (CME 8), +1,3 V, 4 mC (CME 9) și +1,3 V, 14 mC (CME 10)

3. CONCLUZII GENERALE

1. Această teză a explorat mai multe proprietăți optice și electrochimice ale derivaților de azulene ai rodaninei, tiofenului și tiazolului. Principalii compuși investigați au fost: 5-(5-izopropil-3,8-dimetil-azulen-1-ilmetilen)-2-tioxo-tiazolidin-4-onă (T1) și 2-tioxo-5-(4,6,8-trimetil-azulen-1-ilmetilen)-tiazolidin-4-onă (T2) în comparație cu cei ai compusului nesubstituit, (Z)-5-(azulen-1-ilmetilen)-2-tioxo-tiazolidin-4-onă (T3), 1,4,6,8-tetrakis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil) (L2064) și 2-(azulen-1-ildiazenil)-5-(tiofen-2-il)-1,3,4-tiadiazol (L2548).

2. Cele trei tioxo-tiazolidin-4-one (T1-T3) studiate prin spectre UV-Vis înregistrate în acetonitril și metanol, prezintă solvatochromism. În metanol, compușii T1-T3 arată maxime de absorbție la lungimi de undă mai mari decât în acetonitril, iar coeficienții de extincție molară sunt ușor mai mici decât cei obținuți în acetonitril. Această observație arată că tranzițiile UV-Vis sunt mai ușor de realizat în metanol și pot fi utile în aplicații care se pot desfășura în solvenți diferiți.

3. Studiul UV-Vis al complexării lor cu Pb(II) în soluție de acetonitril a evidențiat formarea principalelor complexe solubile pentru raportul molar $[Pb(II)]/[ligand]$ mai mic decât unitatea, corespunzător formulei $Pb(ligand)_2$, dar și formarea altor complexe. Cei trei liganzi au complexat de asemenea cu stoechiometrii diferite: $Pb_2(ligand)_3$, $Pb(ligand)_3$, $Pb(ligand)_6$. Rapoartele stoechiometrice în complexe principale au fost stabilite prin trei metode cu rezultate similare.

4. Metoda raportului molar și metoda variațiilor continue (Job) au permis evidențierea formării mai multor complexe cu stoechiometrii diferite, puse în evidență de vârfurile de inflexiune ale absorbției și de variația lungimii de undă cu creșterea cantității de Pb.

5. Metoda Mollard a condus la calcularea stoechiometriilor complexelor formate în timpul complexării. Cele mai stabile complexe par a fi cele formate de T2, deoarece lungimea de undă este practic constantă pentru intervalul de rapoarte molare $[Pb(II)]/[T2]$ între 2,5 și 10.

6. Grupările atratoare de electroni pe nucleul de azulene al T1 și T2, care cresc puterea de complexare a inelului de rodanină, fac ca acești liganzi să complexeze mai bine ionul Pb(II). Cel mai bun agent de complexare s-a dovedit a fi T2.

7. Rezultatele obținute confirmă faptul că grefarea pe azulene a substituenților cu efecte respingătoare de electroni, cum sunt metilul și i-propilul, conduce la proprietăți optice care variază în funcție de solventul polar și la proprietăți specifice de complexare față de ionul Pb(II) în soluție.

8. Investigațiile electrochimice detaliate asupra 1,4,6,8-tetrakis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)azulene (L2064) au demonstrat capacitatea sa pronunțată de electropolimerizare, confirmată experimental prin prepararea cu succes a electrozilor modificați chimic (CMEs). Acești CMEs au prezentat proprietăți selective de recunoaștere față de Pb(II) și Cd(II), cu răspunsuri analitice puternic influențate de condițiile de preparare a electrozilor. În contrast, studiile optice UV-Vis au relevat o ordine de complexare diferită, indicând complexare omogenă selectivă cu ionii Pb(II) și Hg(II).

