



**UNIVERSITATEA
„BABEȘ-BOLYAI”
CLUJ-NAPOCA**



**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Chimie**

FŪSTŐS Melinda-Emese

Biofuncționalizarea nanostructurilor de carbon

-Rezumat Teză de Doctorat-

**Conducător științific:
Prof. Dr. DIUDEA Mircea-Vasile**

**CLUJ-NAPOCA
2013**



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI PROTECȚIEI
SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Această lucrare a fost posibilă prin sprijinul financiar oferit prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat prin Fondul Social European, în cadrul proiectului POSDRU/107/1.5/S/76841, cu titlul „Studii doctorale moderne: internaționalizare și interdisciplinaritate”.

Comisia de doctorat:

Președinte:

Prof.Dr.Ing. DĂRĂBANȚU Mircea – Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

Referenți:

Conf.Dr. BUNEA Andrea – Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Cluj-Napoca

Conf.Dr.Ing. MEDELEANU Mihai – Universitatea Politehnică, Timișoara

Conf.Dr.Ing. PAIZS Csaba – Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

Susținere publică: **16 Ianuarie 2014**

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în

OAMENI



UNIVERSITATEA
„ALEXANDRU IOAN CUZA”
din IAȘI



universität
wien



Universität Regensburg

CUPRINSUL TEZEI

CUPRINSUL TEZEI	iii
LISTA FIGURILOR	v
LISTA SCHEMELOR	vii
LISTA TABELELOR	viii
LISTA GRAFICELOR	ix
LISTA SIMBOLURI ȘI ABREVIATII	x
MULȚUMIRI	xii
INTRODUCERE GENERALĂ	xv
CAPITOLUL 1. STUDIU DE LITERATURĂ	1
1.1. Introducere	1
1.2. Nanostructuri de carbon	2
1.2.1. Fulerene	3
1.2.2. Nanotuburi de carbon	17
1.3. Dendrimeri	28
CAPITOLUL 2. FUNCȚIONALIZAREA ENDOHEDRALĂ A NTC	31
2.1. Inserția coronenului în NTC cu perete simplu folosind metoda CO₂ sc. (COR@SWCNT)	32
2.1.1. Introducere	32
2.1.2. Materiale și metode	33
2.1.3. Rezultate și discuții	35
2.1.4. Concluzii	41
2.2. Inserția α-sexitiofenului în NTC cu perete simplu folosind metoda CO₂ sc. (6T@SWCNT)	42
2.2.1. Introducere	42
2.2.2. Materiale și metode	42
2.2.3. Rezultate și discuții	44
2.2.4. Concluzii	48
2.3. Inserția unui complex luminescent de fulerenă- europiu(III) în nanotuburi de carbon folosind metoda CO₂ sc. (1•[EuL4]@CNT)	49
2.3.1. Introducere	49
2.3.2. Materiale și metode	49

2.3.3. Rezultate și discuții	52
2.3.4. Concluzii	61
CAPITOLUL 3. FUNCȚIONALIZAREA EXOHEDRALĂ A NTC	62
3.1. Funcționalizarea covalentă a NTC multi-strat cu diamine	62
3.1.1. Introducere	62
3.1.2. Materiale și metode	63
3.1.3. Rezultate și discuții	66
3.1.4. Concluzii	76
3.2. Imobilizarea non covalentă a lipazei B din Candida antarctica (CaL-B) pe NTC cu perete simplu. Aplicații în cataliză	77
3.2.1. Introducere	77
3.2.2. Materiale și metode	77
3.2.3. Rezultate și discuții	78
3.2.4. Concluzii	81
CAPITOLUL 4. FUNCȚIONALIZAREA FULERENEI[60] CU ALANINĂ ÎN PREZENȚĂ DE CATALIZATOR METALIC	82
4.1. Introducere	82
4.2. Materiale și metode	83
4.3. Rezultate și discuții	85
4.4. Concluzii	92
CAPITOLUL 5. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNUI NOU DENDRIMER SOLUBIL ÎN APĂ	93
5.1. Introducere	93
5.2. Materiale și metode	93
5.3. Rezultate și discuții	95
5.4. Concluzii	101
CONCLUZII GENERALE	102
REFERINȚE	104
Lista publicațiilor	118

Cuvinte cheie: *fulerene, nanotuburi de carbon, funcționalizare, dendrimer*

INTRODUCERE GENERALĂ

Hidrogenul, heliul și oxigenul sunt cele mai răspândite elemente în Univers în funcție de masa lor. Lista continuă cu carbonul, ca al patrulea cel mai răspândit element fiind prezent în fiecare formă de viață devenind astfel “baza chimică” a vieții.

