

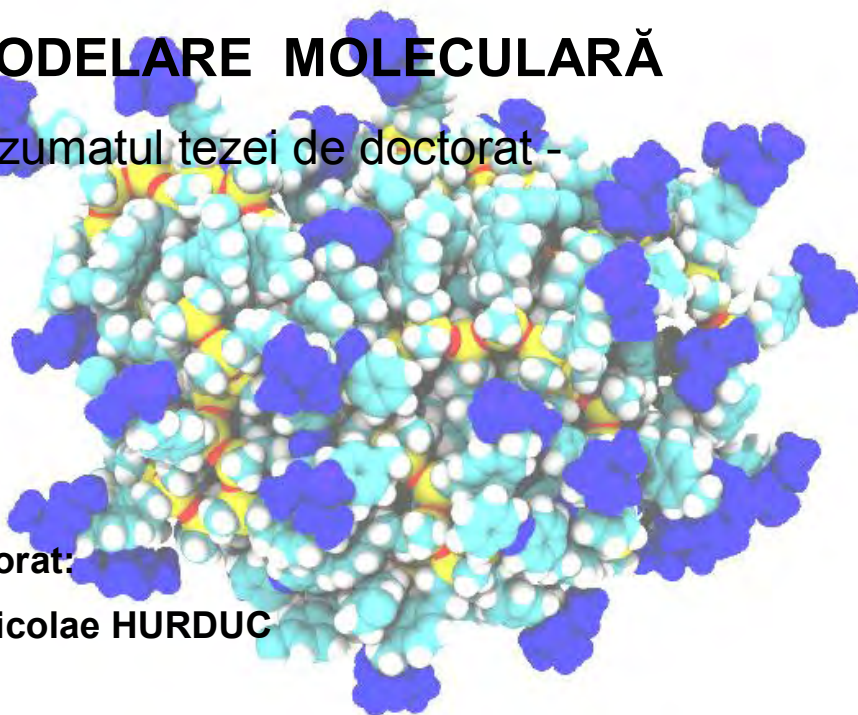


UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie
Chimică și Protecția Mediului



STUDIAREA FENOMENELOR DE AUTO-ASAMBLARE A SISTEMELOR HIBRIDE PRIN MODELARE MOLECULARĂ

- Rezumatul tezei de doctorat -



Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. ing. Nicolae HURDUC

Doctorand:
Chim. Elena-Luiza MERCORE (EPURE)

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către _____

Vă facem cunoscut că, în ziua de _____ la ora _____ în

_____ ,
va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"STUDIAREA FENOMENELOR DE AUTO-ASAMBLARE A SISTEMELOR
HIBRIDE PRIN MODELARE MOLECULARĂ"**

elaborată de doamna chimist **Elena- Luiza Mercore (Epure)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

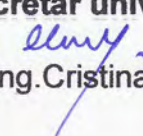
Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Dan Cașcaval | președinte |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Nicolae Hurduc | conducător științific |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 3. Prof. univ. dr. ing. Dan Scutaru | membru |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 4. Conf. dr. Ionel Humelnicu | membru |
| Universitatea "Al. I. Cuza" Iași | |
| 5. C.S. II dr. Liviu Secărescu | membru |
| Institutul "P.Poni" Iași | |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.


RECTOR
Prof. univ. dr. ing. **ION GIURMA**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

« Toate sunt cu putință celui ce crede » (Marcu 9, 23)

În afara eforturilor depuse de mine, succesul acestei teze de doctorat depinde în mare măsură de îndrumarea, motivarea, răbdarea și sprijinul financiar acordate de îndrumătorul meu, prof. dr. ing. Nicolae Hurduc, căruia doresc să îi exprim mulțumirile mele speciale. Îi sunt recunoscătoare pentru că a avut încredere în mine și m-a impulsionat să merg mai departe atunci când am vrut să renunț.

Port un deosebit respect d-lui prof. dr. ing. Dan Scutaru căruia doresc să îi exprim recunoștința pentru încurajarea și suportul financiar acordat de-a lungul studiilor doctorale.

Am avut marea șansă să lucrez cu șef de lucrări dr. Andrei Neamțu. Îi mulțumesc pentru orele de consiliere și pentru efortul depus în realizarea simulărilor teoretice astfel încât să finalizez cu succes teza de doctorat.

Le mulțumesc d-nei conf. dr. ing. Constanța Ibănescu, d-nei conf. dr. ing. Gabriela Lisa, d-lui dr. ing. Eduard Moisii, asist. Iulian Nor, Iuliane Stoica, Gina Dodî pentru sprijinul acordat.

Pe tot parcursul efectuării acestei lucrări am beneficiat de o atmosferă de reală colegialitate în vechiul grup „azo-nano” și în cel mai nou, „bio-nano”, fapt pentru care țin să vă mulțumesc tuturor: Ioana, Ana-Maria, Iulian, Ovidiu, Anca, Alina, Corina, Cristina, Marcel, Iulian, Irina, Călin.

Îmi exprim cu drag recunoștința față de părinții mei, sora și cumnatul meu pentru ajutorul oferit în toate momentele grele.

Gândurile mele vor fi îndreptate mereu către Tibi, soțul meu înțeleghător și către fetițele mele cuminți, Carla-Maria și Ana-Ecaterina. Am fost și sunt norocoasă să îi am alături de mine.

Luiza Epure

CUPRINS

Introducere	1
STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII	
Capitolul I. Modelarea moleculară	
I.1. Introducere în modelarea moleculară	3
I.2. Metode de modelare moleculară	4
I.3. Câmpuri de forțe	12
I.3.1. Simplificări în câmpurile de forțe	16
I.3.2. Minimizarea energiei	17
I.4. Condiții de limitare periodică (PBC)	18
I.5. Funcția de distribuție radială	19
I.6. Solvatarea	20
I.7. Modelarea polimerilor	21
Capitolul II. Chimia supramoleculară	
II.1. Autoasamblare. Autorganizare	23
II.1.1. Forțe de interacțiune în structurile supramoleculare	23
II.1.2. Suprastructuri moleculare .	24
II.1.3. A cincea dimensiune a chimiei	27
II.2. Sistemele lichid cristaline - stare de pre-ordonare a materiei	28
II.2.1. Ce sunt cristalele lichide?	29
II.2.2. Teorii ale cristalelor lichide	29
II.2.3. Clasificarea cristalelor lichide	30
II.2.4. Descriere generală a ordonării	31
II.2.5. Caracterizarea cristalelor lichide de tip rod-like	33
II.2.6. Cristale lichide nematice uniaxiale și biaxiale	34
II.3. Ordonarea supramoleculară a sistemelor micelare .	36
II.3.1. Fenomene de asamblare micelară	36
II.3.2. Micele cu surfactanți azobenzenici	38
II.3.3. Aspecte teoretice ale fenomenului de agregare micelară	38
II.4. Structuri supramoleculare cu nucleobaze - sisteme hetero-organice	41
II.4.1. Caracteristici generale ale nucleobazelor	41
II.4.2. Structuri supramoleculare construite de nucleobaze	42
II.4.3. Studii teoretice ale sistemelor funcționalizate cu nucleobaze	44
II.5. Fotoizomerizarea azobenzenului	46
II.5.1. Procesul de fotoizomerizare a azobenzenului	46
II.5.2. Caracterizarea izomerilor azobenzenului	48
II.5.3. Agregarea azobenzenului .	48
II.5.4. Sisteme azo-polimerice și cristaline	49
II.5.5. Studii teoretice ale procesului de fotoizomerizare a azobenzenului și a derivaților săi	51

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Capitolul III. Obiectivele tezei	53
Capitolul IV. Studiul teoretic al sistemelor polimerice funcționalizate cu nucleobaze	
IV.1. Sinteza și caracterizarea polisiloxanilor funcționalizați cu nucleobaze	56
IV.1.1. Sinteza polisiloxanilor	56
IV.1.2. Funcționalizarea azo-polisiloxanilor liniari	57
IV.1.3. Caracterizare RMN	59
IV.1.4. Caracterizarea termică	62
IV.1.5. Evaluarea unghiului de contact	65
IV.1.6. Studiul forțelor de adeziune la suprafață	67
IV.1.7. Teste preliminare de imobilizare a ADN-ului la suprafața filmelor azo-polisiloxanice	72
IV.1.8. Tehnica experimentală	72
IV.1.9. Materiale și rețete	73
IV.2. Studii teoretice de modelare moleculară a sistemelor polisiloxanice substituite cu nucleobaze	75
IV.2.1. Echilibrarea structurilor	75
IV.2.2. Construirea structurilor periodice	76
IV.2.3. Construirea sistemelor polimerice polisiloxanice	77
IV.2.4. Construirea sistemelor azo-polisiloxanice	78
IV.2.5. Studii teoretice ale nucleobazelor	79
IV.2.6. Studii de modelare moleculară ale sistemelor polisiloxanice funcționalizate cu nucleobaze	81
Capitolul V. Studiul teoretic al cristalelor lichide	
V.1. Considerații privind arhitectura moleculară a mezogenilor	96
V.2. Forțele de interacțiune în cristalele lichide	97
V.3. Aspecte generale ale tehnicilor de modelare moleculară ale mezofazelor	98
V.4. Derivați de ferocen cu proprietăți de cristal lichid	99
V.4.1 Tehnica de simulare a compușilor cu ferocen	100
V.4.2. Derivați ferocenici cu trei nuclee benzenice	101
V.4.3. Derivați ferocenici cu patru nuclee benzenice	110
V.5. Derivați de oxadiazol cu proprietăți de cristal lichid	116
V.5.1. Aspecte generale privind simularea derivaților [1, 3, 4] oxadiazolici	117
V.5.2. Studiu de caz - derivați -[1,3,4] oxadiazolici asimetric substituiți	118
V.5.3. Derivați - [1,3,4] oxadiazolici simetric substituiți .	129
Capitolul VI. Studiul teoretic al sistemelor amfifile micelare	
VI.1. De ce azo-polisiloxani grefați cu amine terțiare?	135
VI.2. Sinteza și arhitectura sistemelor amfifile	136
VI.3. Studiul teoretic al sistemelor amfifile în programul Materials Studio	139
VI.3.1. Schema de implementare în programul Materials Studio	139
VI.3.2. Studiu de caz pentru proba I 8 (azo-polisiloxan 32% trietilamină 35%)	140
VI.3.3. Studiu de caz pentru proba I 12 (azo-polisiloxan 33% tributilamină 38%)	144
VI.3.4. Studiu de caz pentru proba I 17 (azo-polisiloxan 62% dimetildodecil-amină	

25%)	148
VI.3.5. Studiu de caz pentru proba I 28 (azo-eter-coroană 45% dimetiltetradecil-amină 39%)	149
VI.4. Studiul teoretic al sistemelor amfifile în programul GROMACS	150
VI.4.1. Schema de implementare	151
VI.4.2. Tipurile de atomi	152
VI.4.3. Parametrii atomici	154
VI.4.4. Calculul sarcinilor atomice	160
VI.4.5. Construirea sistemelor	164
VI.4.6. Condiții de simulare	165
VI.4.7. Dinamica moleculară	166
VI.4.8. Minimizarea sistemelor	167
VI.4.9. Analiza sistemelor	168
VI.4.10. Studiu de caz – azobenzenul	168
VI.4.11. Studiu de caz - unitate structurală siloxanică	169
VI.4.12. Studiu de caz - polisiloxan substituit total cu unități azobenzenice	170
VI.4.13. Studiu de caz - polisiloxan cu grad de substituție de 30%	173
VI.4.14. Studiu de caz - polimer grefat cu 30% azo și 35% trietilamină (proba I 8)	177
VI.4.15. Studiu de caz - polimer grefat cu azo și dimetildodecilamină (proba I 18)	178
Capitolul VII. Concluzii generale	182
Abrevieri	186
Bibliografie	187
Activitate științifică	206
Articolele publicate	210
Anexe	

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă pe scurt capitolele IV, V, VI, concluziile generale, bibliografia selectivă și activitatea științifică. La redactare, pentru capitole, subcapitole, figuri, scheme și tabele s-au păstrat notațiile utilizate în textul tezei de doctorat.