9. Informațiile teoretice obținute prin calcule DFT au fost consistente cu rezultatele electrochimice și spectroscopice experimentale, confirmând reactivitatea moderată a L și evidențiind rolul scheletului său conjugat tiofen-2-il)vinil-azulene în dictarea comportamentului redox și de legare. Această corelare între teorie și experiment oferă o bază solidă pentru înțelegerea relațiilor structură-funcție ale acestor liganzi.

10. În ansamblu, aceste rezultate stabilesc L2064 ca un material funcțional promițător pentru modificarea suprafeței electrozilor și ca o platformă versatilă pentru dezvoltarea senzorilor electrochimici avansați. Proprietățile sale combinate optice, electrochimice și teoretice îl recomandă pentru explorări ulterioare în detecția ionilor de metale grele și în potențiale aplicații optoelectronice.

11. Această teză introduce de asemenea L2548 ca monomer funcțional capabil să formeze filme stabile, redox-active, cu afinitate mare pentru ionul Pb(II). Caracterizarea electrochimică a monomerului L2548 a fost realizată în soluții de acetonitril în prezența percloratului de tetrabutilamoniu pe electrozi GC folosind metodele CV, DPV și RDE. Toate metodele au evidențiat o asimetrie pronunțată între curbele de oxidare și reducere, indicând procese electrochimice în principal reversibile la potențiale catodice și procese ireversibile cu formare de filme la potențiale anodice. Cele trei metode au condus la rezultate concordante privind formarea filmelor prin electropolimerizarea ligandului L2548.

12. Concluziile trase din examinarea filmelor obținute în condiții diferite de electropolimerizare din L2548, prin analize de suprafață realizate folosind SEM, AFM și spectroscopie Raman, au permis evaluarea porozității, agregării și aderenței filmelor obținute prin electropolimerizare, ceea ce este deosebit de util pentru aplicații specifice ale acestor filme (optice sau electrochimice).

13. Diferențele morfologice observate prin SEM și ulterior investigate cu AFM confirmă faptul că în cazul L2548 ratele mai mari de depunere la potențiale ridicate favorizează formarea de suprafețe nanostructurate cu rugozitate crescută. Acestea au fost testate pentru detecția metalelor grele (Cd(II), Pb(II), Cu(II) și Hg(II)) pentru aplicații analitice bazate pe electrozi modificați. Dintre metalele monitorizate, cel mai bun semnal pe electrozii modificați neoptimizați a fost obținut pentru Pb, a cărui limită de detecție a fost sub 10^{-8} M, ceea ce dovedește o performanță electrochimică ce poate fi îmbunătățită. CMEs rezultați arată potențial pentru utilizarea în sisteme portabile de monitorizare a mediului, cu implicații pentru protecția sănătății publice și siguranța mediului. Alte experimente sunt în desfășurare pentru a determina influența condițiilor de preparare asupra răspunsului senzorului în termeni de sensibilitate și selectivitate.

14. Calculele DFT efectuate pentru toți liganzii investigați au avut ca scop evaluarea mai multor parametri cuantici utili pentru aplicații electrochimice în recunoașterea ionilor de metale grele (HMs). Localizarea aproximativă cantitativă a situsurilor electrofile și nucleofile folosind teoria DFT a îmbunătățit eforturile noastre strategice în proiectarea unor liganzi mai buni.

15. Alți liganzi au fost de asemenea parțial studiați și calculați în cadrul programului doctoral.

4. CONTRIBUȚII ORIGINALE

1. Studiul liganzilor de azulene investigați a extins datele disponibile pentru compușii azulenici, care sunt cunoscuți ca fiind greu de sintetizat și analizat din cauza reactivității lor.

2. Studiul lor prin electrochimie a permis elucidarea principalelor procese care au loc la potențiale diferite. Acesta este un aspect foarte important în vederea construirii de noi materiale pentru senzori electrochimici. Acești compuși aparțin unor clase diferite – azulen-rodanine, azulen-tiazoli și azulen-tiofeni – cu proprietăți deosebit de interesante din punctul de vedere al opticii neliniare și al polimerizării.

