



**ACADEMIA ROMÂNĂ**  
**Școala de Studii Avansate a Academiei Române**  
**Institutul de Chimie „Coriolan Drăgulescu”**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

INTERFERENȚE POSIBILE ÎNTRE PORFIRINELE DE  
SINTEZĂ ȘI METALELE DIN GRUPA ELEMENTELOR  
PLATINICE. APLICAȚII ÎN RECUPERAREA PLATINEI,  
SENZORISTICĂ ȘI DECOLORAREA APELOR REZIDUALE

**CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:**  
CS I. DR. ING. EUGENIA FĂGĂDAR-COSMA

**DOCTORAND:**  
ION FRĂȚILESCU

**2024**

# Cuprins

Lista Figurilor .....	6
Lista Tabelelor.....	13
Tabel cu abrevieri .....	14
Introducere.....	17
Capitolul 1. Stadiul actual al literaturii în domeniul chimiei și aplicațiilor porfirinelor .....	25
1.1. Noțiuni introductive despre structura și răspândirea naturală a derivaților porfirinici .....	25
1.2. Importanța Pt-metaloporfirinelor în tehnică și medicină .....	26
1.2.1. Noi structuri de Pt(II)-metaloporfirine raportate în literatură și aplicațiile lor tehnice .....	26
1.2.2. Aplicații actuale ale Pt-metaloporfirinelor în medicină .....	30
1.2.3. Realizarea de senzori cu relevanță în medicină și tehnică utilizând Pt-metaloporfirine .....	31
1.2.4. Materiale hibride pe bază de Pt-metaloporfirine.....	32
1.3. Recuperarea platinei prin utilizarea derivaților porfirinici. ....	32
1.3.1. Recuperarea platinei din soluții de acid hexacloroplatinic.....	33
1.3.2. Recuperarea platinei din soluții coloidale utilizând porfirine .....	34
Bibliografie .....	36
Capitolul 2. Aparatura utilizată pentru obținerea rezultatelor experimentale .....	45
2.1. Spectrofotometrul UV-Vis.....	45
2.2. Spectrofotometrul de fluorescență .....	46
2.3. Spectrofotometrul FT-IR .....	46
2.4. Spectrometrul RMN.....	46
2.5. Microscopul de forță atomică (AFM) .....	47
2.6. Microscopul electronic cu baleiaj (SEM) cu dispozitiv de spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX).....	47
2.7. Microscop electronic de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM) cu unitate de analiză cu raze X dispersive (EDX).....	47
2.8. Microscop optic polarizat OLYMPUS BX-53M.....	47
2.9. Echipament QuantachromeNova 1200 pentru determinarea suprafeței specifice după metoda BET .....	48
Bibliografie .....	48
Capitolul 3. Obținerea și caracterizarea de noi structuri de porfirine mixt substituie.....	50

3.1. Metoda multicomponentă de sinteză a noilor porfirine mixt substituie în poziția <i>meta</i> a nucleului fenilic cu grupări funcționale hidroxi și metoxi .....	53
3.1.1. Principalele caracteristici fizico-chimice ale <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -porfirinei .....	56
3.1.2. Principalele caracteristici fizico-chimice ale <i>cis</i> -5,10-bis-(3-hidroxfenil)-15,20-bis(3-metoxifenil)porfirinei ( <i>cis</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -porfirina).....	61
3.1.3. Caracterizarea fizico-chimică a porfirinei OH-3MeOPP .....	66
3.2. Concluzii .....	71
Bibliografie .....	72
Capitolul 4. Obținerea și caracterizarea Pt(II)-metaloporfirinelor .....	75
4.1. Obținerea Pt-metaloporfirinelor folosind ca liganzi porfirinele-bază A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> și A <sub>3</sub> B anterior sintetizate .....	75
4.1.1. Obținerea Pt(II)-5,15-bis-(3-hidroxfenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirinei, compus nou .....	75
4.1.1.1. Caracterizarea fizico-chimică a Pt- <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -porfirina .....	77
4.1.2. Sinteza Pt(II)-5-(3-hidroxfenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirinei, compus nou.....	79
4.1.2.1. Caracterizarea prin tehnici spectroscopice și prin microscopie a Pt(II)-5,15-bis(3-hidroxfenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirinei .....	80
4.2. Sinteza Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirinei (PtTAOPP) pornind de la o porfirină simetric substituită .....	86
4.2.1 Caracterizarea spectroscopică și morfologică a PtTAOPP .....	87
4.3. Concluzii .....	91
Bibliografie .....	92
Capitolul 5. Detecția fluorimetrică și electrochimică a apei oxigenate utilizând o structură multifuncțională: Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirina .....	94
5.1. Importanța detecției de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	95
5.2. Aplicație. Senzor fluorimetric pe bază de PtTAOPP pentru detecția de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	96
5.3. Detecția electrochimică a apei oxigenate utilizând ca material sensibil PtTAOPP ..	99
5.3.1 Studii de voltametrie ciclică.....	100
5.4. Concluzii .....	105
Bibliografie .....	106
Capitolul 6. Senzor optic pe bază de Pt(II)-5,15-bis-(3-hidroxfenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirină complexată cu AuNPs pentru detecția de derivați antrachinonici ..	110
6.1. Importanța realizării de materiale hibride sau compozite cu partener porfirinic....	110
6.2. Importanța detecției sării de potasiu a acidului 1- antrachinonsulfonic .....	110
6.3. Obținerea materialului hibrid dintre Pt(II)-5,15-bis-(3-hidroxfenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirină și coloid de aur (Pt- <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -AuNPs) .....	111

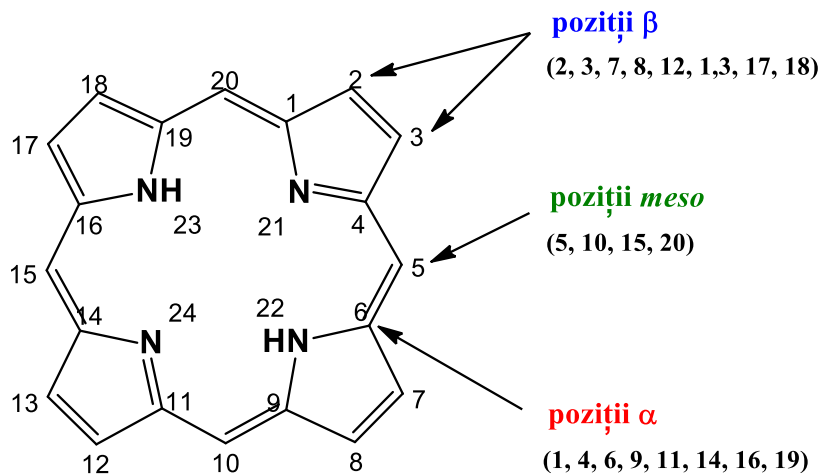
6.4. Detecția optică a sării de potasiu a acidului antrachinon-1-sulfonic (AQ) utilizând complexul Pt- <i>trans</i> -A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -AuNPs ca material sensibil .....	114
6.5. Concluzii .....	122
Bibliografie .....	123
Capitolul 7. Senzori pentru detecția de hidrochinonă pe bază de derivați porfirinici .....	131
7.1. Importanța detecției de hidrochinonă.....	131
7.2. Detecția de hidrochinonă utilizând un complex al aurului coloidal cu Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina.....	131
7.2.1. Generarea complexului dintre Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirină și aur coloidal (Pt-OH-3MeOPP-AuNPs) .....	131
7.2.2. Detectarea optică a HQ de către complexul Pt-OH-3MeOPP-AuNPs, în mediu acid.....	133
7.3. Detecția fluorimetrică a HQ, în mediu acid, utilizând ca material sensibil porfirina A <sub>3</sub> B, 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina.....	138
7.4. Concluzii .....	142
Bibliografie .....	143
Capitolul 8. Detecția și recuperarea platinei cu ajutorul derivaților porfirinici.....	146
8.1. Detecția și recuperarea nanoparticulelor de platină (PtNPs) din soluții coloidale..	147
8.1.1. Modalități de obținere a soluțiilor coloidale de platină.....	148
8.1.2. Studiul formării complexului dintre PtNPs și o porfirină-bază <i>cis-bis</i> -hidroxisubstituită pentru detecția/recuperarea platinei și conferirea de valoare adăugată ....	149
8.2. Capacitatea de detecție/recuperare a acidului hexacloroplatinic de către diferiți derivați porfirinici .....	153
8.2.1. Detecția și recuperarea de acid hexacloroplatinic cu ajutorul porfirinelor solubile în apă.....	155
8.2.2. Detecția/recuperarea de platină din soluții de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> cu ajutorul derivaților porfirinici insolubili în apă.....	162
8.3. Concluzii privind rezultatele obținute în detecția/recuperarea platinei cu ajutorul derivaților porfirinici.....	167
Bibliografie .....	170
Capitolul 9. Nanomateriale hibride anorganic- organice de tip silice-porfirine utilizate la îndepărtarea coloranților din apele reziduale și la captarea/detecția de CO <sub>2</sub> .....	176
9.1. Metoda de obținere a materialelor hibride constând în matrici de silice care încorporează porfirine și/sau nanoparticule de metale nobile.....	177
9.1.1. Sinteza de matrici de silice care încorporează Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirină, 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirină și/sau PtNPs.....	177
9.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor hibride pe bază de matrici de silice și porfirine .....	180

9.2. Aplicație. Detecția sau captarea de CO <sub>2</sub> cu ajutorul materialelor hibride pe bază de silice .....	191
9.3. Aplicarea materialelor hibride pe bază de silice la epurarea apelor reziduale. Adsorbția de albastru de metilen din medii apoase .....	197
9.3.1. Metoda utilizată pentru adsorbția albastrului de metilen (MB) din apele reziduale .....	198
9.3.2. Studii cinetice asupra procesului de adsorbție a MB de către materialul hibrid PtTAOPP-silice .....	199
9.3.3. Studiul de desorbție a albastrului de metilen din materialul adsorbant PtTAOPP-silice .....	205
9.4. Îndepărtarea fucsinei bazice din apele uzate cu ajutorul materialelor hibride pe bază de matrici de silice .....	207
9.4.1. Importanța îndepărtării fucsinei bazice din mediile apoase .....	207
9.4.2. Metoda utilizată pentru adsorbția de fucsină bazică din apele reziduale .....	210
9.4.3. Investigații microscopice pe materiale hibride de silice după adsorbția de fucsină bazică .....	214
9.4.4. Studii cinetice privind adsorbția fucsinei bazice de către materialele hibride pe bază de matrici de silice .....	217
9.4.5. Studiile de desorbție a fucsinei bazice din materialul de silice martor .....	223
9.5. Aspecte originale și concluzii rezultate în urma acestui studiu .....	225
Bibliografie .....	228
10. Concluzii generale .....	237
Lista de publicații .....	243

**Cuvinte cheie:** derivați porfirinici, metaloporfirine, Pt(II)-porfirine, senzori optici, senzori fluorimetrici, senzor electrochimic, senzor CO<sub>2</sub>, adsorbție gaze, recuperare de platină, adsorbția albastrului de metilen, adsorbția fucsinei bazice, spectroscopie UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, microscopie SEM, HRTEM, AFM, BET

# Introducere

Derivații porfirinici reprezintă o clasă fascinantă de compuși chimici cu structuri complexe, care derivă din molecula fundamentală de porfină (Figura 1). Acești compuși se evidențiază prin prezența unui caracter aromatic extins, datorat conjugării extinse. În plus, ei posedă numeroase centre de reacție, inclusiv grupări funcționale periferice și nuclee metalice, care conferă o paletă variată de proprietăți și aplicații.



**Figura 1.** Structura macrociclului porfirinic (structura porfinei) și numerotarea pozițiilor conform nomenclaturii IUPAC

O cale simplă și eficientă de obținere a acestor derivați porfirinici este metoda Adler-Longo. Această metodă implică condensarea pirolului cu aldehide într-un mediu reactiv acid.

Un aspect esențial în studiul și utilizarea porfirinelor îl reprezintă metalarea acestora. Acest procedeu presupune introducerea unui ion metalic coordonat în centrul porfirinei. Metaloporfirinele obținute în acest fel, prezintă noi funcționalități.

Aplicațiile metaloporfirinelor, incluzând Pt(II)-metaloporfirinele, sunt extrem de variate și semnificative într-o gamă largă de domenii. Exemple notabile sunt: în cataliză heterogenă asimetrică [1], în generarea de hidrogen [2], în cataliză organică dirijată [3], în sistemele de transport molecular [4] și ca fotosensibilizatori în terapia fotodinamică a cancerului [5].

Nanomateriale hibride sau compozite care conțin porfirine-bază sau metaloporfirine au o serie de aplicații valoroase care se pot extinde în funcție de morfologia și proprietățile opto-electronice ale acestora spre dezvoltarea de senzori pentru gaze [6], senzori optici [7], materiale adsorbante pentru stocarea CO<sub>2</sub> [8] sau pentru decolorarea/îndepărtarea coloranților toxici din apele reziduale [9].