Introducere

Interacțiunile necovalente intra- și intermoleculare sunt responsabile pentru o multitudine de fenomene chimice și biologice din lumea care ne înconjoară. În organismele vii, aceste interacțiuni au un rol cheie în procese precum cele de recunoaștere moleculară, de stabilizare, de stocare a informațiilor, cataliză sau auto-asamblare. Controlul ierarhic al modului de ordonare al sistemelor a fost translat și în domeniul polimerilor sintetici, iar prin utilizarea principiilor „ingineriei moleculare” a devenit posibilă obținerea de materiale cu proprietăți noi, atât timp cât este menținut controlul la nivel nano.

Interesul pentru „sistemele inteligente” a crescut simțitor atunci când s-a constatat faptul că este posibil un bun control al proprietăților, printr-o manipulare corespunzătoare a stimulilor externi. Din această categorie de materiale fac parte și azo-polimerii, sisteme capabile să răspundă stimulilor luminoși, datorită binecunoscutului fenomen de foto-izomerizare al azobenzenului. Această categorie de materiale și-a găsit rapid o gamă largă de aplicații în special în biologie (eliberare controlată de medicamente, culturi celulare direcționale etc.) și microelectronică (stocare de informații, nanolitografie).

Diversele aplicații, în special cele din domeniul biologic, presupun o foarte bună înțelegere a fenomenelor la nivel molecular, cerință destul de greu de realizat având în vedere limitările diferitelor tehnici de caracterizare. În aceste condiții, una dintre puținele metode care poate să ofere răspunsuri complicatelor procese care se derulează la nivel nanometric, o reprezintă modelarea moleculară. Calculele teoretice care stau la baza acestor metode sunt capabile să ofere informații complexe legate de caracteristicile structurale, energetice și dinamice ale sistemelor. O cerință principală pentru legarea cu succes a rezultatelor teoretice de cele experimentale o reprezintă utilizarea unor funcții de potențial, care să descrie cât mai fidel toate interacțiunile de natură fizică sau chimică.

Obiectivul principal al acestei lucrări este caracterizarea modului de organizare al diferitelor sisteme aflate în fază solidă, lichid cristalină sau lichidă, precum și analiza dinamică a modului de asamblare supramoleculară utilizând simulările moleculare. Un obiectiv secundar îl reprezintă validarea anumitor proceduri de lucru și câmpuri de forțe prin compararea datelor experimentale cu rezultatele teoretice obținute.

Teza este structurată în două părți principale: prima este dedicată *aspectelor teoretice și stadiului actual al cercetărilor experimentale* în ceea ce privește ordonarea și auto-organizarea moleculară (**capitolele I și II**), iar

cea de a doua parte o constituie *contribuțiile originale* aduse în domeniul amintit.

Obiectivele tezei sunt prezentate în **capitolul III**. Trei capitole din partea experimentală abordează auto-asamblarea în diferite sisteme moleculare. În acest sens **capitolul IV** tratează organizarea unor sisteme polisiloxanice în fază solidă. Utilizând polisiloxanul drept catenă de bază, acesta a fost funcționalizat cu azobenzen și diferite tipuri de nucleobaze, în scopul studierii influenței nucleobazelor în ceea ce privește stabilizarea sistemului la nivel supra-molecular. Polisiloxanul a fost preferat altor tipuri de polimeri, datorită faptului că este biocompatibil și datorită proprietăților cu totul speciale ale acestuia (flexibilitate ridicată, hidrofobicitate, temperatură de vitrifiere scăzută, stabilitate termică ridicată). Materialele obținute au fost caracterizate prin analiza termică și prin AFM în scopul evaluării posibilităților de utilizare a acestora în imobilizarea și nanomanipularea laser a biomoleculilor.

Capitolul V descrie procesul de ordonare ce are loc în sistemele lichid cristaline. În acest scop au fost abordate structuri de tip crosă sau banana shape, care datorită formei moleculare impun ordonări avansate.

Capitolul VI abordează unele aspecte legate de fenomenele de auto-asamblare moleculară în structuri micelare, de această dată sistemele aflându-se în starea de agregare lichidă. Este cunoscut faptul că polimerii amfifili se pot auto-asocia sub formă de micle dacă sunt dizolvați în solvenți selectivi pentru unul din constituenții lor. Auto-asamblarea este rezultatul unui compromis între proprietățile combinate ale surfactanților, proprietăți generate de segmentele hidrofile, respectiv hidrofobe. Un asemenea exemplu îl constituie azo-polisiloxanii modificați cu amine terțiare. Un comportament cu totul deosebit al acestor agregate micelare este legat de posibilitatea acestora de a forma în anumite condiții clustere și nu micle individuale sau vezicule, așa cum era de așteptat. Dacă miclele clasice sunt alcătuite dintr-un miez hidrofob încadrat de un înveliș hidrofil, nu același lucru a fost constatat la miclele polisiloxanice care prezintă suprafețe amfifile. În cazul utilizării unor amine asimetric substituie, cum ar fi spre exemplu dimetildodecilamina, prezența pe suprafața miclei a lanțurilor hidrocarbonate lungi va permite asocierea acestora sub formă de clustere. După informațiile pe care le deținem acest mod de organizare nu a fost semnalat până acum în literatura de specialitate.

Capitolul VII Concluzii generale prezintă succint principalele rezultate obținute în partea experimentală a tezei și contribuțiile originale aduse domeniului abordat.

Capitolul III. Obiectivele tezei

Obiectivul principal al prezentei teze de doctorat îl reprezintă investigarea modalității de ordonare a sistemelor supra-moleculare complexe prin intermediul calculelor teoretice de chimie computațională. Au fost investigate atât sisteme având structura macromoleculară cât și sisteme mic-moleculare.

În cadrul sistemelor macromoleculare, clasa de polimeri care s-a bucurat de o atenție deosebită a fost cea a polisiloxanilor modificați cu diverse grupe funcționale. Atenția acordată acestei clase de polimeri este justificată în primul rând prin biocompatibilitatea sa, fiind vizate în principal aplicațiile biologice. S-a avut de asemenea în vedere și reactivitatea ridicată a grupei clorobenzil prezentă în catena laterală, grupare deosebit de utilă în ceea ce privește funcționalizarea polimerului. Atomul de clor permite reacții de modificare atât prin substituție nucleofilă, cât și prin intermediul reacțiilor de polimerizare radicalică prin transfer de atom (ATRP). Legarea unor grupe hidrofile pe lanțul siloxanic nepolar permite obținerea de materiale amfifile. Nucleobazele legate în catena laterală a polimerului, datorită capacității lor de a genera legături de hidrogen pot impune anumite tipuri de organizare la nivel supramolecular.

Strategia de lucru și-a propus selectarea și validarea celor mai bune metode de chimie computațională cu ajutorul cărora să fie posibile înțelegerea și explicarea modului de asamblare a sistemelor în structuri supramoleculare controlate. Studiile din cadrul tezei au fost direcționate atât către sisteme organizate în fază solidă, cât și către cele aflate în fază lichid cristalină sau în fază lichidă (sisteme coloidale).

Realizarea unor structuri tridimensionale pe baza interacțiunilor fizice puternice manifestate între grupări capabile să genereze legături de hidrogen, constituie primul obiectiv al tezei de doctorat. Partea de sinteză și caracterizare a acestei clase de materiale a avut în primul rând în vedere validarea experimentală a modelelor teoretice și a câmpurilor de forțe utilizate. Grupele clorobenzil din catena laterală a polisiloxanului au fost funcționalizate cu grupe azo-fenolice și cu nucleobaze. Conectarea grupelor azobenzenice s-a realizat în dorința de a obține materiale polimerice care să răspundă stimulilor luminoși. Prin iradiere UV, utilizând surse laser în lumină polarizată, la suprafața filmelor azopolimerice se poate genera un fenomen de curgere direcțională, fenomen ce poate fi exploatat în cadrul tehnicilor de nano-manipulare. Prezența nucleobazelor în structurile azopolimerice poate permite imobilizarea fizică a biomoleculelor pe suprafața filmului, aspect esențial în cadrul procesului de nano-manipulare laser. Testele preliminare referitoare la capacitatea de imobilizare a ADN-ului au

evidențiat faptul că structurile sintetizate sunt capabile să fixeze și să elibereze în mod controlat ADN-ul, fiind îndeplinite astfel dezideratele principale necesare acestei clase de materiale. Modelarea moleculară și-a propus investigarea teoretică a rețelelor fizice tridimensionale generate de azo-polisiloxanii modificați cu nucleobaze.

A doua direcție de studiu urmărită în cadrul tezei a fost centrată pe investigarea sistemelor capabile să genereze faze lichid cristaline. Cristalele lichide sunt singurele materiale care îmbină ordinea specifică sistemelor aflate în fază condensată cu mobilitatea caracteristică lichidelor. Ele reprezintă o clasă specială de materiale datorită proprietăților fizice pe care le pot manifesta: birefringență, activitate optică, susceptibilitate magnetică, conductivitate electrică ș.a.m.d. Studiile la nivel atomic s-au realizat atât pentru sisteme având grupe mezogene pe bază de ferocen, cât și pentru derivați de tip [1,3,4] oxadiazolici.

Materialele ferocenice pot răspunde influențelor câmpurilor magnetice și electrice datorită prezenței grupei ferocenil. Grupa azo din structura acestor compuși aduce în plus avantajul unor posibile modificări conformaționale ale materialelor ca urmare a capacității de izomerizare trans-cis la iradierea UV-VIS. Prin studiul comparativ al compușilor având în structura lor diferite tipuri de grupe mezogene și segmente flexibile se poate face o analiză a relațiilor structură/proprietăți și a modului în care acestea influențează apariția stării de cristal-lichid.

Au fost investigați o serie de compuși 2,5- asimetric disubstituiți ai 1,3,4- oxadiazolilor ce prezintă o formă similară cu cea de *croșă de hochei* (*hockey stick*) și o serie de compuși simetric substituiți ce prezintă o formă de tip *banană* sau *boomerang*. Împachetările sterice și conjugarea electronică controlează tipul de mezofază al cristalelor lichide de tip neliniar (Dingemans, 2001). Scopul sintezei acestor compuși a fost generarea de faze biaxial-nematice. Analiza teoretică și-a propus selectarea unor modele care să descrie cât mai fidel proprietățile mezomorfe.

Studiile de agregare micelară a constituit cel de al treilea obiectiv și cel mai complicat, al tezei. Prin conectarea în catena laterală a polisiloxanilor a unor grupe azobenzenice hidrofobe alături de grupe cuaternare de amoniu hidrofile s-au obținut polimeri cu proprietăți amfifile, având un comportament cu totul deosebit. Aceștia vor fi capabili să își modifice modul de ordonare sub acțiunea radiațiilor luminoase, permițând dezagregarea și re-agregarea controlată a micelilor. Trecerea azobenzenului din starea *trans* în cea de tip *cis* (sub acțiunea radiațiilor UV) și relaxarea acestuia (sub acțiunea temperaturii sau a luminii situate în domeniul vizibil)

va induce modificări drastice ale conformațiilor catenelor precum și a proprietăților electrice ale acestora datorită schimbărilor severe de dipol-moment.

