



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI

Fondul Social European
POSDRU 2007-2013Instrumente Structurale
2007-2013MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

OIPOSDRU

Universitatea Politehnica
din București

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013

Proiect POSDRU/159/1.5/S/132395-Burse doctorale și postdoctorale în sprijinul inovării și competitivității în cercetare-InnoRESEARCH



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie

Nr. Decizie Senat ... din ..

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

*CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE AVANSATE PE BAZĂ DE
DERIVAȚI AZULENICI CU SELENIU ȘI NANODIAMANTE**CHARACTERIZATION OF ADVANCED MATERIALS BASED ON
SELENIUM AZULENE DERIVATIVES AND NANODIAMONDS***Autor:** Biochim. Georgiana-Anca INEL (căsătorită CÎRNEANU)**Conducător Științific:** Prof.Dr.Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.Dr. Chim. Elena DIACU	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof.Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof.Dr. Ing. Farm. Gabriela STANCIU	de la	Universitatea OVIDIUS Constanța, România
Referent	Prof.Dr. Katherine B. HOLT	de la	University College London din Anglia
Referent	Conf.Dr. Ing. Anca Elena COJOCARU	de la	Universitatea Politehnica din București

București 2017

**CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE AVANSATE PE BAZĂ DE DERIVAȚI AZULENICI
CU SELENIU ȘI NANODIAMANTE**

CUPRINS.....	3
INTRODUCERE.....	7
MULȚUMIRI.....	10
LISTĂ DE NOTAȚII.....	11
I. CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ.....	12
CAPITOLUL 1. SUDII ELECTROCHIMICE ȘI SPECTROELECTROCHIMICE ASUPRA FORMĂRII DE POLIAZULENE.....	12
1.1. GENERALITĂȚI ASUPRA FILMELOR DE POLIAZULENĂ.....	12
1.2. PROPRIETĂȚILE ELECTROCHIMICE ȘI SPECTROELECTROCHIMICE ALE FILMELOR DE POLIAZULENĂ.....	13
1.3. STUDIU PRIVIND CREȘTEREA POLIMERILOR PRIN EXPERIMENTE SPECTROELECTROCHIMICE.....	18
1.4. CONCLUZII PRIVIND STUDIILE ELECTROCHIMICE ȘI SPECTROELECTROCHIMICE ASUPRA FORMĂRII POLIAZULENEI.....	23
CAPITOLUL 2. CHIMIA REDOX A SUPRAFETELOR DE NANODIAMANT (ND).....	24
2.1. CONSIDERAȚII ASUPRA ELECTROZILOR DE ND.....	24
2.2. CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE ND FOLOSIND FTIR ȘI TEM..	26
2.3. INVESTIGAȚII ALE ELECTROZILOR MODIFICAȚI CU ND PRIN VOLTAMETRIE CICLICĂ (CV).....	27
2.3.1. Efectul diametrului particulelor de ND asupra răspunsului CV.....	27
2.3.2. Efectul pH-ului soluției asupra răspunsului CV pe electrozi modificați cu ND.....	28
2.3.3. Efectul tăriei ionice a soluției asupra răspunsului CV pe electrozi modificați cu ND.....	29
2.3.4. Efectul vitezei de baleiaj asupra răspunsului CV pe electrozi modificați cu ND.....	30
2.4. SPECTROSCOPIE ATR IR <i>IN SITU</i> PENTRU ND.....	31
2.5. EFECTUL PROPRIETATILOR FIZICO-CHIMICE ASUPRA PROCESELOR CATALIZATE DE ND.....	32
2.5.1. Mecanisme de creștere catalitică a curentului.....	32
2.5.2. Influenta dimensiunii particulelor de ND asupra creșterii de curent....	33
2.5.3. Dependența de pH a creșterii de curent.....	33
2.5.4. Dependența de pH a valorii curentului de offset.....	34
2.5.5. Dependența răspunsului voltametric de tăria ionică a soluției.....	34
2.5.6. Contribuția proceselor de adsorbție la creșterea răspunsului de curent.....	35
2.5.7. Dependența răspunsului voltametric de viteza de baleiaj.....	36
2.6. CONCLUZII ASUPRA CHIMIEI REDOX A SUPRAFETELOR DE ND.....	36

CAPITOLUL 3. TEHNICI EXPERIMENTALE NOI FOLOSITE ÎN STUDIILE EFECTUATE.....38

3.1. MĂSURATORI DE CONDUCTIVITATE ÎN 2 ȘI 4 PUNCTE (s24) PENTRU CARACTERIZAREA FILMELOR POLIMERICE.....38	38
3.1.1. Generalități asupra tehnicii de măsurare.....38	38
3.1.2. Detalii experimentale pentru tehnica s24.....39	39
3.1.3. Tehnica de măsurare.....40	40
3.1.4. Măsurarea rezistenței în masă a polimerului și a rezistenței de contact.....42	42
3.1.5. Concluzii asupra semnificației rezultatelor din s24.....45	45
3.2. REFLEXIE TOTALĂ ATENUATĂ (ATR).....46	46
3.2.1. Considerații generale asupra metodei ATR.....46	46
3.2.2. Principiul ATR.....47	47
3.2.3. Instrumentație ATR.....48	48
3.2.4. Materiale pentru ATR – Diamant și germaniu.....49	49
3.2.5. Aplicație a metodei ATR.....50	50

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....52

CAPITOLUL 4. DETALII EXPERIMENTALE REFERITOARE LA STUDIILE EFECTUATE.....52

4.1. APARATURA FOLOSITĂ.....52	52
4.1.1. Aparatura folosită pentru studiile electrochimice și formarea de filme.....52	52
4.1.2. Aparatura pentru măsurătorile de conductivitate.....52	52
4.1.3. Aparatura pentru ATR.....53	53
4.2. REACTIVI.....54	54
4.2.1. Reactivi pentru studiile electrochimice și de formarea de film.....54	54
4.2.2. Reactivi pentru măsurătorile de conductivitate.....54	54
4.2.3. Reactivi pentru studiile prin ATR.....55	55
4.3. MODURI DE LUCRU PENTRU STUDIILE EFECTUATE.....55	55
4.3.1. Modul de lucru pentru studiile electrochimice și formarea de filme.....55	55
4.3.2. Modul de lucru pentru măsurătorile de conductivitate.....55	55
4.3.3. Modul de lucru pentru studiile prin ATR.....56	56

CAPITOLUL 5. STUDII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELECTROCHIMICE ALE UNOR FENILSELANIL AZULENE.....57

5.1. STUDIUL COMPUSULUI 1-(FENILSELANIL) AZULENĂ (1a)..... 57	57
5.2. STUDIUL COMPUSULUI 1-[3-(FENILSELANIL)AZULEN-1-IL]-2,2,2-TRIFLUOROETANONĂ (1d)..... 61	61
5.3. STUDIUL COMPUSULUI (3-NITROAZULEN-1-IL)(FENIL)SELAN (1b).....63	63

5.4. STUDIUL COMPUSULUI 3-(FENILSELANIL)AZULEN-1-CARBALDEHIDĂ (1e)	64
5.5. STUDIUL COMPUSULUI 1-(3-(FENILSELANIL)AZULEN-1-IL)ETANONĂ (1f)	64
5.6. STUDIUL COMPUSULUI 3-(FENILSELANIL)AZULEN-1-CARBOXILAT DE METIL (1g).....	65
5.7. STUDIUL COMPUSULUI 1,3-BIS(FENILSELANIL)AZULENĂ (1i).....	65
5.8. STUDIUL COMPUSULUI BENZOAT DE 3-(FENILSELANIL)AZULEN-1-IL (1j).....	67
5.9. STUDIUL COMPUSULUI FENIL[3-(FENILSELANIL)AZULEN-1-IL]SULFAN, (1h)	68
5.10. STUDIUL COMPUSULUI N-[3-(FENILSELANIL)AZULEN-1-IL]ACETAMIDĂ (1k).....	69
5.11. STUDIUL COMPUSULUI (6-METILAZULEN-1-YL) (FENIL)SELAN (2a).....	70
5.12. STUDIUL COMPUSULUI 1-FENILSELANIL- 4,6,8-TRIMETIL AZULENĂ (2b).....	72
5.13. STUDIUL COMPUSULUI (6-tert-BUTIL-4,8-DIMETILAZULEN-1-IL) (FENIL)SELAN (2c)	73

CAPITOLUL 6. CORELAREA PROPRIETATILOR ELECTROCHIMICE CU STRUCTURA LA 1-FENILSELANIL-AZULENE.....74

6.1. CORELĂRI DE TIP HAMMET PENTRU DERIVAȚI DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ.....	74
6.2. CALCULUL COEFICIENȚILOR DE DIFUZIE PENTRU DERIVAȚI DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ.....	75
6.3. EXPERIMENTE DE ELECTROLIZĂ LA POTENȚIAL CONTROLAT PE DERIVATI DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ.....	76
6.4. MECANISME CARE EXPLICA COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A DERIVATIILOR DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ.....	86
6.5. CONCLUZII ASUPRA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE A DERIVAȚILOR DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ.....	91

CAPITOLUL 7. FORMAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR FILME DIN DERIVAȚI DE SELENIU AZULENĂ.....92

7.1. (FILME PE BAZĂ DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ (1a).....	92
7.2. FILME PE BAZĂ DE (6-METILAZULEN-1-IL)(FENIL)SELAN (2a).....	93
7.2.1. Filme de poli(2a) pe GC.....	93
7.2.2. Filme de poli(2a) pe microcipuri.....	93
7.3. FILME PE BAZĂ DE 1,3-BIS(FENILSELANIL)-AZULENĂ (1i)	95

CAPITOLUL 8. MATERIALE DE ELECTROD NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE NANODIAMANT (ND)..... 96

8.1. STUDII DE SPECTROSCOPIE ALE MATERIALELOR DE ELECTROD NANOSTRUCTURATE.....	96
8.2. CARACTERIZĂRI ALE PULBERILOR DE ND PRIN ATR-FTIR, TEM și XPS.....	97
8.3. STUDII ATR-FTIR IN-SITU PE FILME DE ND ÎN VAPORI DE ETANOL...	98
8.3.1 Spectre IR după expunerea la vapori de etanol.....	98
8.3.2 Dependența de timp a răspunsului IR sub vapori de etanol.....	99
8.3.3 Modificările stratului de ND după expunerea la vapori de etanol.....	99
8.4. INTERACȚIUNI ALE SOLVENȚILOR CU ND.....	102
8.5. STUDII ELECTROCHIMICE PE BDD și ND-BDD.....	105
8.6 CONCLUZII ASUPRA STUDIULUI MATERIALELOR DE ELECTROD NANOSTRUCTURATE.....	108

III. CONCLUZII

C.1. CONCLUZII GENERALE.....	112
C.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	113
C3. PERSPECTIVE.....	114

IV. ANEXE

Articole publicate elaborate pe perioada tezei de doctorat.....	115
Comunicări științifice elaborate pe perioada tezei de doctorat.....	116
BIBLIOGRAFIE.....	117

V. LUCRARI PUBLICATE IN EXTENSO.....124

INTRODUCERE

Teza de doctorat intitulată CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE AVANSATE PE BAZA DE DERIVATI AZULENICI CU SELENIU SI NANODIAMANTE (CHARACTERIZATION OF ADVANCED MATERIALS BASED ON SELENIUM AZULENE DERIVATIVES AND NANODIAMONDS) se înscrie în preocupările colectivului de cercetare al Laboratorului de procese electrochimice în solvenți organici (PESO) din Universitatea POLITEHNICA din București (UPB), Facultatea Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Departamentul de Chimie anorganică, Chimie-fizică și Electrochimie.

Teza a fost elaborată în cadrul Facultății de Chimie Aplicată și Știința Materialelor din UPB și conține contribuții originale în domeniul caracterizării unor materiale avansate pe bază de derivați azulenici cu seleniu și nanodiamante. Teza se înscrie în preocupările colectivului PESO de a investiga noi derivați de azulenă prin metode electrochimice avansate și deschide noi direcții de cercetare în domeniul materialelor de electrod bazate pe nanodiamante. Preocupările colectivului de cercetare în care s-a elaborat teza sunt legate de studiul compușilor azulenici, în domeniul cărora colectivul are o contribuție de pionierat. Până în prezent au fost studiați peste 100 de compuși azulenici, cu care s-a constituit deja o

bază de date legată de reactivitatea electrochimică a acestor compuși. În aceasta teză este abordată o nouă clasă de compuși azulenici și anume derivații azulenici cu seleniu. Studiul acestor compuși și îndeosebi caracterizarea lor electrochimică este de mare importanță atât datorită implicării seleniului în ciclul de viață al organismelor vii, cât și din punct de vedere farmaceutic. Un astfel de studiu urmărește evidențierea proceselor electrochimice ale compușilor organici cu seleniu în vederea înțelegerii rolului lor din procesele redox care au loc în sistemele biologice.

Teza aduce contribuții originale legate de caracterizarea unor compuși noi cu seleniu ai azulenelor sintetizați recent în Centrul de Chimie Organică C. D. Nenițescu al Academiei Române în Colectivul de Cercetare coordonat de Dr. Alexandru C. Răzuș și Dr. Liviu Bîrzan și propune corelări ale proprietăților electrochimice cu structura unor derivaților de fenilseleniu azulenă. Interesul pentru chimia acestor compuși este justificat de structura particulară a azulenei care are un inel de cinci atomi legat de un inel cu șapte atomi cu densități electronice opuse (ridicată și scăzută). Structura polară a azulenelor (push-pull) face ca acești derivați să fie mult mai reactivi decât compușii benzenici corespunzători în toate reacțiile. Substituirea azulenei cu gruparea fenilselanil (PhSe) duce la scăderea potențialelor de oxidare și de reducere în comparație cu azulena, în pofida potențialului de oxidare relativ ridicat caracteristic pentru diaril selanide. Derivatul azulenici care constituie punctul de plecare al acestor cercetări este 1-(fenilselanil)azulena. Pe lângă acesta au fost studiați compuși substituiți la inelul de cinci atomi (tipul 1) cu grupări atrăgătoare de electroni (nitro, p-tosil, trifluoroacetil, formil, acetil, corboximetil) și cu grupări electrodonoare de electroni (feniltio, fenilselanil, oxibenzoil sau aminoacetil), precum și compuși substituiți la inelul de șapte atomi al azulenei (tipul 2) cu grupări electrodonoare (6-metil, 4,6,8-trimetil, 4,8-dimetil-6-t-butil). S-au realizat electrolize la potențial controlat pentru a stabili mecanismul proceselor redox. Cu acest prilej s-a pus în evidență atât oxidarea compușilor azulenici la selenoxid sau selenona corespunzătoare, cât și formarea unor filme polimerice. Formarea acestor filme a fost investigată prin metode electrochimice performante (voltametrie ciclică în electrolit suport sau în soluție de ferocen), cât și prin măsurători de conductivitate în două și patru puncte (s24). Ultimul tip de masuratori au fost realizate în cadrul unui stagiu doctoral efectuat la Brandenburg University of Technology, Faculty of Natural Sciences, Department of Nanobiotechnology (Prof. V.M. Mirsky), Cottbus, Germania în cadrul proiectului european "New materials and devices based on conducting polymers and their composites" (POLYCON), finanțat de German Federal Ministry of Education and Research (Grant no. 01DS13013).

A doua direcție de cercetare abordată în teză este legată de materiale de electrod nanostructurate pe bază de nanodiamant (ND). S-au realizat studii de spectroscopie ale materialelor de electrod nanostructurate și caracterizări ale pulberilor de ND, precum și studii ATR-IR in-situ pe filme de ND în vapori de etanol pentru a se stabili interacțiunile solvenților cu ND și studii electrochimice pe electrozi din diamant dopat cu bor (BDD) și din diamant dopat cu bor cu filme de nanodiamant depuse pe suprafață (ND-BDD). O parte din aceste studii au fost realizate în cadrul unui stagiu doctoral POSDRU efectuat la University College London, Department of Chemistry, Anglia (prof. Katherine HOLT).

Teza este structurată în două părți și cuprinde 8 capitole. PARTEA I – CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ (3 capitole) și PARTEA a-II-a – CONTRIBUȚII ORIGINALE (5 capitole). Teza are un număr total de 122 pagini redactate la 1 rând, din care 51 de pagini Partea I și 71 de pagini Partea a II-a. Teza cuprinde 8 tabele, 100 figuri și 2 scheme. La sfârșitul lucrării sunt prezentate peste 160 referințe bibliografice în ordinea citării lor în text precum și lucrările in extenso publicate pe parcursul tezei.

Prima parte a tezei (capitolele 1-3) prezintă datele de literatură cu privire la stadiul actual al cunoașterii în domeniul materialelor nanostructurate preparate și caracterizate prin procedee electrochimice. **Capitolul 1**, intitulat **STUDII ELECTROCHIMICE ȘI SPECTROELECTROCHIMICE ASUPRA FORMĂRII DE POLIAZULENE** cuprinde câteva

generalități asupra filmelor de poliazulenă, precum și caracterizări electrochimice ale acestora și studii privind creșterea polimerilor prin experimente spectroelectrochimice. **Capitolul 2** intitulat CHIMIA REDOX A SUPRAFEȚELOR DE NANODIAMANT (ND) prezintă aspecte caracteristice legate de caracterizarea materialelor de ND prin metodele FTIR ȘI TEM, precum și investigații ale electrozilor modificați cu ND prin voltametrie ciclică (CV), cu detalii legate de efectul diametrului particulelor de ND, al pH-ului soluției, al tăriei ionice și al vitezei de baleiaj asupra răspunsului CV pe electrozi modificați cu ND. În acest capitol sunt prezentate datele de literatură privitoare la SPECTROSCOPIA ATR IR *in situ* pentru ND, precum și efectul proprietăților fizico-chimice asupra proceselor catalizate de ND. Sunt discutate mecanismele de creștere catalitică a curentului cu accent pe influența dimensiunii particulelor de ND și a pH-ului asupra creșterii de curent, precum și a altor parametri ca tăria ionică, adsorbția, viteza de baleiaj. **Capitolul 3** intitulat TEHNICI EXPERIMENTALE FOLOSITE ÎN STUDIILE EFECTUATE este dedicat altor tehnici experimentate cu prilejul tezei, în afara celor electrochimice pe electrozi inerti. Este prezentat principiul și avantajele caracterizării filmelor polimerice prin măsurători de conductivitate în 2 și 4 puncte (s24), precum și al reflexiei totale atenuate (ATR) care reprezintă un instrument versatil pentru spectroscopia FT-IR.

Partea a doua a tezei (capitolele 4-8) prezintă contribuțiile originale aduse de teză. **Capitolul 4** descrie aspectele particulare cu privire la experimentele realizate: echipamente folosite, reactivii chimici folosiți și metodologia de lucru folosită la realizarea experimentelor. **Capitolul 5** intitulat STUDII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELECTROCHIMICE ALE UNOR FENILSELENIL AZULENE prezintă studii electrochimice detaliate legate de 13 derivați azulenici cu seleniu. **Capitolul 6** intitulat CORELAREA PROPRIETĂȚILOR ELECTROCHIMICE CU STRUCTURA PENTRU FENILSELENIUAZULENE conține corelări ale proprietăților electrochimice cu structura pentru fenilseleniu azulene, precum și calculul coeficienților de difuzie pentru derivați de 1-fenilselanil-azulenă și experimente de electroliză la potențial controlat pe acești derivați care au condus la elaborarea unor mecanisme de reacție care explică comportarea electrochimică a acestor compuși. **Capitolul 7** intitulat FORMAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR FILME DIN DERIVAȚI DE SELENIU AZULENĂ conține dovezi experimentale privind formarea electrochimică a unor filme din derivați de seleniu azulene. **Capitolul 8** intitulat MATERIALE DE ELECTROD NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE ND rezumă rezultatele obținute pe materiale de electrod nanostructurate pe baza de ND (studii de spectroscopie ale materialelor de electrod nanostructurate, caracterizări ale pulberilor de ND prin ATR, FTIR, TEM și XPS, studii ATR-IR *in-situ* pe filme de ND în vapori de etanol, interacțiuni ale solvenților cu ND, precum și studii electrochimice pe BDD și BDD-ND în soluții de ferocen.

Partea a III-a a tezei cuprinde concluziile lucrării de doctorat. Concluziile generale ale lucrării și posibilitățile de dezvoltare ulterioară sunt prezentate în finalul lucrării alături de contribuțiile originale ale autoarei.

Teza se încheie cu un capitol de Bibliografie conținând 162 referințe bibliografice și cu anexarea lucrărilor publicate *in extenso*.

MULȚUMIRI

În elaborarea acestei lucrări m-am bucurat de colaborarea unor specialiști cu calități profesionale și umane de excepție, cărora doresc să le mulțumesc.