Teza este împărțită în 10 capitole distincte după cum urmează:

- ❖ un studiu de literatură care pentru prima dată analizează critic modalități de recuperare a platinei cu ajutorul derivaților porfirinici (**Capitolul 1**)
- ❖ echipamentele utilizate pentru caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute și monitorizarea experimentelor în timp real (**Capitolul 2**).
- ❖ Următoarele șapte capitole (**Capitolele 3-9**) prezintă rezultatele experimentale și procedeul de lucru pentru fiecare studiu în parte:
  - Obținerea de porfirine-bază utilizând metoda multicomponentă Adler-Longo
  - Metalarea directă a porfirinelor-bază
  - Caracterizarea fizico-chimică a noilor structuri porfirinice obținute
  - Detecția fluorimetrică și electrochimică a apei oxigenate cu ajutorul Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirinei
  - Obținerea unui senzor optic pentru sarea de potasiu a acidului 1-antrachinonsulfonic
  - Realizarea unui senzor fluorimetric/optic de hidrochinonă
  - Detecția și recuperarea platinei cu ajutorul derivaților porfirinici din soluții coloidale de PtNPs sau din soluții apoase de acid hexacloroplatinic
  - Sinteza de nanomateriale hibride multifuncționale ce încorporează porfirine și/sau nanoparticule de platina utilizate în captarea de bioxid de carbon și în îndepărtarea de albastru de metilen și fucsina bazică din apele reziduale
- ❖ **Capitolul 10** prezintă concluziile generale și aspectele originale ale acestei teze

## Obiectivele specifice

- Obținerea printr-o metodă de sinteză multicomponentă a următoarelor porfirine-bază:
  - ✓ *5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina;*
  - ✓ *5,10-bis-(3-hidroxifenil)-15,20-bis(3-metoxifenil)porfirina;*
  - ✓ *5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina.*
- *Separarea, purificarea și caracterizarea fizico-chimică completă a porfirinelor obținute* prin TLC, cromatografie pe coloană, spectrometrie UV-Vis, FT-IR, de fluorescență, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, microscopie AFM, SEM și HRTEM.

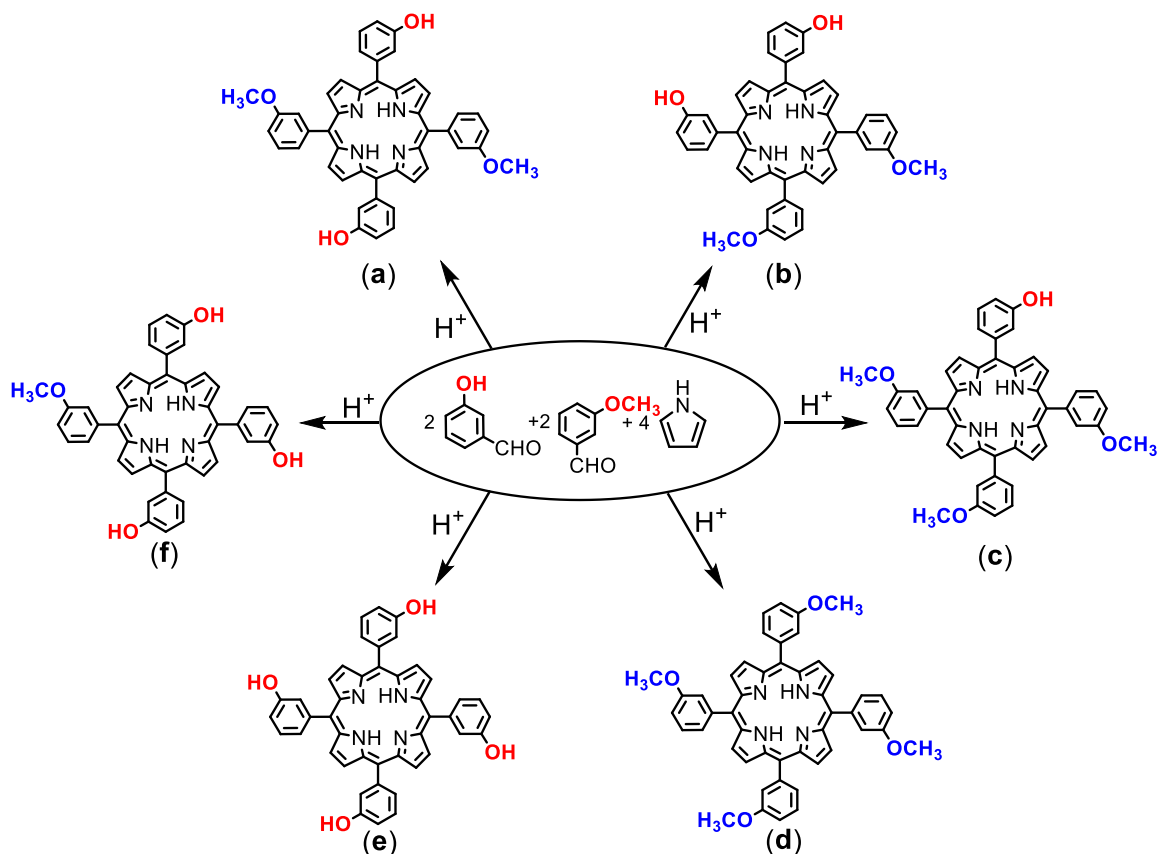
- **Obținerea de Pt(II)-porfirine prin metalare directă și caracterizarea fizico-chimică** completă a acestor metaloporfirine *cu scopul de a realiza materiale sensibile pentru formularea de noi senzori*:
  - ✓ *Pt(II)-5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina;*
  - ✓ *Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina;*
  - ✓ *Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirina.*
- **Formularea de senzori optici pentru cuantificarea de derivați chinonici** utilizând ca material sensibil: *Pt(II)5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)-porfirina* și *Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)-porfirina*.
- Realizarea de **senzori fluorimetrici și electrochimici pentru cuantificarea peroxidului de hidrogen** pe bază de *Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)-porfirină (PtTAOPP)*.
- Exploatarea afinității dintre derivații porfirinici și platină (în formă coloidală sau ionică) astfel încât să reușim **recuperarea eficientă a platinei** din soluții, generând totodată produse cu valoare adăugată.
- **Obținerea de materiale hibride** de tip *silice-porfirine*, cu caracteristici direcționate, (stabilitate chimică, suprafețe specifice mari, porozitate controlată) **pentru detectarea/captarea de CO<sub>2</sub> și adsorbția coloranților toxici** din apele reziduale.

## Rezultate experimentale și discuții

Rezultatele experimentale sunt discutate în capitolele 3-9, evidențiindu-se aspectele relevante și cele originale.

**Capitolul 3** prezintă în detaliu metoda de sinteză multicomponentă Adler-Longo a unei serii de porfirine-bază *mezo*-fenil-substituie care sunt grefate cu grupe funcționale 3-hidroxi și 3-metoxi. Schema reacției și produșii rezultați sunt prezentați în Figura 2.





**Figura 2.** Structura chimică și denumirea uzuală a celor 6 compuși rezultați din sinteză (a) 5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina (b) 5,10-bis-(3-hidroxifenil)-15,20-bis(3-metoxifenil)porfirina, (c) 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina (d) 5,10,15,20-tetra-(3-metoxifenil)porfirina (e) 5,10,15,20-tetra-(3-hidroxifenil)-porfirina (f) 5-(3-metoxifenil)-10,15,20-tris-(3-hidroxifenil)porfirina

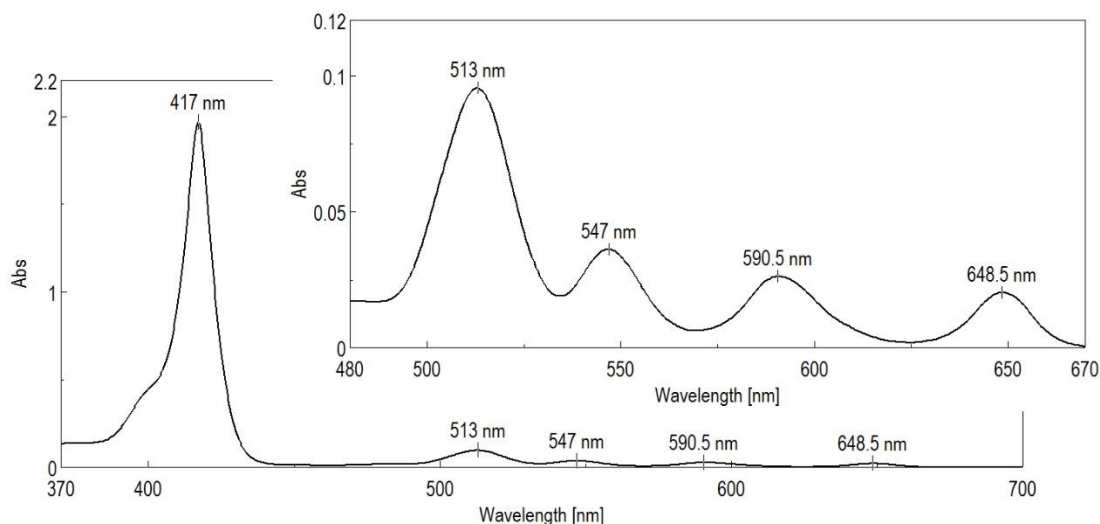
Dintre cele șase porfirine rezultate, au fost izolate și purificate cu succes într-o cantitate suficientă următoarele structuri mixt substituie:

- ✚ două porfirine tetra-substituie de tip **A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>**:
  - *trans*-5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina (Structura (a))
  - *cis*-5,10-bis-(3-hidroxifenil)-15,20-bis(3-metoxifenil)porfirina (Structura (b))
- ✚ o porfirină tetra-substituită de tip **A<sub>3</sub>B**:
  - 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina (Structura (c))

Sunt prezentate în continuare spectrele UV-Vis, <sup>1</sup>H-RMN, pentru a exemplifica aspectele caracteristice ale structurii 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)-porfirina.

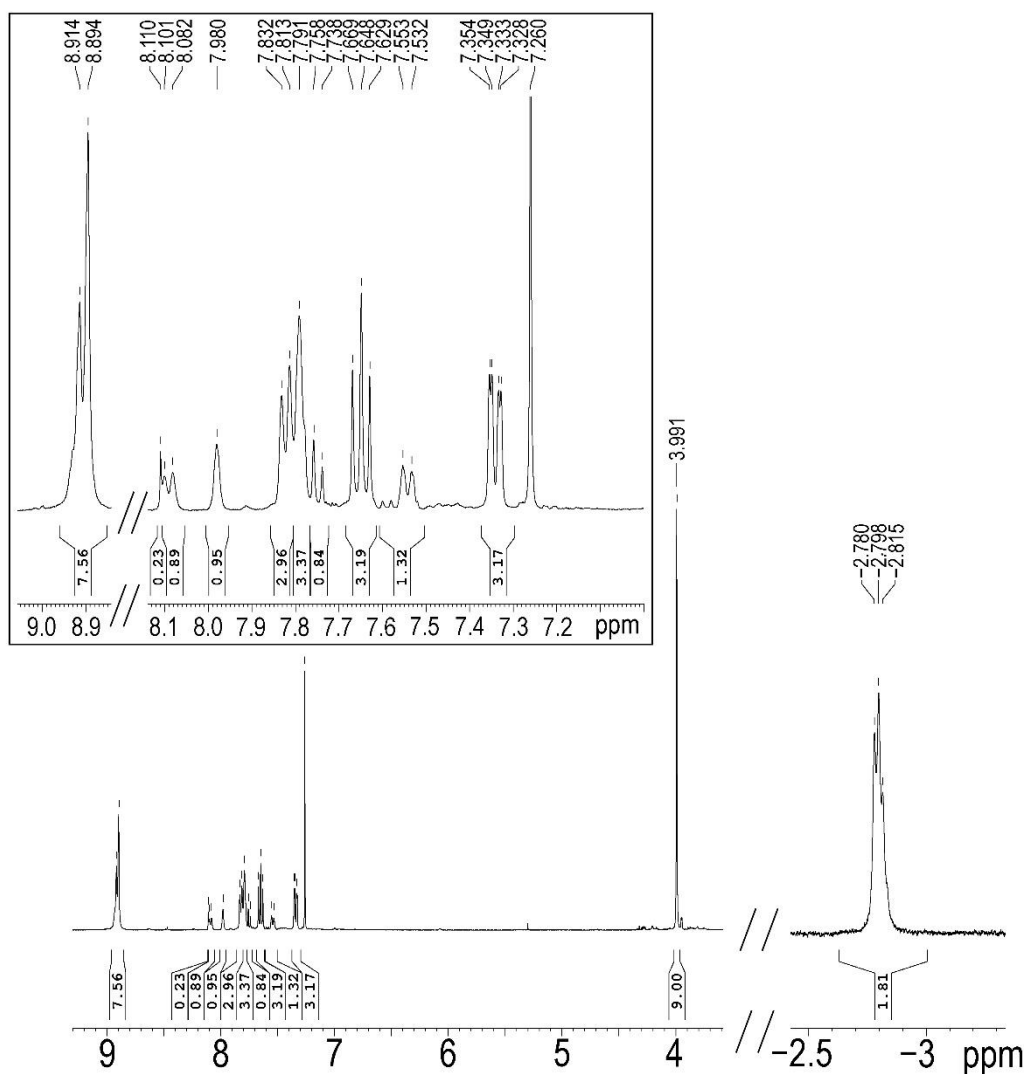
Spectrul de absorbție UV-Vis al 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)-porfirinei din Figura 3 prezintă o alură de tip *etio*. Banda cea mai intensă de la 417 nm, numită și bandă Soret, este o bandă caracteristică porfirinelor și este generată de tranziția a<sub>1u</sub>

$(\pi) - e_g^*(\pi)$ . Aceasta este însoțită în regiunea vizibilă de patru benzi Q, care cresc în intensitate în următoarea ordine: QI < QII < QIII < QIV, Benzile Q sunt rezultatul tranzițiilor  $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ .