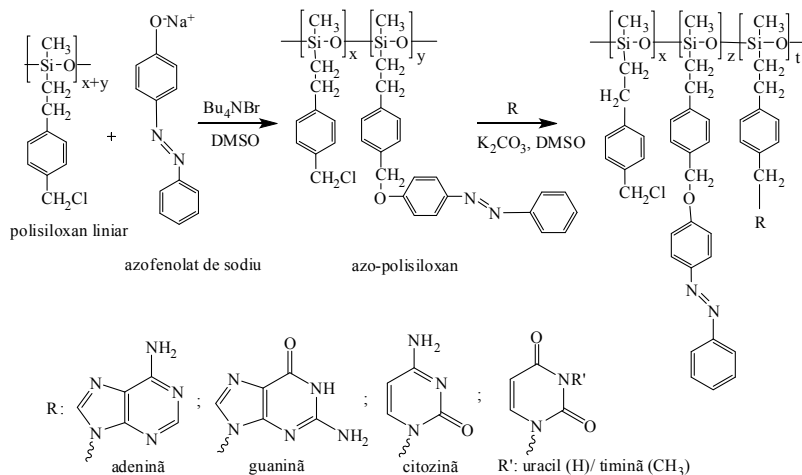
Analizele teoretice și-au propus evaluarea capacității de agregare micelară a azo-polisiloxanilor cuaternizați, stabilirea de corelații între structura chimică și capacitatea de agregare/dezagregare micelară, precum și calcularea parametrilor moleculari. Studiile de dinamică moleculară efectuate în cazul acestei categorii de sisteme amfifile au permis elucidarea modului de organizare în interiorul agregatelor micelare, care s-au dovedit a avea o structură cu totul particulară a stratului periferic. Astfel, spre deosebire de sistemele micelare clasice care prezintă la exterior fie un strat electric, fie un strat hidrofil, sistemele azo-polisiloxanice investigate s-au dovedit a prezenta un strat limită având un caracter amfifil. Acest mod de organizare al agregatelor permite desfășurarea unor procese de agregare inter-micelară sub formă de clustere, fenomen rar semnalat în lumea sistemelor amfifile.

O altă categorie specială de micle investigate este aceea bazată pe segmente aromatice voluminoase, de tip azo-eter-coroană. Structura prezintă interes aplicativ prin posibilitatea de complexare cu metale, proces care ar putea fi urmat de cel de decomplexare indus prin foto-izomerizarea controlată a unităților azobenzenice.

Capitolul IV. Studiul teoretic al sistemelor polimerice funcționalizate cu nucleobaze

IV.1.2. Funcționalizarea azo-polisiloxanilor liniari

Grupele clorobenzil din catena laterală a polisiloxanului liniar au fost modificate cu 4-hidroxiazobenzen și cu nucleobaze (schema IV.3). În funcție de natura nucleobazei- purină/ pirimidină reacția se realizează într-o singură etapă sau în două etape. În cazul funcționalizării polisiloxanului atât cu azo cât și cu baze purinice (adenină-A, guanină-G) reacția va fi condusă într-o singură etapă. Pentru substituirea grupelor clorobenzil cu grupe azo și baze pirimidinice (citozină-C, timină-T, uracil-U) se procedează la sinteze în două etape.



Schema IV.3. Reacția de funcționalizare a polisiloxanului cu azo și nucleobaze

Au fost sintetizați o serie de polisiloxani cu diferite grade de substituție cu nucleobaze și grupe azo, cele mai reprezentative fiind prezentate în tabelul următor:

Tabelul IV.1. Gradul de substituție a probelor sintetizate

Cod probă	Grupe azo (%)	Nucleobază (%)	Tipul de nucleobază
L9	50	25	timină
I23	60	13	
I25	61	20	
L25	55	25	
L26	-	87	
L1	-	83	adenină
L10	25	25	
L12	30	40	
I24	60	17	
I 26	59	35	
L3	60	31	citozină
L4	60	21	uracil
L11	-	30	guanină
L15	53	7	
L5	52	-	-
I 22	60	-	-

IV.1.6. Studiul forțelor de adeziune la suprafață

În scopul obținerii unor informații suplimentare legate de structura stratului de suprafață al azo-polisiloxanilor, aspect esențial în ceea ce privește mecanismul de nanostructurare, au fost efectuate și o serie de analize AFM. Suprafața filmelor a fost investigată AFM atât înainte cât și după iradierea UV (figura IV.7).

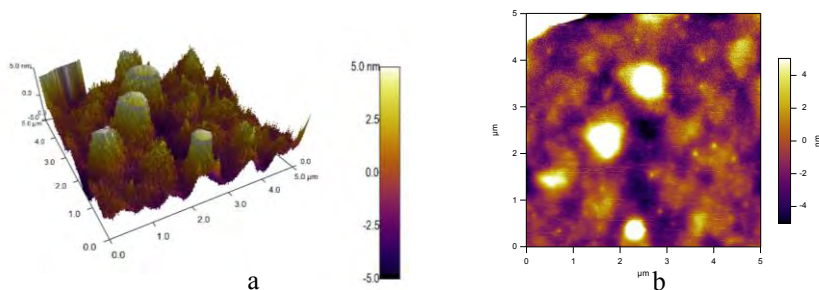


Figura IV.7. Aspectul suprafeței corespunzătoare eșantionului I 24 (5x5 μm în sistem 3D/ 2D) după iradiere UV (a, b)

Dacă înainte de iradiere suprafețele sunt plane, după expunerea la radiații UV timp de 15 minute se poate observa apariția unor formațiuni globulare de dimensiuni micrometrice. Se presupune că apariția acestor formațiuni este rezultatul unor fenomene de reorganizare care au loc la suprafață ca urmare a procesului de fotoizomerizare *trans-cis* a azobenzenului (figura IV.7 și IV.8).

În afara analizelor de topografie ale suprafeței, au fost investigate și forțele de adeziune, atât din punct de vedere al intensității, cât și al distribuției acestora. În cazul azopolimerilor modificați cu timină, comportamentul materialelor înainte și după iradiere este diferit de cel al azopolimerilor modificați cu adenină (Epure și colab., 2011). Astfel, în cazul probei I 23 (figura IV.9), care prezintă cel mai mic grad de substituție cu timină, forțele de adeziune înainte de iradiere sunt mai mici decât cele obținute după iradierea probei. Cu totul diferit este comportamentul probei I 25 care are un grad de substituție cu timină de 20 %. În acest caz se inversează raportul de forțe, forțele de adeziune diminuând ca intensitate după iradiere. Rezultatele AFM sunt în deplină concordanță cu valorile unghiurilor de contact obținute pentru cele două probe care reflectau o

micșorare a valorii acestuia odată cu creșterea gradului de substituție cu timină (de la 94° la 84°). Această scădere a valorii unghiului de contact a fost atribuită prezenței grupelor de timină la suprafața filmului. Dacă se crește în continuare gradul de substituție cu timină (proba L25) forțele de adeziune nu se modifică semnificativ și nici maniera de modificare a acestora înainte și după iradierea UV (forțele de adeziune rămân mai mari înainte de iradiere). Trebuie însă menționat faptul că diferența între valorile forțelor de adeziune înainte și după iradiere crește, și de asemenea crește și omogenitatea distribuției forțelor la suprafața filmului. Acest comportament susține ideea existenței unor concentrații limită de nucleobaze, care impun o modificare esențială de comportament, ideea care a derivat în urma analizei valorilor unghiurilor de contact.

IV.2. Studii teoretice de modelare moleculară a sistemelor polisiloxanice substituite cu nucleobaze

Pentru simularea modului de generare a rețelelor fizice 3D s-a recurs la asocierea a doi azo-polimeri având conectate în catena laterală nucleobaze complementare. Modelarea s-a realizat pentru asociate realizate între două lanțuri polisiloxanice substituie cu 20% cu adenină și 50% grupe azo și două lanțuri polisiloxanice substituie 20% cu timina și 50% grupe azo, configurația fiind denumită în continuare *asociat AT*. În a doua etapă simulările au fost conduse pentru același sistem, însă cu toate grupele azo în configurație *cis*, configurație denumită *asociat AT cis*. Celulele cubice de simulare după procedurile de minimizare și dinamică moleculară au aproximativ aceeași dimensiune, 40.47 Å pentru azo în *trans* și 40.40 Å în *cis*. Rezultatele simulărilor sunt prezentate în tabelul IV.8.

Tabel IV.8. Asocieri de lanțuri polisiloxanice substituie cu bazele complementare adenină- timină

Valoare calculată	asociat AT	asociat AT cis
E_t (energia totală) (kcal/mol)	-7846,19	-8523,1
E_{nb} (energia de nelegătură) (kcal/mol)	-6819,28	-7352,19
E_{vdw} (energia van der Waals) (kcal/mol)	-122,51	-460,36
E_{el} (energia electrostatică) (kcal/mol)	-6696,76	-6891,83
r_g (raza de rotație) pm1T* (Å)	13,5	14,5
r_g (raza de rotație) pm2T** (Å)	14,0	12,9
r_g (raza de rotație) pm1A* (Å)	15,3	14,1
r_g (raza de rotație) pm2A** (Å)	13,9	14,9
volum ocupat (Å ³)	36.968	36.844

* pm1T/pm1A- primul lanț polimeric substituit cu timină/ adenină

** pm2T/pm2A- al doilea lanț polimeric substituit cu timină/adenină

În celula asociatului AT se formează doar două legături de hidrogen, una între timină și legătura azo, iar cealaltă între adenină și azo. În cel de al doilea caz, al asociatului AT cis apar trei legături de tip (H)adenină-O (fenoxi) și două legături între două grupe timinice. Valoarea energiei electrostatice a asociatului AT cis mai mică a decât cea a asociatului AT echivalează cu o mai bună organizare a sistemului cis. Datele referitoare la razele medii de rotație și volum ocupat arată o ușoară scădere a valorilor corespunzătoare asociatului AT-cis comparativ cu asociatul AT.

Din cele prezentate anterior se constată faptul că formarea perechilor de nucleobaze adenină- timină este restricționată steric. Din acest motiv o altă strategie de generare a rețelor fizice a fost aceea a utilizării compușilor bidentați. În acest sens au fost simulate celule cu trei lanțuri azo-polisiloxanice cu diferite grade de substituție cu adenină alături de care au fost introduse molecule de 1,8 ditimină octan astfel încât raportul adenină: timină dintr-o celulă să fie 1:1 (Tabel IV.9).

Tabel IV.9. Date ale rețelor formate din polisiloxani grefați cu adenină și derivați ditiminici

Denumire sistem	Nr. grupe adenină din lanțul polimeric (compoziție %)	Nr de molecule de 1,8 ditimină-octan	$L_{\text{celulă}}$ (Å)	V_{ocup} (Å ³)	E_{el} (kcal/mol)
R ₁	5 (20)	7	36,8	35.657	-5825,62
R ₂	8 (32)	12	37,1	36.967	-7032,78
R ₃	10 (40)	15	37,7	37.665	-7774,13

Nu se observă modificări semnificative ale lungimii celulei ($L_{\text{celulă}}$) și a volumului ocupat de rețea în celulă (V_{ocup}) (Tabel IV.9) în funcție de compoziția acesteia, ci doar o ușoară creștere, care este absolut normală datorită numărului mai mare de atomi din sistem. Valoarea energiei electrostatice (E_{el}) crește de la sistemul R₁ la R₃, ceea ce indică o intensificare a interacțiunilor electrostatice și probabil, a interacțiunilor de tip legătură de hidrogen. În sistemul R1 au fost puse în evidență asocieri între unități ce includ adenină și timină (fig. IV.25), asocieri între trei unități cu adenină (figura IV.25) (pentru o mai bună vizualizare, din rețele au fost

extrase doar imaginile cu legăturile de hidrogen). Grupele de adenină se asociază chiar și prin două punți de hidrogen.