Doresc să exprim recunoștința, respectul și mulțumirile mele conducătorului de doctorat, doamnei prof. dr. ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU de la Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Universitatea POLITEHNICA din București, pentru răbdarea cu care m-a susținut și m-a sprijinit pe parcursul anilor de studii doctorale, pentru competența

profesională și calitățile umane deosebite, pentru sprijinul profesional cu care m-a îndrumat pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Sincere mulțumiri membrilor comisiei de doctorat: prof.dr. Katherine B. HOLT, conf.dr.ing. Anca COJOCARU, prof.dr.ing Gabriela STANCIU pentru solitudinea cu care au analizat lucrarea mea. Mulțumesc de asemenea doamnei prof. dr. chim. Elena DIACU, președintele comisiei de doctorat.

Mulțumesc membrilor din comisia de îndrumare: prof. em. Olga IULIAN, prof. em. Teodor VIȘAN, prof. em. Aurelia MEGHEA.

Adresez mulțumiri speciale doamnei dr. Katherine B. Holt de la University College London (UCL) din Londra, Anglia pentru efectuarea studiilor de suprafață care au făcut subiectul unui capitol din teză.

Îi mulțumesc de asemeni domnului dr. Vladimir MIRSKY de la Faculty of Ecology and Natural Sciences (Faculty 2), Brandenburg University of Technology Cottbus - Senftenberg Germania pentru ajutorul dat în efectuarea măsurătorilor de conductivitate prin tehnica în 2 și 4 puncte.

Mulțumesc în mod special colegilor din cadrul Laboratorului de Electrochimie Organică din cadrul Departamentului de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor: dr. ing. George BUICĂ, dr. ing. Magdalena-Rodica BUJDUVEANU, dr. ing. Cristina-Andreea AMARANDEI, d-nei Elena MANEA, doctorand Georgiana-Luiza ARNOLD pentru ajutorul profesional, răbdarea și prietenia lor, precum și pentru colaborarea științifică.

În final aș vrea să mulțumesc familiei mele pentru că a acceptat toate sacrificiile impuse de implicarea mea în activitățile legate de pregătirea și elaborarea acestei teze.

Mulțumesc pentru susținerea financiară oferită de Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane, ID-132395 InnoRESEARCH și proiectului UEFISCDI ID PN-II-PT-PCCA-2013-4-2151, Senzori pentru metale bazați pe electrozi modificați cu azulene pentru controlul calității apei, contract nr. 236/2014.

Autoarea

I. CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 4

DETALII EXPERIMENTALE REFERITOARE LA STUDIILE EFECTUATE

4.1. APARATURA FOLOSITĂ

4.1.1. Aparatura folosită pentru studii electrochimice și formare de filme

Investigațiile electrochimice au fost realizate folosind un potențostat AUTOLAB 100 (EcoChemie, Utrecht, The Netherlands) sau un PGSTAT 12 AUTOLAB, iar măsurătorile amperometrice au fost realizate cu un potențostat Tacussel PRG-DL.

Experimentele electrochimice au fost efectuate folosind un sistem convențional de trei electrozi [95, 96, 97, 98]. Pentru mediu apos ca electrod de referință s-a folosit un electrod saturat de calomel, iar o foaie de platină a servit drept contraelectrod. Pentru mediul organic (în electrolitul pe bază de acetonitril) au fost utilizați ca referință electrozii de Ag/Ag^+ (AgNO_3 10^{-2} mol L^{-1} în CH_3CN + 0,1 mol L^{-1} LiClO_4 , respectiv 0,1 mol L^{-1} TBAP).

Experimentele RDE au fost efectuate cu ajutorul unui electrod disc rotitor Tacussel la o viteză de baleiaj de 0.01Vs^{-1} , cu viteză de rotație între 100 și 2000 rpm.

Pentru studiile electrochimice inițiale, electrozii de lucru au fost discuri de carbon vitros staționari și rotativi cu diametrul de 3 mm. Suprafața activă a fost curățată înainte de fiecare experiment cu pastă diamantată (0,2 μm) și clătită cu solvent pur (acetonitril). Un fir de platină a fost folosit ca electrod auxiliar. Electrocul de referință a fost de $\text{Ag} / 10 \text{ mM AgNO}_3$ în 0,1 M TBAP, CH_3CN . În experimentele efectuate în acetonitril, potențialul a avut drept referință potențialul redox al cuplului feroce / ferricinium (Fc / Fc^+), care în condițiile

noastre experimentale a fost +0.07V. Toate aceste experimente au fost efectuate la temperatura camerei, sub atmosferă de argon.

4.1.2. Aparatura pentru măsurătorile de conductivitate

Măsurătorile de conductivitate au fost realizate folosind un sistem electrochimic computerizat, AUTOLAB PG STAT 12 cuplat la o celulă electrochimică (fig.4.1) teflonată. Ca electrod de lucru s-a folosit un electrod microcip (Interdigitated four contact gold electrode) de aur pe care s-a depus electrodul de referință (ER) (figura 4.2) [115]. Desig-ul acestui electrod este descris în [80]. Electrozii exteriori au o lățime de 10 μm , electrozii interiori de 5 μm și distanța dintre electrozi este de 5 μm . Cele 4 dungi care formează cei 2 electrozi interni și cei 2 electrozi externi au fost depuse pe suprafață astfel încât același electrod exterior să fie comun pentru electrozii interiori plasați pe ambele fețe ale sale [80]. Drept contraelectrod s-a folosit un fir de Pt. Ca electrod de referință s-a folosit electrodul Ag/AgCl depus pe microcip.

Montajul pentru măsurătorile simultane *in situ* în 2 și 4 puncte este prezentat în fig.5. Electrocul interdigital cu 4 contacte acoperit cu un polimer conductor este conectat la o sursă (K2400), care aplică pulsuri de tensiune de 50 mV de polaritate alternantă între cei 2 electrozi externi (EE) și măsoară curentul rezultat. În timpul pulsurilor de tensiune aplicate un voltmetru de impedanță ridicată (K617) măsoară căderea de tensiune dintre electrozii interiori (EI). Spre deosebire de schemele obișnuite cu pulsuri de curent aplicate, configurația măsurătorilor a fixat tensiunea aplicată, ceea ce conferă protecție polimerului și electrozilor, împiedicând distrugerea lui datorată unei tensiuni foarte ridicate. Rezistența firelor de aur care fac legăturile, care contribuie la rezistența măsurată în tehnica în 2 puncte, a fost măsurată direct și scăzută. Pentru a controla starea redox a filmului polimeric s-a aplicat unuia dintre electrozii exteriori un potențial electric definit în raport cu electrodul de calomel saturat (SCE) plasat în electrolit. Ca sursă de potențial s-a folosit o ieșire de potențial programată de la Keithley 617. Caracteristicile curent-tensiune au fost măsurate prin intermediul schimbărilor de amplitudine ale pulsurilor de tensiune. Pentru măsurătorile caracteristicilor curent-tensiune prin tehnica în 2 și 4 puncte au fost folosite valorile tensiunii între electrozii interiori și exteriori.

4.1.3. Aparatura pentru ATR

S-au înregistrat spectre medii în infraroșu (100 scanari) în modul de reflexie totală atenuată (ATR) folosind un spectrometru tensor Bruker 27 FTIR menținut la temperatura camerei prevăzută cu un detector DLaTGS având o rezoluție de 4 cm^{-1} . Accesoriul ATR constă într-o prismă de diamant care lucrează cu o singură reflecție. Spectrele de fundal au fost colectate înainte de fiecare experiment (100 scanări). Prismă de diamant a fost curățată între fiecare experiment prin spălare și stergere inițială cu metanol, apoi cu iso-propanol și la final cu apă. Pentru curățarea prismei ATR s-au folosit servetele Whatman® de tip 105 cu dimensiunile 100x105 mm (Maidstone, Anglia) care au fost uscate riguros cu un current de N_2 (din rețeaua laboratorului) între fiecare etapă. S-a folosit un cuptor tubular orizontal de tip carbolit MTF 1200 pentru pre-tratarea și oxidarea mostrelor de nanodiamant (ND). Unitatea de control a temperaturii și componentele electronice asociate acesteia au fost proiectate și construite în laborator. Imaginile TEM au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat Jeol JEM 2100 TEM având un voltaj accelerat de 200 kV folosind un filament Lab6. Grilele TEM de film de carbon Holey (50, S147A3) acoperite cu cupru au fost folosite ca și suport pentru nano-particule (Agar Scientific). Caracterizarea ND s-a efectuat folosind un spectrometru XPS cu un sistem științific termo K-Alpha XPS și o sursă mono cromatică Al K-alfa ($E=1486.6\text{ eV}$). Spectrele de rezoluție mare XPS au fost procesate și analizate folosind CasaXPS (versiunea 2.3.16, Casa Software Ltd.). Spectrele au fost fitate pe curbele Gaussian-Lorentzian, presupunând că forma maximelor (peak) este 70% Gaussian și 30% Lorentzian, după eliminarea unui fond Shirley. Lățimea tuturor picurilor (peakuri) de deconvoluție la

jumătate a fost setată la același nivel cu cea pentru picul principal pentru legătura C-C, dar valoarea absolută nu a fost afectată. [139]

4.2. REACTIVI

4.2.1. Reactivi pentru studii electrochimice și formare de filme

Toți compușii utilizați pentru sinteză au fost achiziționați de la Aldrich și utilizați fără altă purificare. Acetonitrilul (Rathburn, calitate HPLC) și percloratul de tetrabutilamoniu (TBAP) folosite ca solvent și respectiv sare a electrolitului suport au fost de la Fluka și au fost utilizați ca atare [95, 96, 97, 98]. Compușii azulenici cu seleniu au fost sintetizați conform procedurii descrise anterior [112, 113]. Sinteza de 1-(fenilselanil)-3-tosilazulenă (1c) a fost efectuată după cum urmează: la o soluție de 1-tosilazulenă (141 mg, 0,5 mmol) în clorură de metilen (1 mL) introdusă într-un balon cu fund rotund echipat cu o trapă de ulei pentru a evita contactul cu atmosfera se adaugă clorura de fenilselenil (96 mg, 0,5 mmol) și soluția se agită magnetic timp de 2 ore la temperatura camerei.

Apoi temperatura se ridică la 45-50°C când solventul se evaporă. Amestecul de reacție solid se agită timp de încă 30 de minute. Apoi se preia în clorură de metilen și se cromatografiază pe silicagel cu eter de petrol (40°C)-diclormetan (DCM) și apoi cu DCM. Prima fracțiune este galbenă (compuși neidentificați de seleniu care nu conțin azulenă), a doua, care conține produsul dorit (183 mg, randament 84%) este albastru-violet, în timp ce a treia este roșu-violet și conține 1-tosilazulenă (13 mg). 1-(fenilselanil)-3-tosilazulenă a fost separată sub formă de cristale ciclamen, p.t. 136 ° C.

4.2.2. Reactivi pentru măsurătorile de conductivitate

Pentru măsurătorile de conductivitate s-a folosit unul dintre liganzi (6-methylazulene-1-yl)(phenyl)selan (L) preparat conform 4.2.1. Ceilalți reactivi (acetonitrile, perclorat de tetra-butyl-amoniu, citrat de sodiu, acid clorhidric și clorura de sodiu) au fost utilizați fără purificări suplimentare [115].

4.2.3. Reactivi pentru studii prin ATR

ND (sub formă de particule cu diametrul de 10 nm, >97%) a fost achiziționat de la Sigma-Aldrich (Dorset, Anglia). Etanolul (>99.5%) a fost achiziționat de la Merck (Darmstadt, Germania).

4.3. MODUL DE LUCRU PENTRU STUDIILE EFECTUATE

4.3.1. Modul de lucru pentru studii electrochimice și formare de filme

Experimentele electrochimice au fost efectuate într-o celulă electrochimică cu trei electrozi sub atmosferă de argon la 25°C [95, 96, 97, 98]. Electrocul de lucru a fost un disc de carbon vitros (3 mm în diametru de la Metrohm) pentru CV, DPV și RDE, sau o placă de carbon vitros de aproximativ 2,8 cm², pentru electroliza la potențial controlat (CPE). Sistemul Ag/10 mM AgNO₃ + 0,1 M TBAP în acetonitril a fost folosit ca electrod de referință și o sită de platină a servit ca contraelectrod. Electrocul de lucru a fost curățat cu pastă de diamant de 0,1 μm, înainte de fiecare experiment. Potențialele au fost raportate la potențialul cuplului ferocen/ferricinium (Fc/Fc⁺), care a avut o valoare de 0,07 V, în condițiile experimentale folosite. Curbele anodice și catodice DPV, CV și RDE au fost înregistrate în mod individual, pornind de la 0 V. În general, curbele CV, au fost înregistrate la o viteză de baleiaj de 0,1 V/s sau la diferite viteze de baleiaj (0,1-1 V/s), atunci când s-a studiat această influență. Curbele DPV au fost înregistrate la 0,01 V/s, cu o înălțime de puls de 0,025 V și un increment de timp de 0,2 s. Experimentele RDE au fost înregistrate la 0,01 V/s, cu viteze de rotație între 500 și 2000 rpm.

Experimentele CPE au fost efectuate într-o celulă cu trei electrozi, termostată la 25°C, pe placă de carbon vitros sub atmosferă de argon, folosind agitare mecanică. În timpul electrolizei, curbele CV și DPV au fost înregistrate pe un electrod de carbon vitros (3 mm diametru de la CH Instruments) ca electrod de lucru, iar amestecul de reacție a fost analizat prin cromatografie în strat subțire (TLC) pe plăci de silicagel, utilizând amestecuri de eter de petrol și diclormetan (DCM) ca eluent. Amestecul de reacție final a fost pus pe apă, extras în

DCM, spălat și separat prin cromatografie pe coloană de silicagel, utilizând amestecuri de eter de petrol și DCM ca faze mobile. Frațiunile eluate au fost analizate prin TLC și spectrometrie de masă (MS).

Experimentele electrochimice pe ND sau ND BDD s-au efectuat într-o celulă electrochimică la 25°C. Electrocul de lucru a fost un disc de BDD (3 mm în diametru de la UCL) pentru CV, DPV și RDE. Sistemul Ag/10 mM AgNO₃ + 0,1 M TBAP în acetonitril a fost folosit ca electrod de referință și o sită de platină a servit ca contraelectrod. Electrocul de lucru a fost obținut prin picurare (*drop coating*); s-a picurat 1 microL de suspensie de ND de 100nm în apa bidistilată pe BDD (fixat pe un suport din polistiren) curățat cu pastă de diamant de 0,1 μm, înainte de fiecare experiment. Electrocul s-a lăsat la uscat circa 12ore. Curbele anodice și catodice DPV și CV au fost înregistrate în mod individual. În general, curbele CV, au fost înregistrate la o viteză de baleiaj de 0,01 V/ s sau la diferite viteze de baleiaj (0,01-0,5 V/s), atunci când s-a studiat această influență. Curbele DPV au fost înregistrate la 0,01 V/ s, cu o înălțime de puls de 0,025 V și un increment de timp de 0,2 s.

4.3.2. Modul de lucru pentru măsurătorile de conductivitate

Curbele CV au fost, în general, înregistrate la o viteză de baleiaj de 0,1 Vs⁻¹, sau la diferite viteze de baleiaj (0,1 - 1 Vs⁻¹) - atunci când se studiază influența acestui parametru. Curbele DPV au fost înregistrate la 0,01 Vs⁻¹ cu o înălțime a pulsului de 0,025 V și un pas de timp de 0,2 s.

Pe electrocul interdigital de aur cu patru contacte (Fig. 1A) a fost depus electrocul de referință (figura 1b), Ag / AgCl. Depunerea electrocului de referință pe microcip a fost realizată prin [115]: I. depunere de Ag (prin imersarea cipului în sol de AgNO₃ 10 mM) prin metoda galvanometrică la $i = -5.10^{-6}$ A; $t=1800s$; depunerea de Ag (gri cenușiu) s-a vizualizat la microscop; II. depunerea de AgCl prin imersarea electrocului obținut la punctul I în soluție de HCl 0,1 M și polarizarea galvanostatică a electrocului cu $i=5.10^{-6}$ A; $t=1200s$. După spălare cu apă distilată, electrocul s-a uscat cu un suflător cu aer, iar depunerea s-a vizualizat la microscop Nikon Eclipse LV 100 (depunere gri stralucitoare).

Soluțiile tampon apoase pentru măsurătorile de conductivitate au fost proaspăt preparate înainte de fiecare experiment după rețete cunoscute din citrat de sodiu 0,1 M, acid clorhidric și soluții de clorură de sodiu.

4.3.3. Modul de lucru pentru studiile prin ATR

Pulberea de ND a fost tratată într-un cuptor la temperatura de 425°C timp de 4 ore incluzând timpuri de creștere a temperaturii, care au fost setați la 10°C min⁻¹) înaintea efectuării oricărui experiment [139]. Acest proces s-a efectuat pentru a elimina orice urmă de carbon grafitic sp² de la suprafață și pentru maximizarea numărului de grupări funcționale terminale cu oxigen [128]. A fost preparată o suspensie ND prin adăugarea de ND oxidat (1.50 μg) în apă deionizată (1,0 mL). Suspensia a fost agitată și sonicată la putere mică, dar nu s-a încercat deloc spargerea agregatelor principale sau formarea unui coloid stabil. Pe prisma ATR, curățată și uscată, s-a adăugat sub formă de picături suspensia de ND (1 μL), ducând la formarea unui film care s-a lăsat la uscat în aer pentru formarea unui strat aderent înainte de caracterizare. Este dificil să se determine grosimea stratului de ND rezultat, dar adăugarea acestuia prin picături pe suprafețe similare conduce la formarea de agregate din pulberi ND având multi-straturi, cu grosimi mai mari de 10μm, grosimi estimate din microscopia optică. Deoarece unda evanescentă de IR pătrunde până la 3 μm deasupra prisme de diamant ATR, se cercetează doar prezența stratului de pulbere ND și nu regiunea de deasupra.

O celulă cu trapă de lichid de sticlă a fost plasată deasupra mostrei și s-a trecut un curent de aer uscat timp de o oră (1L min⁻¹). Aerul uscat a fost preparat prin trecerea aerului din linia de aer comprimat din laborator printr-un filtru și un exicator. S-a înregistrat un spectru IR pentru stratul uscat de ND care a fost considerat ca fond pentru toate spectrele care au fost înregistrate ulterior. Linia de aer a fost apoi direcționată ca să barboteze printr-o soluție de etanol înainte de a intra în celula cu gaz, trecând astfel vapori de etanol deasupra

suprafeței stratului de ND. Concentrația de etanol din curentul de gaz nu a fost măsurată, dar s-a presupus că vaporii au fost aproape de saturație cu etanol. Apoi s-au înregistrat spectrele de IR la intervale de 90 s timp de 2 ore.

CAPITOLUL 5

STUDII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELECTROCHIMICE ALE UNOR FENILSELANIL AZULENE

În cadrul acestei teze a fost efectuată caracterizarea electrochimică detaliată a 1-fenilselenil azulenelor din Figura 5.1., în mod asemănător, prin CV, DPV și RDE. Curbele anodice și catodice au fost înregistrate cu fiecare tehnică pentru diferite concentrații de 1-fenilselenil-azulenă (0 - 5 mM) în acetonitril (CH_3CN) cu TBAP dizolvat (0,1 M). Caracterul reversibil (r), ireversibil (i), sau cvasireversibil (q) al fiecărui proces a fost atribuit pe baza curbelor CV și din dependența curentului primului pic de oxidare de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj au fost evaluați coeficienții de difuzie. Curbele DPV au permis stabilirea numărului real de procese electrochimice (această metodă permițând o mai bună evaluare a potențialelor de pic), în timp ce numărul de electroni implicați în fiecare proces a fost estimat folosind atât curbele DPV cât și RDE. Rezultatele obținute pentru toți compușii din Figura 5.1. sunt prezentate în tabelele 5.1 și 5.2 și vor fi discutate în continuare. Detalii despre unii dintre compușii investigați sunt date mai jos.

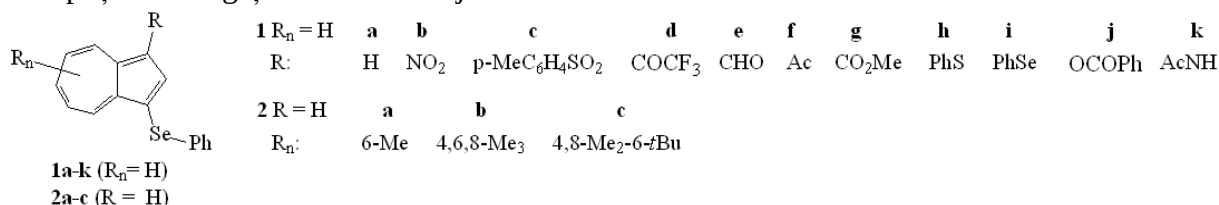


Figura 5. 1. Structura compușilor investigați

5.1. STUDIU ASUPRA COMPUSULUI 1-(FENILSELANIL)-AZULENĂ **1a** ($R = \text{H}$)

Curbele DPV, CV și RDE anodice și catodice obținute pentru compusul de bază **1a** la diferite concentrații sunt prezentate comparativ în Figura 5.2A-C. Dependențele liniare ale principalilor curenți de pic cu concentrația sunt date în fiecare medalion din aceste figuri. Chiar dacă picurile sunt mai bine evidențiate în DPV, rezultatele fiecărei metode sunt importante, iar acestea pot fi bine corelate, așa cum se va arăta în continuare.