**Figura 3.** Spectrul de absorbție UV-Vis al 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirinei

Spectrul  $^1\text{H-RMN}$  al compusului OH-3MeOPP din Figura 4 prezintă, așa cum era de așteptat, semnalul celor doi protoni interni ai porfirinei la  $-2,79$  ppm. Datorită efectelor induse de curentul de ciclu, protonii din interiorul macrociclului rezonează la valori negative (sunt puternic ecranati) și totodată acest fenomen conduce la dezecranarea corespunzătoare a celor opt protoni  $\beta$  din grupările pirol (multiplet în intervalul  $8,91 - 8,89$  ppm). Cei șaisprezece protoni aromatici prezintă semnale de rezonanță în intervalul  $8,10 - 7,33$  ppm. Cei nouă protoni echivalenți din grupările metoxi sunt identificați ca un semnal singlet la  $3,99$  ppm. Raportul integralelor  $H_{\text{pirol}} : H_{(\text{O-CH}_3)}$  este aproximativ cel calculat de  $8/9$ , ceea ce confirmă cu bună aproximare prezența a trei grupări metoxi în molecula sintetizată și izolată.



**Figura 4.** Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirinei, în CDCl<sub>3</sub>, la 400 MHz

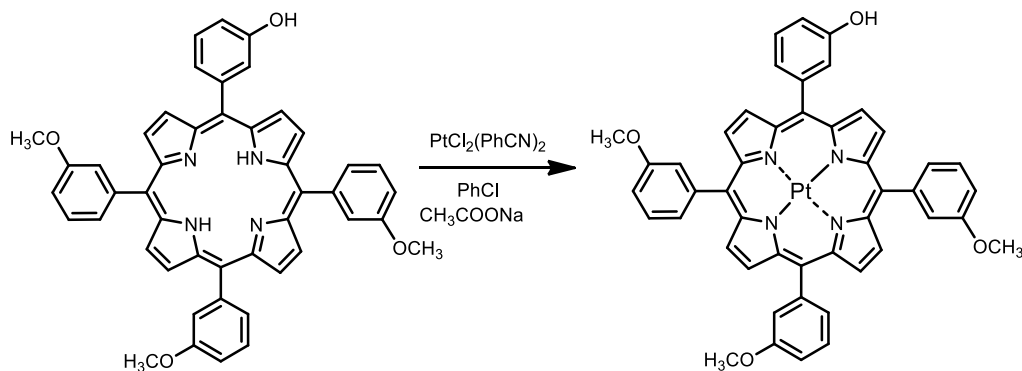
În **Capitolul 4** sunt prezentate sinteza și caracterizarea unor derivați porfirinici metalați în interiorul macrociclului porfirinic cu Pt(II). Metaloporfirinele au fost obținute prin metalarea directă a porfirinelor-bază cu diclorură de bis(benzonitril)platină.

În cadrul tezei, respectiv în acest capitol, sunt prezentate trei metaloporfirine cu platină ce au fost obținute prin procedee similare de metalare a structurilor de porfirină-bază. Derivații porfirinici obținuți sunt:

- Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirinei (Pt-OH-3MeOPP)
- Pt(II)-5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina (Pt-*trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfirina)
- Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirina (PtTAOPP).

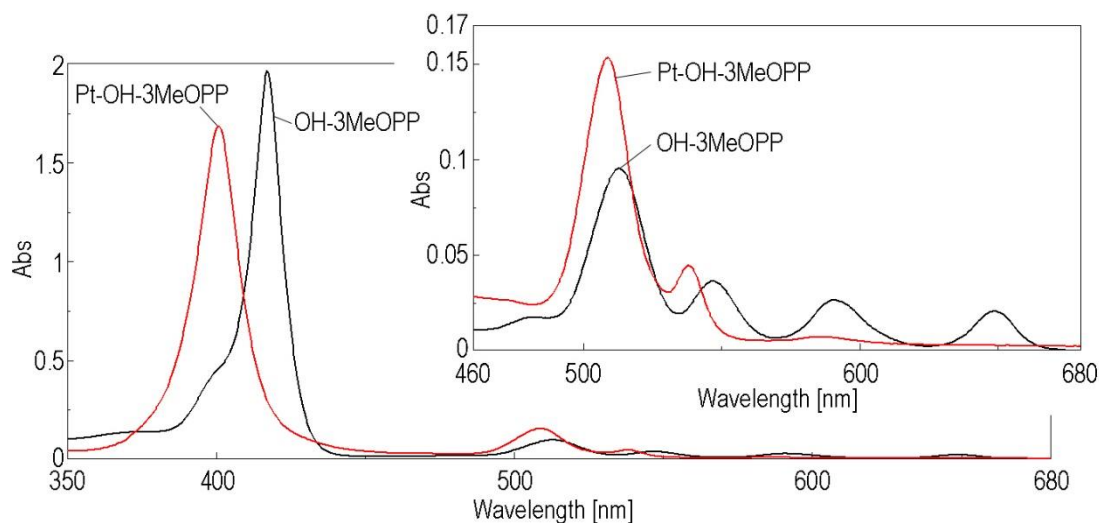
Acești compuși au fost caracterizați fizico-chimic utilizând metode de analiză UV-Vis,  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, AFM, SEM și HRTEM. În continuare sunt prezentate analizele efectuate pe compusul Pt-OH-3MeOPP.

Reacția chimică de metalare este exemplificată pentru obținerea Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirinei (Pt-OH-3MeOPP) în Figura 5.



**Figura 5.** Schema de reacție pentru obținerea Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirinei

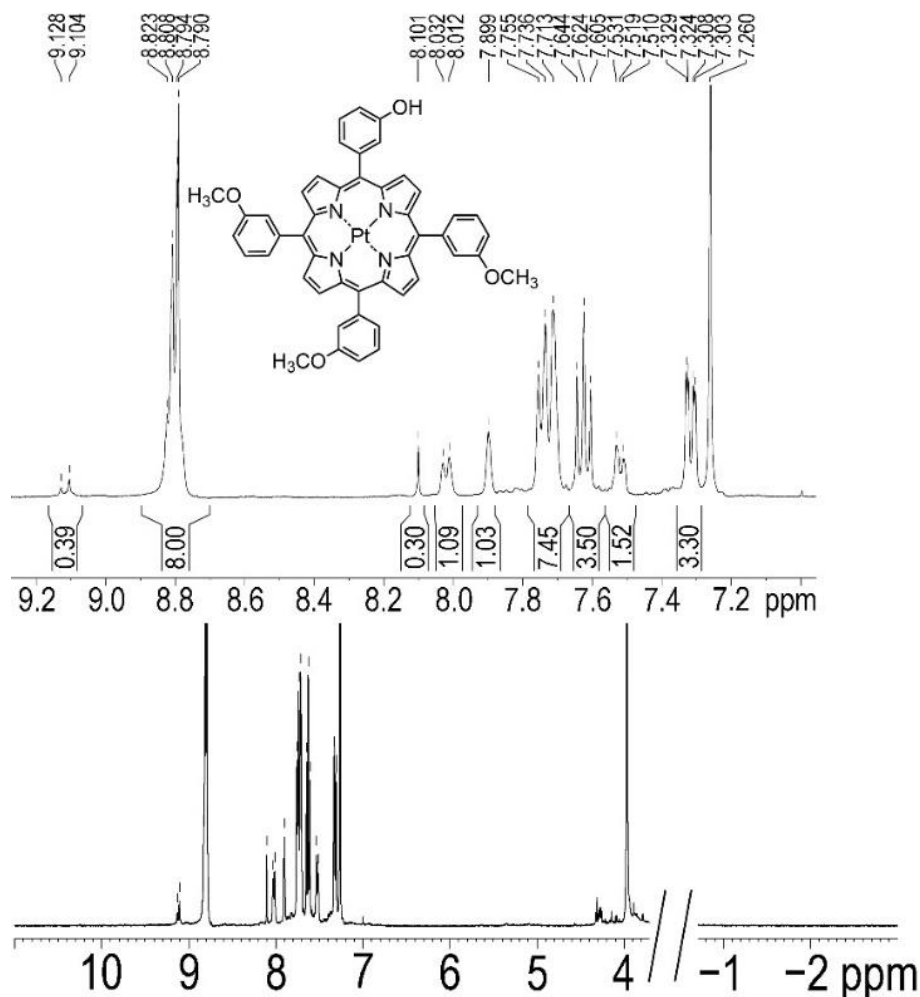
Din Figura 6 se poate observa că metalarea porfirinei-bază OH-3MeOPP conduce la o deplasare hipsocromică considerabilă a benzii Soret a derivatului Pt-OH-3MeOPP în comparație cu porfirina-bază, de la 417 nm la 400,5 nm. Se observă reducerea numărului de benzi Q de la patru în porfirina-bază la două în metaloporfirină, împreună cu deplasarea lor hipsocromică consistentă, de aproximativ 5 nm. Simplificarea spectrului este rezultatul simetrizării moleculei în urma coordinării metalului.



**Figura 6.** Suprapunerea spectrelor de absorbție UV-Vis pentru OH-3MeOPP ( $c = 8,26 \times 10^{-6}$  M) și Pt-OH-3MeOPP ( $c = 9,63 \times 10^{-6}$  M) în THF

Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al compusului Pt-OH-3MeOPP (Figura 7) oferă confirmarea că platina formează un complex cu ligandul porfirinic. În acest spectru, semnalul care

corespunde protonilor grupului NH din porfirina de bază, localizat în zona negativă la  $-2.79$  ppm, nu mai este prezent. Acest lucru sugerează că legarea metalului (platinei) la ligandul porfirinic prin coordinarea cu atomii de azot interni a condus la absența acestui semnal caracteristic.