3. Caracterizarea complexă a fiecărui ligand prin metode UV-Vis și electrochimice, precum voltametria ciclică (CV), voltametria puls-diferențială (DPV) și voltametria pe electrod disc-rotitor (RDE), a permis identificarea potențialelor anodice favorabile depunerii de filme, fapt confirmat de toate aceste metode electrochimice care au dat rezultate concordante.

4. Studiul comparativ al mai multor structuri similare prin UV-Vis și electrochimie a permis elucidarea rolului structurii în principalele procese care au loc la potențiale diferite.

5. Prin această teză au fost evidențiate pentru prima dată procesele de oxidare și reducere.

6. Prepararea electrozilor modificați chimic pe baza acestor liganzi a fost realizată fie prin scanare, fie prin electroliză la potențial controlat (CPE).

7. Electrozii modificați chimic au fost utilizați pentru construirea de materiale analitice pentru detecția ionilor Cd(II), Pb(II), Cu(II), Hg(II) din soluții apoase sintetice. Cel mai intens răspuns a fost obținut pentru ionul Pb(II), cu o limită de detecție estimată la 5×10^{-8} M, dar cercetarea nu a fost optimizată.

8. Capacitatea acestor liganzi de a forma complecși cu ionul Pb(II) a fost testată și prin spectrofotometrie UV-Vis, care a indicat formarea Pb(II)L₂ ca fiind cei mai stabili complecși.

9. Caracterizarea liganzilor prin metode electrochimice (CV, DPV, RDE) și UV-Vis a arătat că acești compuși au potențial în construirea de senzori electrochimici pentru analiza ionilor de metale grele (HMs) folosind electrozi modificați chimic (CMEs) pe baza acestor liganzi.

10. Studiul influenței grosimii filmului și al potențialului de formare a acestuia pentru obținerea unei limite de detecție mai mici pentru ionii de metale grele.

11. Compararea capacității de complexare a liganzilor studiați prin UV-Vis a arătat rapoarte stoechiometrice similare în complexe pentru toate structurile.

12. Calculele DFT au fost realizate pentru a evalua mai mulți parametri cuantici utili în aplicațiile electrochimice pentru recunoașterea ionilor de metale grele (HMs). Localizarea aproximată cantitativ a situsurilor electrofile și nucleofile folosind teoria DFT a îmbunătățit eforturile noastre strategice în proiectarea unor liganzi mai buni.

13. CMEs au fost caracterizate prin analize de suprafață performante folosind SEM, AFM și spectroscopie Raman, care au permis evaluarea porozității, agregării și aderenței filmelor obținute prin electropolimerizare, aspect deosebit de util pentru aplicații specifice ale acestor filme (optice sau electrochimice). Concluziile extrase din examinarea filmelor prin toate aceste metode au fost concordante. Diferențele morfologice observate prin SEM și ulterior investigate cu AFM confirmă că, în condiții particulare, ratele mai mari de depunere la potențiale ridicate favorizează formarea de suprafețe nanostructurate cu rugozitate crescută.

14. Testarea acestor CMEs pentru detecția metalelor grele (Cd(II), Pb(II), Cu(II) și Hg(II)) pentru aplicații analitice este originală și plină de perspective. Dintre metalele monitorizate, cel mai bun semnal pe electrozii modificați neoptimizați a fost obținut pentru Pb, a cărui limită de detecție a fost sub 10^{-8} M, ceea ce dovedește o performanță electrochimică remarcabilă, dar care poate fi îmbunătățită.

15. CMEs rezultați arată potențial pentru utilizarea în sisteme portabile de monitorizare a mediului, cu implicații pentru protecția sănătății publice și siguranța mediului.

16. Alte experimente sunt în desfășurare pentru a determina influența condițiilor de preparare asupra răspunsului senzorului în termeni de sensibilitate și selectivitate.

5. . DISEMINAREA REZULTATELOR

1. LISTĂ ARTICOLE PUBLICATE DE INTERES MAJOR

A1. A.-G. Brotea, O. T. Matica, **C.-E. Musina (Borsaru)**, E.-M. Ungureanu, *Polyazulene-Based Materials based on 4-(azulene-1-yl)-2,6-bis((E)-2-(thiophene-2-yl)vinyl)pyridine for Heavy Metals Ions Detection*, UPB Scientific Bulletin, Series B, Vol. 84, Iss. 3, 2022, ISSN 1454-2331, 117.

