



ACADEMIA ROMÂN
SCOSAAR

REZUMAT TEZ DE ABILITARE

Funcționalizarea biopolimerilor, mediata de radicalii nitroxilici: de la sinteza la aplicații

Domeniul fundamental: Chimie

Domeniul de abilitare: *Chimie*

Autor: dr. ing. Coseri Sergiu

Teză elaborată în vederea obținerii atestatului de abilitare în scopul conducerii lucrărilor de doctorat în domeniul *Chimie*

BUCUREȘTI, 2016

CUPRINS

Sectiunea 1. Realizari stiintifice	1
I. Introducere	1
I.1. Consideratii stiintifice.....	1
I.2. Activitatea stiintifica – scurta descriere.....	5
II. N-Hidroxiftalimida (NHPI)	8
III. Utilizarea NHPI ca mediator in reactiile de oxidare blanda a celulozei	12
III.1. Mecanismul de oxidare a celulozei in prezenta NHPI.....	12
III.2. Descrierea experimentală a procesului de oxidare a celulozei in prezenta NHPI.....	15
III.3. Determinarea continutului de grupari carboxilice din celuloza oxidata in prezenta NHPI.....	16
III.4. Caracterizarea celulozei oxidate in prezenta NHPI.....	16
III.4.1. Spectroscopia in infrarosu cu transformata Fourier.....	16
III.4.2. Evaluarea modificarilor morfologice survenite in timpul reactiei de oxidare a fibrelor celulozice in prezenta radicalului PINO.....	18
III.4.2.1. Microscopie electronica de baleiaj (ESEM).....	18
III.4.2.2. Spectroscopia de dispersie energetică a razelor X.....	18
IV. Noi metode de oxidare “prietenose” cu mediul inconjurator a polizaharidelor in prezenta NHPI	20
IV.1. Oxidarea selectiva a celulozei in absenta bromurii.....	20
IV.1.1. Utilizarea tehnicii XPS pentru caracterizarea fibrelor celulozice oxidate.....	23
IV.2. Utilizarea oxigenului ca agent de oxidare pentru celuloza.....	24
IV.2.1. Masa moleculara si gradul de polimerizare a probelor de celuloza oxidata.....	26
V. Alti radicali nitroxilici utilizati ca potentiali mediatori in procesele de oxidare a polizaharidelor	27
V.1. Studiul UV-Vis al nitroxiradicalilor formati.....	28
V.2. Mecanismul de reactie al celulozei in prezenta radicalilor nitroxilici generati <i>in situ</i>	31
V.3. Determinarea masei de celuloza pierdute in urma reactiei de oxidare.....	33
VI. Derivati celulozici solubili in apa, obtinuti in urma procesului de oxidare intr-o singura etapa	34
VI.1. Caracterizarea derivatilor celulozici solubili in apa.....	40
VI.1.1. Spectroscopia in infrarosu cu transformata Fourier (FTIR).....	40
VI.1.2. Spectroscopia electronica de raze X (XPS).....	41
VI.1.3. Spectrometrie ¹³ C-RMN.....	43
VI.1.3.1. Utilizarea tehnicii ¹³ C-RMN pentru caracterizarea fractiilor solubile in apa.....	43
VI.1.3.2. Spectrometrie ¹³ C CP-MAS RMN in faza solida.....	44
VII. Aplicatii ale polizaharidelor oxidate	45
VII.1. Utilizarea celulozei oxidate in procese de adsorbție a metalelor grele din apele menajere...	45
VII.2. Utilizarea pululanului oxidat ca agent eficient de stabilizare a nanoparticulelor de argint...	50