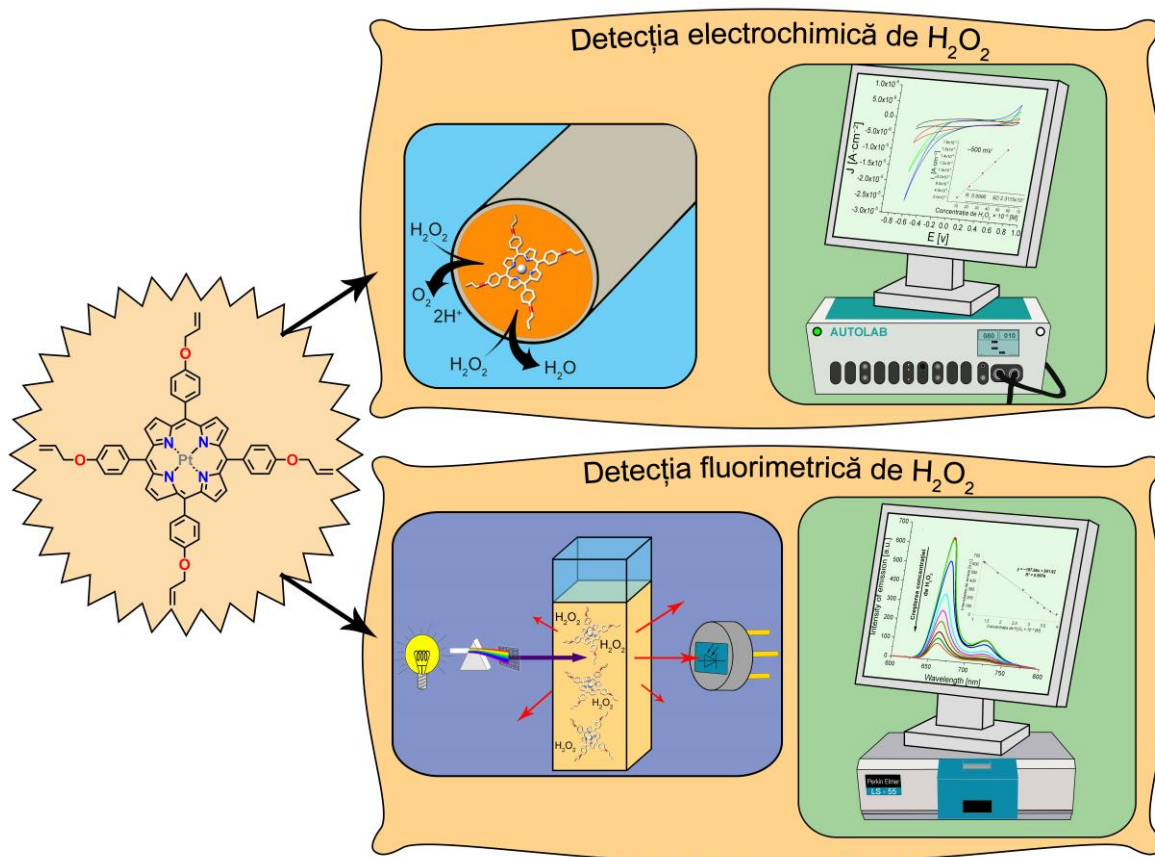


**Figura 7.** Spectrul  $^1\text{H-RMN}$  a metaloporfirinei Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirinei, în  $\text{CDCl}_3$ , la 400 MHz

Din spectrele FT-IR efectuate pe derivații porfirinici metalați și nemetalăți cea mai importantă este absența benzii de vibrație a legăturii N-H interne de la aproximativ  $3300\text{ cm}^{-1}$  din spectrele în infraroșu ale metaloporfirinelor.

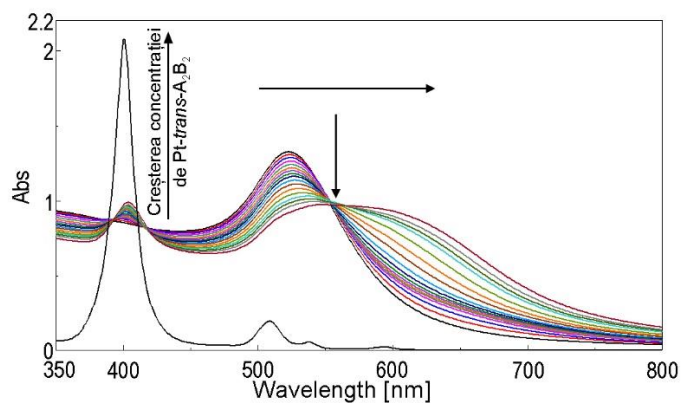
Una dintre metaloporfirinele sintetizate, și anume Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirina a fost utilizată ca substanță sensibilă în detecția peroxidului de oxigen. Studiile din **Capitolul 5** cuprind două metode simple, versatile și complementare de detecție de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Prima metodă prezentată (fluorimetrică) se bazează pe stingerea fluorescenței derivatului PtTAOPP sub acțiunea apei oxigenate având un domeniu de cuantificarea de  $\text{H}_2\text{O}_2$  cuprins între  $1,05 - 3,9 \times 10^{-7}$  M. Domeniul de concentrație este util pentru

monitorizarea radicalilor liberi de oxigen responsabili pentru stresul oxidativ. A doua metodă de detecție se bazează pe comportamentul electrochimic al PtTAOPP în prezența de  $\text{H}_2\text{O}_2$  într-un domeniu de concentrații de apă oxigenată cuprins între  $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-5}$  M, care este mai larg comparativ cu cel oferit de metoda fluorimetrică și se poate aplica în cuantificarea apei oxigenate în domenii tehnice, cosmetice sau agricole. Multifuncționalitatea Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirinei prin aceste două metode diferite de detecție este prezentată schematic în Figura 8.

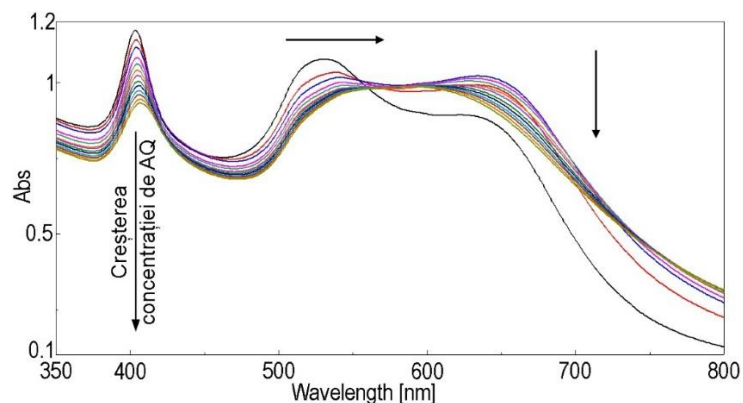


**Figura 8.** Utilitatea Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirinei în detecția fluorimetrică și electrochimică a peroxidului de hidrogen

**Capitolul 6** descrie realizarea unui nou senzor optic inovator, bazat pe combinarea nanoparticulelor de aur (AuNPs) cu Pt(II)-5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina (Pt-*trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfirina), pentru **detecția precisă a acidului 1-antrachinonsulfonic (AQ) la concentrații foarte mici (prezența în urme: 0,024 – 0,25 μM)**. Materialul hibrid rezultat, abreviat Pt-*trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-AuNPs (Figura 9), deschide perspective în monitorizarea precisă, rapidă și selectivă a AQ (Figura 10) conținut în suplimentele alimentare și lichidele biologice.

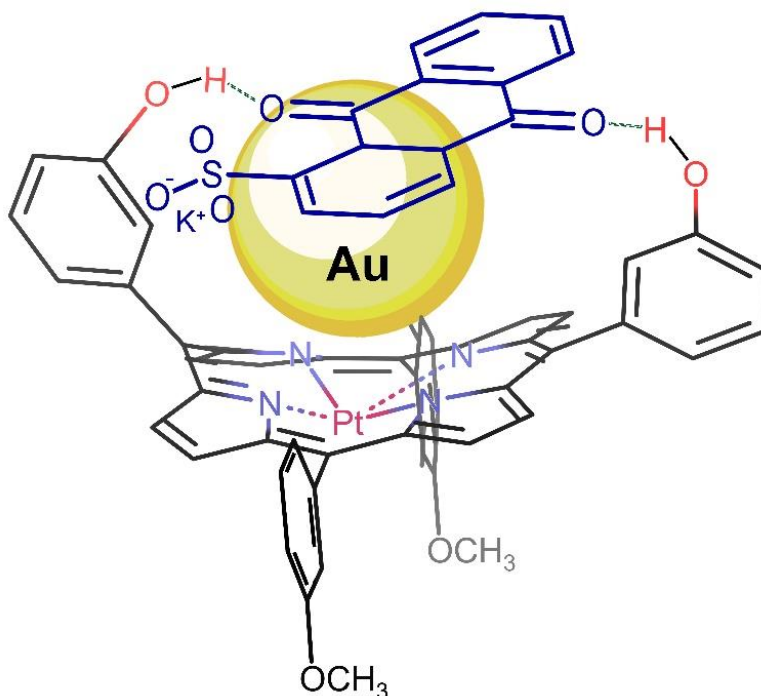


**Figura 9.** Generarea de material hibrid Pt-*trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-AuNPs prin adăugarea succesivă de Pt-*trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-porfirină la soluția de AuNPs



**Figura 10.** Detectarea optică a AQ utilizând materialul hibrid Pt-*trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-AuNPs

*Mecanismul de detecție a AQ* propus (Figura 11) se bazează pe **formarea de legături de hidrogen** între substituenții periferici –OH ai porfirinei și gruparea O=C din AQ. Interacțiunile dintre analit și materialul sensibil sunt potențate de afinitatea ridicată a atomului de sulf pentru nanoparticulele de aur.

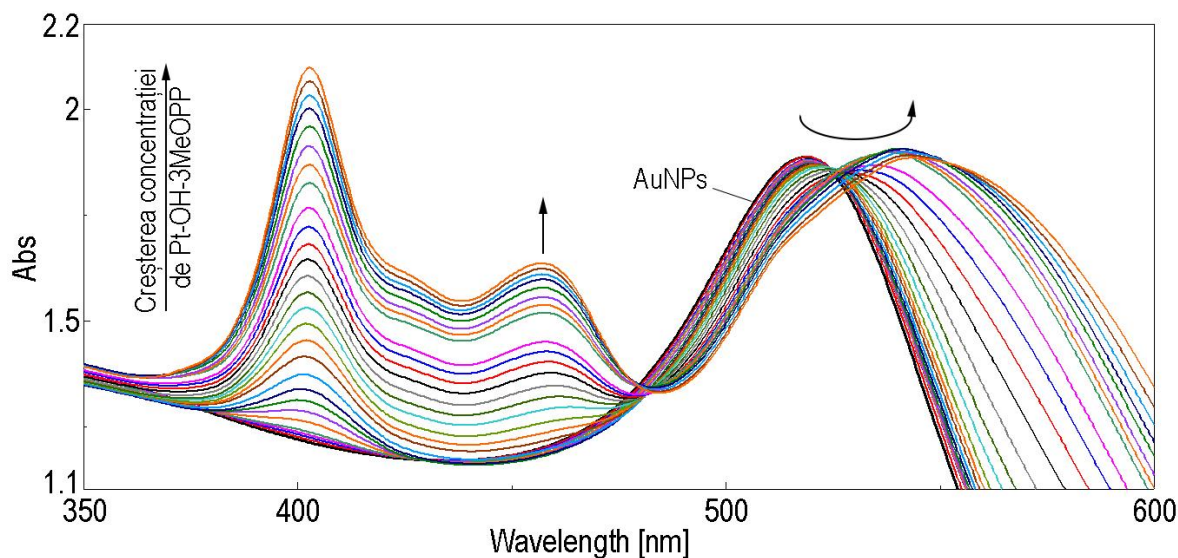


**Figura 11.** Ilustrarea interacțiunilor dintre AQ și materialul hibrid Pt-*trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-AuNPs, care justifică mecanismul de detecție

Un alt capitol destinat aplicațiilor, **Capitolul 7** al lucrării a adus contribuții semnificative în **dezvoltarea unor senzori noi**, ușor de utilizat și fezabili economic, **pentru detectarea hidrochinonei în cazul diferitelor patologii (melasma, ocronoza exogenă și leucemie), folosind metode optice rapide și complementare.**

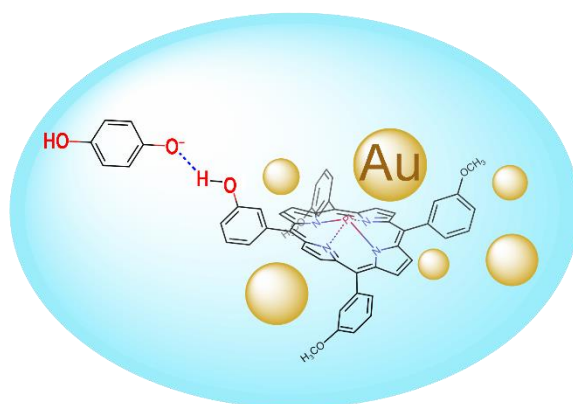


Prin complexarea Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirinei (Pt-OH-3MeOPP) cu nanoparticule de aur (AuNPs) s-a obținut un nanomaterial (Pt-OH-3MeOPP-AuNPs) cu proprietăți optice amplificate. Monitorizarea UV-Vis a formării complexului este prezentată în Figura 12.



**Figura 12.** Monitorizarea UV-Vis a formării complexului Pt-OH-3MeOPP-AuNPs în mediu THF/apă (1/9, v/v)

Complexul Pt-OH-3MeOPP-AuNPs este un *material sensibil pentru detecția spectroscopică UV-Vis a hidrochinonei în intervalul de concentrații de  $3,98 \times 10^{-8} M$  la  $6,71 \times 10^{-7} M$* . Mecanismul de detecție propus (Figura 13) se bazează pe generarea de legături de hidrogen între forma de semichinonă a analitului și gruparea OH a porfirinei din complexul Pt-OH-3MeOPP-AuNPs.