În sistemul periodic al elementelor carbonul este poziționat în grupa 14, are 6 ca număr atomic și este notat cu simbolul C. Fiind nemetalic și tetravalent poate forma patru legături covalente. Legăturile carbon-carbon sunt extrem de stabile și puternice ceea ce conferă posibilitatea formării unui număr aproape infinit de compuși organici, anorganici, organometalici. În stare naturală atomul de carbon are trei izotopi: doi stabili (^{12}C , ^{13}C) și unul radioactiv (^{14}C). Cei mai cunoscuți alotropi ai carbonului sunt grafitul și diamantul.

Grație proprietăților fizice, electrice, mecanice unice, nanostructurile de carbon au aplicații în diferite arii ale nanotehnologiei precum biotehnologie, biochimie, electrochimie, electronică, optică.

Obiectivele tezei sunt:

- ✓ funcționalizarea nanotuburilor de carbon:
 - endohedral
 - exohedral

- ✓ modificarea chimică catalitică a fullerenei C_{60} cu alanină în câmp de microunde

- ✓ sinteza și caracterizarea unui dendrimer nou puternic solubil în apă.

CAPITOLUL 1. STUDIU DE LITERATURĂ

1.1. Introducere

Nanotehnologia face parte din viața noastră de zi cu zi. Istoria acestei arii a științei a început în anul 1959, când fizicianul Richard Feynman a prezentat posibilitatea sintezei chimice prin directă manipulare a atomilor. “National Nanotechnology Initiative” a definit nanotehnologia ca fiind manipularea materiei având dimensiunea între 1 și 100 nanometrii¹.

O clasă a nanomaterialelor o constituie nanomaterialele pe bază de carbon. Acestea sunt materiale sintetice obținute prin diferite metode. Nanomaterialele de carbon includ fulerene, nanotuburi de carbon, nanofire sau grafenă. Aceste materiale sunt intens studiate de la descoperirea primei fulerene datorită proprietăților excepționale pe care le posedă.

1.2. Nanostructuri de carbon

Termenul nanostructuri de carbon este folosit pentru materialele pe bază de carbon de dimensiuni nano construite artificial. Clasificarea acestor materiale se poate face în funcție de dimensionalitate². Fulerele și nanodiamantele sunt considerate zero-dimensionale, nanotuburile de carbon sunt mono-dimensionale, grafena este bi-dimensională iar diamantul nanocristalin respectiv fuleritele sunt nanostructuri de carbon tri-dimensionale.

1.2.1. Fulerele

Chimia fulerenelor a început în anul 1985 când Kroto și colaboratorii săi au descoperit la Universitatea Rice din Houston un nou alotrop al carbonului. Publicația în revista *Nature* a avut un impact major în nanoștiința carbonului la acel moment. În 1996 Harold W. Kroto, Robert F. Curl și Richard E. Smalley au primit premiul Nobel în chimie pentru descoperirea fulerenelor.

