

ARHITECTURI SUPRAMOLECULARE COMPLEXE SENSIBILE LA STIMULI LUMINOȘI

Doctorand: Ing. Ioana-Andreea MOLEAVIN

Conducător științific: Prof.Dr.Ing. Nicolae HURDUC

Teza de doctorat intitulată “*Arhitecturi supramoleculare complexe sensibile la stimuli luminoși*” a avut ca obiectiv principal sinteza și caracterizarea unor polimeri amifili, precum și investigarea capacității de agregare micelară a acestora. Sisteme amfifile sintetizate prezintă un potențial interes aplicativ în domenii precum imobilizarea/eliberarea controlată de medicamente sub acțiunea radiațiilor UV-Viz, sau cel al suprafețelor cu hidrofilicitate foto-controlabilă.

Caracterul de noutate al tezei constă în primul rând în arhitectura deosebită a polimerilor amifili, care presupune conectarea statistică a grupelor hidrofile, respectiv a grupelor cromofore hidrofobe, de aceeași catenă de bază. Prezența în structura unora dintre polimerii amifili a lanțului siloxanic, induce o serie de proprietăți deosebite, datorate atât de caracterului mixt organic/anorganic al sistemului, cât și flexibilității deosebite a catenei de bază.

Prima etapă în realizarea obiectivelor, a constat în sinteza polimerilor suport. Drept catene de bază s-au ales două tipuri de lanțuri polimerice cu flexibilități diferite și anume: o catenă flexibilă pe bază de polisiloxan cu grupe cloro-benzil în catena laterală, și o catenă polimerică rigidă cu structură de tip poli(clorometil)stirenice. Prezența grupelor clorobenzil în catena laterală permite atât conectarea cu ușurință a grupelor azobenzenice/azo-eter coroață (grupe foto-sensibile) prin intermediul unei reacții de substituție nucleofilă, sau a grupelor cuaternare de amoniu (grupele hidrofile), cât și un bun control al gradului de substituție.

Polimerii astfel obținuți au fost caracterizați în primul rând prin spectroscopie ^1H -RMN pentru confirmarea structurii chimice și de asemenea pentru a calcula gradele de substituție cu grupe foto-sensibile, respectiv cu grupe cuaternare de amoniu. Următorul pas l-a reprezentat caracterizarea termică a polimerilor sintetizați, atât în scopul identificării limitelor de stabilitate, cât și pentru punerea în evidență a tranzițiilor de fază, aspect deosebit de important în ceea ce privește exploatarea proprietăților în fază solidă.

Având în vedere potențiala utilizare a acestei categorii de materiale în domeniul suprafețelor cu hidrofilicitate foto-controlabilă, au fost efectuate studii asupra proprietăților de suprafață a filmelor polimerice, utilizând tehnica unghiurilor de contact. Valorile unghiurilor de contact au fost măsurate atât în cazul sistemelor aflate în stare relaxată, cât și în cazul sistemelor iradiate UV.

Un alt obiectiv vizat a fost legat de potențiala utilizare a polimerilor amifili în imobilizarea și eliberarea controlată de principii active. Pentru realizarea acestui obiectiv au fost investigate atât proprietățile agregative ale polimerilor sintetizați, cât și capacitatea de dezagregare a sistemelor micelare obținute, sub acțiunea radiațiilor UV-Viz. Aceste studii au fost realizate cu ajutorul spectroscopiei de fluorescență. De asemenea au fost realizate studii de foto-izomerizare UV-Viz în soluție și în fază solidă, pentru evaluarea vitezei de răspuns a materialelor.

Pentru a putea înțelege și explica fenomenele de agregare micelară a polimerilor amifili sintetizați, au fost efectuate analize conformaționale teoretice, atât în cazul catenelor izolate, cât și în cazul sistemelor mai complicate, compuse din mai multe lanțuri polimerice și solvent (apa). Simulările au fost efectuate cu ajutorul unui soft specializat în analiza polimerilor sintetici (Material Studio – Accelrys).

Un alt obiectiv deosebit de important din punct de vedere al aplicațiilor medicale, l-a reprezentat caracterizarea agregatelor micelare din punct de vedere al mărimii și morfologiei acestora, urmărindu-se relațiile structură/proprietăți. Aceste studii s-au realizat utilizând diferite tehnici precum difuzia luminii în regim dinamic și microscopia electronică de transmisie, sau de baleaj.

1. Hurdac N, Enea R, Resmerita AM, Moleavin I, Cristea M, Scutaru D (2008) *Modified azo-polysiloxanes for complex photo-sensible supramolecular systems*, **capitol de carte**, Silicon-based Polymers, Editori: Ganachaud F, Boileau S, Boury B, Ed: Springer.
2. Hurdac N, Enea R, Moleavin I, Iorgulescu EE, David V (2008) Characterization of some polysiloxanes containing nucleobases and azobenzene groups in their side-chain or crown azo-ether within polymeric chains by means of negative-ionization mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization, *Revue Roumaine de Chimie* 53(9): 777-785.
3. Nor I, Moleavin I, Ibanescu C, Sandu V, Hurdac N (2008) Smart soluble grafted polysiloxanes with potential applications in waterborne paints, *Environmental Engineering and Management Journal* 7(3): 337-342.
4. Moleavin I, Epure L, Grama S, Raicu A, Hurdac N (2008) Micele foto-sensibile pe bază de azo-polisiloxani, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași, volum de lucrări: Materiale și procese inovative*, pag. 122-126.
5. Moleavin I, Epure L, Enea R, Hurdac N – Complex Supramolecular Azo-Polysiloxane Systems with Potential Biological Applications, *Prague Meetings on Macromolecules 48th Microsymposium “Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications”*, Praga, Republica Cehă. **Premiul al II-lea la concursul de postere.**