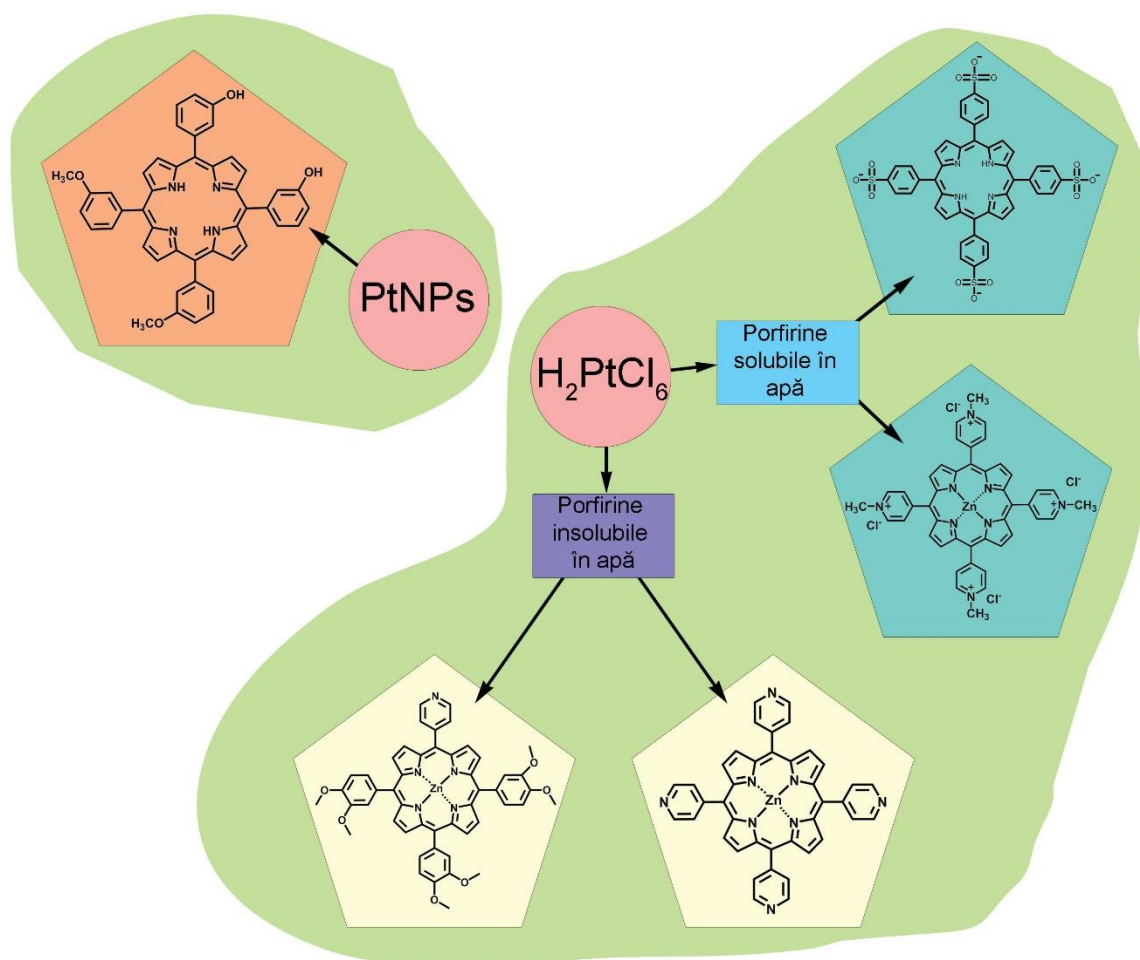
**Figura 13.** Mecanismul de detecție în care sunt evidențiate interacțiunile posibile reprezentate de legăturile de hidrogen de tip C-O...OH între semichinonă și gruparea OH a porfirinei



Au fost efectuate teste de interferență pentru detectarea de HQ în prezență de diferiți compuși care pot apărea în concentrații semnificative în mediile țintă de detecție (urină și plasmă). Datorită interferențelor semnificative cauzate de iod această metodă **nu poate fi utilizată în cazul pacienților cu boli tiroidiene, dar poate fi aplicată pentru toate celelalte patologii (inclusiv diabet).**

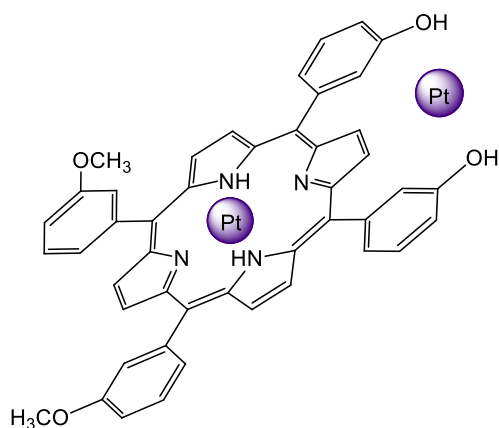
Porfirina-bază corespunzătoare, 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)-porfirina, care prezintă emisie în fluorescență, a fost utilizată suplimentar și în formularea unui senzor fluorimetric pentru cuantificarea hidrochinonei în domeniul de concentrație cuprins între  $6,57 \times 10^{-7}$  M și  $6,35 \times 10^{-6}$  M, interval complementar față de cel obținut cu metoda spectrofotometrică UV-Vis. Metoda fluorimetrică nu este afectată de prezența iodului în mediul testat (este **potrivită pentru pacienții cu boli tiroidiene**), dar are erori semnificative în prezența glucozei, ceea ce **nu permite utilizarea sa în investigarea pacienților diabetici.**

În **Capitolul 8** sunt prezentate **modalități diferite de recuperare a platinei**, metal nobil, deficitar, extrem de important și greu de înlocuit în aplicații tehnice catalitice stereoselective. Cele două metode investigate și descrise sunt: **recuperarea platinei din soluții coloidale** prin complexare cu porfirine sau realizarea de complecși între porfirine cu grupări funcționale diferite și **acidul hexacloroplatinic** obținându-se astfel noi compuși cu plus-valoare. Structurile de porfirine-bază (solubile și/sau insolubile în apă) și de Zn(II)-metaloporfirine care au fost selectate pentru recuperarea de nanoparticule de platină din soluții coloidale (PtNPs) sau pentru capacitatea lor de a complexa cu acidul hexacloroplatinic ( $H_2PtCl_6$ ) sunt prezentate schematic în Figura 14.



**Figura 14.** Porfirine bază și Zn(II)-metaloporfirine solubile și insolubile în apă, utilizate pentru recuperarea platinei din soluții apoase

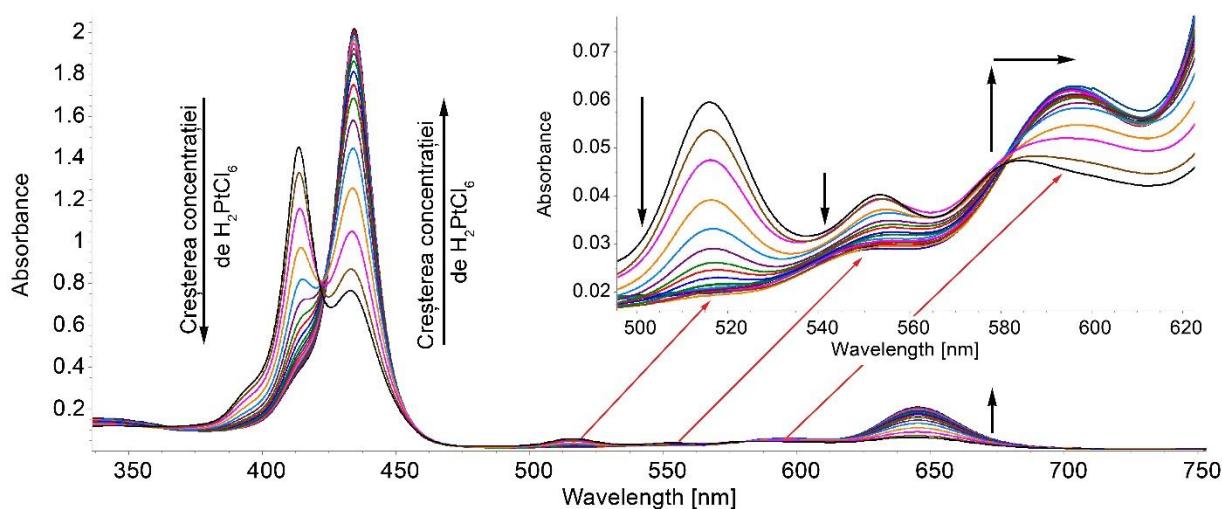
Un prim studiu se referă la compusul *cis*-5,10-bis-(3-hidroxifenil)-15,20-bis(3-metoxifenil)porfirina, obținută în cadrul prezentei teze, capabilă să detecteze/recupereze PtNPs (560,904 mg de platină / 1 g de porfirină) din soluțiile rezultate în urma proceselor hidrometalurgice. Studiile morfologice ale suprafeței complexului, efectuate prin microscopie de forță atomică (AFM), au arătat că porozitatea complexului este semnificativ mai mare comparativ cu cea a materialelor inițiale. Raportul molar de complexare de 1 : 2 (porfirină : platină) coroborat cu modificarea benzilor Q ale porfirinei bază, sugerează că particulele de platină nu sunt legate doar în centrul macrociclului porfirinic ci și între cele două grupări OH de la periferia moleculei, aflate în poziție *cis*, după cum este reprezentat în Figura 15.



**Figura 15.** Reprezentare grafică a complexului obținut între 5,10-bis(3-hidroxifenil)-15,20-bis(3-metoxifenil)porfirină și nanoparticulele de platină. Justificarea mecanismului de recuperare

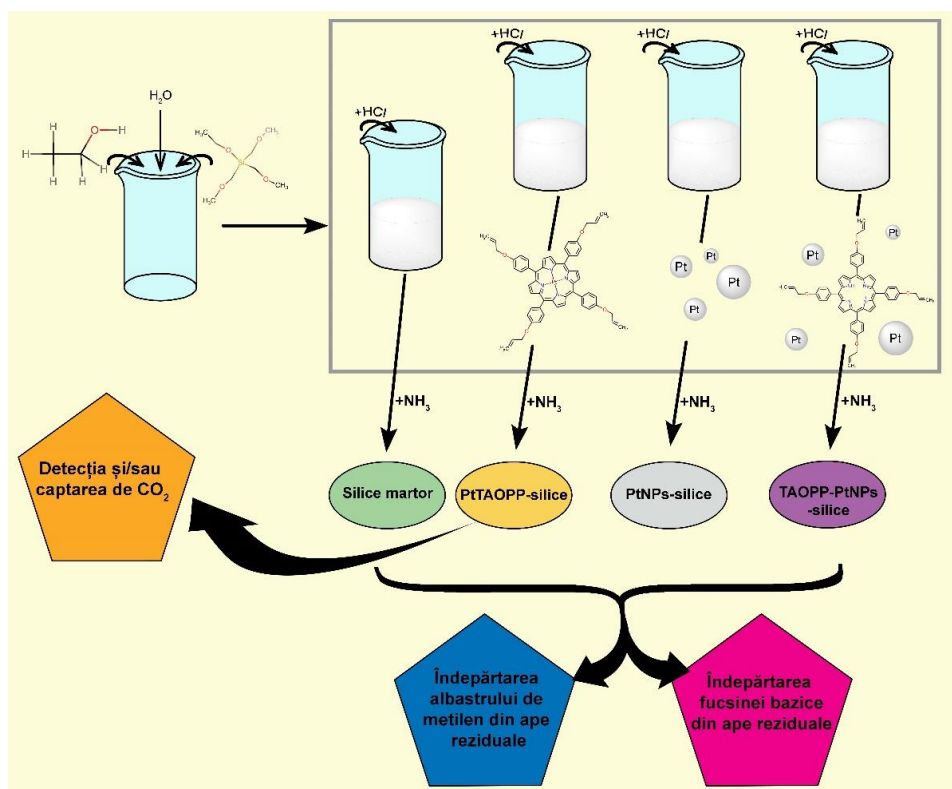
O bună capacitate de detecție/recuperare a acidului hexacloroplatinic a fost dovedită de către următorii derivați porfirinici: 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina (*TSPP*), Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(*N*-metilpiridiniu-4-il)porfirina, Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirina (*[ZnTMPyP]Cl<sub>4</sub>*), Zn(II)-5-(4-piridil)-10,15,20-tris-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (*Zn-Py-3,4diMeOPP*) și Zn(II)-tetrakis-piridil-porfirina (*ZnTPyP*).

*Cea mai performantă dintre structurile testate s-a dovedit a fi porfirina tetrasubstituită cu grupări 4-sulfonatofenil (TSPP), având o capacitate de recuperare de 937 mg Pt/g de porfirină, reprezentând unul dintre cele mai bune rezultate raportate în literatura de specialitate* [10] Spectrele UV-Vis obținute pe parcursul adăugării acidului hexacloroplatinic sunt prezentate în Figura 16, unde sunt evidențiate prin săgeți principalele modificări spectrale.