Curbele DPV (Figura 5.2A) arată că în domeniul anodic există un pic anodic principal a1 la +0,36 V, urmat de o succesiune de picuri mai mici (din care se evidențiază a2 și a3). În domeniul catodic, există un pic principal c1 la -1,827 V și un pic mai puțin intens c2 la -2,72 V.

Curbele CV (Figura 5.2B) arată că, în domeniul catodic, există două picuri principale corespunzătoare picurilor DPV notate c1 și c2. În domeniul anodic, există un pic principal, care corespunde lui a1, urmat de o secvență de picuri mai mici. Acestea din urmă au corespondență cu picurile DPV doar până la un potențial de polarizare de aproximativ 1 V (Figura 5.2B). Pentru compusul **1a** procesele care au loc la potențiale mai mari sunt observate numai în CV la concentrațiile de 1 și 2 mM; la 3 mM, această regiune a curbei CV are curenți mai mici. Rezultatele pot fi explicate prin formarea de filme (favorizate de concentrații mai mari de **1a** și viteze mici de baleiaj a potențialului) pe electrod la aceste potențiale (așa cum va fi de asemenea, demonstrat în continuare, prin RDE). Astfel cum viteza de baleiaj la DPV este de 10 ori mai mică (0,01 V/s) decât viteza de baleiaj (0,1 V/s) la CV, există mai mult timp pentru polimerizare în experimentele DPV, iar curenții DPV în acest interval de potențiale tind spre zero. Pe măsură ce crește concentrația curentul scade în acest domeniu de baleiaj, atât în experimentele DPV, cât și în CV.

Tabelul 5.1. Potențialele (V) picurilor anodice (a) și catodice (c) obținute prin metoda DPV, pentru compușii 1-fenilselanilici de tipul 1 și 2 și pentru 1,3-bis(feniltio)azulene

Cpd.\	R	R _n	c1	c2	c3-c5	a1	a2	a3	a4	a5-a6
1a	H	H	-1.827	-2.72	–	0.360	0.66; 0.79	0.95		
EWG										
1b	NO ₂	H	-1.318	-1.932	-2.023; -2.182; -2.341	0.750		1.409		
1c	p-MeC ₆ H ₄ SO ₂	H	-1.450	-2.980		0.744	1.011	1.526	1.810	
1d	F ₃ CCO	H	-1.353	-2.668		0.744		1.515		
1e	CHO	H	-1.434	-3.000 ^{sh}		0.711		1.410		
1f	Ac	H	-1.565	-2.519		0.609	0.852	1.322	1.550	
1g	CO ₂ Me	H	-1.591	-2.572		0.623	0.843; 1.042	1.352		
EDG										
1h	PhS	H	-1.653	-2.650		0.380	0.641	0.842	0.963	1.042
1i	PhSe	H	-1.646	-2.639		0.377	0.777	0.916	1.136	1.318; 1.590
1j	PhCO ₂	H	-1.690	-2.70(Bz ^a)		0.380		0.910	Band	
1k	AcNH	H	-1.790	-1.960		0.280	0.570	0.700	0.920	1.220-1.500
2a¹²	H	6-Me	-1.910	-2.820		0.320	0.600	0.900		
2b¹¹	H	4,6,8-Me ₃	-2.037	-2.931		0.193	0.910	1.194	1.672	
2c¹¹	H	4,8-Me ₂ -6-tBu	-2.060	-2.935		0.196	0.899	1.205	1.565	
3^b [20]	–	–	-1.750	-2.330		0.310	0.550	0.800		

^areducerea benzoatului^bpotențiale redox măsurate vs. Ag/AgNO₃, 1M în benzonitril conținând 0.1 M Et₄NClO₄ pe electrod de Pt, având drept referință ferocenu, în concordanță cu procedura folosită în [116-119]**Tabelul 5.2.** Parametrii electrochimici obținuți din experimentele CV, DPV și RDE pentru selanil azulenele de tipul 1 și 2

Cpd.\	R	R _n	i _{a1} /i _{c1} current ratio ^a	Expected i _{a1} /i _{c1} current ratio	10 ⁵ × D ^b (cm ² /s)
1a	H	H	1.9	2	0.9
EWG					
1b	NO ₂	H	1.7	2	1.3
1c	p-MeC ₆ H ₄ SeO ₂	H	2	2	1.3
1d	F ₃ CCO	H	1.7	2	1.1
1e	CHO	H	2.1	2	2.2
1f	Ac	H	2.4	2	1.5
1g	CO ₂ Me	H	1.9	2	1.1
EDG					
1h	PhS	H	1.0	1	0.5
1i	PhSe	H	0.8	1	0.2
1j	PhCO ₂	H	1.2	1	0.4
1k	AcNH	H	1.3	1	0.1
2a¹²	H	6-Me	1.7	1	1.5
2b¹¹	H	4,6,8-Me ₃	1	1	1.2
2c¹¹	H	4,8-Me ₂ -6-tBu	0.9	1	0.5

^araportul dintre curenții de pic a1 și c1 calculat din curbele RDE^bcalculat folosind Eq. Randles-Sevcik (1) unde n=2 pentru primul proces anodic (a1)

Curbele RDE (Figura 5.2C) indică procese succesive în baleiajul catodic, curenții catodici limită crescând treptat cu concentrația, așa cum este de așteptat pentru procesele controlate de difuzie convectivă. În schimb, curbele RDE anodice au evoluții particulare. Curenții limită anodici cresc într-o manieră în trepte numai până la aproximativ 1 V (în acest interval de potențial transferul de încărcare este controlat de difuzia convectivă). La potențiale mai pozitive, curenții rămân constanți și, după un anumit potențial, scad; această comportare indică acoperirea electrodului cu un film izolator. Aspectul corespunzător proceselor a2-a6

(evidențiate în CV) nu mai apare în RDE. Există o concordanță între rezultatele RDE și DPV (în care se văd numai picurile a1-a3), datorită faptului că în ambele metodele atât DPV cât și RDE potențialul este baleiat lent (0,01 V/ s).

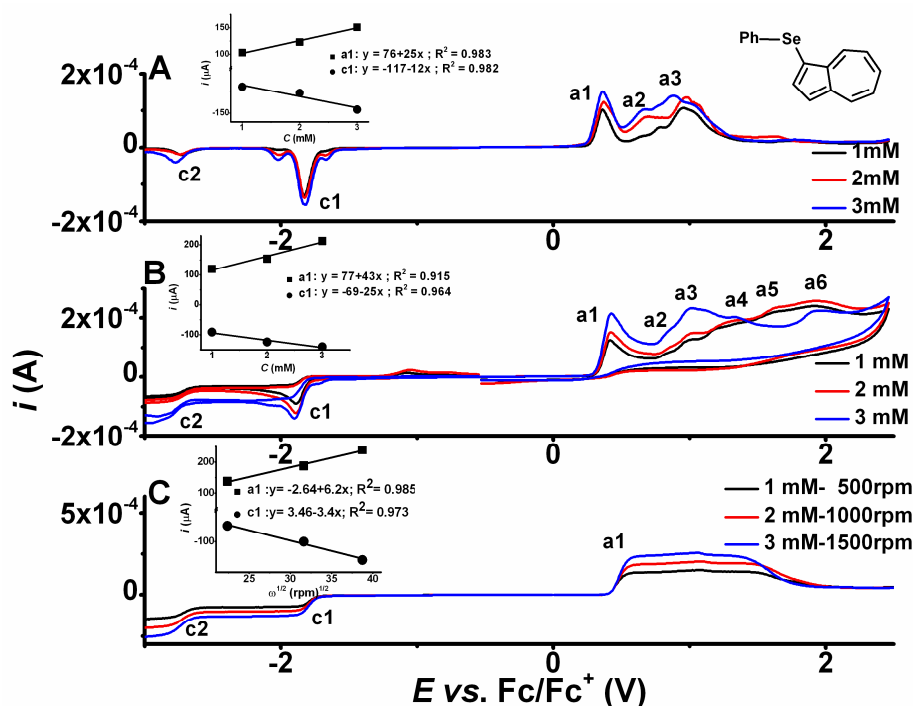


Figura 5. 2. Curbe DPV, CV (0.1 V/s) și RDE (la diferite viteze de rotație) (A, B, și respectiv C) pentru **1a** la diferite concentrații în 0.1M TBAP, CH₃CN (electrod de carbon vitros, 3 mm diametru).

În medalioane: A, B: dependențele curenților de pic (în μA) de concentrația lui **1a** (mM); C- dependența curentului limită (în μA) de rădăcina pătrată a vitezei de rotație a electrodului (rpm^{1/2}) [95]

Curbele CV pentru **1a** au fost înregistrate, de asemenea, pe diferite domenii de potențial pentru a evalua reversibilitatea fiecărui proces (Figura 5.3A). Picurile a1, a2 și c2 corespund unor procese ireversibile, deoarece acestea nu au picuri corespunzătoare în baleiajul retur, în timp ce picul a3 și c1 sunt cvasireversibile. Două picuri a1' și a1'' sunt evidențiate (Figura 5.3B) în baleiajul retur, când se baleiază cu viteze crescute de baleiaj (cu scopul de a verifica reversibilitatea picului a1). Această comportare poate fi cauzată de un proces complex, care apare în acest interval de potențial, care precede formarea de film, conform unui mecanism ECE, așa cum s-a arătat anterior pentru alte azulene [116]. De asemenea, pentru c1, picurile corespunzătoare sunt c1' și c1'', care cresc cu viteza de baleiaj, arătând, de asemenea, o comportare complexă. Curenții de pic principali cresc liniar cu rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj (medalion din Figura 5.3B), având pante similare de aproximativ 330 μA • (V/ s)^{-1/2}), indicând procese cu complexitate similară.

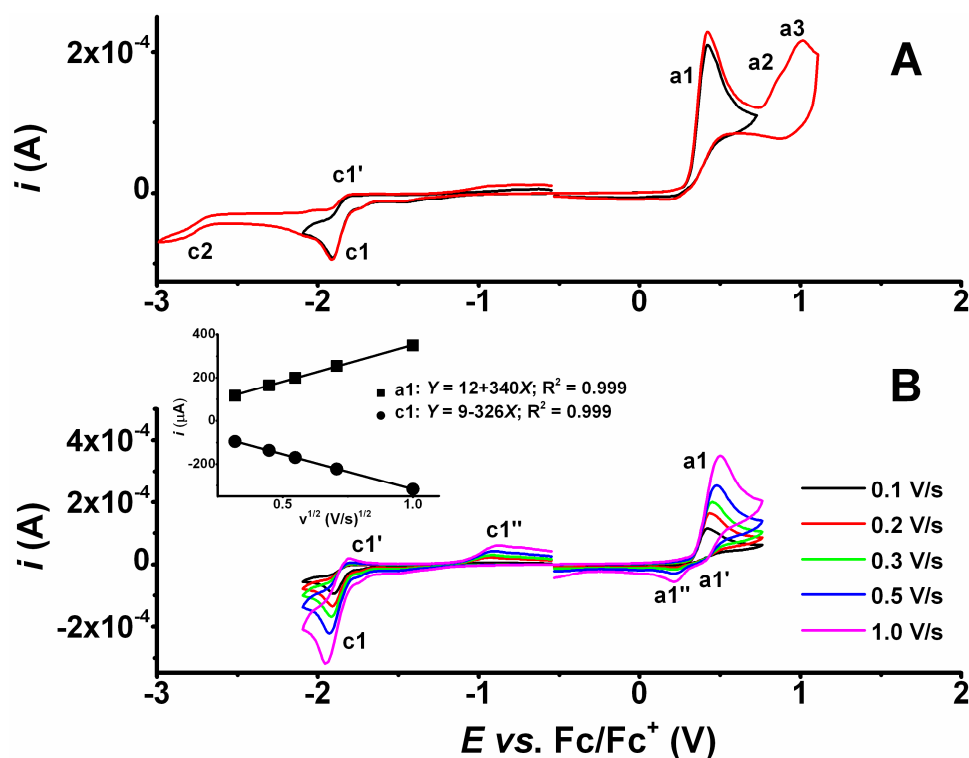


Figura 5.3. Curbe CV pe electrod de carbon vitros (3 mm diametru) pe diferite domenii de baleiaj 0.1 V/s (A) și la diferite viteze (B) pentru **1a** (3 mM în 0.1M TBAP, CH₃CN) [95]

Curbele DPV și RDE relevă un raport de 1,9 între curenții primului pic anodic (a1) și primului pic catodic (c1). Aceste valori au fost folosite pentru a calcula coeficientul de difuzie al compusului **1a**.

Curbele DPV și CV anodice și catodice obținute pentru **1a** au fost comparate cu cele ale 1-feniltioazulenei (Figurile 5.4A și respectiv 5.4B), compusul azulenici cu sulful substituit omolog cu compusul model **1a**. Curbele au fost înregistrate în aceleași condiții, pentru ambii compuși. Curbele CV pe diferite domenii de potențiale de electrod și viteze de baleiaj (care nu sunt prezentate) certifică ireversibilitatea proceselor redox pentru ambii compuși cu sulf și seleniu. Figura 5.4. arată că potențialele redox ale primelor picuri anodice și catodice pentru derivați azulenici cu sulf și seleniu sunt practic identice. Această comportare este destul de neașteptată, luând în considerare comportarea electrochimică raportată pentru calcogenuri de diaril, pentru care potențialele redox depind în mare măsură de atomul de calcogen [117-119]. Comportarea diferită a compușilor azulenici cu calcogen care au potențiale de oxidare și de reducere similare și a calcogenurilor de diaril poate fi atribuită efectului de nivelare a fragmentului azulen-1-il, care este partea cea mai puțin stabilă a moleculei.

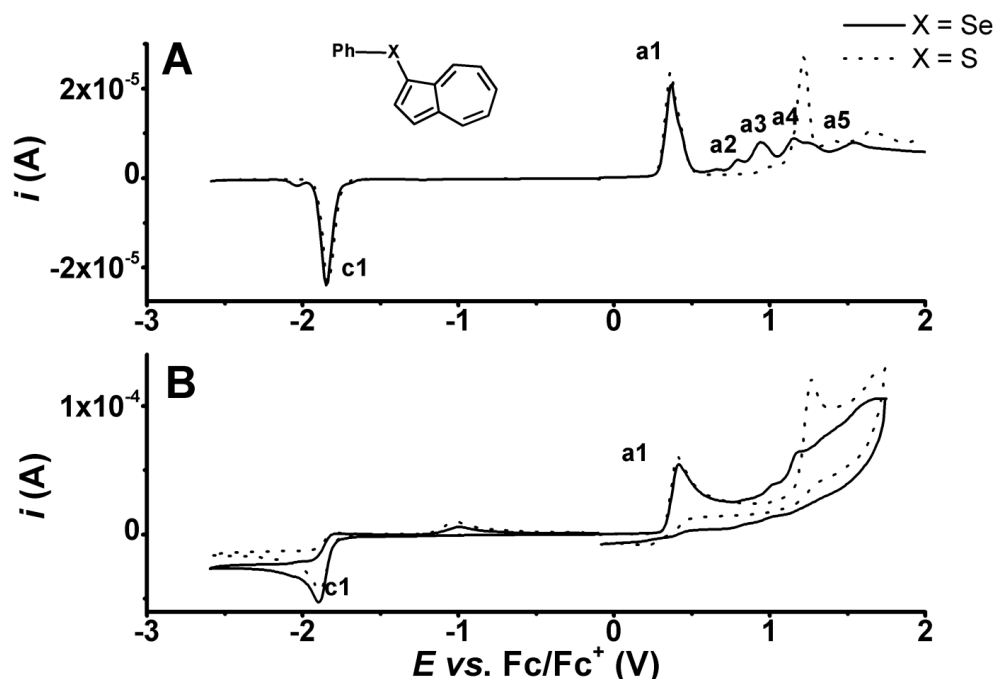


Figura 5.4. Curbe DPV și CV (0,1 V / s) (A și B) pentru compusul **1a** (1mM) - linie continuă și pentru azulen-1-il (fenil) sulfan (1mM) - linie punctată, în 0,1 M TBAP, CH_3CN (electrod de cărbune vitros, cu diametru de 3 mm)

5.2. STUDIUL 1-[3-(FENILSELANIL)AZULEN-1-IL]-2,2,2-TRIFLUOROETANONEI, **1d** (R=COCF₃)

Curbele DPV, CV și respectiv RDE obținute pentru diferite concentrații ale **1d** sunt prezentate în Figura 5.5A-C, în timp ce dependențele liniare ale curenților de pic principali de concentrație - curenții primului pic anodic (a1) și primului pic catodic (c1)- sunt evidențiați în medalioane.

Curenții de pic din CV sau DPV depind liniar de concentrația substratului confirmând controlul de masă al procesului. De asemenea, curenții de pic (a1 și c1) sunt dependenți liniar de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj, confirmând controlul prin difuziune al procesului (pantele au fost folosite pentru a calcula coeficientul de difuzie al compusului **1d**). Potențialele de pic DPV sunt prezentate în tabelul 1. Curbele DPV relevă un raport de 1,8 între curenții primului pic anodic (a1) și primului pic catodic (c1), raport confirmat de curbele RDE (1,7) (Figura 5.5C). Acest raport este aproape de raportul de 1,9, obținut pentru compusul **1a** (vezi Figura 5.2). Faptele experimentale sunt în acord cu presupunerea că picul de oxidare a1 reprezintă un proces de transfer de doi electroni, ceea ce duce la dication, în timp ce picul de reducere c1 corespunde transferului de un electron (atacul de dublă legătură C = O din **1d**, generând un radical anion conjugat).

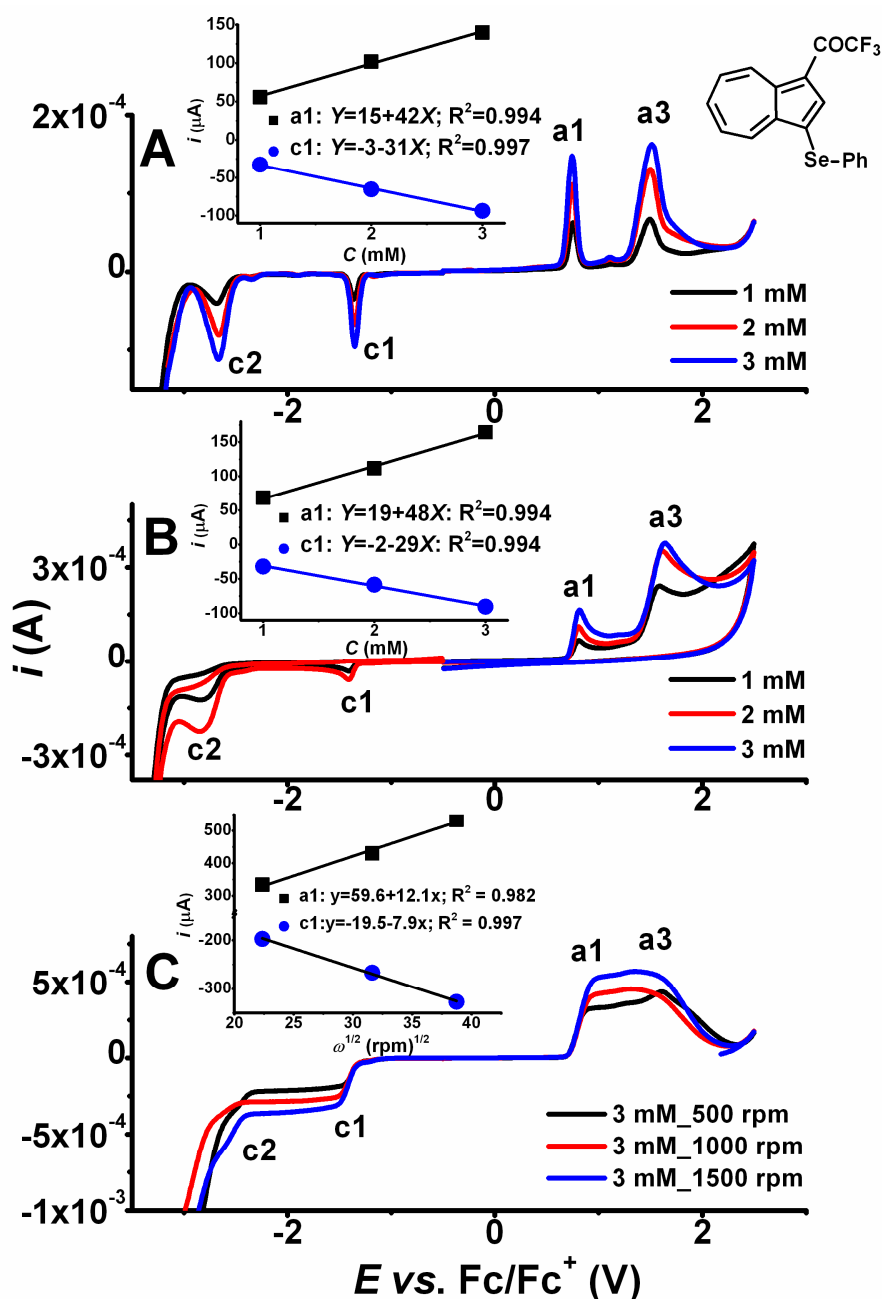


Figura 5.5. Curbe DPV, CV (0.1 V/s) și RDE (la diferite viteze de rotație) (A, B, și respectiv C) pentru **1d** la diferite concentrații în 0.1M TBAP, CH₃CN (electrod de carbon vitros, 3 mm diametru).