VII.2.1. Descrierea experimentală a procedurii de preparare a nanoparticulelor de argint (AgNPs).....	51
VII.2.1.1. Sinteza și caracterizarea pululanului oxidat.....	51
VII.2.1.2. Activitatea antimicrobiană.....	60
VII.3. Pululan – agent versatil de acoperire a nanoparticulelor magnetice.....	61
VII.3.1. Pululan – generalități.....	61
VII.3.2. Prepararea nanoparticulelor superparamagnetice acoperite cu pululan.....	62
VII.3.3. Caracterizarea nanoparticulelor superparamagnetice acoperite cu pululan.....	63
VII.4. Utilizarea tehnicii QCM-D pentru caracterizarea compozitelor pe baza de celuloză – PET.	71
VII.4.1. Prepararea filmelor de PET prin tehnica <i>spin coating</i>	72
VII.4.2. Masuratori QCM-D.....	73
Sectiunea 2. Perspective, directii de cercetare și planuri pentru dezvoltarea activității științifice	78
Utilizarea celulozei oxidate ca <i>nanoreactor</i> pentru fabricarea de structuri nanoporoase.....	81
Modificarea chimică a suprafeței semiconductorilor prin depunerea unui strat subțire de celuloză oxidată.....	81
Identificarea biomoleculilor prin utilizarea polizaharidelor – filme subțiri, microstructurate de pululan utilizate pentru identificarea biomoleculilor.....	83
Sectiunea 3. Bibliografie	85

Rezumat

Polizaharidele, impreuna cu oligozaharidele, constituie cel mai raspandit grup de compusi naturali, participand in numeroase procese biologice, care includ: comunicarea intre celule, dezvoltarea embrionara, infectia bacteriana si/sau virala, precum si imunitatea tumorală sau celulara. Polizaharidele, impreuna cu polinucleotidele, proteinele si lipidele, constituie cele mai importante tipuri de biomacromolecule, ca parte integranta a ceea ce numim “*stiintele vietii*”. Chiar daca polizaharidele sunt utilizate de multi ani in numeroase aplicatii industriale, ca de exemplu in industria farmaceutica, industria de celuloza si hartie, biomateriale, industria alimentara, in nutritie, biocombustibili, o intelegere mai aprofundata a proprietatilor, reactiilor si structurii acestora, ar conduce la posibilitatea implementarii lor in noi aplicatii biomoleculare.

Reactia de oxidare a polizaharidelor, in special a celulozei, este una dintre cele mai importante cai de preparare a produsilor cu valoare adaugata pentru aplicatii ulterioare. De exemplu, celuloza oxidata, constituie cel mai raspandit material hemostatic, utilizat in toate tipurile de interventii chirurgicale. Ultimii douazeci de ani, au reprezentat o adevarata “*linie de start*” pentru cercetatorii din intreaga lume, in vederea gasirii unor noi metode de oxidare, mai selective, mai blande, care sa decurga cu randamente superioare, capabile sa le inlocuiasca pe cele vechi, care, de cele mai multe ori sunt deosebit de poluante, scumpe sub aspect energetic si al reactivilor utilizati, si se desfasoara in conditii de reactie severe. Unul dintre cei mai buni candidati pentru a fi utilizat in satisfacerea cerintelor globale actuale, este *N*-hidroxifalimida (NHPI), care poate fi folosit in oxidarea unei game extrem de largi de compusi organici.

NHPI si-a demonstrat extraordinara capacitate de cataliza in reactiile de oxidare folosind oxigenul molecular, in prezenta unui cocatalizator, care substituie un atom de hidrogen printr-o sciziune homolitica a legaturii >N-O-H, formand astfel specia radicalica activa, ftalimida-*N*-oxil (PINO).

Aceasta teza prezinta cele mai importante realizari ale autorului in domeniul oxidarii selective a polizaharidelor, cu accent pe celuloza, prin utilizarea in premiera in aceste procese, a radicalilor nitroxilici instabili (cei generati *in situ*). In acelasi timp, sunt prezentate si cateva aplicatii posibile ale polizaharidelor oxidate (in special celuloza si pululanul) care au fost raportate de autor in ultimii ani.