FI = 0,5, SRI = 0, AIS= 0,044;

A2. A.-G. Brotea, O.-T. Matica, **C.-E. Musina (Borsaru)**, M. Cristea, A. Stefaniu, A.-M. Pandele, E.-M. Ungureanu. *Advanced Materials Based on Azulenyl-Phenyloxazolone*, Symmetry 2023, 15,540. <https://doi.org/10.3390/sym15020540>.

FI = 2,700, SRI = 0,096 (0,670/7), AIS= 0,406;

A3. O.- T. Matica, A.-G. Brotea, **C.-E. Musina (Borsaru)**, E.-M. Ungureanu, M. Cristea, R. Isopescu, G. O. Buica, A. Razus. *Electrochemistry of rhodanine derivatives as model for new colorimetric and electrochemical sensors based on azulene for the detection of heavy metal ions*, Symmetry 2023, 15, (3), doi: 10.3390/SYM15030752.

FI = 2,700, SRI = 0,084 (0,670/8), AIS= 0,406;

A4. A.-G. Brotea, O.-T. Matica, **C.-E. Musina (Borsaru)**, A. M. Pandele, R. Trusca, E.-M. Ungureanu, *Chemically Modified Electrodes Based on 4-((5-Isopropyl-3,8-dimethylazulen-1-yl)methylene)-2-phenyloxazol-5(4H)-one*, Symmetry 2024, 16, (2), doi: 10.3390/sym16020245.

FI = 2,700, SRI = 0,112 (0,670/6), AIS= 0,406;

A5. Eleonora-Mihaela Ungureanu, **Cornelia Elena Musina (Borsaru)**, Ovidiu-Teodor Matica, Raluca Isopescu, Gabriela Stanciu, Amalia Stefaniu, *Studies on rhodanine derivatives for estimation of chemical reactivity parameters by DFT*, Symmetry 2025, 17, 444. <https://doi.org/10.3390/sym17030444>.

FI = 2,200, SRI = 0,125 (0,750/6), AIS= 0,393;

A6. **Cornelia Elena Mușină (Borșaru)**, Ovidiu-Teodor Matica, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Studies on azulene-rhodanine derivatives complexation with Pb(II) by UV-Vis*, UPB Scientific Bulletin, Series B, Vol. 87, Iss. 3, 2025, ISSN 1454-2331, 47.

FI = 0,5, SRI = 0,032 (0,098/3), AIS= 0,041

A7. **Cornelia Musina (Borsaru)**, Mihaela Cristea, Raluca Gavrila, Oana Brîncoveanu, Florin Comănescu, Veronica Anăstăsoaie, Gabriela Stanciu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Polymer films of 2-(azulen-1-yl)diazenyl)-5-(thiophen-2-yl)-1,3,4-thiadiazole: surface characterization and electrochemical sensing of heavy metals*, Molecules 2025, in press.

FI = 4,600, SRI = 0,222 (1,777/8), AIS= 0,740

A8. **Cornelia Musina (Borsaru)**, A.-G. Brotea, M. Cristea, G. Stanciu, A. Stefaniu, E.-M. Ungureanu, *Electrochemical and optical experiments and DFT calculations for an allyl-thiophene substituted azulene*, Molecules 2025, 30(18), 3762. <https://doi.org/10.3390/molecules30183762>

FI = 4,600, SRI = 0,296 (1,777/6), AIS= 0,740

FI cumulat (poz. 6+7+8) = 9.7

SRI cumulat (poz. 6+7+8) = 0.55

AIS cumulat (poz. 6+7+8) = 1.521

5.2. INTERNATIONAL CONFERENCES

C1. A.-G. Brotea, **C.-E. Musina (Borsaru)**, O.-T. Matica, M. Cristea, E.-M. Ungureanu, A. Stefaniu, *Advanced materials based on azulene-phenyloxazolone*, Global Advanced Materials & Surfaces International Conference (GAMS 2022), Paris, France, 15 - 17 June 2022, poster 28.