În medalioane: A, B: dependențele curenților de pic (în μA) de concentrația lui **1d** (mM); C- dependența curențului limită (în μA) de rădăcina pătrată a vitezei de rotație a electrodului (rpm^{1/2})

[95]

Parametrii electrochimici pentru toți derivații **1a**, substituiți cu grupuri atrăgătoare de electroni (EWG), sunt prezentați în tabelele 5.1 și 5. 2.

5.7. STUDIU ELECTROCHIMIC PENTRU 1,3-BIS(FENILSELANIL)AZULENĂ, (**1i**) (R=PhSe)

Curbele DPV, CV și RDE obținute pentru diferite concentrații ale compusului cu doi atomi de seleniu **1i** sunt prezentate în Figurile 5.10A-C, în timp ce dependențele liniare ale curenților de pic principali de concentrație – curenții primului pic anodic (a1) și primului pic catodic (c1) sunt date în medalion. Mai multe picuri anodice de diferite dimensiuni pot fi văzute în DPV și CV. Două dintre ele a1 și a3 sunt cele mai intense, fiind legate de cei doi atomi de seleniu în molecula de **1i**. Primul pic catodic c1 este atribuit unui proces

cvasireversibil (are un pic corespunzător $c1'$ în baleiajul retur, așa cum se poate observa în figura 6b). Curbele obținute prin toate metodele arată că, curenții de pic principali $a1$ și $c1$ sunt în raport de aproximativ 1, fapt care indică același număr de electroni implicați în ambele procese.

Curbele RDE anodice și catodice au diferite evoluții (Figura 5.10C). Procesele catodice sunt succesive și curenții cresc treptat. În baleiajul anodic RDE, curenții cresc în trepte numai până la aproximativ 1,5 V (în această regiune, au loc procese de difuzie controlată), iar apoi scad. Această comportare este caracteristică pentru formarea de filme izolatoare, care induce scăderi bruște de curent. Procesele (evidențiate în CV), care corespund picului $a5$ și $a6$ nu mai apar în RDE.

Deoarece, în ambele metode DPV și RDE potențialul este baleiat lent (cu aceeași viteză de baleiaj de 0,01 V/s), se obțin rezultate similare pentru procesele anodice evidențiate în curbele corespunzătoare. Scăderea curenților, după potențialul de 1,5 V sugerează acoperirea electrodului cu filme izolatoare care se produc pornind de la 1,5 V spre potențiale mai pozitive. Această comportare este în acord cu faptul că picurile CV au corespondență cu picurile DPV ($a1$ - $a4$) numai până la un potențial de polarizare de aproximativ 1,5 V (figura 5.10B). La potențiale mai mari, procesele înregistrate în CV nu mai au nici un corespondent cu cele din DPV. Ele sunt văzute doar în CV, deoarece baleiajul în CV este efectuat cu o viteză mai mare (0,1 V/s).

Influența vitezei de baleiaj asupra principalelor procese $a1$ și $c1$ observate pentru compusul **1i** poate fi evaluată din Figura 5.11. Toți curenții de pic depind liniar de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj (prezentată în medalionul din figura 5.11A), indicând procesele de difuzie controlată. Schimbarea domeniului de baleiaj (Figura 5.11B) arată că aproape toate procesele observate pentru compusul **1i** sunt ireversibile. În regiunea catodică, picul $c1$ are în baleiajul retur două picuri $c1'$ și $c1''$, care cresc odată cu viteza de baleiaj. În domeniul de potențial al primului pic anodic (până la +0,7 V), are loc oxidarea; curbele CV retur prezintă două procese conectate ($a1'$ și $a1''$). Atunci când se efectuează mai multe cicluri, aceste cicluri succesive cresc într-un mod similar celui prezentat în figura 5. 4 pentru compusul de bază **1a**.

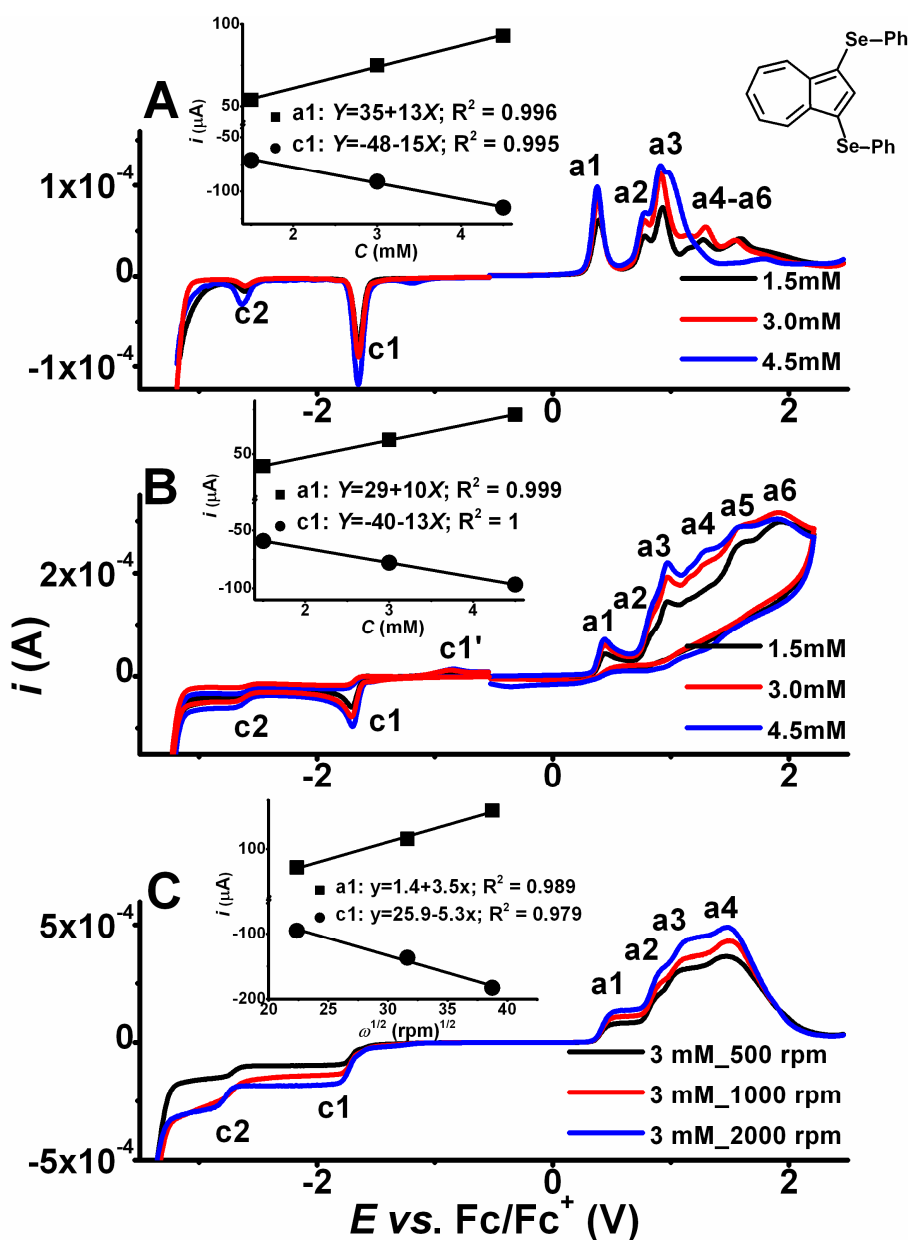


Figura 5.10. Curbe DPV, CV (0.1 V/s) și RDE (la diferite viteze de rotație) (A, B, și respectiv C) pentru **1i** la diferite concentrații în 0.1M TBAP, CH₃CN (electrod de carbon vitros, 3 mm diametru).

În medalioane: A, B: dependențele curenților de pic (în μA) de concentrația lui **1i** (mM); C- dependența curentului limită (în μA) de rădăcina pătrată a vitezei de rotație a electrodului ($rpm^{1/2}$)

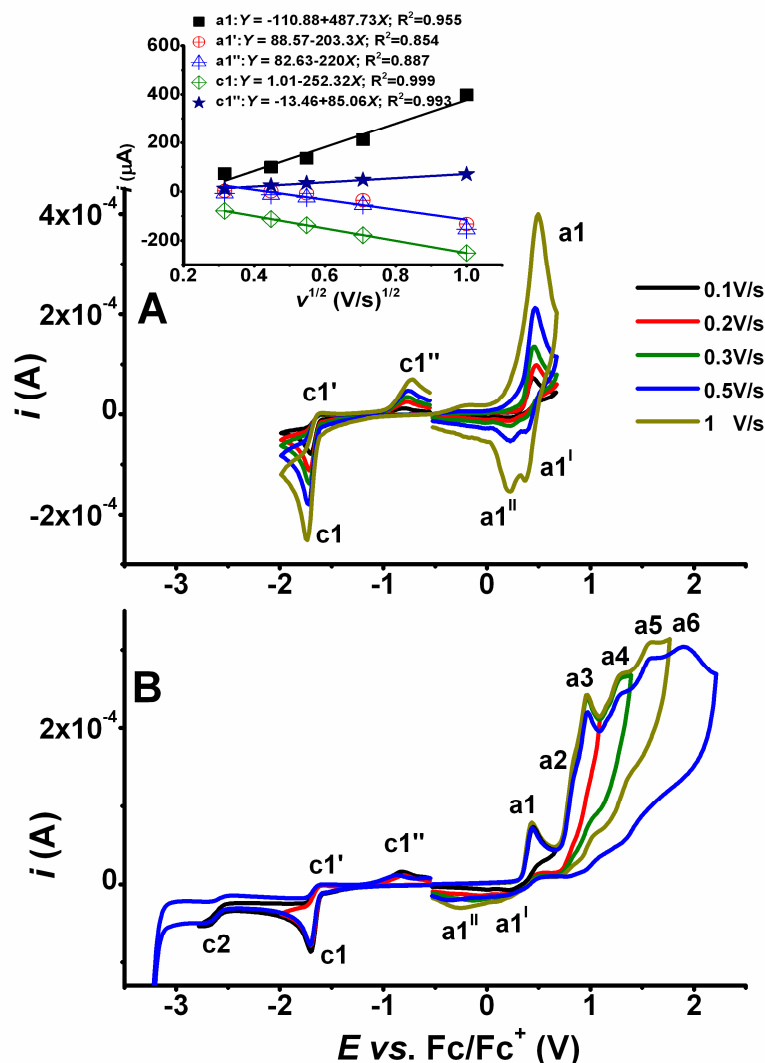


Figura 5.11. Curbe CV pe diferite domenii de baleiaj anodic și catodic și la diferite viteze de baleiaj la 0.1 V/s (A și B) pentru **1a** (4.5 mM în 0.1M TBAP, CH_3CN ; electrod de carbon vitros, 3 mm diametru) [95]

CAPITOLUL 6

CORELAREA PROPRIETATILOR ELECTROCHIMICE CU STRUCTURA PENTRU FENILSELENIUAZULENA

6.1. CORELĂRI PENTRU DERIVAȚI DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ

Când se analizează curbele electrochimice obținute pentru derivații de **1a** (prezentate în figurile 5.2 – 5.13), se poate trage concluzia că substituția modifică proprietățile redox ale compusului model **1a** (prezentat în Figura 5.1). Rezultatele privind potențialele picurilor principale sunt cuprinse în tabelul 1, în timp ce acelea pentru curenți în tabelul 5.2. Compușii din fiecare tip au fost separați printr-un spațiu liber în toate tabelele [95].

Compușii de tip 1 (**1b-1g**), unde azulena este substituită la substituenții ciclului de 5 membri cu efect de electroni (EWG: nitro, p-tosil, trifluoracetil, formil, acetyl, respectiv carboximetil) constituie primul grup; în al doilea grup (**1h-1k**), sunt compușii cu substituenți cu efect + E donor de electroni (EDG: feniltio, fenilselanil, oxibenzoil, aminoacetyl). Caracteristicile cuprinse în tabelele 1 și 2 sunt obținute din experimentele DPV efectuate în această lucrare pentru selenil azulenele de tipul 1 și 2, sau ele sunt calculate pe baza rezultatelor publicate anterior de colectivul nostru [112, 114, 115].

Privind la potențialele din tabelul 1, se poate observa că substituția la ciclul cu 5 influențează aceste valori după cum urmează: EWG crește potențialul picurilor de oxidare și reduce potențialul picurilor de reducere. De exemplu, potențialul primului pic de oxidare *a1* apare la 0,75; 0,744; 0,744; 0,711; 0,609 și 0,623 V în compușii **1b-1g**, în loc de 0,36 V (în

1a), în timp ce picul *c1* apare la -1,450; -1,353; -1,434; -1,565 și -1,591 V în loc de -1,827 V (în **1a**). În schimb, EDG afectează ușor potențialele de oxidare, dar poate scădea valoarea absolută a potențialului de reducere. De exemplu, în compușii de tip 1 (**1h-1k**), picul *a1* apare la potențiale apropiate de **1a** (0,38; 0,377; 0,370; respectiv 0,28 V), iar picul *c1* apare la -1,653; -1,646; -1,690; și -1,790 V în loc de -1,827 V (în **1a**).

Substituția la ciclul cu 7 cu grupe alchil în compușii de tip 2 (**2a-2c**) a dus la o scădere a potențialelor de oxidare și la o creștere a potențialului de reducere. De exemplu, picul *a1* apare la 0,32; 0,193 și respectiv 0,196 V, în loc de 0,36V (în **1a**), iar picul *c1* apare la -1,910; -2,037 și respectiv -2,060 V, în loc de -1,827 V (în **1a**). Această comportare evidențiată de variația potențialelor primului pic de oxidare, poate fi coroborată cu stabilitatea redusă a acestora în condiții atmosferice; acești compuși sunt stabili datorită energiei structurii cristalelor lor.

Parametrii electrochimici obținuți din curenții din experimentele CV, DPV și RDE pentru azulene selenil de tipul 1 și 2 sunt prezentați în tabelul 2, fiind calculate și rapoartele curenților *a1/c1*. Acestea sunt de aproximativ 2: 1 pentru compușii de tip 1 substituiți cu EWG (**1b-1g**). În cazul **1b**, acest raport este de 1,7; diferența se datorează interferenței reducerii grupării NO₂. În cazul **1f**, acest raport este mai mare (2,4) decât era de așteptat (2), fiind afectat de oxidarea grupării acetil.

Pentru compușii **1h-1k**, substituiți cu EDG, raporturile curenților *a1/c1* s-au considerat de aproximativ 1: 1. Compușii disubstituiți deosebiți **1i** și **1h**, cu PhSe, respectiv, grupări PhS în poziția 3 a ciclului cu 5 azulenici au raporturi de curenți *a1/c1* de aproximativ 1: 1 (1,0 și 0,8) și același număr de electroni (2) implicați în primul pic de oxidare *a1*, care arată că nu există o diferență esențială între acești compuși calcogenați.

În compușii de tip 2 (**2a, 2b, 2c**), unde azulena este substituită la ciclul cu 7 atomi cu EDG, raporturile curenților *a1/c1* au valori de aproximativ 1, cu excepția lui **2a**, care are 1,7. Motivul pentru acest lucru nu este destul de clar. Proporția poate fi crescută datorită unei posibile supraoxidări a radicalului cation sau dicationului la catena laterală. Gruparea 6-Me, de asemenea, poate fi oxidată parțial la 6-CH₂OH, ceea ce mărește raportul *a1/c1* pentru compusul **2a** (la 1,7).

6.2. CALCULUL COEFICIENȚILOR DE DIFUZIE PENTRU DERIVAȚII DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ

Coeficienții de difuzie *D* pentru 1-fenilselanil azulenele investigate au fost calculați la temperatura camerei (298 K) din datele CV, folosind ecuația Randles-Sevcik (1), unde *i_p* = curentul de pic în A, *n* = numărul de electroni transferați în procesul redox, *A* = suprafața electrodului în cm², *D* = coeficientul de difuzie în cm²/s, *C* = concentrația în mol/cm³ și *v* = viteza de baleiaj în V/s [95].

$$i_p = 268,600 \cdot n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

Datele din CV pentru fiecare compus au permis calcularea pantelor curenților de pic *a1* vs rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj (*i_p*/ *v*^{1/2}). Valoarea numărului de electroni transferați în picul anodic *a1* (*n* în ecuația Randles-Sevcik) a fost luată 2, în acord cu mecanismul propus.

Rezultatele de calcul ale lui *D* sunt prezentate în tabelul 2. Acestea arată că substituenții au influență asupra valorii coeficientului de difuzie *D*.

Compușii de tip 1 (**1b-1k**), unde azulena este substituită la ciclul cu 5 cu EWG, cum ar fi nitro, p-tosil, trifluoroacetil, formil, acetil și carboximetil, au valori ale lui *D* de același ordin de mărime (1 x 10⁻⁵ - 2,2 x 10⁻⁵ cm²/s) ca și **1a** (0,9 x 10⁻⁵ cm²/s), în timp ce aceia substituiți cu EDG, cum ar fi feniltio, seleniu fenil, oxibenzoil sau aminoacetil în **1h, 1i, 1j** și respectiv **1k**, au valori mai mici ale lui *D* (0,1 x 10⁻⁵ - 0 x 10⁻⁵ cm²/s) decât **1a**. Compararea compușilor disubstituiți **1i** și **1h**, cu grupările PhSe, respectiv, PhS în poziția 3 a ciclului cu 5

azulenici arată că D are același ordin de mărime, fiind aproape dublu pentru S față de Se. Acest fapt este în acord cu masele lor moleculare și indică faptul că nu există nici o diferență esențială între acești compuși calcogenați.

În compușii de tip 2 (**2a**, **2b**, **2c**), unde azulena este substituit la ciclul cu 7 cu EDG, D are același ordin de mărime ($0,5 \times 10^{-5}$ - $1,5 \times 10^{-5}$ cm²/s) ca și pentru **1a**. În general, Tabelul 5.2 prezintă că EWG crește valoarea lui D , în timp ce EDG micșorează valoarea acestuia. Aceste rezultate ar putea fi raționalizate ținând cont de efectul *push-pull* al sistemului azulenici. Acesta crește la substituția cu EWG, deoarece aceste grupări intensifică polaritatea moleculei prin intermediul unei structuri limită A, unde X este CF₃ (în **1d**), H (în **1e**), CH₃ (în **1f**), și OCH₃ (în **1g**). Dimpotrivă, substituția cu EDG reduce polaritatea azulenei, cum era de așteptat din structura limită B, ceea ce duce la o scădere a coeficientului de difuzie (și face sistemul azulenici mai puțin stabil), unde Y este un heteroatom (S, Se, O, N în **1h**, **1i**, **1j**, respectiv **1k**,) și Z este fenil în **1h**, **1i**, sau CPh în **1j** și COCH₃ în **1k**.

6.3. EXPERIMENTE DE ELECTROLIZĂ LA POTENȚIAL CONTROLAT PE DERIVATI DE 1-FENILSELANIL-AZULENA

Electroliza la potențial controlat a fost experimentată doar pentru doi derivați, **1a** și **1c**, cu scopul de a identifica produșii [95]. Compusul **1c** a fost sintetizat datorită structurii sale azulenice care este mai stabilă decât cea a compusului **1a**, datorită EWG p-tosil. Electroliza la potențial controlat a fost efectuată în soluții 0,1 M TBAP, CH₃CN la potențialul primului pic anodic, $a1$, pentru oxidări și a primului pic catodic, $c1$, pentru reduceri. Ei au fost monitorizați prin cromatografie în strat subțire (TLC). Curbele CV și DPV au fost, de asemenea, înregistrate în domeniul anodic și catodic de baleiaj. Amestecurile finale au fost separate prin cromatografie pe coloană și analizate prin metoda spectroscopiei de masă-electrospray (MS-ESI). Unii compuși azulenici care au rezultat în timpul electrolizei nu sunt foarte stabili în soluție, astfel încât rezultatele nu sunt întotdeauna evidente.