**Figura 16.** Spectrele de absorbție UV-Vis obținute la adăugarea de acid hexacloroplatinic peste soluția de 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina

**Capitolul 9** prezintă metoda sol-gel de obținere a unor materiale hibride prin încorporarea de 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirină (*TAOPP*), PtNPs sau Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirină (*PtTAOPP*) în matrici de silice din precursor tetraetilortosilicat (*TEOS*). Suprafețele specifice mari cuprinse între 600 – 740 m<sup>2</sup>/g și porii de dimensiuni mari cuprinse între 2 – 4 nm, fac ca aceste materiale hibride să fie catalogate ca buni adsorbanți. În Figura 17 sunt reprezentate schematic sinteza și utilizarea ulterioară a acestor nanomateriale hibride în îndepărtarea albastrului de metilen și fucsinei bazice din ape reziduale, dar și pentru detecția/captarea de bioxid de carbon.

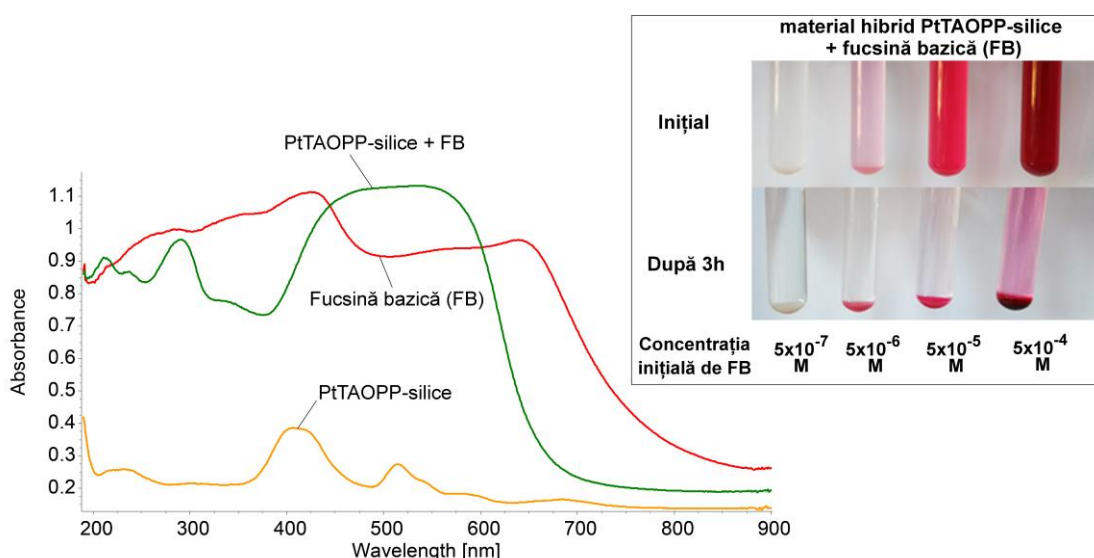


**Figura 17.** Schema grafică a metodei de obținere a nanomateriale hibride pe bază de matrici de silice și utilizarea acestora în îndepărtarea coloranților din ape reziduale, respectiv pentru detecția/captarea de CO<sub>2</sub>

Materialul hibrid ce conține porfirina metalată, *PtTAOPP-silice*, a fost utilizat în detecția și stocarea de bioxid de carbon. Privitor la stocarea gazului, performanțele sunt notabile, întrucât este *al doilea cel mai bun rezultat (0,025 mol CO<sub>2</sub>/g), menționat până la ora actuală în literatură. Această realizare este cu atât mai valoroasă cu cât are loc în condiții de temperatură și presiune normale.*

*Materialele de silice obținute și prezentate în acest capitol s-au dovedit a fi multifuncționale, fiind eficiente și în decolorarea/îndepărtarea unor coloranți din ape reziduale: albastru de metilen [8], fucsină bazică [12], verde malachit [13] și roșu de Congo [14]. Au fost efectuate teste de adsorbție și studii cinetice pentru albastru de metilen*

și fucsină bazică. Cele mai bune rezultate în cazul testelor pe albastru de metilen (7,26 mg colorant/g adsorbant) s-au obținut pentru materialul hibrid ce încorporează metaloporfirina (*PtTAOPP*). Același material hibrid *PtTAOPP-silice* este foarte eficient și în îndepărtarea fucsinii bazice, fapt ce se poate observa și în fotografiile din Figura 18. Totuși, materialul hibrid ce încorporează doar PtNPs în matricea de silice a dat cea mai mare capacitate de adsorbție de fucsină bazică (197,28 mg/g), probabil datorită afinității ridicate a platinei față de grupările aminice din colorant. Studiile cinetice au arătat că modelul pseudo-cinetic de ordinul doi se potrivește bine cu datele experimentale, confirmând faptul că adsorbția are loc implicând atât procese fizice, cât și chimice.



**Figura 18.** Spectrele de absorbție UV-Vis (pe solide) pentru materialul hibrid *PtTAOPP-silice* înainte și după expunerea la fucsină bazică în comparație cu spectrul de fucsină bazică (FB). Detaliu: imagini ce demonstrează decolorarea unor soluții de FB de diferite concentrații după o expunere de 3 ore la materialul hibrid *PtTAOPP-silice*.

S-au efectuat studii de desorbție pe materiale ce au adsorbit fucsină bazică cu soluții de NaOH ( $c = 0,5 \text{ M}$ ). Figura 19 arată că silicea martor poate fi complet regenerată și eliberează cea mai mare parte a colorantului adsorbit. Materialele astfel recuperate (spălate cu apă de două ori și uscate în etuvă) pot fi reutilizate de cel puțin 3 ori.



**Figura 19.** Aspectul vizual al colorantului în stare solidă și al *siliceii martor* după testele de adsorbție/desorbție

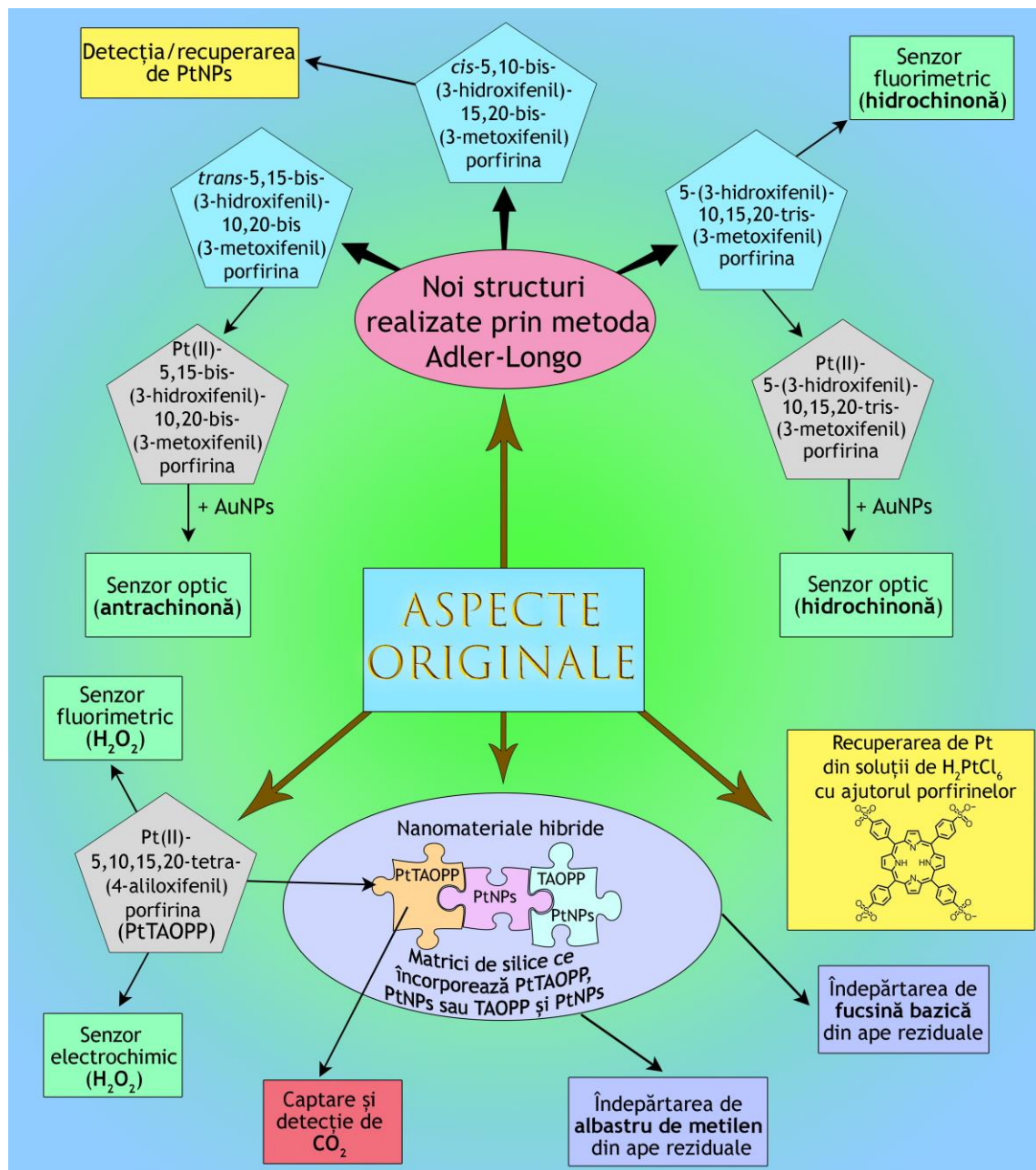


## Extras de concluzii generale

*Teza are un caracter multidisciplinar, utilizând cunoștințe din domenii diverse: chimie organică, chimie fizică, chimie analitică, protecția mediului și chimia materialelor.*

Studiile coroborate au contribuit la o înțelegere aprofundată a subiectelor abordate.

Aspectele inovative ale prezentei teze sunt sumarizate în schema din Figura 20.



**Figura 20.** Principalele rezultate și aspectele originale din prezenta teză, prezentate schematic

*Rezultate noi în sinteza și caracterizarea compușilor*

\* *Metoda de sinteză multicomponentă Adler-Longo* a fost utilizată ca *modalitate eficientă pentru obținerea unor noi derivați porfirinici* cu substituenți de tip hidroxi-fenil și metoxi-fenil în pozițiile *mezo* ale nucleului porfirinic. Structurile porfirinice sintetizate, separate și purificate în acest scop sunt următoarele:

- ✓ *trans*-5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina (***trans-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>***-porfirina)
- ✓ *cis*-5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina (***cis-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>***-porfirina)
- ✓ 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina (***OH-3MeOPP***).

\* Au fost *sintetizate* cu succes prin *metalare directă*, următoarele metaloporfirine:

- ✓ Pt(II)-5,15-bis-(3-hidroxifenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina (***Pt-trans-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>***-porfirina)
- ✓ Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina (***Pt-OH-3MeOPP***)
- ✓ Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirina (***PtTAOPP***).

\* *Caracterizarea* detaliată a *compușilor noi* (porfirine-bază și Pt-metaloporfirine) a fost *efectuată prin* utilizarea mai multor tehnici analitice uzuale, confirmând structurile propuse:

- Spectrometrie:
  - ✓ spectrometrie ***<sup>1</sup>H-RMN***
  - ✓ spectrometrie ***<sup>13</sup>C-RMN***
  - ✓ spectroscopie ***FT-IR***
  - ✓ spectroscopie ***UV-Vis***
- Microscopie:
  - ✓ de forță atomică (***AFM***)
  - ✓ electronică cu scanare (***SEM***)
  - ✓ electronică de transmisie cu înaltă rezoluție (***HRTEM***)

*Noi aplicații în sensoristică ale compușilor noi obținuți*

\* **Senzori optici pe bază de porfirine pentru cuantificarea de derivați chinonici:**

- Detecția și cuantificarea **sării de potasiu a acidului 1-antrachinonsulfonic**:
  - ✓ prin metoda spectrofotometrică UV-Vis:
  - ✓ substanța sensibilă: **Pt-trans-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-AuNPs** ce conține Pt(II)-5,15-bis-(3-hidroxfenil)-10,20-bis(3-metoxifenil)porfirina
  - ✓ domeniul de detecție: intervalul de concentrații cuprins între  $2,419 \times 10^{-8}$  M și  $2,5 \times 10^{-7}$  M
  - ✓ domeniu de interes: monitorizarea compușilor antrachinonici din suplimentele alimentare și lichidele biologice
- Detecția și cuantificarea **hidrochinonei**:
  - ✓ prin metoda spectrofotometrică UV-Vis:
    - ☞ **substanța sensibilă**: material plasmonic Pt-OH-3MeOPP-AuNPs ce conține complexul dintre **Pt(II)-5-(3-hidroxfenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina si AuNPs**
    - ☞ intervalul de concentrații cuprins între  $3,98 \times 10^{-8}$  M la  $6,71 \times 10^{-7}$  M
  - ✓ prin metoda fluorimetrică:
    - ☞ **5-(3-hidroxfenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina**
    - ☞ intervalul de concentrații cuprins între  $6,57 \times 10^{-7}$  M –  $6,35 \times 10^{-6}$  M
  - ✓ domeniu de interes: detectarea cantitativă a hidrochinonei în cazul pacienților ce suferă de melasma, ocronoza exogenă sau leucemie

\* Senzori pe bază de porfirine pentru detecția și **cuantificarea peroxidului de hidrogen** realizați prin:

- metoda fluorimetrică:
  - ✓ material sensibil **Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirina**
  - ✓ domeniul de concentrație de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:  $1,05 \times 10^{-7}$  M –  $3,9 \times 10^{-7}$  M
  - ✓ domeniu de interes: monitorizarea radicalilor liberi de oxigen responsabili pentru stresul oxidativ în medii apoase/plasmă (ser uman și urină).
- metoda electrochimică:
  - ✓ material sensibil: **Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirina**
  - ✓ domeniul de concentrație de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:  $1 \times 10^{-6}$  M –  $5 \times 10^{-5}$  M
  - ✓ domeniu de interes: cuantificarea apei oxigenate în domenii tehnice, cosmetice sau agricole



\* Metaloporfirina ***Pt(II)-5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-tris-(3-metoxifenil)porfirina*** prezintă ***multifuncționalitate*** remarcabilă, deoarece pe lângă ***capacitatea de detecție de HQ***, această structură porfirinică are și aplicații în ***protecția anticorozivă*** și în ***electrocataliza apei***. Studiile sunt prezentate în articolul științific publicat în revista *Nanomaterials*, care a fost premiat ca și Cover al volumului 12 (numărul 11)/anul 2022 ce conține un total de 167 de articole [15].