C2. **C.-E. Musina (Borsaru)**, A.-G. Brotea, O. T. Matica, R. Isopescu, E.-M. Ungureanu, A. Stefaniu, *DFT analysis of quantum chemical reactivity parameters for electro-chemical applications of an azulene-phenyloxazolone based ligand*, 8th Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe, Graz, Austria, 11-15 July 2022.

C3. A.-G. Brotea, O.-T. Matica, **C.-E. Musina (Borsaru)**, M. R. Bujduveanu E.-M. Ungureanu, *Chemical modified electrodes based on new azulene-thiophene-vinylpyridine*, 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, Romania - September 7 – 9, 2022, Poster S7- 107.

C4. E.-M. Ungureanu, O.-T. Matica, **C.-E. Musina (Borsaru)**, A.-G. Brotea, R. Isopescu, A. C. Razus, *Rhodanine derivatives as model for new electrochemical and colorimetric sensors based on azulene*, The 4th International Conference on Symmetry, Barcelona, Spain, 21–23 Jun 2023.

C5. A. Stefaniu, A.-G. Brotea, O.-T. Matica, **C.-E. Musina (Borsaru)**, E.-M. Ungureanu, *In silico approaches for rational design of new electrochemical sensors based on azulene-phenyloxazolone*, The 4th International Conference on Symmetry, Barcelona, Spain, 21–23 June 2023, Poster P10.

C6. **C.-E. Musina (Borsaru)**, A.-G. Brotea, O.-T. Matica, O.I. Enache, A. Stefaniu, E.-M. Ungureanu, *Electrochemical and DFT analysis of quantum chemical reactivity parameters for electrochemical applications of an azulene-phenyloxazolone*, New Trends on Sensing-Monitoring-Telediagnosis for Life Sciences, September 8-10, 2022, Braşov, Romania, Poster.

C7. **C.-E. Musina (Borsaru)**, A.-G. Brotea, M.R. Bujduveanu, E.-M. Ungureanu, A. Ştefaniu, *Modified electrodes based on ethene-2,1-diyltetrathiophene azulene derivative for electroanalytical applications*, XIXth edition of the International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development", PRIOCHEM 2023, 11-13 October 2023, INCDCP-ICECHIM, Bucharest, Romania, Poster.

C8. **C.-E. Musina (Borsaru)**, A.-G. Brotea, M. Pandele, R. Trusca, M. Cristea, E.-M. Ungureanu, *Modified electrodes based on ethene-2,1-diyltetrathiophene azulene derivative for heavy metals analysis*. INTERNATIONAL CONFERENCE CHIMIA 2024. NEW TRENDS IN APPLIED CHEMISTRY, May 30 - June 1, 2024, Constanta, Romania, Poster.

C9. E.-M. Ungureanu, **C.-E. Musina (Borsaru)**, A.-G. Brotea, O.-T. Matica, A. Stefaniu, G.-O. Buica, R. Isopescu, *Electrochemical and optical experiments and DFT calculations for an allyl-thiophene substituted azulene*, 9th REGIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMISTRY OF SOUTH-EAST EUROPE, June 3 - 7, 2024, Novi Sad, Serbia, Oral presentation.

5.3. STUDENTS' TUTORIAL

1. CARABULEA Maria-Carina, an II, gr. 1121A, IC, anul II, *Studii privind complexarea derivatilor azulen-rhodaninici cu Pb(II) prin spectroscopie UV-Vis*, Sesiunea de Comunicări Științifice 2025 a Studenților de la Cercul de Chimie Fizica Aplicată și Electrochimie, Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, Mai 2025.