Compusul **1c** a fost electrolizat la +1,15 V în soluție 0,1 M TBAP, CH₃CN (5 mM), sub Ar pe un electrod de carbon vitros electrod placa GC, la +1,15 V. Curbele CV și DPV din soluția inițială de **1c** au la oxidare două picuri principale $a1$ și $a2$ și un pic mic **b** (figura 6.1). În timpul electrolizei, curbele DPV (figura 6.1) și CV (Figura 6.2) arată că materialul de pornire a reacționat (curenții de pic $a1$ și $a2$ scad în timp), după cum reiese din medalioanele A și respectiv B din figura 6.1, în timp ce curentul de pic $a3$ scade, de asemenea, dar mai puțin. Picul **b** crește lent în timp ceea ce indică o acumulare moderată de produse. Un nou pic de oxidare ($a0$), la aproximativ 0 V crește în timp (medalion A din figura 6.1). Acest pic ar putea fi din cauza oxidării produșilor cu masă moleculară mică; prezența lor indică o descompunere avansată a structurii inițiale. Scăderea puternică a picului $a1$, reprezentând oxidarea Se (II) la Se (IV), indică faptul că compusul **1c** este oxidat aproape selectiv la selenoxid în EPC. Oxidarea Se (IV) la Se (VI) este descrisă de picul **b**, care crește încet pe măsură ce se formează selenoxidul.

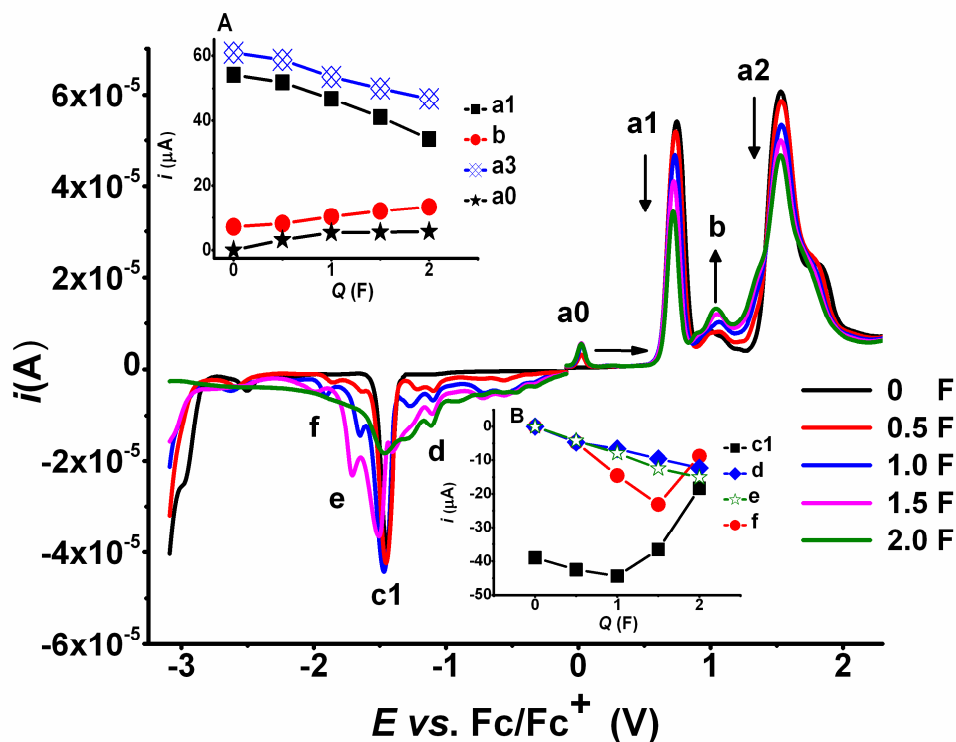


Figura 6.1. Curbe DPV anodice și catodice în timpul electrolizei la potențial controlat la +1.15V, pentru **1c** la o concentrație inițială de 5 mM (7×10^{-5} mol) în 0.1 M TPAP, CH_3CN , la diferite cantități de electricitate. În medaliaone: A și B evoluția curenților de pic anodic și catodic (μA) vs. cantitatea de electricitate folosită (F).

Scăderea mai mică a picului $a3$, legată de oxidarea fragmentului de azulenă, poate fi explicată prin faptul că sistemul azulenici este stabilizat în principal de gruparea tosil și mai puțin influențat printr-un efect inductiv de grupul fenilselanil. Prin urmare, oxidarea atomului de seleniu are o influență redusă asupra potențialelor de oxidare ale azulenei, $a3$ menținându-le aproape neschimbat.

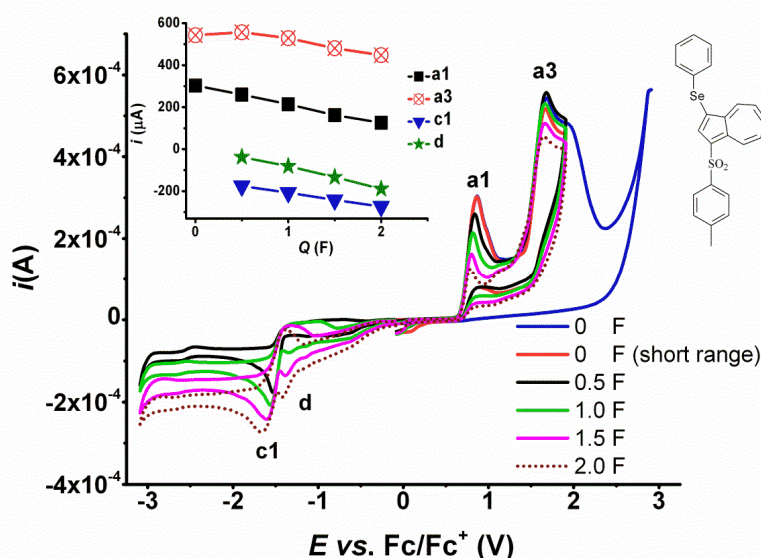


Figura 6.2. Curbe CV anodice și catodice în timpul electrolizei la potențial controlat la +1.15V, pentru **1c** la o concentrație inițială de 5 mM (7×10^{-5} mol) în 0.1 M TPAP, CH_3CN , la diferite cantități de electricitate. În medaliaone: evoluția curenților de pic anodic și catodic (μA) vs. cantitatea de electricitate folosită (F).

În timpul EPC au apărut trei picuri importante (medalion B din figura 6.1) în regiunea catodică: *d* (la -1,1 V), *e* (1,28 V) și *f* (-1,72 V). Picurile *d* și *e* sunt situate înaintea lui *c1* (picul de reducere al compusului electrolizat **1c**), în timp ce *f* este plasat după. Picul *d* reprezintă, probabil, reducerea Se(VI), în timp ce *e* și *f* reducerea Se(IV), selenoxidul, care este în echilibru cu hidratul său. Astfel, *e* reprezintă reducerea speciei nehidratate Se=O, situată la potențiale mai mici decât *c1*, iar *f* reducerea grupării Se(OH)₂, care are loc după reducerea materiei prime. Dificultatea reducerii hidratului poate fi explicată printr-un efect steric și prin ionizarea parțială a grupării OH la O⁻, care aduce o sarcină negativă în sistem. Diminuarea picului *a1* este aproape egală cu creșterea lui *d* + *e* + *f*.

Analiza amestecului final al produșilor după EPC a fost efectuată după filtrare cu silica gel prin SM. În spectroscopia de masă a fost identificată o fracțiune (25%), care a conținut materialul inițial, selenoxidul acestuia și respectiv selenona corespunzătoare în raportul 5: 3: 2. Cu toate acestea, chiar și în acest caz, având în vedere caracterul fragil al structurii azulenei, materialul inițial în principal (75%) transformat într-o masă polimerică finală care conține unități (PhSe)_n fără structuri azulenice. Ele au fost evidențiate -ESI ca PhSe⁻ și PhSeO⁻ (figurile 6.3-6.5).

Compusul de bază **1a** a fost supus electrolizei (în soluție 7 mM în 0,1M TBAP, CH₃CN) la potențiale anodice și catodice pe electrozi placă din CG, la potențialele de pic ale proceselor, *a1* și respectiv *c1*. În timpul electrolizei, curbele DPV și CV înregistrate au arătat că picurile *a1* și *c1* scad în timp, confirmând faptul că materialul inițial este consumat. Nu a existat nici o generare de noi picuri.

În cazul oxidării lui **1a** (+0,62 V), picurile *a1* și *a3*, scad în timp, indicând faptul că materialul inițial este consumat. Pentru acest compus (mai sensibil decât **1c**), căile de oxidare sunt diferite de cele observate în cazul compusului **1c**, deoarece structura azulenei nu este stabilizată de un grup puternic de retragere și poziția 3 nu este substituită.

Chiar și în cazul acestei azulene nestabilizate Se(II) este oxidat primul la Se(IV); cu toate acestea, selenoxidul, așa cum se formează în mediul acid generat în timpul electrolizei, reacționează cu compușii care nu au reacționat rezultând dimeri ca în modul d din Schema 6.2 și așa cum a fost raportată pentru oxidările chimice [123]. Până la aproximativ 1 F, dimerul 3,3'-bis (fenilselanil) [1,1'] biazulenă se acumulează și dă picuri de oxidare înainte de cele ale compusului inițial (*a3*). Oxidarea în continuare conduce la specii dimer încărcate pozitiv, care sunt mai puțin predispuse la oxidare, ceea ce duce la un pachet de picuri de oxidare la potențiale mai pozitive decât *a3* (între 1 și 2 V așa cum se vede în Figura 6.6).

În acest mod se consideră că are loc formarea de oligomeri cu structuri neregulate. Aceștia sunt polimeri care conțin grupul PhSe și corespondenții săi oxidați. Analiza amestecului de reacție a fost efectuată după extracția produșilor în diclormetan (DCM), spălarea și în final separarea cromatografică cu silicagel. Nici un produs de culoare nu a fost eluat, cu excepția unei mici benzi albastru pal a materiei prime și a unei benzi polare maro care nu conține structuri azulenice. Produșii separați au fost examinați cu atenție prin MS; s-au observat doar picuri foarte mici de compuși cu seleniu, care au mase polimerice mari. S-au împărțit în MS în compuși, cum ar fi Ph₃Se₂O₃⁺ Ph₂Se₂⁺ (+ ESI) sau PhSe⁻, PhSe₃⁻, Ph₂Se₂⁻, Ph₂Se₃O₂⁻ (-ESI) (figurile 6.7 – 6.16).

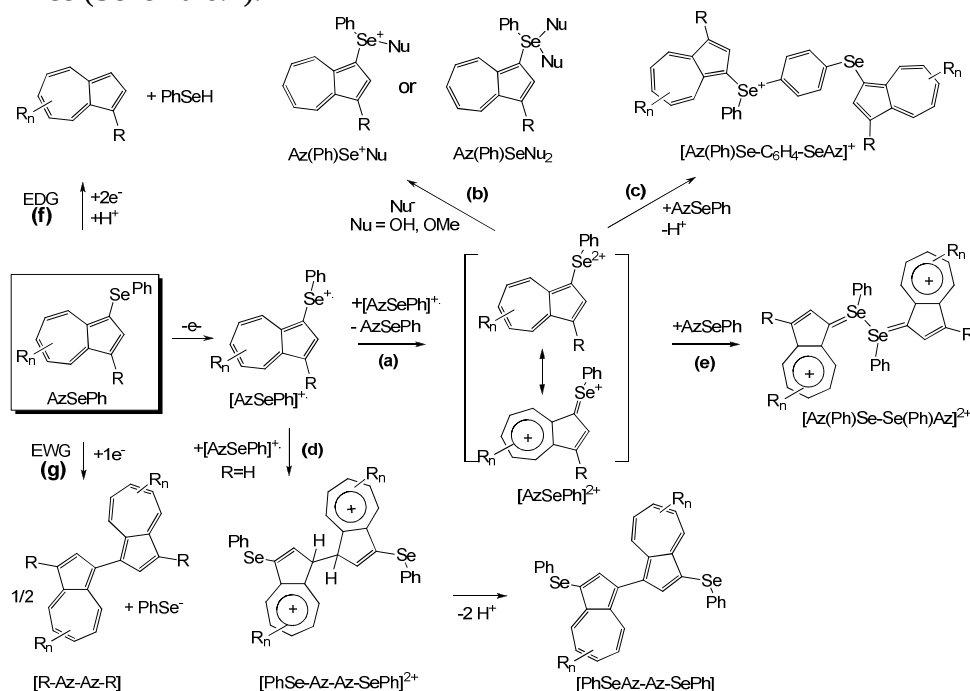
La reducerea lui **1a** (-2,06 V), picurile *a1* și *c1* scad în timp indicând consumarea materialului inițial așa cum se poate observa din curbele CV și DPV înregistrate pe parcursul EPC (Figurile 6.17 și 6.18). Curbele pot fi raționalizate presupunând că produsul a fost împărțit în azulenă și anioni fenilselenol; fenilselenolul este cunoscut a fi oxidat la circa -0,7 V la difenildiselenid; acest fapt este în acord cu curenții pozitivi înregistrați la potențialul de pornire al baleiajului anodic în CV (Figura 6.17).

6.4. MECANISME CARE EXPLICA COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A DERIVATILOR DE 1-FENILSELANIL-AZULENĂ

Diaril seleniurile (Ph-Se-Ph) pot fi considerate ca un model pentru procesul de oxidare electrochimică a azulenelor 1-fenilselenil (Az-Se-Ph). Oxidarea lor se produce reversibil la un

radical cation (etapa (a) în Schema 6.1), fiind urmat de un proces bimolecular [112]. Implicarea directă de heteroatom este în general acceptată [118, 119]. Acest lucru duce la apariția unei reacții de prim ordin de transfer de sarcină controlat a radicalului cation și anume formarea unei noi legături Se-C, împreună cu alte căi de reacție [120].

Rezultatele rezumate mai sus cu privire la diaril selenidele și sulfurile diaril, coroborate cu investigațiile noastre efectuate asupra comportării electrochimice a azulenei fenilselanil 1 și 2, ne-a permis să propunem un mecanism care explică procesele redox electrochimice (Schema 6.2).



Schema 6.2. Procesele electrochimice redox ale 1- fenilselanil azulenilor [95]

Prezența azulenei-1 ca unul dintre fragmentele aromatice în compușii diaril seleniuri, AzSePh, modifică într-o anumită măsură, comportarea acestor compuși cu seleniu, datorită potențialului de oxidare redus al fragmentului de azulenă. Atunci când radicalul cation intermediar este generat din Az-Se-Ph, caracterul aromatic slab și capacitatea de donare de electroni a azulenei favorizează conjugarea sarcinii seleniului (s) cu sistemul de electroni π ai azulenei. Prin urmare, în cationul radical produs, fragmentul de azulenă concurează cu seleniul ca centru de oxidare, ceea ce face reacțiile care stabilizează acest intermediar mai numeroase și complexe (Schema 6.2). Acest tip de chimie este semnalată și pentru alte seleniuri diaril bogate în electroni, cum ar fi bis seleniura de (*p*-N, N-dimetilaminofenil), care prezintă mai multe etape de oxidare în voltametrie ciclică [118, 119]. Având în vedere, de asemenea, capacitatea sistemului azulenici de a polimeriza, este de așteptat ca $AzSe_2^+ Ph$ generat să determine oligomerizarea oxidativă.

Asemănarea formelor picurilor redox în DPV pentru toate azulenele fenilselanil substituie cu EDG (**1a-1g**) dovedește un mecanism comun pentru comportamentul electrochimic al acestor compuși. După baleiajul în direcții anodice sau catodice, toate acestea prezintă un prim pic mare de oxidare (notat *a1*) și respectiv un pic mare de reducere (notat *c1*), urmat de mai multe picuri mai mici. Această comportare poate fi observată și pentru compusul AzSPh. Pentru compușii **1i** și **1h** care conțin fie doi atomi de seleniu, fie un atom de sulf și unul de seleniu, picurile mici sunt mai numeroase, fapt ce dovedește implicarea acestor atomi în lanțurile de reacție redox. Valorile potențialelor redox obținute de Shoji și colab. [121-124] pentru 1,3-bis (feniltio)azulenă (compus 3 din tabelul 5.1) sunt apropiate de cele obținute pentru **1a** și **1i**.

Prezența grupărilor OCOPh sau NHAc bogate în electroni în poziția 3 a azuleniei (compuși **1j** și respectiv **1k**), induce pierderea selectivității la oxidarea sistemului azulenici după prima etapă de oxidare (crește numărul de picuri de oxidare situat la potențiale apropiate, în timp ce picurile *a2* și *a3* scad în intensitate). Dimpotrivă, toți compușii funcționalizați cu EWG (NO_2 , *p*- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, CF_3CO , COOR, Ac, CHO) prezintă un al doilea pic de oxidare principal de doi electroni (*a3*). Acești dicationi sunt transformați în principal în selenoxizi, datorită stabilizării fragmentului de azulenă de către EWG; în cazul compusului **1f** având gruparea CH_3CO , este de asemenea prezent un pic generat de oxidarea sa.

Experimentele RDE au permis stabilirea unui raport de 1: 1 între curenții primului pic de oxidare și de reducere pentru compuși **1a** și **1h-k**, confirmând un proces în care are loc un schimb de număr de electroni similar, în timp ce un raport de 2: 1 a fost găsit pentru compuși **1b-g** (Tabelul 5.2).

Urmărind mecanismul de reacție prezentat în schema 6.2, dicationul $[\text{AzSePh}]^{2+}$ poate fi generat prin disproporționare (etapa (a)). Principala cale de reacție prin care acest dication este consumat constă în combinarea sa cu una sau două molecule de nucleofil (apa, încă prezentă la nivel de urme în solvent pe calea (b)). Când interacția are loc cu două molecule de apă, se pot genera selenoxizi după eliminarea apei. Se pot forma doi dimeri pornind de la dication: dicationul dimeric $[\text{AzPhSe-SeAzPh}]^{2+}$, obținut pe ruta (e) și cationul $[\text{AzPhSePhSeAz}]^+$ produs prin substituția electrofilică aromatică a fenilului din compusul de pornire pe ruta (c); totuși ultimile două interacții au probabil viteze de reacție scăzute în comparație cu atacul nucleofil. În cele din urmă, dimerii încărcăți fie se stabilizează ca și compuși neutri prin eliminarea de proton sau se descompun în structuri polimerice complexe. Grupările PhSe sunt mai stabile fiind identificate ca polimeri (oligomeri) în spectrul MS.

Altă cale de reacție pentru radicalul cation $[\text{AzSePh}]^+$ rezultat din compusul **1a** poate fi dimerizarea în poziția 3, rezultând compusul $[\text{PhSeAz-AzSePh}]$ după eliminarea de protoni (calea (d)). Oxidarea ulterioară a dimerului obținut ar putea explica prezența picurilor vizibile mai mici din curbele CV și DPV. Substituția în pozițiile 1 și 3 în compusul **1d** scade numărul de picuri din domeniul de oxidare comparativ cu **1a**, întrucât implicarea celui de al doilea grup PhSe în procesul de oxidare al compusului **1i** produce un număr mai mare de astfel de picuri.

Căile de reducere (f) și (g) sunt prezentate de asemenea, pe partea stângă a Schemei 6.2. Acceptarea a doi electroni (calea (f)), reflectată de picul catodic *c1* și constatăată pentru compuși substituiți cu EDG, poate fi atribuită ruperii AzSePh cu formarea de Az^- sau PhSe^- . Dispariția Az^- are loc prin transfer de protoni de la speciile existente în mediul de reacție (de exemplu, moleculele de apă) urmată de generarea azulenelor. PhSe^- reacționează cu apa, rezultând fenilselenol (PhSeH), deoarece soluția devine acidă în timpul experimentelor de electroliză la potențiale catodice prin descompunerea parțială a ionului Bu_4N^+ cu formarea de de protoni. Pentru compuși substituiți cu EWG, doar procesele de un electron sunt observate prin RDE la primul pic de reducere. Pentru acești compuși, anionii radicali sunt mai stabili decât cei observați în cazurile anterioare (compuși fără EWG), iar aceștia s-ar putea stabili ca dimeri RAz-AzR cu eliminarea anionului PhSe^- (traseu (g)).

Când poziția 3 de fragment de azulenă posedă un substituent având o dublă legătură, cum ar fi $\text{C}=\text{O}$ din compusul **1d** și **1e**, al doilea proces de reducere poate apărea la această grupare nesaturată de carbonil, care este stabilizat prin conjugare cu sistemul electronic π al azuleniei (acesta este redus la anion radical). Aceste picuri sunt foarte intense și clare pentru compuși având EWG puternic, cum ar fi **1d** (substituit cu COCF_3). Cu toate acestea, ele apar la potențiale foarte negative, aproape de picul de reducere a electrolitului suport ca în cazul substituenților CHO sau COOMe; ei pot deveni chiar nedetectabili, fiind suprapuși de reducerea de fond (ca în cazul **1f**, substituită cu gruparea Ac). Un alt grup puternic EWG și anume NO_2 , induce apariția a trei picuri de reducere; acest comportare poate fi explicată prin capacitatea azotului de a adopta diferite stări de oxidare.