*Noi aplicații în recuperarea de platină*

\* Derivații porfirinici utilizați cu succes în recuperarea de platină ***din soluții rezultate de la reciclarea catalizatorilor auto uzați***:

- Porfirine insolubile în apă:
  - ✓ 5,10-bis(3-hidroxifenil)-15,20-bis(3-metoxifenil)porfirina
  - ✓ Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)porfirina
  - ✓ Zn(II)-5-(4-piridil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxifenil)porfirina
- Porfirine solubile în apă:
  - ✓ Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(*N*-metilpiridiniu-4-il)porfirina
  - ✓ 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina

***Performanța raportată în cadrul tezei:*** 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina are ***cea mai bună capacitate de recuperare de 937 mg Pt/g de porfirină, unul dintre cele mai bune rezultate raportate în literatura de specialitate***

*Aplicații de succes în decolorarea și îndepărtarea coloranților din apele reziduale*

\* ***Materialele hibride de silice*** ce încorporează Pt(II)-5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirina, PtNPs, respectiv 5,10,15,20-tetra-(4-aliloxifenil)porfirină cu PtNPs ***s-au dovedit a fi multifuncționale, fiind eficiente și în îndepărtarea următorilor coloranți din ape reziduale:***

- albastru de metilen,
- fucsina bazică,
- verde malachit
- roșu de Congo

\* Este notabilă ***multifuncționalitatea porfirinei PtTAOPP***. Această metaloporfirină poate:

- funcționa ca ***material sensibil pentru detecția de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***, prin două metode de analiză distincte

- *detecta/stoca cu succes bioxidul de carbon* în condiții atmosferice normale, după încorporarea într-un nanomaterial pe bază de silice (PtTAOPP-silice)
- favoriza *adsorbția de albastru de metilen* de către același nanomaterial hibrid PtTAOPP-silice prin implicarea atât a legăturilor fizice cât și a celor chimice în procesul de adsorbție

## Bibliografie

- [1] Ma, H.-C.; Sun, Y.-N.; Chen, G.-J.; Dong, Y.-B. A BINOL-Phosphoric Acid and Metalloporphyrin Derived Chiral Covalent Organic Framework for Enantioselective  $\alpha$ -Benzoylation of Aldehydes. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1906–1911, doi:10.1039/d1sc06045g.
- [2] Orfanos, E.; Ladomenou, K.; Angaridis, P.A.; Papadopoulos, T.; Charalambidis, G.; Vasilopoulou, M.; Coutsolelos, A.G. A Stable Platinum Porphyrin Based Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible Light in Water. *Sustain. Energy Fuels* **2022**, *6*, 5072–5076, doi:10.1039/d2se01105k.
- [3] Alemohammad, T.; Safari, N.; Rayati, S.; Gheidi, M.; Mortazavimanesh, A.; Khavasi, H. Hydrogen Bond Controlled Formation of Trans-Dihydroxo Porphyrinato Platinum(IV) Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in Olefin Epoxidation. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *434*, 198–208, doi:10.1016/j.ica.2015.05.023.
- [4] Aragonès, A.C.; Martín-Rodríguez, A.; Aravena, D.; Puigmartí-Luis, J.; Amabilino, D.B.; Aliaga-Alcalde, N.; González-Campo, A.; Ruiz, E.; Díez-Pérez, I. Tuning Single-Molecule Conductance in Metalloporphyrin-Based Wires via Supramolecular Interactions. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19355–19363, doi:10.1002/ange.202007237.
- [5] Couto, G.K.; Pacheco, B.S.; Borba, V.M.; Junior, J.C.R.; Oliveira, T.L.; Segatto, N.V.; Seixas, F.K.; Acunha, T.V.; Iglesias, B.A.; Collares, T. Tetra-Cationic Platinum(II) Porphyrins like a Candidate Photosensitizers to Bind, Selective and Drug Delivery for Metastatic Melanoma. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.* **2020**, *202*, 111725, doi:10.1016/j.jphotobiol.2019.111725.
- [6] Magna, G.; Muduganti, M.; Stefanelli, M.; Sivalingam, Y.; Zurlo, F.; Di Bartolomeo, E.; Catini, A.; Martinelli, E.; Paolesse, R.; Di Natale, C. Light-Activated Porphyrinoid-Capped Nanoparticles for Gas Sensing. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *4*, 414–424, doi:10.1021/acsanm.0c02754.
- [7] Magna, G.; Mandoj, F.; Stefanelli, M.; Pomarico, G.; Monti, D.; Di Natale, C.; Paolesse, R.; Nardis, S. Recent Advances in Chemical Sensors Using Porphyrin-Carbon Nanostructure Hybrid Materials. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 997, doi:10.3390/nano11040997.
- [8] Anghel, D.; Lascu, A.; Epuran, C.; Fratilescu, I.; Ianasi, C.; Birdeanu, M.; Fagadar-Cosma, E. Hybrid Materials Based on Silica Matrices Impregnated with Pt-Porphyrin or PtNPs Destined for CO<sub>2</sub> Gas Detection or for Wastewaters Color Removal. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 4262, doi:10.3390/ijms21124262.
- [9] La, D.D.; Tran, C.V.; Hoang, N.T.T.; Doan Ngoc, M.D.; Nguyen, T.H.P.; Vo, H.T.; Ho, P.H.; Nguyen, T.A.; Bhosale, S.V.; Nguyen, X.C.; et al. Efficient Photocatalysis of Organic

Dyes under Simulated Sunlight Irradiation by a Novel Magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@porphyrin Nanofiber Hybrid Material Fabricated via Self-Assembly. *Fuel* **2020**, *281*, 118655, doi:10.1016/j.fuel.2020.118655.

[10] Hong, H.-J.; Yu, H.; Park, M.; Jeong, H.S. Recovery of Platinum from Waste Effluent Using Polyethyleneimine-Modified Nanocelluloses: Effects of the Cellulose Source and Type. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *210*, 167–174, doi:10.1016/j.carbpol.2019.01.079.

[11] Sebarchievici, I.; Taranu, B.-O.; Rus, S.F.; Fagadar-Cosma, E. Electrochemical Behaviour and Analytical Applications of a Manganese Porphyrin – Silica Hybrid Film Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *865*, 114127, doi:10.1016/j.jelechem.2020.114127

[12] Fratilescu, I.; Dudás, Z.; Birdeanu, M.; Epuran, C.; Anghel, D.; Fringu, I.; Lascu, A.; Len, A.; Fagadar-Cosma, E. Hybrid Silica Materials Applied for Fuchsine B Color Removal from Wastewaters. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 863, doi:10.3390/nano11040863.

[13] Fratilescu, I.; Anghel, D.; Epuran, C.; Ianasi, C.; Fagadar-Cosma E. *Metoda de Adsorbție a Coloranților din Ape Contaminate Utilizând Materiale Hibride pe Bază de Silice Mezoporoasă care Încorporează Nanoparticule de Platină sau Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirina* Patent Number: RO-a202000533, ” publicat în RO-BOPI 2/2022, din 28.02.2022

[14] Fratilescu, I.; Fagadar-Cosma, E. Recovery of Waste Industrial Waters Containing Red Congo by Multifunctionalized Mesoporous Silica Nanomaterials. *Chem. Proc.* **2022**, *7*, 19. doi:10.3390/chemproc2022007019

[15] Fratilescu, I.; Lascu, A.; Taranu, B.O.; Epuran, C.; Birdeanu, M.; Macsim, A.-M.; Tanasa, E.; Vasile, E.; Fagadar-Cosma, E. One A<sub>3</sub>B Porphyrin Structure—Three Successful Applications. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1930. doi:10.3390/nano12111930

## **Diseminarea rezultatelor prin publicații, participarea la manifestări științifice sau evenimente spre publicul diletant**

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

### **A. Lista lucrărilor publicate din materialul tezei de doctorat**

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

\*\*\* număr total de citări coform Web of Science=47

\*\*\* 5 articole științifice, dintre care 2 prim-autor, cu factor de impact cumulat egal cu 24,069

- 1) Fagadar-Cosma E.; Plesu N.; Lascu A.; Anghel D.; Cazacu M.; Ianasi C.; Fagadar-Cosma G.; **Fratilescu I.**; Epuran C. Novel Platinum-Porphyrin as Sensing Compound for Efficient Fluorescent and Electrochemical Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosensors*. **2020**, *8*(2), 29. <https://doi.org/10.3390/chemosensors8020029>; **F.I. = 5.02**

- 2) Anghel, D.; Lascu, A.; Epuran, C.; **Fratilescu, I.**; Ianasi, C.; Birdeanu, M.; Fagadar-Cosma, E. Hybrid Materials Based on Silica Matrices Impregnated with Pt-Porphyrin or PtNPs Destined for CO<sub>2</sub> Gas Detection or for Wastewaters Color Removal. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*(12), 4262. <https://doi.org/10.3390/ijms21124262>; **F.I. = 5.62**
- 3) **Fratilescu, I.**; Dudás, Z.; Birdeanu, M.; Epuran, C.; Anghel, D.; Fringu, I.; Lascu, A.; Len, A.; Fagadar-Cosma, E. Hybrid Silica Materials Applied for Fuchsine B Color Removal from Wastewaters. *Nanomaterials*. **2021**, *11*(4), 863. <https://doi.org/10.3390/nano11040863>; **F.I. = 5.719**
- 4) Fringu, I.; Lascu, A.; Macsim, AM.; Fratilescu, I.; Epuran, C.; Birdeanu, M.; Fagadar-Cosma, E. Pt(II)-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> metalloporphyrin AuNPS hybrid material suitable for optical detection of 1-antraquinonsulfonic acid. *Chem. Pap.* **2022**, *76*, 2513–2527. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-02047-2>; **F.I. = 2.41**
- 5) **Fratilescu, I.**; Lascu, A.; Taranu, B.O.; Epuran, C.; Birdeanu, M.; Macsim, A.-M.; Tanasa, E.; Vasile, E.; Fagadar-Cosma, E. One A<sub>3</sub>B Porphyrin Structure—Three Successful Applications. *Nanomaterials* **2022**, *12*(11), 1930. <https://doi.org/10.3390/nano12111930>; [*Editor's Choice*] [*Cover Issue*]; **F.I. = 5.3**

## II. *Brevete naționale aprobate și publicate:*

- 1) **RO Patent—a202000533, Fratilescu, I.**; Anghel, D.; Epuran, C.; Ianasi, C.; Fagadar-Cosma E. Titlu: „Metoda de Adsorbție a Coloranților din Ape Contaminate Utilizând Materiale Hibrade pe Bază de Silice Mezoporoasă care Încorporează Nanoparticule de Platină sau Pt(II)-tetra-(aliloxi-fenil)-porfirina”, **publicat în RO-BOPI 2/2022, din 28.02.2022**

## III. *Participări la manifestări științifice internaționale, în străinătate cu poster:*

- 1) Anghel D.; Lascu A.; **Fratilescu I.**; Epuran C.; Făgădar-Cosma E., Zn-Metalloporphyrins Containing Pyridyl Groups and Their Comparative Capacity to Coordinate Hexachloroplatinic Acid, *Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Seghedin, Ungaria, pp [100–103](#), ISBN 978-963-306-702-4