Bibliografie selectivă

1. Anderson, A.G.; Steckler, B.M. Azulene. VIII. A Study of the Visible Absorption Spectra and Dipole Moments of Some 1- and 1,3-Substituted Azulenes^{1,2}. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4941–4946,
9. Razus, A.C.; Birzan, L.; Tecuceanu, V.; Cristea, M.; Nicolescu, A.; Enache, C. Azulene Derivatives Soluble in Polar Solvents. 1-(Azulen-1-yl)-2-(Thien-2- or 3-yl)-ethenes. *ChemInform* **2007**, *38*, chin.200744055, doi:10.1002/chin.200744055.
10. Razus, A.C.; Birzan, L.; Cristian, L.; Tecuceanu, V. Synthesis and Properties of Azulene-Containing 1,3-Dioxanes. *Arkivoc* **2009**, *2009*, 31–44, doi:10.3998/ark.5550190.0010.b04.
12. Birzan, L.; Cristea, M.; Tecuceanu, V.; Ungureanu, E.-M.; Razus, A.C. SYNTHESSES OF LIGANDS BASED ON AZULENE DERIVATIVES USED AS METALS SENSORS. **2017**, *62*, 489–497.
13. Birzan, L.; Tecuceanu, V.; Draghici, C.C.; Hanganu, A.; Razus, A.C. Preparation of Azulenes Substituted at Seven-Membered Cycle with 2- and 3-Thiophenevinyl Groups. *Rev. Chim.* **2020**, *71*, 212–224, doi:10.37358/RC.20.7.8239.
14. Cristea, M.; Birzan, L.; Dumitrascu, F.; Enache, C.; Tecuceanu, V.; Hanganu, A.; Drăghici, C.; Deleanu, C.; Nicolescu, A.; Maganu, M.; et al. 1-Vinylazulenes with Oxazolonic Ring-Potential Ligands for Metal Ion Detectors; Synthesis and Products Properties. *Symmetry* **2021**, *13*, 1209, doi:10.3390/sym13071209.
35. Matica, O.-T.; Musina (Borsaru), C.; Brotea, A.G.; Ungureanu, E.-M.; Cristea, M.; Isopescu, R.; Buica, G.-O.; Razus, A.C. Electrochemistry of Rhodanine Derivatives as Model for New

Colorimetric and Electrochemical Azulene Sensors for the Detection of Heavy Metal Ions. *Symmetry* **2023**, *15*, 752, doi:10.3390/sym15030752.

42. Tang, T.; Lin, T.; Erden, F.; Wang, F.; He, C. Configuration-Dependent Optical Properties and Acid Susceptibility of Azulene Compounds. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 5153–5160, doi:10.1039/C8TC00895G.

43. Razus, A.C. Azulene, Reactivity, and Scientific Interest Inversely Proportional to Ring Size; Part 1: The Five-Membered Ring. *Symmetry* **2023**, *15*, 310, doi:10.3390/sym15020310.

44. Razus, A.C. A Century of Azulene Chemistry; A Brief Look at Azulenenes Building. *Symmetry* **2025**, *17*, 335, doi:10.3390/sym17030335.

54. Anăstăsoaie, V.; Matica, O.T.; Lete, C.; Isopescu, R.; Miskovic-Stankovic, V.; Ungureanu, E.-M. Electrochemical Studies of Azulene Modified Electrodes. *Symmetry* **2023**, *15*, 514, doi:10.3390/sym15020514.

55. Brotea, A.-G.; Matica, O.-T.; Musina (Borsaru), C.; Pandele, A.M.; Trusca, R.; Ungureanu, E.-M. Chemically Modified Electrodes Based on 4-((5-Isopropyl-3,8-Dimethylazulen-1-Yl)methylene)-2-Phenyloxazol-5(4H)-One. *Symmetry* **2024**, *16*, 245, doi:10.3390/sym16020245.

56. Anăstăsoaie, V.; Omocea, C.; Enache, L.-B.; Anicăi, L.; Ungureanu, E.-M.; Van Staden, J. (Koos) F.; Enăchescu, M. Surface Characterization of New Azulene-Based CMEs for Sensing. *Symmetry* **2021**, *13*, 2292, doi:10.3390/sym13122292.