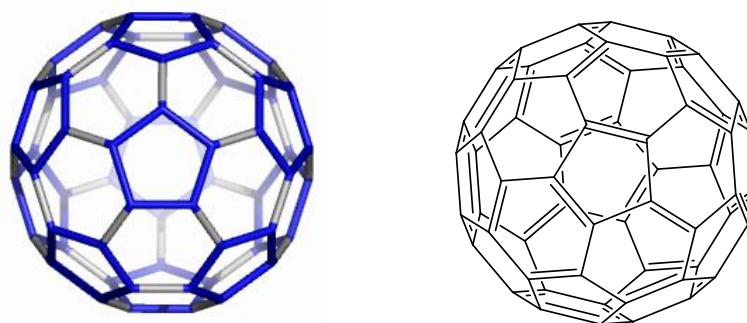


Figura 1 Structura buckminsterfulerenei

C_{60} sau [60]fulerena este cea mai cunoscută din clasa ei. Este cunoscută și sub numele de buckminsterfulerenă fiind denumită astfel după inventatorul domului geodezic Richard Buckminster Fuller datorită similarității structurilor sferice. Alt termen folosit este cel de minge de fotbal fiindcă structura moleculei se aseamănă cu cea a unei mingi de fotbal constând în 12 pentagoane și 20 de hexagoane.

1.2.1.2. Funcționalizarea fulerenelor

Funcționalizarea este procedura de modificare a suprafeței a unui material schimbându-i proprietățile prin metode fizice sau chimice. Funcționalizarea fizică constă în adsorbția unor molecule pe suprafața materialului de bază sau prin inserția acestora în cavitatea materialului (dacă există) prin interacțiuni van der Waals. Modificarea chimică presupune rupturi de legături existente și formarea altor legături noi.

Funcționalizarea fulerenelor a reprezentat o prioritate pentru oamenii de știință încă de la descoperirea lor, aplicabilitatea acestora ridicând semne de întrebare. Modificarea se poate realiza endohedral (prin inserția moleculelor în cavitatea sferică) sau exohedral prin legarea covalentă de suprafața fulerenelor a moleculelor.

1.2.2. Nanotuburi de carbon

Nanotuburile de carbon (NTC) sunt structuri tubulare din clasa fulerenelor. Structura lor de bază este o foaie de grafenă rulată sub formă unui tub (Figura 5)¹²⁴.

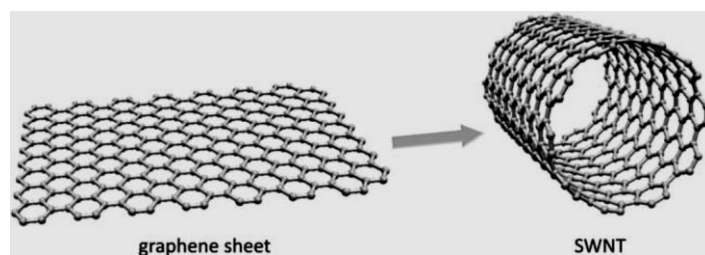


Figura 5 Rularea foii de grafenă în nanotub de carbon monostrat¹²⁴

NTC au fost descoperite de Sumio Iijima în 1991. Imaginea de microscopie electronică a prezentat tuburi coaxiale inserate unul în celălalt (de la 2 până la 50). Acestea au fost nanotuburile de carbon multistrat (MWCNT). La doi ani distanță au fost observate și nanotuburile de carbon monostrat (SWCNT) și descoperirea a fost publicată. Un caz particular al celor multistrat îl reprezintă nanotuburile de carbon dublustrat (DWCNT).

1.2.2.2. Funcționalizarea nanotuburilor de carbon

Funcționalizarea nanotuburilor de carbon se poate realiza în două moduri asemenea fullerenele: endohedral respectiv exohedral. Derivații endohedrali sunt denumiți și “păstăi” datorită formei alungite tubulare cu compuși inserați în cavitatea acestora. Funcționalizarea exohedrală poate fi realizată atât prin metode fizice precum și chimice rezultând o serie de derivați funcționalizați.