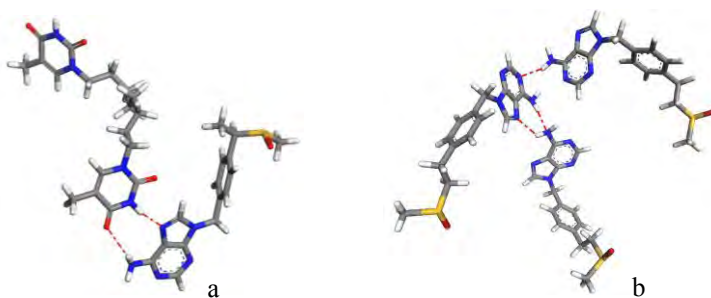


Figura IV.25. Asocieri prin legături de hidrogen în sistemul R_1 : (a) între unitățile structurale cu adenină și timina de la bidentați, (b) între grupe adeninice.

Datele teoretice vin să confirme faptul că numărul legăturilor de hidrogen crește în sistemul R_2 datorită gradului de substituție mai mare cu adenină, cât și a numărului mai mare de compuși bidentați. Legături de hidrogen s-au format între grupe adenină, adenină – timină și timină - legătura azo (fig. IV.26). În aceeași rețea R_2 se remarcă formarea unei cascade de legături de hidrogen prin legarea succesivă a diferite unități grefate cu nucleobaze și/sau bidentați (fig. IV.27):

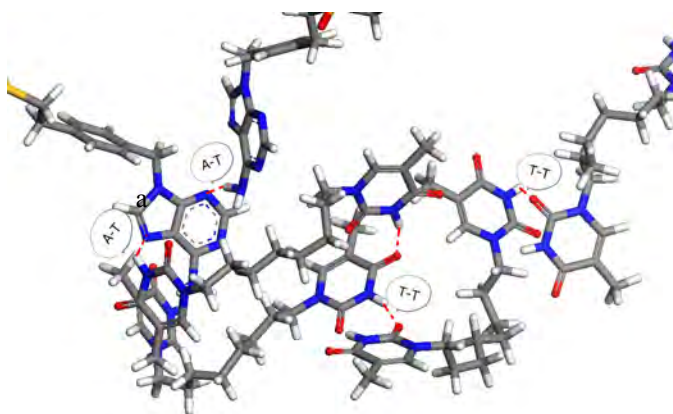
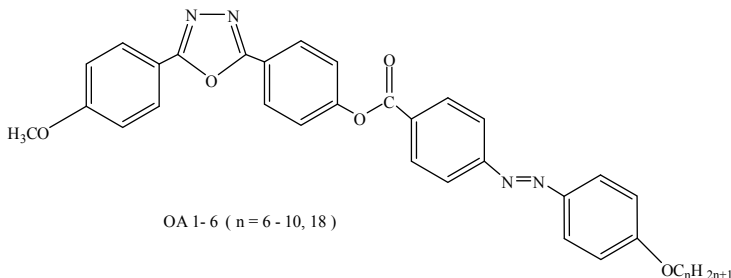


Figura IV.27. Rețea formată în sistemul R_2 prin asocierea succesivă de unități grefate cu adenină și bidentați timinici (A- adenină, T-timină).

Capitolul V. Studiul teoretic al cristalelor lichide

V.5.2. Studiu de caz - derivați [1,3,4] oxadiazolici asimetric substituiți

Investigarea proprietăților mezomorfe au evidențiat un caracter enantiotrop al tuturor derivaților oxadiazolici asimetrici, notați simbolic cu OA, având următoarea formulă:



Conform analizelor termice din tabelul V.9 (Cioancă, 2010) derivații asimetrici prezintă intervale de mezofază largi, chiar de peste 200°C și o bună stabilitate termică. Acest lucru ar putea fi determinat de unitatea oxadiazolică rigidă, ce determină anizotropia puternică a miezului mezogenic. Deoarece la unii derivați procesele de degradare încep la temperaturi apropiate de cele de izotropizare, temperaturile de tranziție cristal lichid-izotrop au fost determinate prin microscopia în lumină polarizată.

Derivatul cu 6 atomi de carbon în lanțul alchil prezintă cea mai largă mezofază din cadrul acestei serii omologe iar compusul cu 18 atomi de carbon cel mai mic interval de mezofază. Aceste caracteristici sunt valabile atât la încălzirea cât și la răcirea sistemului. Parametrii geometrici ai compușilor asimetrici (tabelul V.10) au fost calculați cu modulul DMol3 (Cioancă și colab., 2011).

S-au modelat două tipuri de celule de simulare. Primul tip de celule a fost construit prin distribuția aleatorie a mezogenilor, având caracteristici de lichid izotrop, numită în continuare *starea dezordonată*. Cel de al doilea tip de celule s-a dorit a fi un sistem pseudo nematic obținut prin orientarea axei moleculare celei mai lungi de-a lungul axei z și cu o distribuție aleatorie a centrelor moleculare de masă. În cele ce urmează acesta va fi

numită *celula ordonată*. Ansamblurile moleculare au fost supuse procedurilor de dinamică moleculară pe intervale de temperatură (tabel V.12) în care s-a dovedit experimental existența proprietăților lichid cristaline. Este evident că ordonarea în celula nematică se pierde odată cu aplicarea procesului de dinamică moleculară. Se urmărește dezvoltarea fazei nematice plecând de la un fluid complet izotrop și compararea acesteia cu faza obținută având ca punct de plecare celula cu molecule orientate. În literatură nu sunt informații teoretice referitoare la comportarea în cazul încălzirii sistemului.

Tabelul V.12. Temperaturile urmărite în timpul simulării proceselor de încălzire, urmate de cele de răcire pentru sistemele oxadiazolice asimetrice

Temperaturile urmărite în simulare (K)		
Structura	încălzire (+)	răcire (-)
OA1	400, 410, 420, 430, 460, 490, 510, 540, 580, 610, 620	610, 600, 550, 500, 450, 400, 390, 370
OA2	390, 400, 410, 420, 430, 460, 490, 510, 560, 570	560, 550, 500, 450, 400, 390, 360
OA3	390, 400, 410, 420, 580, 590, 610	590, 500, 450, 400, 380
OA4	360, 390, 400, 420, 550, 560	550, 540, 390, 380, 370, 360
OA5	390, 400, 410, 470, 520, 570, 590, 600	590, 580, 550, 500, 450, 400, 390, 370
OA6	350, 370, 390, 410, 450, 500, 530, 540	530, 520, 500, 450, 400, 390, 370, 360, 340

Urmărind tehnica lui Reynolds (Reynolds și colab., 2002) se vor calcula stabilitățile relative ale fazelor prin determinarea densității energiei coezive pentru fiecare structură. Prin multiplicarea densității de energie coezivă cu volumul molar se determină entalpia molară. Diferența dintre entalpia molară a stării nematice (ordonate) și a lichidului izotrop (dezordonată) reprezintă măsura stabilității relative a celor două stări (tabel V.13).

Tabel V.13. Diferența în entalpia molară între starea ordonată și cea dezordonată la diferite temperaturi pentru OA1

Temperatura (K)	Diferența entalpiilor molare între starea ordonată-dezordonată (kJ/mol)	Starea sistemului determinată experimental
400+	18.69	cristal
430+	18.62	nematic
580+	20.10	nematic
620+	28.05	izotrop
610-	28.04	izotrop
600-	29.85	nematic
400-	17.12	nematic
370-	15.52	cristal

Chiar dacă toate diferențele între entalpiile molare sunt mari, se observă un maxim la temperatura de 600 K, pentru răcire, ceea ce concordă cu rezultatul experimental, de preferință a sistemului pentru starea ordonată. Din analiza rezultatelor reiese necesitatea utilizării unui interval de timp mai mare de simulare care ar permite anularea erorilor. Totodată se accentuează necesitatea utilizării unui alt model fizic pentru simularea proprietăților de mezofază a sistemelor care au ca punct de plecare starea cristalină. În literatura de specialitate sistemele au fost analizate numai în timpul procesului de răcire plecând de la lichid izotrop.

În etapa următoare s-a urmărit caracterizarea mezofazelor prin calculul *parametrului de ordonare* (prezentat în subcapitolul II.2.4) și a *funcției de distribuție radială* pentru celule ordonate. Orientarea moleculară a fost calculată după vectorul ce unește cele două extremități ale mezogenilor. Monitorizarea orientării s-a făcut pe parcursul încălzirii și răcirii sistemului.

Pentru vizualizarea ordonării moleculare oxadiazolii au fost încadrați în elipse (fig. V.20).

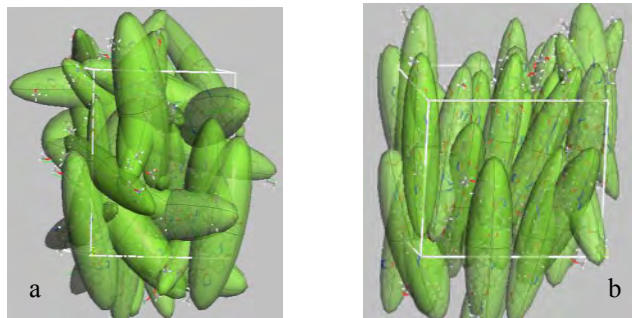


Figura V.20. Orientarea moleculară la răcirea sistemului OA1 la temperatura 400K într-o celulă *dezordonată* (a), respectiv *ordonată* (b).

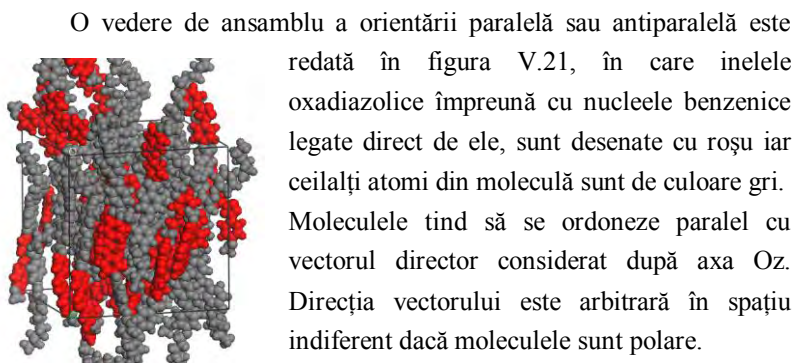


Figura V.21. Orientarea moleculară în celula ordonată OA1

Împachetarea locală depinde de următorii trei factori, enumerați în ordinea importanței lor: mișcările termice moleculare, densitatea sistemului și rigiditatea lanțurilor (Rigby și Roe, 1988). În schimb, *funcția de orientare* este influențată de acești factori în aceeași proporție. Densitatea celulelor de simulare a fost menținută constantă pentru toate sistemele construite. În concluzie împachetarea, și în special orientarea moleculară s-au urmărit pentru un interval de temperaturi specifice fiecărei structuri (determinate experimental, Cioancă 2010), care să surprindă sistemul în stare cristalină, în mezofază și chiar în stare de lichid izotrop. Deoarece calculele teoretice s-au realizat pentru membrii unei serii omoloage rigiditatea variază ușor de la o moleculă la alta odată cu creșterea catenei, modificarea fiind însă puternică pentru ultimul termen cu 18 atomi de carbon în lanțul hidrocarbonat.