## IV. *Participări la manifestări științifice internaționale, în România cu poster:*

- 1) **Fratilescu I.**; Epuran C.; Lascu A., Birdeanu M.; Făgădar-Cosma E. Detection of Different Quinone Derivatives Using Pt(II)-Metalloporphyrin-AuNPs Hybrid Nanomaterials. *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 14<sup>th</sup> Edition, 20–21 octombrie **2022**, Timișoara, România, volum electronic, pp 47
- 2) **Fratilescu I.**; Anghel D.; Lascu A., Water soluble porphyrins used as recovery agents of platinum from leaching solutions, *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection* 12<sup>th</sup> Edition, 06–07 iunie **2019**, Timișoara, România, volum electronic, pp 84
- 3) **Fratilescu I.**; Anghel D.; Lascu A., Făgădar-Cosma E., Water soluble porphyrin derivatives used in platinum recovery, *EmergeMAT 2<sup>nd</sup> international conference on emerging technologies in materials engineering*, 6–8 noiembrie **2019**, București, România

## V. *Participări la manifestări științifice internaționale, în România cu prezentare orală:*

- 1) **Fratilescu I.** Efficient Recovery of Wastewaters Based on Beneficial Interferences Between Porphyrin Derivatives, Platinum Nanoparticles and Silica Mesoporous Matrices, *MacroYouth 2021 – ICMPP – Open Door to The Future Scientific Communications of Young Researchers 2<sup>nd</sup> Edition*, 19 noiembrie **2021**, Iași, România, pp 23–24
  - 2) **Fratilescu I.; Dudas Z.; Birdeanu M.; Epuran C.; Anghel D.; Lascu A., Făgădar-Cosma E.** Hybrid Silica Materials Containing Platinum, Impregnated with Porphyrins and/or Platinum Nanoparticles for Fuchsine B Color Removal From Wastewaters. *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, Eveniment Online, 07–08 octombrie **2021**, Timișoara, România, volum electronic, pp 35
  - 3) **Fratilescu, I.; Fagadar-Cosma, E.** Recovery of Waste Industrial Waters Containing Red Congo by Multifunctionalized Mesoporous Silica Nanomaterials. *17<sup>th</sup> International Symposium “Priorities of Chemistry for a Sustainable Development” PRIOCHEM. 2022*, 27–29 octombrie **2021**, București, România, 7(1), 19, <https://doi.org/10.3390/chemproc2022007019>
  - 4) **Fratilescu I.; Epuran C.; Lascu A., Birdeanu M.; Făgădar-Cosma E.** Detection of Different Quinone Derivatives Using Pt(II)- Metalloporphyrin-AuNPs Hybrid Nanomaterials. *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 14<sup>th</sup> Edition, 20–21 octombrie **2022**, Timișoara, România, volum electronic, pp 47
- VI. Participări și acțiuni de diseminare spre publicul larg (elevi, studenți, persoane interesate):**
- 1) Expunerea posterului cu titlul: Water soluble porphyrins used as recovery agents of platinum from leaching solutions. Autorii posterului: **Frățilescu I., Anghel D., Lascu A.**; Eveniment: *A XIV-a ediție a evenimentului Noaptea Cercetătorilor Europeni*, finanțat de către Comisia Europeană prin acțiunile Marie Skłodowska-Curie, 27 septembrie **2019**

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

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

\*\*\* număr total de citări coform Web of Science=25

\*\*\* 9 articole științifice, cu factor de impact cumulativ egal cu 36.364

- 1) Birdeanu, M.; Epuran, C.; **Fratilescu, I.**; Fagadar-Cosma, E. Structured Thin Films Based on Synergistic Effects of MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Oxide and bis-Carboxy-phenyl-substituted Porphyrins, Capable to Inhibit Steel Corrosion. *Processes* **2021**, 9(11), 1890. <https://doi.org/10.3390/pr9111890>; **F.I. = 3.352**
- 2) Epuran, C.; **Fratilescu, I.**; Anghel, D.; Birdeanu, M.; Orha, C.; Fagadar-Cosma, E. A Comparison of Uric Acid Optical Detection Using as Sensitive Materials an Amino-Substituted Porphyrin and Its Nanomaterials with CuNPs, PtNPs and Pt@CuNPs. *Processes* **2021**, 9(11), 2072. <https://doi.org/10.3390/pr9112072>; [*Feature Paper*]; **F.I. = 3.352**

- 3) Birdeanu, M.; **Fratilescu, I.**; Epuran, C.; Murariu, A.C.; Socol, G.; Fagadar-Cosma, E. Efficient Decrease in Corrosion of Steel in 0.1 M HCl Medium Realized by a Coating with Thin Layers of MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and Porphyrins Using Suitable Laser-Type Approaches. *Nanomaterials* **2022**, *12*(7), 1118. <https://doi.org/10.3390/nano12071118>; **F.I. = 5.3**
- 4) Epuran, C.; **Fratilescu, I.**; Macsim, A.-M.; Lascu, A.; Ianasi, C.; Birdeanu, M.; Fagadar-Cosma, E. Excellent Cooperation between Carboxyl-Substituted Porphyrins, k-Carrageenan and AuNPs for Extended Application in CO<sub>2</sub> Capture and Manganese Ion Detection. *Chemosensors* **2022**, *10*(4), 133. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10040133>; [*Cover Issue*]; **F.I. = 4.2**
- 5) Birdeanu, M.; Epuran, C.; **Fratilescu, I.**; Fagadar-Cosma, E. Structured composites between MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and porphyrins: Influence of the number of carboxylic groups grafted on porphyrins on the capacity to inhibit corrosion of steel. *Indian J. Chem. Technol.* **2022**, *29*(4), 354–366. <https://doi.org/10.56042/ijct.v29i4.59344>; **F.I. = 0.56**
- 6) Lascu, A.; Epuran, C.; **Fratilescu, I.**; Birdeanu, M.; Halip, L.; Fagadar-Cosma, E. Porphyrin Hetero-Trimer Involving a Hydrophilic and a Hydrophobic Structure with Application in the Fluorescent Detection of Toluidine Blue. *Chemosensors* **2022**, *10*(11), 481. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10110481>; **F.I. = 4.2**
- 7) Vlascici, D.; Lascu, A.; **Fratilescu, I.**; Anghel, D.; Epuran, C.; Birdeanu, M.; Chiriac, V.; Fagadar-Cosma, E. Asymmetric Pt(II)-Porphyrin Incorporated in a PVC Ion-Selective Membrane for the Potentiometric Detection of Citrate. *Chemosensors* **2023**, *11*(2), 108. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020108>; **F.I. = 4.2**
- 8) Birdeanu, M.; **Fratilescu, I.**; Epuran, C.; Mocanu, L.; Ianasi, C.; Lascu, A.; Fagadar-Cosma, E. Nanomaterials Based on Collaboration with Multiple Partners: Zn<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Doped with Eu<sup>3+</sup> and/or Amino Substituted Porphyrin Incorporated in Silica Matrices for the Discoloration of Methyl Red. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*(10), 8920. <https://doi.org/10.3390/ijms24108920>; **F.I. = 5.6**
- 9) Lascu, A.; Vlascici, D.; Birdeanu, M.; Epuran, C.; **Fratilescu, I.**; Fagadar-Cosma, E. The Influence of the Nature of the Polymer Incorporating the Same A<sub>3</sub>B Multifunctional Porphyrin on the Optical or Electrical Capacity to Recognize Procaine. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*(24), 17265. <https://doi.org/10.3390/ijms242417265>; **F.I. = 5.6**

## II. Publicații în reviste open acces internaționale:

- 1) Anghel, D.; Lascu, A.; **Fratilescu, I.**; Epuran, C.; Plesu N.; Fagadar-Cosma E. Review about Main Requirements for Porphyrin Derivatives as Components of Dye Sensitized Solar Cells. *J. Solar Eneq. Res. Updat.* **2019**, *6*, 78–86. <https://doi.org/10.31875/2410-2199.2019.06.9>

## III. Brevete naționale aprobate și publicate:

- 1) **RO Patent–a202200130**, Birdeanu, M.; Epuran, C.; **Frățilescu, I.**; Fagadar-Cosma, E. Titlu: „Procedeu de obținere de inhibitori de coroziune organizați în straturi subțiri alternative de porfirine substituie cu grupări carboxil și oxid pseudo-



binar de tip  $MnTa_2O_6$ , realizate prin tehnica PLD”, publicat în RO-BOPI 9/2023, din 29.09.2023

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

- 1) **Fratilescu I.**; Anghel D.; Lascu A.; Epuran C.; Făgădar-Cosma E., Platinum-Porphyrin Involved in the UV-Vis Spectrophotometric detection of Rhodamine B and Oxygen Peroxide, *Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Seghedin, Ungaria, pp [133–136](#), ISBN 978-963-306-702-4
- 2) Epuran C.; Anghel D.; Lascu A.; **Fratilescu I.**; Făgădar-Cosma E., Optical Detection of Rhodamine B by Pt(II) Tetra-(4-Allyloxy-Phenyl)-Porphyrin, *Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Seghedin, Ungaria, pp [129–132](#), ISBN 978-963-306-702-4

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

- 1) **Fratilescu I.**; Epuran C.; Anghel D.; Lascu A.; Făgădar-Cosma E. Water Advanced Antibacterial Compounds. Complexes Between 1-Methylimidazole and a Carboxy –  $A_3B$  Porphyrin, *New Trends in Chemistry Research*, 15<sup>th</sup> Edition, 21–22 septembrie 2023, Timișoara, România, volum electronic, pp 69
- 2) Epuran C.; **Fratilescu I.**; Anghel D.; Lascu A. Făgădar-Cosma E. Complex Between an  $A_3B$  Porphyrin, AuNPs and k-carrageenan used for Detection of 1-Methylimidazole, *New Trends in Chemistry Research*, 15<sup>th</sup> Edition, 21–22 septembrie 2023, Timișoara, România, volum electronic, pp 68
- 3) Anghel D.; Lascu A.; **Fratilescu I.**; Epuran C.; Făgădar-Cosma E. New Approaches to Biological Imaging. Coordination of Boron Compounds to Different Porphyrins for Laser Dyes and Fluorescent Labeling, *New Trends in Chemistry Research*, 15<sup>th</sup> Edition, 21–22 septembrie 2023, Timișoara, România, volum electronic, pp 65
- 4) Lascu A.; Epuran C.; **Fratilescu I.**; Anghel D.; Făgădar-Cosma E. Porphyrin-based Nanomaterials Able to Quantify Water in Food Packaging *New Trends in Chemistry Research*, 15<sup>th</sup> Edition, 21–22 septembrie 2023, Timișoara, România, volum electronic, pp 67

**VI. Participări la manifestări științifice internaționale, în străinătate cu prezentare orală (coautor):**

- 1) Birdeanu M.; Birdeanu A.V.; **Fratilescu I.**; Fagadar-Cosma E. Diminishing of steel corrosion in acid environment using thin bi-layer surfaces of mono-carboxyl-substituted  $A_3B$  porphyrin and  $MnTa_2O_6$ . *Proceedings 13<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials - Research & Application – Nanocon 2021*, 20–22 octombrie 2021, Brno, Cehia, pp 448–453; ISBN: 978-80-88365-00-6. <https://doi.org/10.37904/nanocon.2021.4373>
- 2) Fagadar-Cosma E.; Birdeanu M.; **Fratilescu I.**; Birdeanu A.V.; Stamatina I. When Laser Methods Encounter Porphyrin Derivatives to Create Multifunctional Thin Layers Destined for Corrosion Inhibition and Sensor Devices. *Webinar on Laser, Optics & Photonics*, 26–27 iulie 2021, Greenville, SUA, pp 17

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

- 1) Expunerea posterului cu titlul Proiectul PN-III-P2-2.1-PED-2019-0487, 528 PED/2020 CERAPOR-CORR, „Materiale hibride de tip ceramic / porfirine depuse ca straturi unice sau de tip sandviș prin tehnica PLD pentru inhibarea coroziunii oțelurilor în mediu acid” și abstractul grafic de la lucrarea publicată în *Nanomaterials* cu titlul “One A<sub>3</sub>B Porphyrin Structure-Three Successful Applications” (<https://doi.org/10.3390/nano12111930>). Eveniment: *A XVIII-a ediție a evenimentului Noaptea Cercetătorilor Europeni*, finanțat de către Comisia Europeană prin acțiunile Marie Skłodowska-Curie, 30 septembrie **2022**
- 2) Expunerea posterului cu titlul: Water Advanced Antibacterial Compounds. Complexes Between 1-Methylimidazole and a Carboxy – A<sub>3</sub>B Porphyrin; Fratilescu I.; Epuran C.; Anghel D.; Lascu A.; Făgădar-Cosma E. Eveniment: *Noaptea Cercetătorilor Europeni 2023*, finanțat de către Comisia Europeană prin acțiunile Marie Skłodowska-Curie, 29 septembrie **2023**.