Pentru reacțiile electrochimice a fost propusă următoarea atribuire pe baza e electroni schimbați în timpul proceselor de reducere rezultatelor voltametriei, numărului dși de oxidare ale compușilor studiați: oxidarea selenilazulenei la selenoxide (picul *a1*) și oxidarea distructivă a fragmentului de azulena (picul *a2*). Aceste procese au fost evidențiate în curbele DPV ale tuturor compușilor investigați. Oxidarea la selenoxid (picul *a1*) este principalul rezultat de stabilizare a dicationului intermediar în reacția cu apă ca nucleofil (calea (**b**) în Schema 2). Picul *a2* este rezultatul suprapunerii mai multor procese și ar putea fi atribuit oxidării fragmentului de azulenă din selenilazulena inițială și din selenoxid și selenona generate de electrooxidare. Aceste observații sunt în acord cu examinarea în detaliu a evoluției în timp a picului *a2* în timpul EPC la potențial pozitiv al compusului azulenici stabil principal, *1c*. Aceasta arată creșterea în timp picului *b*, care poate fi atribuit oxidării selenoxidului (electrogenerat în picul *a1*) la selenonă.

Rezultatele electrochimice sunt în bună corelare cu rezultatele de oxidare chimică pentru această clasă de compuși. Cu ajutorul NaIO_4 , compușii sunt ușor de oxidat la selenoxizi cu randamente ridicate, dar oxidarea lor mai departe la selenone este lentă numai cu randamente slabe, cea mai mare parte a materialului devenind un polimer gudronat [113]. În același timp, este cunoscut faptul că, în mediu acid, în cazul în care poziția 3 este liberă, sulfoxidul și probabil seleneoxidul, este transpus în 3,3'-bis (feniltio) -1,1' biazulenă [123].

CAPITOLUL 7

FORMAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR FILME DIN DERIVAȚI DE SELENIU AZULENĂ

7.1. FILME PE BAZĂ DE 1-(FENILSELANIL)AZULENĂ (**1a**)

S-au obținut filme poliazulenice pe bază de **1a** prin metoda potențio-dinamică, prin ciclarea electrodului de carbon vitros în soluții de concentrații milimolare de **1a** în 0.1M TBAP CH_3CN [95]. În decursul ciclării are loc acoperirea electrodului cu filme izolatoare, care au fost puse în evidență prin scăderea curenților în DPV și RDE după potențialul de 1 V, (figura 5.2).

Datorită interesului nostru pentru a obține filme polimerice prin oxidare, au fost efectuate mai multe ciclări cu o limită anodică situată la sfârșitul picului *a1* (figura 7.1). În al doilea ciclu apare un nou proces de oxidare (*a1'''*), la potențiale mai puțin pozitive decât potențialul picului *a1*; *a1'''*, *a1'* și *a1''* cresc în cicluri succesive. Aceasta confirmă formarea unui dication (discutată în continuare în mecanismul propus), urmată de reducerea acestuia la radicalul cation (*a1'*), care este în continuare redus la dimer (*a1''*). Ultimul este oxidat în ciclul următor (*a1'''*) și așa mai departe ...; acest proces precede formarea filmului. *a1'''* este picul de oxidare a dimer/ trimer/ ... polimer (toți acești meri- sunt oxidați la potențiale mai pozitive decât monomerul). Există, de asemenea, o confirmare a formării filmului atunci când se examinează culoarea suprafeței electrodului, care se schimbă în albastru după ciclări la potențiale în domeniul *a1* (ca în Figura 7. 1).

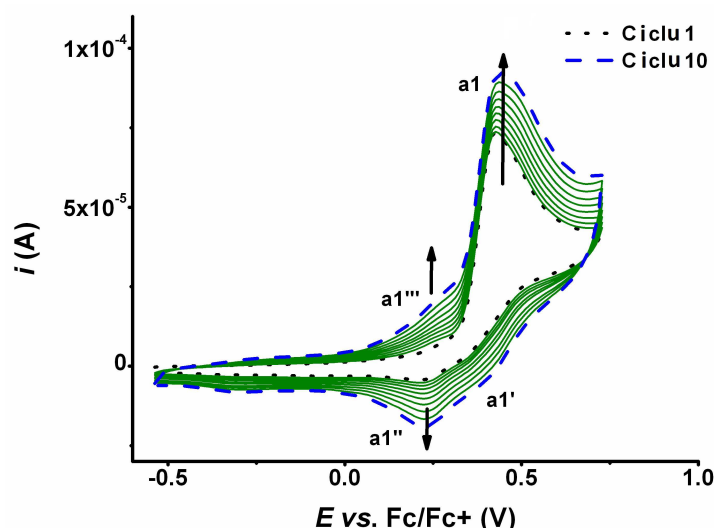


Figura 7. 1. Curbe CV succesive (0.1 V/s) care arată formarea unui film pe suprafața electrodului de carbon vitros (diametru de 3 mm) în soluție de **1a** (1 mM) în 0.1 M TPAP, CH₃CN [95]

7.3. FILME DIN (6-METILAZULEN-1-IL)(FENIL)SELAN (**2a**)

S-au obținut filme poliazulenice pe bază de (6-metilazulen-1-il)(fenil)selan (**2a**) prin metode potențiodinamice (prin baleiaj de potențial în domeniul primului pic anodic *1a*) pe electrozi disc de carbon vitros și pe microcipuri din aur. Curbele RDE înregistrate cu prilejul caracterizării compusului **2a** pe electrozi de carbon vitros (GC) se constituie în dovezi cu privire la formarea acestor filme (Figura 7.2).

Încercările de a obține filme prin metode potențiostatice (prin electroliză la potențial controlat) nu au condus la rezultate concludente pe microcipuri.

7.3.1. Filme de poli(**2a**) pe GC

Curbele CV și DPV indică formarea cation-radicalului (pic *1a*) și în continuare oxidarea acestuia (picuri *2a*, *3a*), precum și formarea de anion-radicali (pic *1c*) și sunt într-un bun acord cu curbele RDE (Figura 7.1). În aceste curbe, în domeniul anodic, la 500 rpm, se poate observa o primă undă, cu un potențial de semiundă ($E_{1/2}$) de 0,352 V, urmată de o a doua undă mai mare la 1,179 V; la potențiale mai mari de 1,36 V curentul scade brusc arătând blocarea electrodului. La viteze de rotație mai mari (1000 și 1500 rpm) a doua undă este mai puțin vizibilă datorită atingerii rapide a potențialului de polimerizare, așa cum se arată în cazuri similare pentru ceilalți polimeri azulenici [122]. Acest comportare este caracteristic pentru formarea unui film aderent din cation-radicalul inițial. Raportul dintre curenții limita pentru *1a* și *1c* este cuprins între 1,5 și 2 (2,03, 1,58 și 1,51 pentru vitezele de rotație de 500, 1000 și 1500 rpm, respectiv). Această valoare indică, de asemenea, formarea filmului printr-un mecanism care implică ambele reacții radicalică și electrofilă, care se transformă în final într-un polimer π izolant [124]. Pantele curenților limită pentru *1a* și *1c* vs rădăcina pătrată a vitezei de rotație sunt similare (Figura 7.1.b) pentru ambele procese *1a* și *1c*, fiind de aproximativ $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ A (rpm)}^{-1/2}$

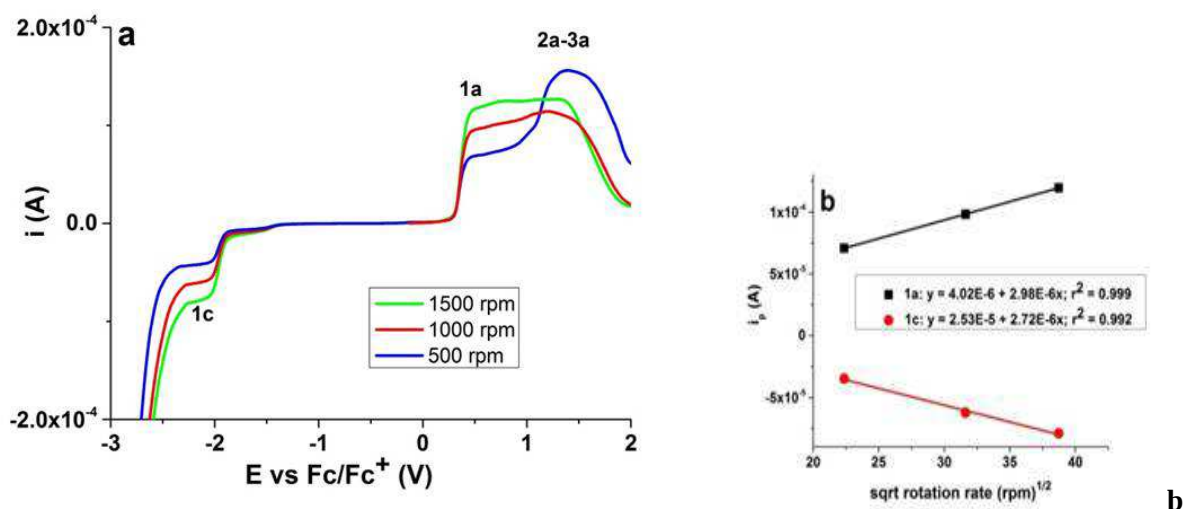


Figura 7.2. Curbe RDE la diferite viteze de rotație pentru **2a** (1mM în 0.1M TBAP, CH_3CN) (a); dependențele curentului de viteza de rotație (rpm) a electrodului pentru 1a și 1c (b)

7.2.2. Filme de poli(2a) pe microcipuri

Formarea filmului de poli(2a) evidențiat de scăderea curenților din DPV și RDE, când potențialul electrodului de GC a fost scanat la valori mai mari decât cea a picului 1a, a fost confirmată prin CV, pe electrod interdigital de aur cu patru contacte la scanarea potențialului între -0.2 - 1.1 (1.2V) vs. Ag / AgCl. Curbele CV înregistrate indică o evoluție continuă de voltamograme ciclice obținute pentru acest electrod (Figura 7.3), în acord cu formarea filmului. Figura 7.4. prezintă filmul de culoare violet-gri, care a acoperit electrodul după 90 de cicluri.

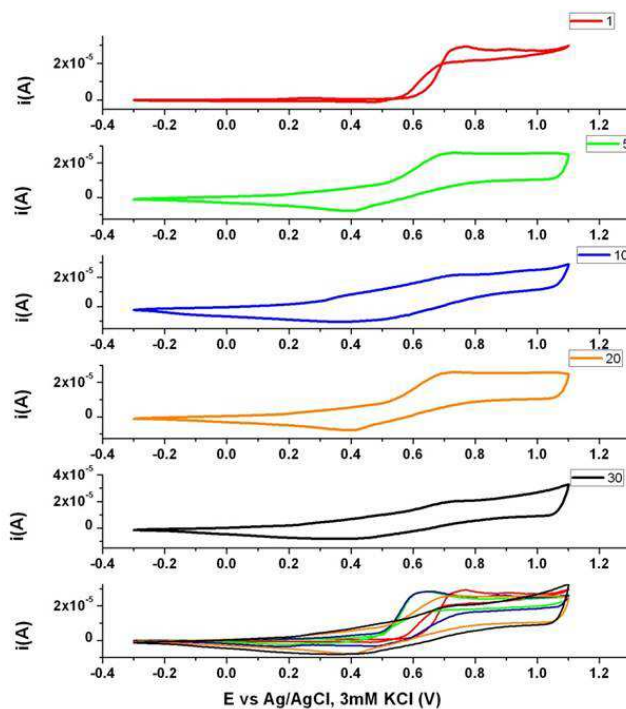


Figura 7.3. Curbe CV în timpul scanării pe electrod interdigital de aur cu patru contacte între -0.2 - 1.1 (1.2V) vs. Ag / AgCl; de sus în jos: ciclurile 1, 5, 10, 20, 30, și toate suprapuse.

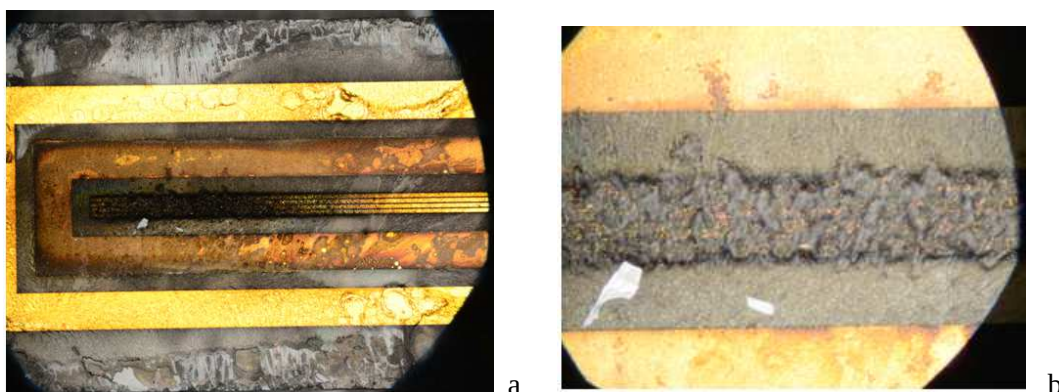


Figura 7.4. a – Electrode acoperit de polimer obținut prin 90 de cicluri de scanare potențial între -0.2V și 1.1 V (a), și 1.2 V (b) ; **b** – detaliu al zonei centrale

CAPITOLUL 8.

MATERIALE DE ELECTROD NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE NANODIAMANT (ND)

8.2 CARACTERIZĂRI ALE PULBERILOR ND PRIN ATR, FTIR, TEM și XPS

Un exemplu de spectru tipic ATR FTIR pe straturile de ND format prin "drop-coating" în aceste experimente este ilustrat în Figura 8.1a. Spectrul prezintă un pic larg la 3380 cm^{-1} pentru $\nu(\text{OH})$; o bandă îngustă centrată la 1785 cm^{-1} pentru $\nu(\text{C}=\text{O})$, precum și o serie de caracteristici suprapuse între $1462\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ atribuite unui amestec de moduri de îndoire și întindere ale diferitelor funcțiuni care conțin C-C, C-H și C-O. Funcțiunile observate sunt în acord cu cele găsite în literatura pentru nano-diamant de detonare [125-127]. Se observă un pic distinct la 1630 cm^{-1} , atribuit modului de vibrație $\delta(\text{OH})$ de legare a apei la suprafață. Scanarea largă a spectrului XPS indică doar prezența de carbon, oxigen și azot în proba de ND oxidat, în proporție de 89,8, 8,6 și respectiv 1,6 at%. Baleiajul de XPS de înaltă rezoluție al regiunii carbon 1s (Figura 8.1b) poate fi fitat cu diversi componenți reprezentând tipuri de legături cum ar fi C=C (284.7 eV); C-C (286.2 eV , FWHM 2 eV); C-O-C/C-OH (287.1 eV , FWHM 2.2 eV); C=O (287.5 eV , FWHM 2 eV) și O=C-OH (289.3 eV). Aceste valori sunt toate deplasate către o energie de legare mai mare cu aproximativ 1 eV în comparație cu valorile din literatură [151], datorită condițiilor experimentului XPS. Gama de grupări funcționale prezente este deci în concordanță cu cea observată în spectroscopia ATR-IR. Imaginea TEM din Figura 8.1 arată că particulele ND individuale au un diametru mediu de 5 nm și sunt extrem de agregate. Aceste agregate nu pot fi rupte prin folosirea sonicării de putere joasă care s-a folosit în prepararea probei noastre [149] și deci se presupune că stratul de ND format prin drop-coating constă în agregate cu diverse dimensiuni având agregatul principal menținut în stare stabilă prin forțe de atracții columbice puternice.

8.3 STUDII ATR IR *IN-SITU* PE FILME DE ND ÎN VAPORI DE ETANOL

8.3.1 Spectre IR după expunerea la vapori de etanol

Figura 8.2 prezintă diverse regiuni ale spectrului IR a stratului ND la $t=2\text{ min}$ și $t=60\text{ min}$ după prima expunere la vapori de etanol. De observat că aceste spectre sunt spectre diferențiale; acestea au fost înregistrate folosind ca fond spectrul stratului uscat de pulbere ND, astfel încât să reflecte schimbările la suprafață ND după expunerea la etanol. După 2 minute de expunere spectrul IR ne arată benzi consistente cu cele ale etanolului lichid [152] și este foarte asemănător cu cele raportate pentru etanol amorf gheață format la temperaturi scăzute (80 K) [153] pe grafit pirolitic extrem de orientat. Timpul necesar pentru a înregistra o scanare este de aproximativ 90 s , prin urmare depunerea de mono-strat sau de cluster pe locuri

izolate poate avea loc într-un timp mai scurt decât cel pe care îl putem noi măsura; totuși se pare că adsorbția multi-strat de etanol pe ND predomină foarte rapid după expunerea inițială.

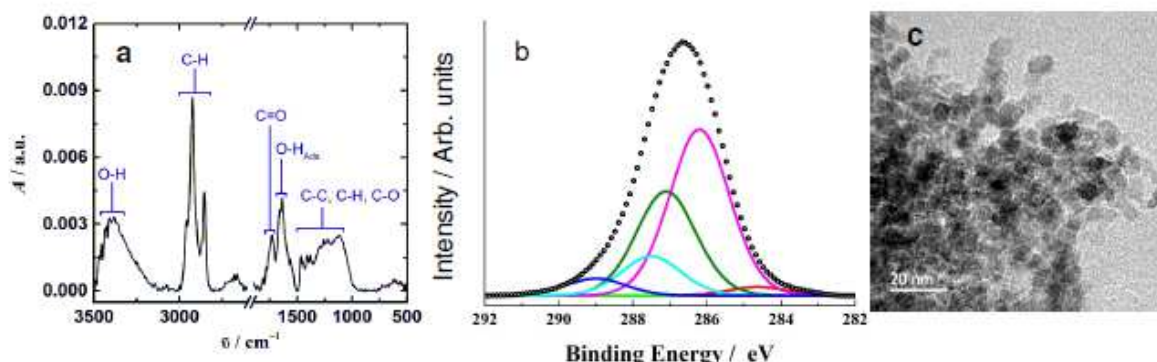


Figura 8.1. (a) Spectru ATR-FTIR pentru un film de ND pudră format prin picurare, evidențiind caracteristicile fundamentale ale acestuia (b) Spectru cu rezoluție ridicată de C 1s XPS cu potrivirea picurilor din care este constituit: C-C (roșu); C-OH (roz); C-O-C (verde); C=O (turcoaz); O=C-OH (albastru închis), (c) imaginea TEM pentru ND folosit în acest studiu (1 μ l soluție - 1.50 mg ml⁻¹ pe grilele de carbon acoperite cu cupru).

La $t = 2$ min, regiunea 3750-2750 cm⁻¹ a spectrului IR (Figura 8.2a) ne indică o bandă largă centrată la 3325 cm⁻¹ care poate fi atribuită ν (OH) de întindere a etanolului adsorbit. O serie de benzi suprapuse, ascuțite, se observă la numere de undă scăzute; acestea pot fi atribuite ca fiind ν_a (CH₃) și ν_s (CH₃) la 2973 cm⁻¹ și respectiv 2925 cm⁻¹, iar banda nerezolvată de la 2885 cm⁻¹ este atribuită la ν_a (CH₂) și ν_s (CH₂), care au fost raportate anterior la 2896 cm⁻¹ și respectiv 2875 cm⁻¹ [27,28]. Regiunea 1550-1150 cm⁻¹ (Figura 8.2b) prezintă benzi mai slabe; acestea sunt atribuite modurilor ν_a (CH₃) 1479 cm⁻¹ și 1450 cm⁻¹; ν_s (CH₃) la 1378 cm⁻¹; δ (OH) la 1323 cm⁻¹ și τ (CH₂) la 1272 cm⁻¹. În regiunea 1150-1000 cm⁻¹ (Figura 8.2c) se observă benzi distincte importante de CH₃ pentru modul de vibrație ρ (CH₃) (1090 cm⁻¹) și de întindere pentru ν (CO) (1050 cm⁻¹).