Temperaturile la care s-au urmărit ordonările mezogenilor de tip OA1 sunt redate în tabelul V.12. Funcția de corelare orientatională $S_2(r)$ calculată la temperatura de 600 K are valoarea 0.18, iar la temperatura de 500 K valoarea 0.2. Aceasta este în concordanță cu datele experimentale, conform cărora parametrul de ordonare scade odată cu creșterea temperaturii. Există și date teoretice care pun în evidență acest fapt, amintind de lucrările de referință a lui Rigby (Rigby și Roe, 1988), Earl (Earl și colab., 2001).

Ceea ce nu este mulțumitor sunt valorile scăzute ale funcției, mai ales că sistemul de la care s-a plecat a fost unul ordonat. Explicația ar fi timpul insuficient de minimizare, reamintind că sistemul a fost supus unui proces de dinamică moleculară la temperaturi ridicate. În sprijinul celor afirmate vine faptul că valori inițiale mici ale funcției de orientare au fost obținute și de grupul lui Earl (Earl și colab., 2001). Chiar dacă sistemul construit era unul ordonat nematic valoarea inițială a funcției era sub 0.2. Aceștia au obținut valori pentru $S_2(r)$ apropiate de 0.6 atunci când timpii de simulare atingeau aproximativ 500 ps.

Funcția de corelare orientatională $S_2(r)$ (fig. V.22) pentru sistemul simulat la temperatura de 400 K- în celula OA1 ordonată are valoarea 0.17.

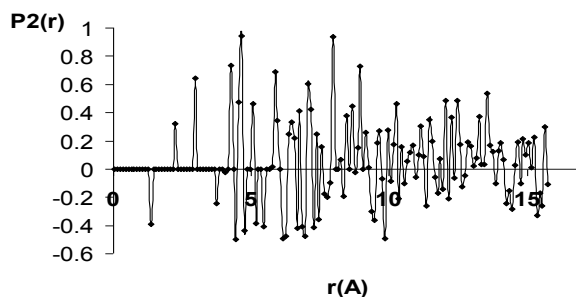


Figura V.22. Reprezentarea parametrului de ordonare pentru celula OA1 ordonată, la temperatura 400K (răcire).

Valorile negative ale parametrului de ordonare reprezintă ordonări perpendiculare ale moleculelor. În literatură valori negative ale funcției $S_2(r)$ apropiate de -0.4 sunt atribuite unui comportament colesteric al mezofazei.

Faptul că valoarea medie a parametrului de ordonare $S_2(r)$ la 400K- este mai mică decât valoarea de la 600K- poate fi pus tot pe seama timpului insuficient de dinamică moleculară.

Funcția de distribuție radială (radial distribution function, RDF) oferă informații despre probabilitatea ca o axă moleculară să se afle la distanța r față de axa de referință localizată în origine. Prezența unei ordonări este evidențiată prin corelarea funcției orientaționale cu picurile din funcția de distribuție radială $g(r)$. Această funcție este calculată ca sumă a contribuțiilor intra și intermoleculare. Deoarece scopul este acela de a investiga ordonarea dată de împachetarea moleculară se va prezenta doar componenta intermoleculară a funcției radiale (fig. V.23).

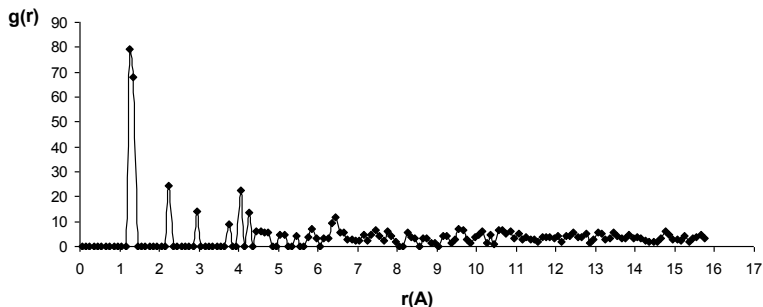


Figura V.23. Funcția de distribuție radială intermoleculară pentru celula OA1 ordonată, la temperatura 400K-

Distribuția radială $g(r)$ evaluată pentru sistemul ordonat OA1 la temperatura de 400 K- relevă o regiune cuprinsă între 1 și 4.5 Å dominată de prezența unor picuri înalte, din care se deduce că ordonarea se produce doar pe distanțe scurte (comportament similar cu cel al unui cristal). La distanțe mari funcția $g(r)$ tinde către valori mici cuprinse în intervalul 1-4. În cazul unui lichid clasic $g(r)$ tinde către 1, adică nu există ordonare pozițională la distanțe mari.

Dacă se consideră intervalul 1- 4.5 Å pentru care se observă ordonare pozițională, compararea cu funcția de orientare S_2 pentru același interval indică valori ridicate ale parametrului de ordonare 0.56. Se reamintește faptul că ordonarea pozițională s-a calculat după axa care unește extremitățile moleculelor, astfel pot fi acceptate valori mici ale razei r , fără a se pune problema repulsiilor sterice dintre atomi.

Capitolul VI. Studiul teoretic al sistemelor amfile micelare

Marea majoritate a sistemelor amfile polimerice studiate până în prezent în literatură sunt de tipul bloc-copolimerilor. Polimerii amfili luați în discuție în cadrul tezei au o arhitectură cu totul specială, atât segmentele hidrofile cât și cele hidrofobe fiind conectate pe același lanț polimeric. Componenta hidrofilă este constituită din grupele aminice terțiare, iar componenta hidrofobă este alcătuită pe de o parte din catena de bază polisiloxanică, iar pe de altă parte de grupele azobenzenice din catena laterală.

Structurile chimice ale polimerilor sintetizați sunt următoarele:

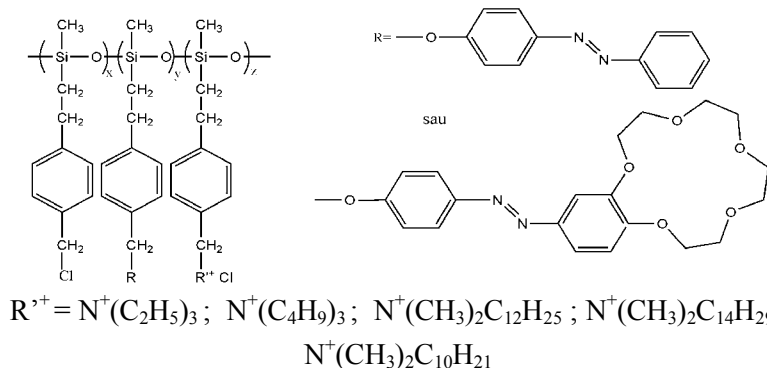


Figura VI.3. Structurile polimerilor amfili azo-polisiloxanici

Valorile concentrației critice de agregare *cca* au fost determinate experimental în cadrul unor studii anterioare (Moleavin, 2009; Moleavin și colab., 2010, 2011) fiind prezentate în Tabelul VI.1. Concentrația critică de agregare a fost considerată concentrația de la care începe asocierea catenelor izolate în micle.

Tabelul VI.1. Valorile concentrației critice de agregare a sistemelor amfile sintetizate.

Cod probă	Azo (%)	Amina (%)	Tipul de amină	cca (g/L)
I 8	32	35	trietilamina	$2 \cdot 10^{-3}$
I 18	39	35	dimetildodecilamina	$3 \cdot 10^{-3}$

Formarea micelilor și dimensiunea acestora este influențată de interacțiunile dintre lanțurile hidrocarbonate surfactante și apă, de efectele conformaționale determinate de împachetarea segmentelor de catenă în miezul micelar etc. Energia liberă de micelizare este influențată, de asemenea, de interacțiunile electrostatice și repulsiile sterice dintre grupele hidrofile surfactante. Punctul de început al micelizării necesită o concentrație suficient de ridicată a speciilor predispuse asamblării, care să se suprapună peste efectul entropic ce favorizează dispersia lor. Moleculele fiind amfifile, în momentul în care se atinge un echilibru între efectul entropic și cel entalpic este posibilă agregarea acestora în structuri micelare. Chiar dacă asamblarea reduce entropia sistemului, efectul este minimizat de contribuția entalpică a interacțiunilor electrostatice dintre părțile surfactante încărcate cu sarcină electrică.

VI.4. Studiul teoretic al sistemelor amfifile în programul GROMACS

Pentru descrierea moleculelor s-a utilizat câmpul de forță **OPLS-aa** (Optimized Potentials for Liquid Simulations all atom) (Jorgensen și colab., 1983) deoarece așa cum îi indică numele este un câmp de forțe dezvoltat pentru calcule în care solventul este inclus explicit, iar forțele de nelegătură ocupă un loc important. Dezavantajul acestui câmp de forțe a fost acela că nu erau definiți toți parametrii atomici dat fiind faptul că polimerii studiați sunt polimeri sintetici.

Deoarece topologia sistemului implică o mare varietate de unități structurale (determinate de unități siloxanice alfa și beta, fragmente cap-centrale-coadă, unități nesubstituite sau unități substituite aleator cu azobenzen sau amină, tipul de amină) s-a făcut apel la programul Amber pentru ușurarea procesului de construire al sistemului, folosind același câmp de forțe OPLS. Odată sistemul obținut se face înapoi conversia în format acceptat de Gromacs tocmai pentru setul larg de analize puse la dispoziție de acest program de calcul, folosind scriptul *amb2gmx.pl*.

Sarcinile parțiale din această lucrare au fost determinate prin procedura **CHELPG** (**C**Harges from **E**lectrostatic **P**otentials using a **G**rid based method) implementată de Breneman și Wiberg (Breneman și Wiberg, 1990). Pe scurt, sarcinile sunt calculate astfel încât să reproducă potențialul molecular electrostatic (MEP) la un număr de puncte în jurul moleculei. Dezavantajele protocolului CHELPG și a celor similare lui sunt: rezultatele nesatisfăcătoare în calculul sarcinilor sistemelor de dimensiuni mari, dependența sarcinilor atomice de conformația moleculei.

Softul folosit pentru determinarea sarcinilor parțiale a fost programul **R.E.D. III** (RESP ESP charge Derive) (Pigache și colab., 2004). Moleculele de interes sunt mai întâi optimizate la o configurație stabilă cu un program de mecanică cuantică la un nivel de calcul HF-6-31G(d). Structurii minimizate i se calculează potențialul electrostatic molecular (MEP) la nivel B3LYP/6-31+G* pentru o rețea tridimensională, utilizată în pasul următor pentru obținerea sarcinilor centrate pe atomi.

În prezentul studiu s-a utilizat pentru apă modelul TIP3P (datorită simplității lui și implicit pentru reducerea efortului de calcul). Programul generează automat moleculele de apă astfel încât acestea să umple spațiul rămas în cutia de simulare după introducerea polimerilor. Sistemul încărcat electric datorită grupărilor de amoniu a fost neutralizat prin adăugarea unui număr egal de contraioni (Cl^-). Pentru o mai bună vizualizare a sistemelor, în general, solventul este exclus în reprezentările imagistice.

Pentru a crește eficiența calculelor și pentru a explica anumite procese ce au loc în soluție, în cazul analizelor conformaționale pentru acest tip de polimer s-a procedat la construirea progresivă, plecând de la segmente care alcătuiesc unitatea structurală, pentru ca în final să se obțină lanțul polimeric (Neamtu și colab., 2012).

Strategia de lucru a presupus simularea sistemului cu unități structurale separate, ulterior conectarea acestora într-un lanț polimeric, iar în final grefarea grupelor aminice la catena laterală macromoleculară. Justificarea reiese din dorința de urmărire a tuturor proceselor ce ar putea să fie surprinse în timpul asamblării micelare, cum ar fi de exemplu agregarea nucleelor benzenice.