61. A.-G. Brotea, O. T. Matica, C.-E. Musina (Borsaru), E.-M. Ungureanu, Polyazulene-Based Materials based on 4-(azulene-1-yl)-2,6-bis((E)-2-(thiophene-2-yl)vinyl)pyridine for Heavy Metals Ions Detection, UPB Scientific Bulletin, Series B, Vol. 84, Iss. 3, 2022, ISSN 1454-2331, 117.

62. O.- T. Matica, A.-G. Brotea, C.-E. Musina (Borsaru), E.-M. Ungureanu, M. Cristea, R. Isopescu, G. O. Buica, A. Razus. Electrochemistry of rhodanine derivatives as model for new colorimetric and electrochemical sensors based on azulene for the detection of heavy metal ions, *Symmetry* **2023**, *15*, (3), doi: 10.3390/SYM15030752.

63. A.-G. Brotea, O.-T. Matica, C.-E. Musina (Borsaru), A. M. Pandele, R. Trusca, E.-M. Ungureanu, ChemicallyModifiedElectrodesBased on 4-((5-Isopropyl-3,8-dimethylazulen-1-yl)methylene)-2-phenyloxazol-5(4H)-one, *Symmetry* **2024**, *16*, (2), doi: 10.3390/sym16020245.

64. Eleonora-Mihaela Ungureanu , Cornelia Elena Musina (Borsaru), Ovidiu-Teodor Matica, Raluca Isopescu, Gabriela Stanciu, Amalia Stefaniu, Studies on rhodanine derivatives for estimation of chemical reactivity parameters by DFT, *Symmetry* **2025**, *17*, 444. <https://doi.org/10.3390/sym17030444>.

65. Cornelia Elena Mușină (Borșaru), Ovidiu-Teodor Matica, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Studies on azulene-rhodanine derivatives complexation with Pb(II) by UV-Vis, UPB Scientific Bulletin, Series B, Vol. 87, Iss. 3, 2025, ISSN 1454-2331, 47.

66. Cornelia Musina (Borsaru), Mihaela Cristea, Raluca Gavrila, Oana Brîncoveanu, Florin Comănescu, Veronica Anăstăsoaie, Gabriela Stanciu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Polymer films of 2-(azulen-1-yl-diazenyl)-5-(thiophen-2-yl)-1,3,4-thiadiazole: surface characterization and electrochemical sensing of heavy metals, *Molecules* 2025, in press.

67. Cornelia Musina (Borsaru), A.-G. Brotea, O.-T. Matica, M. Cristea, A. Stefaniu, E.-M. Ungureanu, Electrochemical and optical experiments and DFT calculations for an allyl-thiophene substituted azulene, *Molecules* 2025, in press.

74. Koopmans, T. Über Die Zuordnung von Wellenfunktionen Und Eigenwerten Zu Den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* 1934, 1, 104–113, doi:[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).

75. Ciocirlan, O.; Ungureanu, E.M.; Vasile, A.A.; Stefaniu, A. Properties Assessment by Quantum Mechanical Calculations for Azulenes Substituted with Thiophen– or Furan–Vinyl–Pyridine. *Symmetry (Basel)* 2022, 14, doi:10.3390/sym14020354.

76. Edwards, G.A.; Bergren, A.J.; Porter, M.D. 8 - Chemically Modified Electrodes. In *Handbook of Electrochemistry*; Zoski, C.G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007; pp. 295–327 ISBN 978-0-444-51958-0.

78. Anăstăsoaie, V.; Omocea, C.; Enache, L.-B.; Anicăi, L.; Ungureanu, E.-M.; van Staden, J.F.; Enăchescu, M. Surface Characterization of New Azulene-Based CMEs for Sensing. *Symmetry* 2021, 13, 2292. <https://doi.org/10.3390/sym13122292>.

79. Anastasoiaie, V. Modified Electrodes for Electrocatalytic Oxidation of Water and for Detection of Heavy Metals. Thesis, Faculty of Chemical Engineering and Biotechnology, Politehnica University of Bucharest, 2022.