8.3.2 Dependența de timp a răspunsului IR sub vapori de etanol

În mod surprinzător, o dată cu creșterea timpului de expunere la vapori de etanol, benzile infraroșu pentru etanolul adsorbit scad în intensitate în loc să crească. În Figura 8.3 este reprezentat maximul absorbției în funcție de diferența dintre absorbția maximă și valoarea ei de la $t=2$ min ($\Delta A_t/\Delta A_{t=2\text{min}}$) pentru ν (OH), ν (C-O) și pentru benzile ρ (CH₃). Benzile ν (C-O) și ν (CH₃) indică o relație similară, în timp ce absorbția acestora scade la cca 55% din valoarea inițială pe durata de 2 ore a experimentului. De-a lungul aceleiași perioade de timp banda ν (OH) trece printr-o scădere mai drastică a absorbției relative, ajungând la cca 30% din valoare ei inițială în cca 30-40 min de la expunerea la etanol. Aceste observații ne indică faptul că deși suprafața ND este saturată imediat cu straturi de etanol multiple, nu mai există depuneri ulterioare de etanol după această depunere inițială. O cantitate de etanol se desorbe de pe suprafață pe parcursul experimentului. Când același experiment se efectuează cu o prismă ATR goală (ex. fără stratul ND format prin picurare) suprafața este de asemenea saturată imediat cu straturi de etanol multiple. Cu toate acestea, ulterior intensitatea benzilor de etanol rămâne relativ constantă în timp, fără scăderea dramatică în intensitate observată în prezența ND.

Inspecția spectrului IR a stratului ND după 60 de minute de la expunerea la etanol ne arată că are loc o schimbare în compoziția stratului adsorbit. În timp ce scăderea benzii de ν (OH) este clară la 3325 cm⁻¹ (Figura 8.2 a) scăderea concomitentă a benzii slabe de δ (OH) este mai puțin clară la 1323 cm⁻¹ (Figura 8.2 b). În plus, se observă acum prezența unei noi benzi mai mici la 3666 cm⁻¹ care nu apare în spectru de la $t=2$ min. Regiunile ν (CH₃) și ν (CH₂) prezintă de asemenea modificări; se observă un umăr clar la cca 2995 cm⁻¹, pe partea cu lungimi de undă ridicate a picului de la 2973 cm⁻¹. Picul de la 2925 cm⁻¹ este redus și un pic larg de la 2885 cm⁻¹ la $t=2$ min este rezolvat în 2 picuri la 2896 cm⁻¹ și respectiv 2875 cm⁻¹. În Figura

8.2b banda $\delta_s(\text{CH}_3)$ de la 1380 cm^{-1} este redusă în magnitudine și lărgită către partea cu numere de unde ridicate de către un pic nou la cca 1410 cm^{-1} . Picul $\tau(\text{CH}_2)$ la 1272 cm^{-1} este mai puțin definit decât la $t=2\text{ min}$ și lărgit către partea cu numere de unde scăzute; o nouă bandă care se suprapune este acum prezentă la cca 1230 cm^{-1} . În regiunile $\nu(\text{CO})$ și $\rho(\text{CH}_3)$ (Figura 8.2 c) banda de la 1090 cm^{-1} este slăbită și se extinde către partea cu numere de unde scăzute, având un umăr care se dezvoltă la cca 1080 cm^{-1} . Absorbanța vibrației de întindere $\nu(\text{CO})$ la 1050 cm^{-1} scade în mod semnificativ în timp și se observă un nou pic la 1066 cm^{-1} . Poziția picurilor la $t=60\text{ min}$ este sumarizată în Tabelul 8.1. Spectre adiționale pentru $t=2\text{ min}$ până la $t=120\text{ min}$ sunt disponibile în [139].

8.3.3 Modificările stratului de ND după expunerea la vapori de etanol

Ca spectru de fond pentru aceste experimente se folosește spectrul IR al stratului uscat de ND, modificările chimice ale suprafeței de ND pot fi monitorizate în funcție de expunerea la etanol. Figura 8.4 arată spectrul IR diferențial al acestei regiuni la $t=2\text{ min}$ după expunerea la etanol. Linia orizontală punctată indică poziția de absorbanță zero; este clar observată o scădere în absorbanță comprativ cu stratul de ND uscat la cca 1640 cm^{-1} și 1850 cm^{-1} și o creștere se observă în absorbanță la cca 1780 cm^{-1} . A se observa că benzile de IR în această regiune sunt foarte slabe, așa cum se vede prin contrast cu scara ΔA a celor din Figura 8.2; cu toate acestea, modificările pot fi observate în mod clar deasupra zgomotului de fond, iar răspunsul este reproductibil, fiind observat în 3 experimente separate. Spre deosebire de benzile atribuite etanolului absorbit, spectrul în această regiune nu se modifică în timp, fiind în mod esențial identic de la $t=2\text{ min}$ până la $t>60\text{ min}$.

Benzile din regiunea $1700\text{--}1880\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere $\nu(\text{C=O})$ ale funcțiunilor carbonil pe suprafața ND. Datorită complexității suprafeței este dificilă alocarea în mod explicit a modificărilor; cu toate acestea, în general, speciile care au probabilitatea de a prezenta spectre vibrationale la peste 1750 cm^{-1} sunt esterii și anhidridele acide [156]. Scăderea concomitentă a benzii de la 1640 cm^{-1} indică schimbări în legăturile de hidrogen de la suprafață, deoarece reprezintă pierderea modului $\rho(\text{OH})$ al apei legate la suprafață[125].

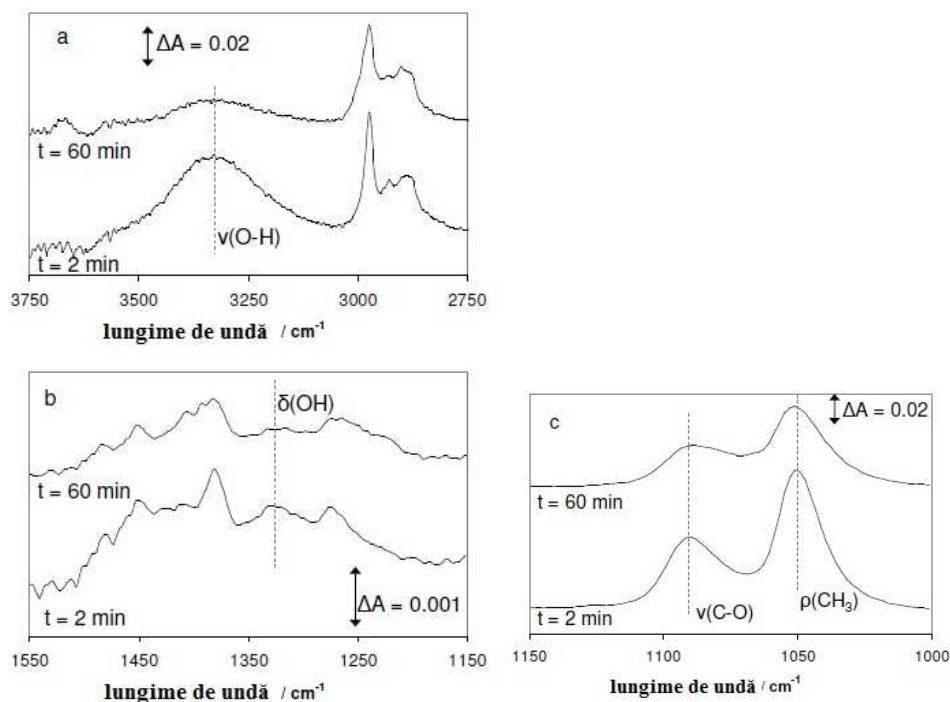
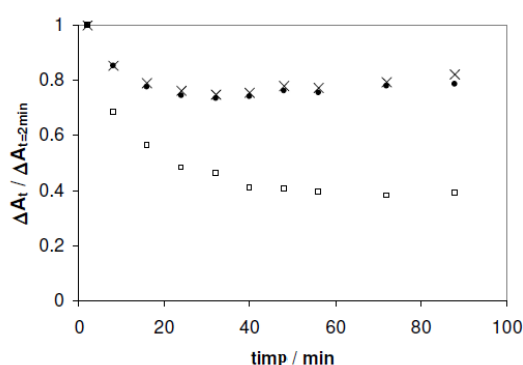
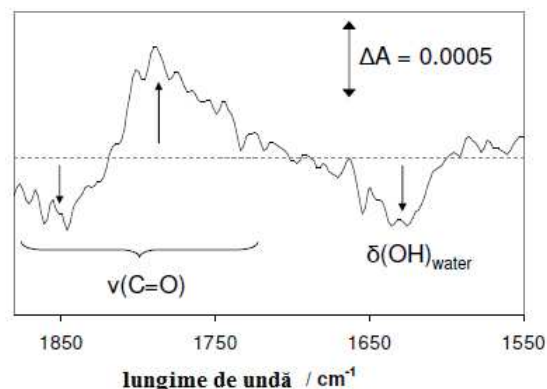


Figura 8.2. Spectre diferențiale de ATR IR înregistrate la $t=2\text{ min}$ și $t=60\text{ min}$ după expunerea stratului de ND uscat la vapori saturati de etanol. Spectrul de fond pentru fiecare caz este stratul de ND uscat: (a) regiunea $3750\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$; (b) regiunea $1550\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$; (c) regiunea $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

Tabel 8.1. Poziții ale benzilor vibraționale de etanol în cm^{-1} în acest experiment la $t=2$ min și $t=60$ min și cele care au fost raportate pentru adsorbția de straturi de etanol multiple pe HOPG și a matricii de etanol în aer.[139]

Mod Vibrational	Multistraturi HOPG ^a	Ar Matrix ^b	t = 2 min	t = 60 min
$\nu(\text{OH})$		3658		3666
	3280		3325	3325
$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$		2996		2995
		2985		
	2973		2973	2973
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2927	2940	2925	2925
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2896	2901	2885	2896
	2875	2954		2875
$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)$	1475	#	1479	1479
$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)$	1457	1444	1450	1450
$\omega(\text{CH}_2)$	1438	1412	#	1410
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1380	1370	1380	1380
$\delta(\text{OH})$	1332		1323	1323
		1239		1230
$\pi(\text{CH}_2)$	1276	1252,1240	1272	1272
$\rho(\text{CH}_3)$	1095	1092	1090	1090
		1077		1080
		1066		1066
$\nu(\text{CO})$	1057	1054	1049	1051

^a din ref [160]
^b din ref [162.]

**Figura 8.3.** Absorbanța maximă corelată cu valoarea acesteia la $t=2$ min ($\Delta A_t / \Delta A_{t=2\text{min}}$) în funcție de timp pentru benzile de $\nu(\text{OH})$ (pătrate goale); $\nu(\text{CO})$ (cruci) și $\rho(\text{CH}_3)$ (cercuri pline).**Figura 8.4.** Spectrul diferențial ATR-IR în regiunea 1880 cm^{-1} până la 1550 cm^{-1} înregistrat la $t=2$ min după expunerea stratului de ND uscat la vapori saturați de etanol. Spectrul de fond este stratul de ND uscat.

8.4. INTERACȚIUNI ALE SOLVENȚILOR CU ND

La concentrația ridicată a etanolului folosit în acest studiu, se formează straturi de etanol adsorbit multiple în suprafața pudrei de ND imediat după prima expunere. Această observație este consistentă cu studiile recente care s-au efectuat cu carbon activ sferic, poros [157]. La concentrații mari de vapori de etanol adsorbția și adsorbția de etanol de către cărbunele activ cu oxigen terminal s-a dovedit a fi foarte dependentă de capacitatea porilor. Așadar tot volumul de pori liberi este umplut de adsorbat, deoarece moleculele de etanol au o afinitate ridicată una către cealaltă și este favorizată formarea de clusteri. Stratul de pulbere de ND folosit în acest studiu este de asemenea o structură foarte poroasă, cu măsurători BET pe ND funcționalizate care raportează în majoritate (90%), adsorbția de N_2 în pori cu o mărime

medie de 12 nm și 10% în pori de cca 1 nm [158]. Așadar nu este deloc surprinzător faptul că ar trebui observate comportări similare pe pulberile ND și pentru alte materiale poroase de carbon.

În plus, s-a observat pentru carbonul amorf oxidat existența unei interacțiuni de tipul legătură de hidrogen puternică între moleculele de etanol și funcțiunile cu oxigen terminal de la suprafața carbonului. În particular, prezența la suprafață a grupărilor de acizi carboxilici și anhidride conduce la adsorbția sporită a etanolului [157]. Interacțiunea este puternic favorizată termodinamic, cu energii de desorbție măsurate de 50-105 kJ mol⁻¹, așa cum a fost măsurată prin desorbție de temperatura programată [159]. Această interacțiune puternică între funcțiunile de la suprafață și etanol este de asemenea evidentă la suprafața ND, în modificările pe care le observăm în spectrul IR, deoarece restructurarea stratului de etanol are loc pe o durată de peste 30 de minute. Când moleculele de etanol se adsorb inițial pe suprafață, interacționează atât cu suprafața cât și între ele; totuși legătura de hidrogen spre anumite funcțiuni de pe suprafață poate fi favorizată termodinamic, deci moleculele se vor reorienta singure pentru maximizarea interacțiilor cu suprafața. Așadar, moleculele de etanol aflate cel mai aproape de suprafața ND vor deveni orientate în așa fel încât grupările –OH vor fi legate de suprafața ND prin legături de hidrogen, lăsând porțiunile de C₂H₅ hidrofobe să se îndepărteze de suprafață. Departe de suprafață, moleculele de etanol trebuie să interacționeze cu monostratul format la suprafață prin forte de dispersie, care sunt slabe și ușor de rupt la temperatură și presiune normală. De aceea moleculele de etanol cele mai slab legate, care nu intervin direct, par să se desoarbă în timp și acest fapt explică parțial pierderea în absorbanta a etanolului în primele 30 de minute ale experimentului (Figura 8.3).

Scăderile absorbantei IR, în timp rezultă de asemenea din schimbările în orientarea sau ordonarea moleculelor de etanol. Modificările care rezultă în simetrie produc scăderea în intensitate a unor moduri IR și permit ca noi moduri de vibrație să devină active IR. Scăderea rapidă și ireversibilă a benzilor de 3325 cm⁻¹ ν (OH) și 1323 cm⁻¹ ρ (OH) indică faptul că are loc interacțiunea dintre grupările –OH din etanol și ND, interacțiune consistentă cu o legătură de hidrogen puternică a acestui grup cu suprafața. Ca și legătura de hidrogen, reacția directă a moleculei de etanol cu grupările funcționale de pe suprafața ND poate explica pierderea modurilor IR de ν (OH) și ρ (OH). Pe suprafețe de oxizi metalici, cum ar fi Al₂O₃ și MgO, speciile etoxi adsorbite sunt identificate prin vibrații de întindere IR distinctive de ν (CO) la cca 1125 cm⁻¹ [160]. Formarea unor astfel de specii necesită grupări de suprafață bazice care pot deprotona etanolul și o poziție de coordonare cu centrul metalic pentru etoxidul rezultat. În cazul ND-ului folosit nu putem detecta prin metoda XPS o disponibilitate suficientă a centrilor metalici care să suporte o astfel de coordonare și vibrație de întindere a etoxidului ν (CO). De aceea este puțin probabil ca o specie etoxidică să se formeze la suprafață, iar pierderea modului vibrational OH este puțin probabil să fie corelată cu o astfel de reacție.

O altă explicație pentru pierderea benzilor de OH este adiția nucleofilă a moleculei de etanol la anhidridele de la suprafața ND, al cărei rezultat este formarea unui ester. Inspectia regiunii spectrale ν (C=O) (Figura 8.4) ne arată mici modificări indicând că frecvențele de vibrație a grupărilor carbonil de la suprafața ND sunt alterate prin expunere la etanol. Este clar, așadar, că poate avea loc o interacțiune între anumite funcțiuni de la suprafață și adsorbat. O interpretare a modificărilor observate poate fi pierderea speciei anhidridă (1850 cm⁻¹) și formarea de ester (1780 cm⁻¹). Acest fapt indică faptul că o mică cantitate din etanolul adsorbit reacționează aproape imediat după adsorbție cu grupările anhidridă de la suprafață. Totuși, deoarece nu există modificări ulterioare în timp, dacă o astfel de reacție are loc, nu poate fi corelată cu schimbările structurale asociate cu pierderea benzilor de etanol ν (OH), deoarece acestea au loc pe o durată de timp mai îndelungată. Modificările în regiunea ν (C=O) pot fi atribuite, de asemenea, schimbărilor din mediul de legare al hidrogenului la suprafața ND, deoarece creșterea sau scăderea tăriei legăturii de hidrogen poate conduce la modificarea numărului de undă ν (C=O) și la schimbări în intensitate. O altă modificare care trebuie observată în această regiune spectrală (Figura 8.4) este dispariția benzii ρ (OH) de apă,

legătură pe suprafață de la cca 1640 cm^{-1} . Fără încălzire, o nano-fază de apă puternic legată rămâne fixată pe suprafața ND și astfel este foarte probabil să fie prezentă pe toată durata acestor experimente [132-145]. Puțină apă legată este probabil să fie asociată cu grupările funcționale carbonil de la suprafață, așadar pierderea apei prin expunere la etanol indică fie pierderea acestor funcțiuni, fie deplasarea apei de către etanol, sau o interacțiune suplimentară de tip legătură de hidrogen între apa legată și etanol, rezultând o pierdere a modului vibrațional de $\rho(\text{OH})_{\text{water}}$.

Restructurarea stratului de etanol adsorbit în timp este confirmată de apariția noilor benzi de etanol. Pozițiile noilor benzi de etanol este foarte similară cu cele raportate în studiile de etanol preparat în matrici de Ar și N_2 [154,155]. În matricele de gaz inert moleculele de etanol sunt limitate de mediul inert și de aceea adoptă conformații diferite: trans și L, depinzând de orientarea legăturii O-H în raport cu restul moleculei. Diversele orientări moleculare, ca și efectele de „perete” (modul în care moleculele reacționează cu matricea în care sunt prinse) conduc la separări sau deplasări distincte ale benzilor IR, așa cum este prezentat în Tabelul 1. În plus, este de așteptat ca vibrația de întindere $\nu(\text{OH})$ pentru gruparea OH „libere” (ex. fără a avea legatura de hidrogen) ca să aibă loc într-un astfel de mediu. Spectrul IR al etanolului adsorbit pe ND la $t=60\text{ min}$ pare a fi o suprapunere a spectrelor pentru etanol multistrat și etanol fixat pe matrice. Fixarea moleculelor de etanol în porii materialelor carbonice hidrofobe a fost studiată în detaliu prin diverse tehnici [161,162] și o astfel de fixare dă naștere la orientări preferențiale ale moleculelor de etanol în pori. Pentru stratul de pulbere ND din acest studiu, se poate presupune că o structură poroasă de ND acoperită cu molecule de etanol ar da naștere la o rețea de pori hidrofobi. Moleculele de etanol adsorbite pe suprafața ND se vor orienta în așa fel încât legăturile lor $-\text{OH}$ să fie aproape de suprafața ND și cu grupările C_2H_5 îndreptate în exterior. Dacă întreaga structură poroasă de ND este acoperită cu un astfel de strat, acest fapt cu siguranță permite o rețea de pori cu grupările hidrofobe C_2H_5 orientate către exterior, rezultând o rețea de cavități hidrofobe (Figura 8.5). Este de așteptat ca moleculele de etanol prinse în astfel de pori să aibă spectre IR similare cu cele prinse în matrici de Ar și N_2 , deoarece sunt fixate în mod similar și prezintă preferințe pentru diverși conformeri. Așadar spectrul IR rezultat la $t=60\text{ min}$ este o suprapunere a etanolului legat prin hidrogen cu funcțiuni cu etanolul legat prin legătură de hidrogen de apa legată de funcțiunile de suprafață ale ND și al unui strat suplimentar de etanol amorf multistrat și a etanolului fixat în porii cu orientări specifice.

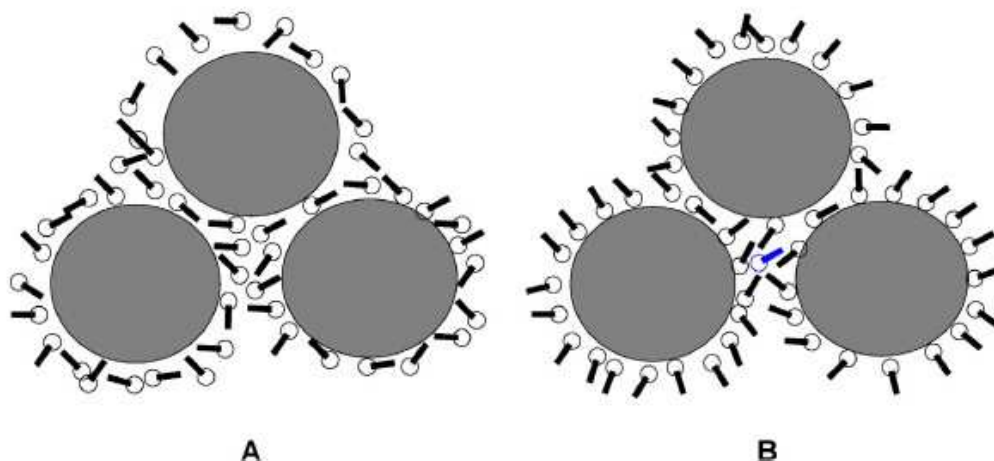


Figura 8.5. Aranjamentul schematic (dar nu la scară) al moleculelor de etanol adsorbite în jurul particulelor de ND. Cercurile deschise indică grupări $-\text{OH}$ hidrofile; bețele negre reprezintă grupările hidrofobe C_2H_5 . **A.** Începutul experimentului, moleculele de etanol fiind aranjate cu orientare aleatorie în jurul suprafeței de ND (doar monostratul este arătat pentru claritate, deși se observă adsorbția multistraturilor). **B.** După $t=60\text{ min}$ moleculele de etanol se orientează în așa fel încât $-\text{OH}$ hidrofilic să poată forma legături de hidrogen cu suprafața ND. Se formează pori hidrofobi în care moleculele de etanol pot fi limitate (moleculele limitate sunt arătate cu culoarea albastru).