Deoarece proprietatea de micelizare este cea care interesează, azobenzenul este menținut în forma trans sau cis în timpul simulărilor. Nu am inclus fenomenul de foto-izomerizare în sine datorită faptului că acest proces are loc într-un timp foarte scurt comparativ cu cele de rearanjări structurale și de asamblare. În studiul de față am considerat conformația trans pentru azobenzen.

VI.4.10. Studiu de caz - azobenzenul

Includerea azobenzenului în structurile polimerice a constituit o cerință impusă de necesitatea controlului fenomenelor de agregare/dezagregare micelară sub acțiunea radiațiilor luminoase.

Influența reciprocă a grupelor azobenzenice s-a urmărit prin generarea unei celule care conține 64 unități de azobenzen. După doar 0.7 ns, moleculele două câte două încep să se asocieze sub forma agregatelor de tip H (fig. VI.21). La 1.4 ns agregatele încep să crească în mărime, menținând pe cât posibil paralele între ele inelele benzenice. La sfârșitul simulării, adică la 2.8 ns toate moleculele de azobenzen sunt agregate într-o singură structură globulară.

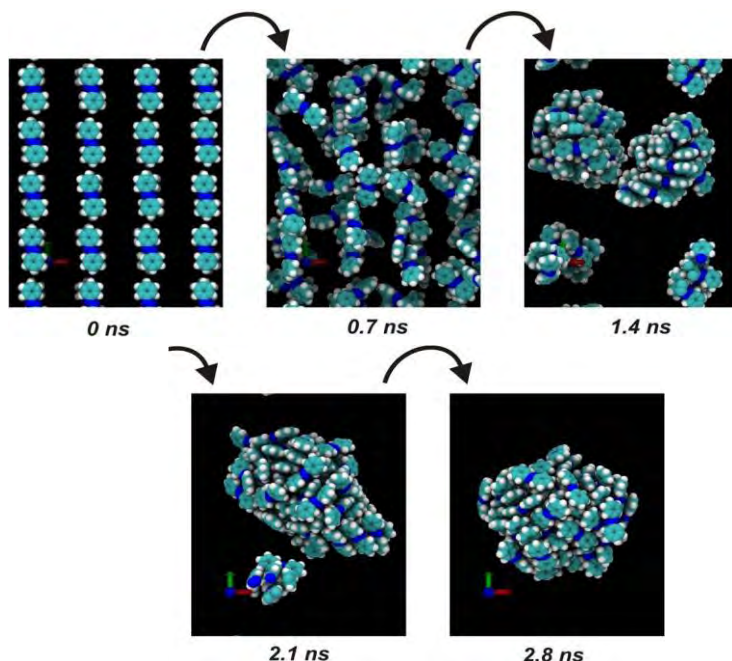


Figura VI.21. Instantanee ale simulării procesului de agregare al azobenzenului (coduri de culoare ale atomilor: alb-hidrogen, turcoaz- carbon, albastru- azot)

Având în vedere caracterul hidrofob al azobenzenului, formarea acestui agregat este de fapt echivalentă cu precipitarea azobenzenului.

VI.4.14. Studiu de caz -polimer grefat cu 30% azo și 35% trietilamină (proba I 8)

Plecând de la situații concrete, observate experimental, se încearcă reproducerea prin modelare moleculară a comportamentului structurilor

amfifile. Acestea în mediu apos se assemblează în mod spontan în structuri micelare cu un grad ridicat deordonare, astfel încât componenta hidrofobă este dispusă în interiorul miclei iar cea hidrofilă în exterior.

Patru lanțuri polimerice I8, diferite între ele prin distribuția aleatorie a substituenților, dar de aceeași compoziție (azobenzen 30%, trietilamină 35%), au fost introduse într-o cutie de simulare. Poziționarea lor s-a făcut în vârfurile unui pătrat imaginar cu latura mai mică decât cea a cutiei de simulare, astfel încât să nu existe puncte de contact între polimeri

În etapa următoare se hidratează sistemul, dar se introduc și ioni negativi pentru a compensa sarcinile grupelor amoniu. Dimensiunile celulei trebuie să fie alese corespunzător, astfel încât să nu apară artefacte nici pentru atomii polimerici și nici pentru cei de solvent. În aceste condiții dimensiunea unei laturi a celulei cubice de simulare s-a considerat 8 Å. Numărul total de atomi după introducerea celor 36 de contraioni și a 15 525 molecule de apă este 50 673. 4 x 1 029 sunt atomii celor două lanțuri polimerice. Generarea vitezelor atomice s-a făcut la 5 K. Sistemului i s-a aplicat o procedură repetitivă annealing identică cu cea din cazul precedent.

La un timp de 16 ns (fig. VI.28 b) un lanț polimeric încă nu este înglobat în structura micelară alcătuită din celelalte trei lanțuri care erau în soluție. Supunând sistemul unei noi simulări, acest lanț reușește să fie înglobat în structură. Rezultatul este mai mult decât îmbucurător, deoarece agregatul format are caracteristicile unei micle, cu segmentele hidrofile (grupele amoniu) expuse în exterior, către solvent, iar segmentele hidrofobe sunt distribuite cât mai în interiorul celulei (fig. VI.29).

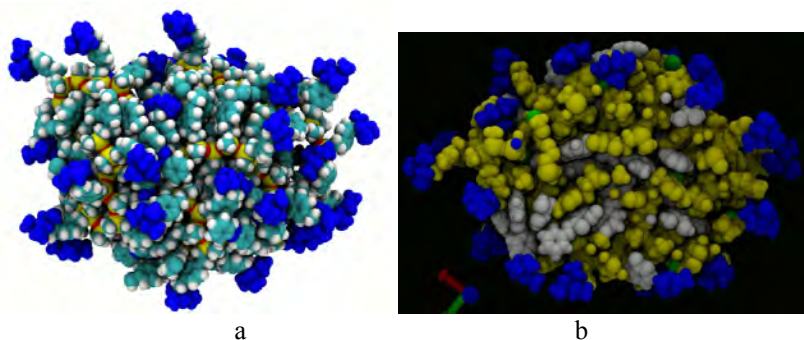


Figura VI.29. Agregat micelar I8 (a), secțiune prin micelă (b)

(coduri de culoare: albastru- grupa trietilamoniu, alb – azobenzen, verde – clorobenzen, galben – polisiloxanul și ciclul benzenic atașat de el)

În interiorul micelii nu se observă nici o grupă amoniu, iar grupele azobenzenice păstrează afinitatea una pentru cealaltă, implicând astfel o ordonare locală în miezul micelii.

Trebuie subliniat faptul că asamblările polimerice au avut loc **spontan** și reprezintă **tendința lor naturală de a se agrega** unele cu altele. Pentru fuzionarea micelilor este necesar ca acestea să se apropie suficient de mult una de cealaltă astfel încât miezul lor să fie în contact unul cu celălalt.

VI.4.15. Studiu de caz - polimer grefat cu azo și dimetildodecilamină (proba I 18)

Deși structura polimerică I18 este asemănătoare compozițional cu cea a polimerului I8, este de așteptat un comportament diferit în procesul de auto-organizare. Grefarea cu dimetildodecilamina, un radical hidrocarbonat mult mai mare comparativ cu cel etilic dictează viteza și modul de asamblare prin interacțiunile laterale și repulsii sterice.

În mod asemănător construcției sistemului I8, patru lanțuri polimerice I18 au fost plasate manual, în centrul celulei de simulare, la distanțe mici astfel încât între ele să nu existe puncte de contact. Celula a fost neutralizată prin adăugarea a 36 ioni de clor, solvatată (15219 molecule de apă) și ulterior minimizată. Procedura de dinamică amintită la azopolisiloxani a fost aplicată pentru relaxarea sistemului I18 într-un timp rezonabil de 18 ns.

În dorința de a obține un agregat mai mare (denumit generic I18') care să descrie cu acuratețe o micelă reală, opt agregate identice I18 (32 lanțuri polimerice I18), obținute anterior, au fost plasate în centrul celulei de simulare, solvate (119118 molecule de apă) și neutralizate cu 288 ioni de clor. După procedura de minimizare energetică, pentru a permite solventului și în special anionilor să se adapteze la suprafețele agregatelor, s-a efectuat o simulare pe sistemul cu lanțurile polimerice imobilizate. Restricția a fost anulată ulterior urmând o nouă simulare timp de 2 ns. Pentru a mări viteza de fuzionare, timp de 3 ns, în centrul de masă al fiecărui agregat s-a aplicat o forță către centrul de masă al colecției de lanțuri polimerice. Solventul a fost îndepărtat și, ulterior sistemul a fost rehidratat, în scopul eliminării moleculelor de apă capturate artificial în agregat în timpul operației de tragere către centrul de masă. Rehidratarea și minimizarea

energiei sunt urmate de un nou pas de “amestecare” care implică tragerea către centrul de masă al micelii I18', succesiv, a opt lanțuri polimerice individuale care au aparținut inițial la cele opt agregate I18. Atomilor din celelalte catene li s-a permis să se miște liber. Procedul de tragere s-a repetat de patru ori, astfel încât a fost aplicat tuturor lanțurilor din micelă.

Protocolul de simulated annealing a constat în menținerea sistemului la 300 K pentru 0.1 ns, încălzirea la 500 K în 0.1 ns, menținerea la 500K timp de 0.2 ns, urmată de răcirea ușoară la 300 K în 0.6 ns. După acest protocol moleculele de solvent au fost îndepărtate, urmând o nouă hidratare.

Rezultatul simulării sistemului cu atomi liberi la 300 K timp de 50 ns s-a considerat ca punct de plecare în analiza ulterioară. Astfel, la sfârșitul etapei de simulare s-a obținut un agregat micelar, uniform din punct de vedere compozițional (fig. VI.30). La suprafața acestuia se regăsesc grupele cuaternare de amoniu. Acestea împreună cu lanțurile hidrocarbonate formează o „cușcă” al cărui miez este alcătuit din catenele de bază siloxanice, catene grefate cu azobenzen și catenele cu atomii de clor.

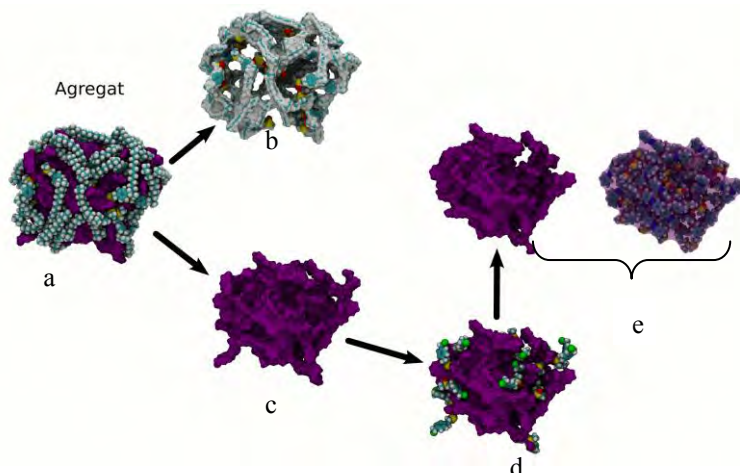


Figura VI.30. Secționarea agregatului micelar I 18 (a). Grupele de amoniu (b) sunt repartizate pe suprafața micelară. Catenele laterale azobenzenice (e), catenele cu atomi de clor nesubstituiți (d) (reprezențați cu verde) și catenele polisiloxanice alcătuiesc miezul micelar (c).