Principalele realizari pot fi sintetizate astfel:

- Introducerea pentru prima data a *N*-hidroxifalimidei (NHPI), ca mediator pentru oxidarea selectiva a celulozei, in conditii de reactie blande. Utilizarea *N*-hidroxifalimidei, prin inlocuirea radicalului 2,2,6,6-tetrametil piperidina *N*-oxil (TEMPO), poate inlatura o serie de neajunsuri legate de fenomenele de descompunere (depolimerizare) a lantului celulozic foarte des intalnite in cazul utilizarii TEMPO drept mediator in oxidarea celulozei. Un alt avantaj, demn de luat in considerare, il reprezinta pretul de cost al NHPI, care este de aproximativ cincisprezece ori mai ieftin decat TEMPO.
- Un amplu studiu asupra activitatii catalitice manifestate de o serie de radicali nitroxilici instabili, care ne permite sa controlam gradul de oxidare in functie de catalizatorul (mediatorul) utilizat. Pe langa utilizarea NHPI, au mai fost testati si alti compusi, precum: 1-hidroxi benzotriazol, acidul violuric, si *N*-hidroxi 3,4,5,6-tetrafenil ftalimida, capabile sa genereze *in situ*, nitroxi radicalul corespunzator.

- Raportarea unui nou protocol pentru oxidarea selectiva a celulozei, “*liber de brom*” care ne permite sa eliminam utilizarea unui reactiv foarte coroziv si poluant, cum este bromura de sodiu, reactiv intens folosit in procedeele de astazi. In cazul acestui protocol, am fost inspirati de procesele oxidative naturale, in care enzimele pe baza de cupru sunt foarte eficiente.
- Utilizarea oxigenului molecular ca agent de oxidare in prezenta NHPI, un nou procedeu, prietenos cu mediul. In termeni de sustenabilitate, oxigenul este oxidantul ideal, deoarece este disponibil din abundenta, iar in urma reactiilor in care este folosit, rezulta ca produs secundar, apa.
- Folosirea polizaharidelor oxidate (celuloza, pululan) ca matrici eficiente pentru aplicatii de varf, cum ar fi: incapsularea nanoparticulelor de argint sau fier, indepartarea metalelor grele din apele uzate.

Polizaharidele (cum ar fi celuloza, amidonul) sunt macromolecule care apar in mod natural, constituind majoritatea biomasei de pe planeta noastra. Acesti biopolimeri posedea cel mai ridicat potential pentru inlocuirea polimerilor traditionali pe baza de petrol, ca de exemplu polietilena, datorita caracterului lor regenerabil, in aplicatii largi incluzand industria auto, sau industria aviatica. Prognozele actuale arata ca cel putin 33% dintre cerintele globale de polimeri pot fi satisfacute de catre polimerii naturali. Cu toate acestea, proiectia curenta pentru anul 2020 indica faptul ca doar un procent infim, de 1 pana la 4% din totalul necesarului de polimeri, va fi constituit de polimerii provenind din resurse regenerabile. Mai mult, polizaharidele sunt utilizate in prezent in aplicatii inferiare, lipsite de complexitate si valoare, neglijandu-se astfel proprietatile lor exceptionale. Viziunea in utilizarea polizaharidelor trebuie astfel translata spre o cunoastere mai buna a proprietatilor specifice ale acestora, si a modului cum aceste proprietati pot fi valorificate pentru transferul acestor biopolimeri in produse cu valoare adaugata, cu aplicatii plecand de la cele clasice (celuloza si hartie, textile, membrane pentru purificarea apei, biomedicina) la aplicatii de data mai recenta, cum ar fi: compozite magneto-responsive, materiale utilizate in bio-imagistica sau suporturi pentru noi catalizatori.

Cercetarile inovative in domeniul procesabilitatii celulozei si celulozei oxidate vor fi transpuse in noi procedee tehnologice, noi metode de functionalizare a celulozei, si noi material celulozice, care includ amestecuri, compozite, fibre si geluri ionice. Aceste materiale pot inlocui produsele similare existente pe piata, pentru a depasi problemele de mediu asociate cu produsele pe baza de petrol.