8.5. STUDII ELECTROCHIMICE PE ND și ND-BDD

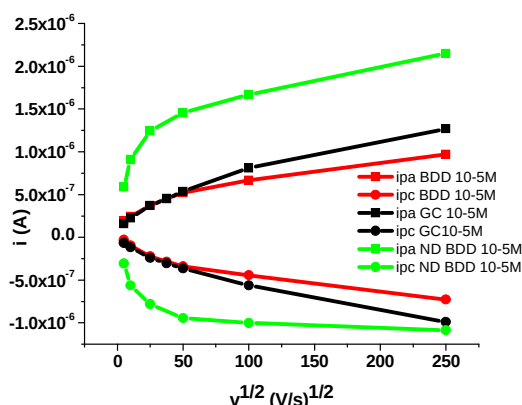


Figura 8.11. Dependentele curentilor de pic anodic (ipa) și catodi (ipc) pentru Fc (10^{-5}M) de radicalul vitezei de baleiaj (V/s) pentru BDD, GC și ND-BDD.

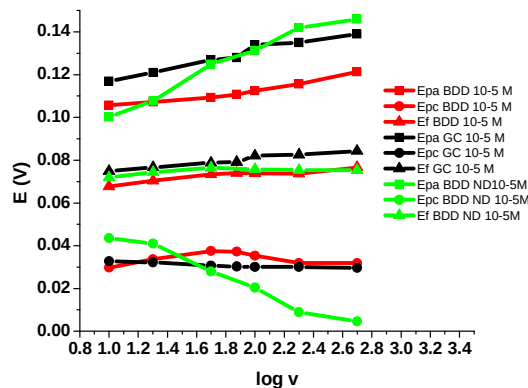


Figura 8.12 Dependentele potențialelor de pic anodic (Epa) și catodi (Epc) pentru Fc (10^{-5}M) de radicalul vitezei de baleiaj (V/s) pentru BDD, GC și ND-BDD.

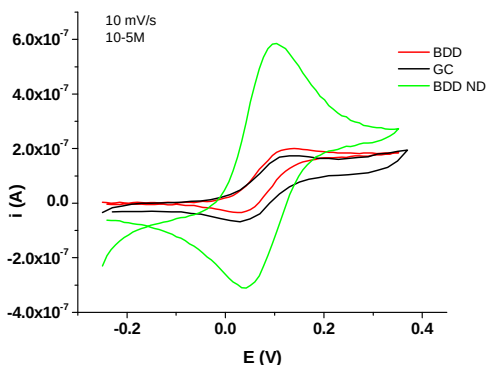


Figura 8.13 Curbe CV (10 mV/s) pentru Fc (10^{-5}M) pe BDD, GC și ND-BDD

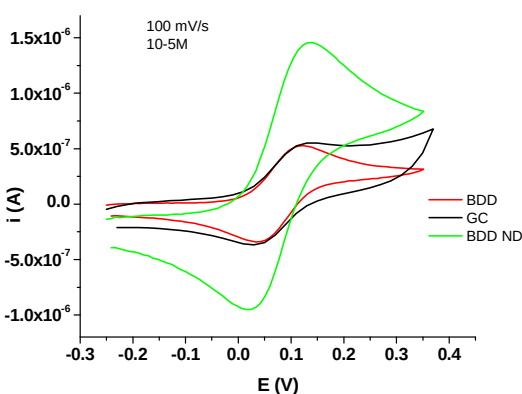


Figura 8.14 Curbe CV (100 mV/s) pentru Fc (10^{-5}M) pe BDD, GC și ND-BDD

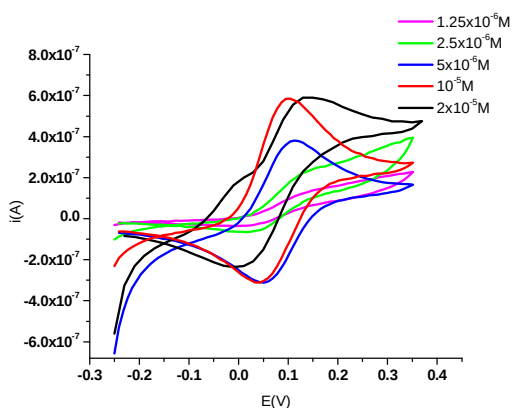


Figura 8.15. Curbe CV (10 mV/s) pentru concentrații de ferocen diferite (în 0.1 M TBAP, CH_3CN) pe ND-BDD (3 mm diametru)

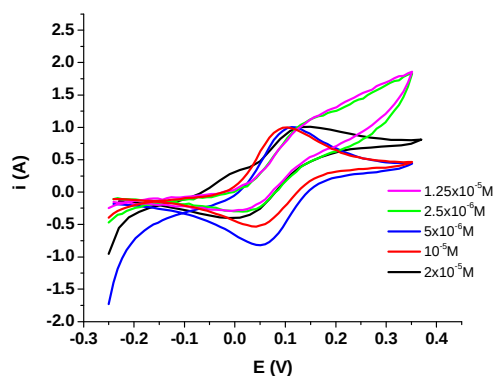


Figura 8.16 . Curbe CV (10 mV/s) normate (la ipa) cu concentrații de ferocen diferite (în 0.1 M TBAP, CH_3CN) pe ND-BDD (3 mm diametru)

II. CONCLUZII

C.1. CONCLUZII GENERALE

S-au efectuat investigații electrochimice și spectrale pentru caracterizarea unor materiale avansate pe bază de noi derivați azulenici cu seleniu și nanodiamante.

Experimentele pe derivați de 1-fenilselenil-azulenă au indicat faptul că atomul de seleniu, precum și substituentul din poziția 3 sau de la nucleul de șapte atomi influențează proprietățile electrochimice și anume potențialul redox, numărul de electroni transferați și în consecință produșii de oxidare generați. Majoritatea compușilor investigați se oxidează și se reduc ireversibil, iar unii dintre ei pot genera filme.

Comportarea electrochimică al mai multor 1-fenilselenil azulene a fost comparată și corect atribuită unor substituenți specifici. Acești compuși sunt oxidați ireversibil la potențiale mai mari sau mai mici decât cele ale compusului nesubstituit, care sunt dependente de efectul electronic al substituentului. Grupările acceptoare de electroni (NO_2 , $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, CF_3CO , COOR , Ac , CHO) conduc la potențiale de oxidare mai pozitive, în timp ce grupările donoare de electroni (NHAc , OCOPh , PhSe , PhS) nu influențează în mod semnificativ potențialul de oxidare al compusului de bază. În ceea ce privește potențialele de reducere, acestea sunt deplasate spre valori mai puțin negative, valorile lor fiind influențate mai mult de substituenții atrăgători de electroni (EWG) decât de cei donori de electroni (EDG).

S-a calculat coeficientul de difuzie (D) pentru fiecare 1-fenilselenil azulenă investigată din variația curenților de pic cu viteza de baleiaj. Pentru compușii substituiți cu EWG valorile pentru D sunt mai ridicate, în timp ce pentru compușii substituiți cu EDG valorile lui D sunt mai scăzute decât valoarea pentru compusul nesubstituit. EWG intensifică polaritatea moleculei, în timp ce EDG o scade, ceea ce duce la valori mai mari ale coeficientului de difuzie pentru 1-fenilselenil azulene substituite cu EWG și mai mici pentru cele substituite cu EDG. Prin măsurătorile electrochimice efectuate se deschide accesul la parametri și procese redox esențiale ale unei noi clase de compuși azulenici cu seleniu.

Electroliza la potențial controlat efectuată pentru a stabili mecanismul proceselor redox a arătat formarea de compuși în principal oligomerici conținând gruparea PhSe . Acești produși (care se obțin, de asemenea, prin oxidare chimică) se obțin cu randamente mici, datorită caracterului fragil al fragmentului de azulenă, care se transformă în principal într-o masă polimerică care nu conține nici o structură azulenică. A fost propus un mecanism pentru a explica procesele redox în acord cu rezultatele electrolizei la potențial controlat.

Comportarea electrochimică a compușilor cu seleniu este profund influențată de natura substituenților azulenei. De aceea, o analiză detaliată a formei și înalțimii picurilor a adus informații cu privire la comportamentul redox al acestor compuși.

Caracterizarea electrochimică a fenilselenil azulenelor efectuată prin voltametrie ciclică, voltametrie puls diferențială și electrod disc rotitor a permis evidențierea formării filmelor de poliL. Măsurătorile de conductivitate a filmelor polimerice prin tehnica în două și patru puncte, în soluții de transfer apoase și organice au pus în evidență conductivitatea redusă a filmelor formate. Chiar dacă aceste filme sunt neconductive, acestea își pot găsi aplicații ca straturi subțiri în procese de recunoaștere specifice.

Studiile *in situ* efectuate pe materiale de electrod nanostructurate au arătat că spectroscopia ATR IR este o tehnică ideală pentru studierea interacțiunii moleculelor solvent cu suprafețe ND. S-a arătat că etanolul prezintă o legare preferențială la suprafața ND prin grupările $-\text{OH}$ polare și că schimbările stratului adsorbit la suprafață au loc în timp și pot fi corelate cu grupările funcționale ND și natura poroasă a pulberii. Deși ND este propus pentru multe aplicații cu impact ridicat, înțelegerea interacțiunii dintre aceste nanoparticule și mediul lor înconjurător, în mod deosebit cu solventul, este încă limitată și este necesară continuarea cercetărilor în domeniu. Deoarece, suprafața ND are multe asemănări cu alte forme de carbon, concluziile din aceste studii sunt general valabile pentru nanocarbonul oxidat, de exemplu carbon poros activat și grafenoxid.

Studiile electrochimice pe electrozi de diamant dopat cu bor (BDD) și diamant dopat cu bor cu filme de nanodiamant depuse (ND-BDD) au permis caracterizarea acestor electrozi în comparație cu electrodul clasic de carbon vitros (GC). BDD și ND-BDD prezintă curenți de fond mult mai mici în comparație cu GC, ceea ce justifică folosirea lor pentru experimente de finețe (la curenți foarte mici). Studiul influenței vitezei de baleiaj asupra cuplului redox ferocen-fericiniu pe BDD, ND-BDD și GC a evidențiat o **intensificare de 3 ori a proceselor pe ND-BDD** în raport cu BDD și GC, ceea ce subliniază efectul catalitic al ND-BDD. Aceasta recomandă folosirea electrodului ND-BDD pentru aplicații analitice.

C.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Principalele **elemente de noutate** ale tezei sunt următoarele:

- realizarea unor studii electrochimice prin CV, DPV și RDE pentru 14 noi derivați de seleniu azulenă
- realizarea unor corelări între proprietățile electrochimice și structura derivaților studiați potențialele redox și numărul de electroni schimbați în principalele procese redox au fost examinate în conexiune cu efectele electronice ale substituenților.
- realizarea de electrolize la potențial controlat cu scopul de a evidenția producția formați și a permite atribuirea picurilor redox.
- propunerea unui mecanism de reacție pentru oxidarea și reducerea electrochimică a derivaților de seleniu azulenă pentru a explica procesele redox evidențiate.
- studiul în premieră a unor filme de seleniuazulenă prin metoda conductivității în 2 și 4 puncte
- studiul diferenței dintre proprietățile electrochimice ale unor compuși azulenici cu seleniu diferit substituiți, în scopul evaluării influenței structurii asupra proprietăților electrochimice, a capacității de formare de filme
- realizarea de studii de spectroscopie prin reflexie totală atenuată în infraroșu (ATR-IR) pentru a pune în evidență interacțiunea dintre moleculele de solvent și suprafața de nanodiamant în vederea obținerii de noi materiale bazate pe ND cu aplicații în farmacie, ca agenți de întărire a compozițiilor polimerice, ca agenți adsorbanți în cromatografie și ca senzori de umiditate.
- folosirea în premieră a metodei ATR-IR pentru a monitoriza interacțiunile *in-situ* dintre moleculele de etanol și pulberile de ND puternic oxidate.

C3. PERSPECTIVE

Rezultatele obținute în cadrul tezei vizează:

- Corelarea rezultatelor spectrale realizate pe nanodiamante cu cele electrochimice
- Noi experimente electrochimice pentru caracterizarea nanodiamantelor dopate cu bor (BDD) și a filmelor de nanodiamant depuse pe diamante dopat cu bor (ND-BDD)

Rezultatele obținute asupra unor fenilselanil azulene:

- Permit corelări între proprietățile electrochimice și structura compușilor studiați
- Conduc la obținerea unei baze de date electrochimice pentru derivați de seleniu
- Evidențiază premise favorabile pentru formarea de filme polimerice active redox pe suprafața electrodului, prezentând potențiale aplicații pentru design-ul de noi senzori electrochimici.

Este necesară în viitor testarea activității biologice a acestor compuși cu seleniu, anumite proprietăți putând fi corelate cu rezultatele electrochimice deja obținute.

ANEXE

LISTA PUBLICAȚIILOR ELABORATE PE PERIOADA TEZEI DE DOCTORAT

Articole publicate

1. **Georgiana Anca Inel**, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Thomas S. Varleyb, Meetal Hirani, Katherine B. Holt, “*Solvent–surface interactions between nanodiamond and ethanol studied with in situ infrared spectroscopy*”, *Diamond & Related Materials*, 61, **2016**, pp. 7–13 (**Factor de impact FI: 2,125; Scor relativ influenta SRI: 0,707**).
2. George-Octavian Buica, Maria-Laura Soare, **Georgiana Anca Inel**, Alexandru C. Razus, Liviu Birzan, Alexandra Oprisanu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, “*On the electrochemical behavior of selenylazulenes*”, *J. Solid State Electrochemistry*, ISSN 1432-8488, DOI 10.1007/s10008-016-3371-8,),vol. 20, nr.11, pg. 3151-3164, **2016 (FI : 2,265; SRI: 0,703)**.
3. Cristina-Andreea Amarandei, George-Octavian Buica, **Georgiana Anca Inel**, Liviu Birzan, Eleonora-Mihaela Ungureanu, “*Study of the Complexation of 1,3-diethyl 2-(azulen-1-ylmethylene)propanedioate with Lanthanide Cations*”, *Acta Chim. Slov.* 61, **2014**, pp. 662-667 (**Factor de impact:0.686 , Scor relativ influenta:0.572**)
4. Alexandra Oprisanu, **Georgiana Anca Inel**, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Liviu Birzan, “*On the electrochemical behavior of some seleninyl azulene compounds*” , *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 78, Iss. 3, **2016**, pp. 3-15.
5. **Georgiana Anca Inel**, Catalina Cioates (Negut), Vladimir Mirsky, Liviu Birzan, Eleonora-Mihaela Ungureanu, “*Films obtained by electrochemistry from (6-methylazulene-1-yl)(phenyl)selane*” *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 77, Iss. 2, **2015**, pp. 3-18.
6. **Georgiana Anca Inel**, Maria Laura Soare, Magdalena Bujduveanu, Stefan Varga, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Liviu Birzan, “*Electrochemical characterization of some seleninyl azulene compounds*” , *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 76, Iss. 1, **2014**, pp. 3-10.
7. Luisa-Roxana Popescu, Eleonora Mihaela Ungureanu, Mihaela Iordache, **Georgiana Anca Inel**, Ioan Iordache, “*Evaluation of the soil mercury pollution induced by the chloro-alkany activities in chemical industrial areas*” *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 16, **2013**, 106-118, ISSN: 1582-2575.

Total FI: poz. 1+poz. 2+ poz. 3 = 5.076

Total SRI: 1.98

Comunicări științifice

1. **Georgiana Anca INEL**, Magdalena-Rodica BUJDUVEANU, Ștefan VARGA, Maria-Laura SOARE, Eleonora-Mihaela UNGUREANU, “*Electrochemical Study of Selenyl-azulene*” 18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 Septembrie, **2013**, Sinaia, România
2. Luisa Roxana Popescu, Eleonora Mihaela Ungureanu, Mihaela Iordache, George Octavian Buica, **Georgiana Anca Inel**, Petronela Pavel, Cristina Dinu, “*Assesment of mercury pollution on ecosysmems water/sediment from Olt river basin and soil near industrial sources of pollution*” 18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 Septembrie, **2013**, Sinaia, România
3. Luisa-Roxana Popescu, Eleonora Mihaela Ungureanu, Mihaela Iordache, **Georgiana Anca Inel**, Ioan Iordache, “*Evaluation of the soil mercury pollution induced by the chloro-alkany activities in chemical industrial areas*” *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 16, **2013**, 106-118, ISSN: 1582-2575
4. **Georgiana Anca INEL**, Alexandra Opreșanu, Liviu BIRZAN, Eleonora-Mihaela Ungureanu, “*Electrochemical study of Selenium Azulene*” *Chimia 2014, New Trends In Applied Chemistry*, 23-24 Mai, **2014**, Constanta, România

5. Georgiana Anca INEL, Catalina CIOATES (NEGUT), Vladimir MIRSKY, Liviu BIRZAN, Eleonora-Mihaela UNGUREANU, "Films obtained by electrochemistry from (6-methylazulene-1-yl)(phenyl)selenane" XXXIII-a Conferința Națională de Chimie, 1-3 octombrie, **2014**, Călimanești-Căciulata, România
6. Alexandra Oprîșanu, **Georgiana Anca INEL**, Liviu BIRZAN, Eleonora-Mihaela Ungureanu, "Comportement électrochimique de seleninylazulène composés" XXXIII-a Conferința Națională de Chimie, 1-3 octombrie, **2014**, Călimanești-Căciulata, România,
7. **Georgiana Anca INEL**, Magdalena-Rodica BUJDUVEANU, Alexandra OPRIȘANU, Eleonora-Mihaela UNGUREANU, Liviu BIRZAN, Mihaela CRISTEA "Electrochemical behaviour of phenylselenyl-azulene" 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 2-5 Septembrie, **2015**, Sibiu, România

Rezumatul de față cuprinde într-o formă concisă conținutul capitolelor 4-8 de contribuții originale. Numerotarea capitolelor, subcapitolelor și a tabelelor corespunde cu cea din teză. Sunt prezentate referințele bibliografice semnificative folosite în lucrare.

Bibliografie selectivă:

- [2] A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, Chem. Rev., **88**, 1988, 183.
- [32] K. B. Holt, Electrochemistry of Nanodiamond Particles in Nanodiamond, ed. Oliver A. Williams, Royal Society of Chemistry, 2014, pp. 128–150.
- [62] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, Anal. Chim. Acta **614**, 2008, 1.
- [95] G.-O. Buica, M.-L. Soare, **G. A. Inel**, A.C. Razus, L. Birzan, A. Oprisanu, E.-M. Ungureanu, J. Solid State Electrochemistry **20**(11), 2016, 3151
- [96] C.-A. Amarandei, G.-O. Buica, **G. A. Inel**, L. Birzan, E.-M. Ungureanu,, Acta Chim. Slov., **61**, 2014, 662
- [97] A. Oprisanu, **G. A. Inel**, E.-M. Ungureanu, L. Birzan, U.P.B. Sci. Bull., Series B, **78**(3), 2016, 3
- [98] L.-R. Popescu, E.- M. Ungureanu, M. Iordache, **G. A. Inel**, I. Iordache, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, **16**, 2013, 106
- [99] Jaworski JS, Electrochemistry of organic selenium and tellurium compounds. Patai's Chemistry of Functional Groups, John Wiley & Sons, 2012.
- [113] A.C. Razus, L. Birzan, M. Cristea, E.A. Dragu, A. Hanganu, Monatsh. Chem., **142**, 2011, 1271
- [114] G.A. Inel, M.L. Soare, M.R. Bujduveanu, Ș. Varga, E.M. Ungureanu, L. Birzan, U.P.B. Sci Bull Series B, **76**, 2014, 3
- [115] G.A. Inel, N.C. Cioates, V. Mirsky, L. Birzan, E.M. Ungureanu, U.P.B. Sci Bull Series B, **77**, 2015, 3
- [139] G. A. Inel, E.-M. Ungureanu, T.S. Varley, M. Hirani, K.B. Holt, Diamond & Related Materials, **61**, 2016, 7