Capitolul VII. Concluzii generale

Tema de cercetare a urmărit elaborarea unor protocoale experimentale de predicție utilizând modelarea moleculară computerizată, elucidarea unor fenomene care au loc la nivel molecular, evaluarea conformațională a unor structuri chimice și optimizarea acestora. Metodele de modelare moleculară sunt utile în situațiile în care datele experimentale sunt puține, difuze sau chiar contradictorii.

Simulările teoretice au fost realizate prin utilizarea unor softuri de înaltă performanță- Materials Studio și Gromacs, în ultimul caz eforturile de parametrizare a câmpurilor de forțe corespunzătoare diferitelor clase de compuși fiind depuse de mai bine de 20 de ani.

Lărgirea gamei de aplicabilitate a azo-polisiloxanilor funcționalizați cu nucleobaze în domeniul biologic ca materiale suport pentru nano-manipularea ADN-ului, reprezintă centrul de greutate al calculelor teoretice corespunzătoare acestor sisteme. Polimerii sintetizați se caracterizează printr-o bună stabilitate termică, ceea ce îi face optimi pentru nano-manipularea laser, regulă de la care se abate doar polimerului substituit cu 60% azobenzen și 21% uracil (proba L4). S-a dorit introducerea grupărilor de tip azo pentru obținerea de materiale capabile să răspundă rapid radiațiilor UV/VIS. Studiile teoretice și experimentale au sugerat faptul că responsabile în imobilizarea ADN-ului la suprafața filmelor azo-polisiloxanice sunt asociatele formate între nucleobaze și grupele azo. În cazul polisiloxanilor substituiți doar cu nucleobaze (incapabili să imobilizeze ADN-ul) acest comportament a fost explicat teoretic prin formarea legăturilor de hidrogen între nucleobaze, fapt care le face incapabile de a interacționa cu ADN-ul. Prezența pe lanț a grupelor azobenzenice bogate în electroni π , alături de nucleobaze va schimba radical comportamentul de suprafață a materialului acest sistem fiind capabil de imobilizarea ADN-ului.

Eficiența maximă în modelarea moleculară a azo-polisiloxanilor a oferit-o mecanica moleculară, de altfel metodă de bază utilizată în calculele teoretice ale polimerilor, în ciuda limitărilor impuse de această metode: electronii nu sunt considerați explicit, nu există noțiunea de orbitali moleculari sau de legătură chimică. Implicit, în cazul utilizării mecanicii moleculare lipsește și capacitatea de evaluare a reactivității chimice. Însă timpii de calcul reduși constituie un avantaj major atunci când avem nevoie de informații legate doar de conformația moleculei. Metodele cuantice bazate pe evaluarea energiei și geometriei moleculei în funcție de distribuția electronică au fost utilizate în calculele de polarizabilitate și dipol-moment,

proprietăți care stau la originea forțelor electrostatice și van der Waals, dezvoltate la nivel intermolecular. Dezavantajul major al mecanicii cuantice a fost legat de timpii foarte mari de simulare.

Modelările moleculare efectuate pe catenele izolate ale polisiloxanilor nemodificați chimic au evidențiat conformații de tip ghem (explicate prin flexibilitatea deosebit de ridicată a catenei de bază), incapabile să se ordoneze în faze cristaline. Ulterior s-au urmărit implicațiile la nivel conformațional induse de funcționalizarea cu grupe azobenzenice, respectiv nucleobaze. Dacă prin conectarea de grupe azobenzenice aflate în configurație *trans* nu se modifică semnificativ conformația lanțului polimeric, prezența izomerilor *cis* ai azobenzenului va impune trecerea spre o conformație întinsă a lanțului polimeric.

Construcția de modele reprezentative ale sistemelor complexe amorfе și previzionarea proprietăților cheie ale acestora s-a realizat cu ajutorul modulului Amorphous Cell Construct (Materials Studio 4.0). Pentru sistemele polimerice cu grupe azo aflate în configurația *cis*, deși se pornește de la o construcție mai compactă, rezultatul simulărilor de dinamică moleculară alternând cu minimizări energetice este un proces de „afănare” a sistemului. Dilatarea sistemelor azo-benzenice ca urmare a procesului de foto-izomerizare a fost semnalată în literatură ca o anomalie a acestei categorii de material, deoarece din punct de vedere geometric, asistăm la o micșorare a volumului grupării azo aflată în configurația *cis*, comparativ cu cea de tip *trans*. Această concordanță între rezultatele teoretice și cele experimentale confirmă faptul că procedura de simulare aleasă este corectă, la fel ca și selectarea tipului de câmp de forțe (Compass pentru polimerii nefuncționalizați și pcff pentru azo-polimeri). Acest lucru este deosebit de important din punct de vedere al simulărilor moleculare reprezentând așa-numita validare a procedurii de lucru.

Un comportament dovedit experimental (măsurarea unghiului de contact) și teoretic (simulările în fază solidă ale polisiloxanilor funcționalizați) este acela că proprietățile de suprafață ale filmului vor depinde mai mult de modul de aranjare al substituenților la suprafața filmului și mai puțin de tipul de nucleobază. Supoziția existenței unor concentrații limită de nucleobaze care impun o modificare esențială de comportament a fost formulată în urma analizei valorilor unghiurilor de contact și confirmată în evaluarea forțelor de adeziune.

A doua direcție de studiu urmărită în cadrul tezei a fost centrată pe investigarea derivaților ferocenici și oxadiazolici, capabili să genereze faze lichid cristaline.

Se presupune că stabilitatea remarcabilă a mezofazelor compușilor monosubstituiți ferocenici este consecința aranjamentului interdigital al lanțurilor moleculelor vecine, a substituenților alchil, acest lucru fiind amintit și de Kadkin și colaboratorii săi (2009).

Analiza proprietăților mezomorfe corespunzătoare derivaților ferocenici a permis determinarea parametrilor structurali necesari generării și menținerii stării lichid cristaline. Astfel, efectul de reducere a stabilității mezofazei de către unitatea ferocenică poate fi contra-balansat de factorii structurali impuși prin compoziția blocului mezogen, linearitate, polaritate, forțe intermoleculare puternice. Creșterea numărului de inele aromatice (și deci a lungimii blocului mezogen) a determinat o creștere a punctelor de topire, ca rezultat atât al unei o împachetări mai compacte a moleculelor în structuri cristaline, cât și prin interacțiuni laterale. Rezultatul a fost generarea mezofazelor de tip smectic. Dacă la derivații ferocenici cu trei inele aromatice intervalul de mezofază este cel mai mare pentru raportul dintre componenta flexibilă și componenta rigidă $l_r/l_f \cong 2$, pentru derivații cu patru inele se observă proprietăți mult mai bune corespunzătoare raportului $l_r/l_f \cong 1$. Pentru apariția proprietăților de cristal lichid trebuie să existe un *echilibru între tendința de ordonare* impusă de prezența mezogenilor și *tendința de dezordonare* datorată unor asimetrii geometrice, sau flexibilității diferitelor segmente moleculare.

În urma evaluării modelelor corespunzătoare compușilor sintetizați se pot afirma pentru derivații ferocenici următoarele: geometria moleculară este un factor important în ceea ce privește capacitatea de inducere a unei mezofaze. Efectul de răsucire introdus de grupe ferocenil este eclipsat prin creșterea lungimii moleculei; raportul *soft-hard* precum și valoarea dipolului molecular pot influența stabilitatea mezofazei. Modificarea momentului de dipol și implicit a interacțiunilor intercatenare se obține prin conectarea diferitelor grupe de legătură în miezul rigid. Miezul rigid determină intervalul de temperatură în care apare mezofaza și tipul acesteia; prezența grupelor de legătură polare intensifică interacțiunile intermoleculare; substituenții terminali au rolul de a echilibra rigiditatea miezului cu flexibilitatea moleculei. Flexibilitatea afectează în mod favorabil temperaturile de tranziție în sensul micșorării acestora; grupe terminale cu număr impar de atomi de carbon cresc diametrul moleculei, față de omologii lor imediat inferiori.

Pentru derivații oxadiazolici se pot menționa următoarele: natura grupelor mezogene și prezența lanțurilor alchilice influențează atât intervalul de stabilitate al mezofazei, cât și temperatura de tranziție de fază; biaxialitatea moleculară nu înseamnă întotdeauna și biaxialitatea fazei. O

structură moleculară biaxială este o condiție esențială pentru obținerea nematicului biaxial, însă nu și suficientă; factorii decisivi în observarea biaxialității fazei o au anizotropia, interacțiunile dintre molecule, factorii sterici; flexibilitatea lanțurilor terminale influențează negativ biaxialitatea sistemului.

Diversitatea de structuri chimice care pot prezenta proprietăți de cristal lichid este consecința unor atribute precum polaritatea lanțului molecular, flexibilitate, geometrie, masă moleculară, ș.a.m.d.

Un rol important în mezomorfismul de fază îl joacă interacțiunile dintre mezogeni, interacțiuni determinate de componența chimică și de modul de aranjare al moleculelor.

Cea de a treia parte a tezei a fost dedicată calculelor teoretice referitoare la capacitatea de auto-asamblare a azo-polisiloxanilor amfifili. Simularea acestor sisteme a ridicat numeroase probleme, datorită lipsei unor parametri atomici și a numărului mare de atomi din sistem impus prin prezența solventului. Pentru dezvoltarea modelelor moleculare au fost utilizate calcule de tip *ab initio*. Aceste modele au fost angajate ulterior în simulări de mecanică și de dinamică moleculară.

Concentrația critică de agregare micelară este influențată de lungimea segmentului hidrofob, de tipul de amină folosit la cuaternizare și totodată de raportul dintre numărul grupărilor azo și cel al grupelor cuaternare de amoniu din catena laterală. Efectul hidrofob dat de catena polisiloxanică și de grupele azobenzenice are o mare influență în procesul de agregare micelară, probele sintetizate prezentând valori mici ale concentrației critice.

Direcțiile viitoare de utilizare ale sistemelor investigate vizează domeniul bio, mai exact încapsularea și eliberarea controlată de medicamente. Conform obiectivelor propuse au fost studiate procesele agregative ale polisiloxanilor modificați cu amine terțiare, caracterul de noutate al sistemelor fiind arhitectura cu totul particulară, care presupune conectarea statistică a grupelor hidrofobe și hidrofile pe aceeași catenă de bază.

Pentru sistemele polisiloxanice grefate cu nucleobaze, reprezentările atomistice dau informații valoroase despre forțele de nelegătură care sunt factorul decizional în asamblarea supramoleculară. S-a arătat că interacțiunile spontane necovalente pot argumenta tendința de agregare spontană a sistemelor amfifilice azo-polisiloxanice. Micelele reprezentate la nivel atomistic în cursul simulărilor teoretice au dat informații valoroase despre structura lor. Marele neajuns al modelelor atomistice este timpul mai

mare de simulare. Acest fapt a fost minimizat prin creșterea puterii de calcul și prin metodele de calcul paralel.

Bibliografie selectivă

Breneman C M, Wiberg K B, **1990**, *Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis*, J. Comput. Chem., 11, 3, 361-73.

Cioancă E-R, **Epure E L**, Carlescu I, Lisa G, Wilson D, Hurduc N, Scutaru D, **2011**, *Hockey Stick Liquid Crystals Based on a 2,5-Asymmetric Disubstituted [1,3,4]Oxadiazole Core*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 537, 1, 51-63.

Cioancă E -R , **2010**, *Derivati de oxadiazol cu proprietati de cristal lichid*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași – Iași.

Earl D J, Ilnytskyi J, Wilson M, **2001**, *Computer simulations of soft repulsive spherocylinders*, Molec Physc, 99, 20, 1719-26

Epure E-L, Moleavin I A, Taran E, Nguyen A V, Nichita N, Hurduc N, **2011**, *Azo-polymers modified with nucleobases and their interactions with DNA molecules*, Polymer Bulletin, 67, 3, 467-78.

Jorgensen W.L., Chandrasekhas J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L., **1983**, *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*, J. Chem. Phys., 79, 2, 926-35.

Moleavin I., **2009**, *Arhitecturi supramoleculare complexe sensibile la stimuli luminoși*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași – Iași.

Moleavin I., Grama S., Cârlescu I., Scutaru D., Hurduc N., **2010**, *Photosensitive micelles based on polysiloxanes containing azobenzene moieties*, Polymer Bulletin, 65, 1, 69-81.

Moleavin I, Ibanescu C, Hodorog-Rusu A, Peptu E, Doroftei F, Hurduc N, **2011**, *Amphiphilic azopolymers capable to generate photo-sensitive micelles*, Cent. Eur. J. Chem., 9, 6, 1117-25.

Neamțu A, **Epure E L**, Hurduc N, **2012**, *Molecular modeling study concerning the self-assembly capacity of some photosensitive amphiphilic polysiloxanes*, în curs de redactare.

Pigache A., Cieplak P., Dupradeau F.Y, *Automatic and highly reproducible RESP and ESP charge derivation: Application to the development of programs RED and X RED*, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, March 28-April 1, **2004**.

Reynolds N., Kreuzer F.-H., Koehler J. E. H., **2002**, *Liquid Crystals Containing Siloxane Groups - A Molecular Dynamics Study and Comparison to Experiment*, studiu de caz, <http://accelrys.com/resource-center/case-studies/archive/studies/liqcrystal.html>.

Rigby D., Roe R.-J., **1988**, *Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. II. Short range order and orientation correlation*, J. Chem. Phys, 89, 8, 5280-9

Activitate științifică

Lucrări publicate sau în curs de publicare în reviste cu factor de impact:

1. Hockey Stick Liquid Crystals Based on a 2,5-Asymmetric Disubstituted [1,3,4]Oxadiazole Core, Cioanca E.-R.; Epure E. L.; Carlescu I.; Lisa G., Wilson D.; Hurduc N., Scutaru D, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 537: 1, 51 – 63, **2011**.

2. Azo-polymers modified with nucleobases and their interactions with DNA molecules, Epure E.-L., Moleavin I. A., Taran E, Nguyen A. V., Nichita N., Hurduc N., *Polymer Bulletin*, 67, 3, 467-478, **2011**.

3. Surface properties, thermal behavior, and molecular simulations of azo-polysiloxanes under light stimuli. Insight into the relaxation, Resmerita A.-M., Epure L., Ades D., Siove A., Hurduc N., *Macromolecular Research*, 18, 8, 721-9, **2010**.

4. A new class of nematogenic compounds based on esters of 4-ferrocenyl-4'-hydroxyazobenzene, Onofrei (Aioanei) R. M., Epure E.-L., Hurduc N., Scutaru D, trimis spre publicare la *Applied organometallic chemistry*, **2012**.

5. Molecular modeling study concerning the self-assembly capacity of some photosensitive amphiphilic polysiloxanes, Neamtu A., Epure E. L., Hurduc N., în curs de redactare pentru *Macromolecular Theory and Simulations*.

Lucrări publicate în volume de specialitate:

6. Photochromic Behaviour of Nano-Structurable Azo-Polysiloxanes with Potential Application in Biology, Resmerita A. M, Epure L., Grama S., Ibanescu C., Hurduc N., *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, 2, 91-98, **2009**.

7. Micele foto-sensibile pe bază de azo-polisiloxani, Moleavin I, Epure L., Grama S, Raicu A, Hurduc N, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Ediția a V-a, 19-21 noiembrie, Iași, volum de lucrări: *Materiale și procese inovative*, pag. 122-126, ISBN 978-973-621-255-0, **2008**.

8. Materiale foto-sensibile cu structură azo-polisiloxanică aplicabile în nanomanipularea biomoleculelor, Elena- Luiza Epure, Anca Hodorog, Nicolae Hurduc, Elena Taran, Anh V. Nguyen, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași, volum de lucrări: *Materiale și procese inovative*, pag. 127-131, ISBN 978-973-621-255-0, **2008**.

Lucrări comunicate:

1. Studii de modelare moleculară ale mecanismului de agregare ale sistemelor azopolisiloxanice în soluții apoase, Epure E.L., Neamtu A., Moleavin I.A., Hurduc N., Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași, Ed. aVII-a, **2010**.

2. Mecanismul transportului de masă în unii azopolimeri, Raicu A., Epure L., Resmeriță A. M., Rocha L., Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași, Ed. aVII-a, **2010**.

3. Simularea parametrilor geometrici ai mezofazelor lichid cristaline, Epure L., Hurduc N., Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași, Ed aVI-a, **2009**.

4. Microscopie de forță atomică aplicată la analiza fotocromiei unor azopolimeri modificați cu nucleobaze, Stoica I., Epure L., Hurduc N., Timpu D., Barboiu V., Zilele Academice Ieșene, a XXII-a sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" ..PROGRESE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI, Iași, 8 - 10 octombrie **2009**.

5. Simularea moleculară a unor azo-polisiloxani modificați cu grupe donor-acceptor, Vicovan C, Epure L., Hurduc N., Simpozion studențesc, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, mai, **2009** (mențiune).

6. **Micele foto-sensibile pe bază de azo-polisiloxani**, Moleavin I., Epure L., Gramă S., Raicu A., Hurduc N., Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, Ed aV-a, **2008**.
7. **Materiale foto-sensibile cu structură azo-polisiloxanică aplicabile în nanomanipularea biomoleculelor**, Epure L., Hurduc N., Taran E., Nguyen A.V., Zilele Universității, Al. I. Cuza, Iași, **2008**.

Postere

1. **Stimuli responsive polymeric systems with potential applications in biology**, Moleavin I., Epure L., Gramă S., Rusu A., Raicu A., Rocha L., Ibănescu C., Hurduc N., Journées de chimie organométallique, supramoléculaire et catalyse, Academia Română, București, România, 14-15 aprilie, **2011**.
2. **Azo-polimeri cu aplicații în biologie**, Raicu (Luca) A., Epure E. L., Gramă S., Nor I., Hurduc N., EuroInvent, Iași, România, 7-9 mai, **2010** (medalia de bronz).
3. **Modelarea moleculara si evaluarea proprietatilor de surafata a unor azopolisiloxani modificati cu nucleobaze**, Epure L., Hurduc N., Zilele Academice Iesene, a XXII-a sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” PROGRESSE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI, Iași, 8-10 oct., **2009**.
4. **Exploring the viscoelastic properties of azo-polysiloxanes modified with nucleobases with atomic force microscope**, Stoica I., Epure L., Hurduc N., Timpu D., Barboiu, Rheology workshop, P.Poni, Iasi, 22 sept., **2009**.
5. **Light-stimuli polymeric system, with potential applications in biology**, Resmeriță AM, Moleavin I, Epure L., Nor I, Grama S, Rusu A, RaicuA, Hurduc N, *NanoRomania*, Universitatea Al. I . Cuza, Iasi, 2-5 iunie, **2009**.
6. **Molecular modeling studies of some photosensitive complex azo-systems**, Grama S., Epure L., Moleavin I., Hurduc N., International Conference on Materials Science and Engineering, BRAMAT, 26-28 februarie, **2009**.
7. **Photosensitive materials with potential application in DNA immobilization and nanomanipulation processes**, Epure L., Moleavin I., Nechita N., Hurduc N., Taran E, Nguyen A. V., International Conference on Materials Science and Engineering, BRAMAT, Romania, 26-28 februarie, **2009**.

- 8. Azo-polysiloxanes for complex photo-sensible supramolecular systems**, Moleavin I, Epure L, Grama S, Raicu A, HodorogA, Resmerita AM, Nor I, Hurduc V, Hurduc V, *1^{er} Colloque Franco-Roumain en Chimie Moleculaire*, Toulouse, Franța, **2009**.
- 9. Azo-polysiloxanes for complex light-sensitive supramolecular systems**, Moleavin I, Resmerita AM, Epure L, Grama S, Raicu A, Doroftei F, Scutaru D, Hurduc N, Al II-lea Simpozion Cristofor I. Simionescu : Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science, Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași – România, **2009**.
- 10. Studii de microscopie de forță atomică privind proprietățile de suprafață ale unor noi filme de polisiloxani modificați cu adenină**, Stoica I., Epure L., Hurduc N., Timpu D., Barboiu V., Zilele Universitatii, Al. I. Cuza, Iasi, **2009**.
- 11. Light-stimuli azo-polymers with potential applications in biology**, Raicu A, Epure L., Grama S., Hurduc N., *International Conference “Inventics – Performance and Technical Creativity”* Iași 600, România, **2009**.
- 12. Azopolysiloxanes modified with nucleobases, systems with potential applications in cosmetology**, Epure L., Hurduc N., *Al IX-lea Simpozion Internațional de Produse Cosmetice și Aromatizante*, Iași – România, **2009**.
- 13. Modified azo-polysiloxanes as photo-sensible micelles**, Moleavin I, Hurduc N, Epure L, Nor I, *Polymers in Life Science*, Basel, Elveția, sept., **2008**.
- 14. Complex supramolecular azo-polysiloxane systems with potential biological applications**, Moleavin I, Epure L, Enea R, Hurduc N, *Prague Meetings on Macromolecules 48th Microsymposium “Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications”*, Praga, Republica Cehă, iulie, **2008** (premiul II).
- 15. Azo-polysiloxanes amphiphiles: capacite d’agregation micellaire et etudes de modelisation moleculaire**, Moleavin I, Epure L, Cristea M, Hurduc N., *5^{ieme} Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquee*, Bacău, România, 25-29 iunie, **2008**.
- 16. Nano-structured azo-polymeric systems with applications in biology and micro-electronics (AZONANO)**, Hurduc N, Scutaru D, Ibanescu C, Nor I, Resmerita AM, Moleavin I, Hurduc V, Epure L, International Conference “Inventics – Performance and Technical Creativity” Iași, România, mai, **2008**– poster (medalia de argint).
- 17. Amphiphilic azo-polysiloxanes: aggregation and molecular studies**, Moleavin I, Epure L, Cristea M, IbanescuC, Hurduc N, *4th International*

Symposium on Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Nanocomposites, Roma, Italia, aprilie, **2008**.

Participări la cursuri internaționale:

√ 2–15 ianuarie 2010, Time-Dependent Density-Functional Theory: Prospects and Applications, 4th International Workshop and School, Benasque, Spania.

√ 6 -18 iulie 2008, Dissipative Particle Dynamics: Addressing deficiencies and establishing new frontiers, CECAM-EPFL, Lausanne, Elveția.

Membru de echipă în proiecte de cercetare:

√ Sisteme azo-polimerice nanostructurate cu aplicații în microelectronică și biologie(AZONANO), – contract tip CEEEX 453, nr. 979/ 2007-2008.

√ Sisteme azo-polimerice foto-fluidizabile cu aplicabilitate în nano-manipularea moleculelor, opto- și micro-electronică - contract de cercetare 100 GR/2007 Cod CNCSIS 277/ 2007-2008.

√ Transport de spin și sarcină prin tunelare în compozite cu semimetale cu polarizare de spin înaltă, 2-CEX-06.11.45/2006/ 2007-2008.

√ Cristale lichide de tip bent core cu potențială aplicabilitate în microelectronică, IDEI_356 /CNCSIS, 2010.