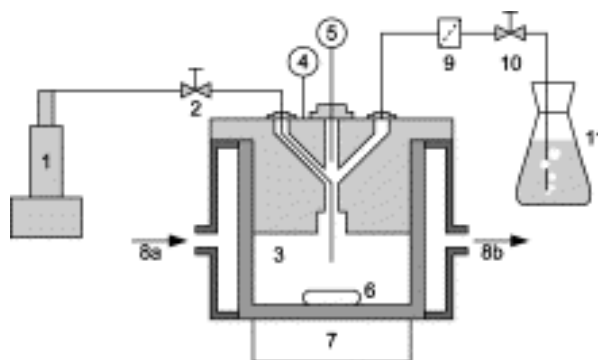
1.3. Dendrimeri

Istoria chimiei dendrimerilor a debutat în anul 1978 când Vögtle și colaboratorii săi au prezentat sinteza unor molecule foarte mari cu multe ramificații. În literatura de specialitate aceasta este cunoscută sub denumirea de “sinteză în cascadă”¹⁷². Câțiva ani mai târziu în 1985 grupul de cercetare al prof. Tomalia a sintetizat primul dendrimer de tip poliamidoamină cunoscut sub numele de PAMAM². Concomitent Newcome și colaboratorii săi au publicat sinteza unor macromolecule similare sub denumirea de “arborol”¹⁷⁴ ceea ce în latină înseamnă copac. Termenul “dendrimer” provine din limba greacă fiind derivat din cuvântul *δένδρον* (Dendron) însemnând copac.

CAPITOLUL 2. FUNCȚIONALIZAREA ENDOHEDRALĂ A NTC

În acest capitol este descrisă procedura de inserție a unor molecule precum coronenul, α -sexitiofenul și al unui derivat de fulerenă cu un complex luminescent de Eu(III) în cavitatea nanotuburilor de carbon folosind bioxid de carbon în condiții supercritice (CO_2 sc.) ca și mediu de reacție obținând astfel nanotuburi funcționalizate endohedral. Compușii obținuți au fost caracterizați prin metode analitice.

Procedura de umplere a cavității nanotuburilor s-a realizat folosind un reactor închis de înaltă presiune. Metoda a fost descrisă de Bánsághi¹⁸².



Schema 4 Schița reactorului folosit în metoda CO_2 sc.¹⁸²

Principiul metodei

Bioxidul de carbon proaspăt distilat este transportat de o pompă la valva reactorului de oțel inoxidabil de capacitate 36 ml. Reactorul este echipat cu un transductor de presiune, o termocuplă și o ruptură de disc. Agitarea adecvată a mixturii de reacție este asigurată de un agitator magnetic. Reactorul poate fi menținut la o temperatură constantă prin apa termostatăă care circulă prin mantaua de aluminiu din jurul reactorului. Presiunea poate fi ajustată și menținută la o valoare preferențială pentru o anumită perioadă de timp. Când timpul de reacție setat se scurge, reactorul este răcit la temperatura ambientală. Depresurizarea reactorului este un proces lent, durează aproximativ 40 minute. Faza gazoasă de CO_2 este captată în metanol prin barbotare. Produsul de reacție solid poate fi recuperat cu pierdere minimală.

În cazul bioxidului de carbon temperatura critică este 31 °C iar presiunea critică de 74 bar.

2.1. Inserția coronenului în NTC cu perete simplu folosind metoda CO₂ sc. (COR@SWCNT)

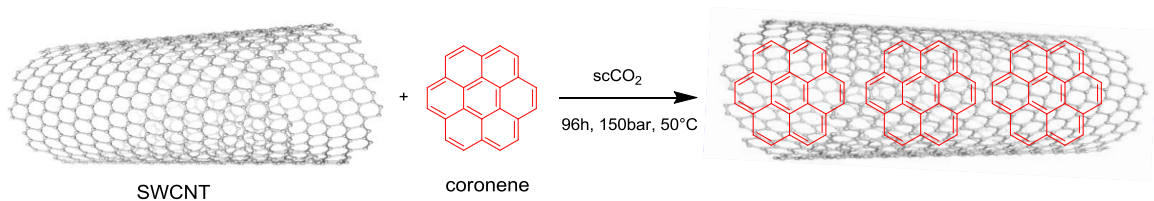
2.1.1. Introducere

Scopul acestui studiu a fost funcționalizarea endohedrală a nanotuburilor de carbon cu perete simplu cu molecule de coronen utilizând o metodă mai puțin nocivă și ecologică în același timp și anume folosind ca solvent bioxidul de carbon în condiții supercritice¹⁸³⁻¹⁸⁴ precum și caracterizarea și studiul hibridului (COR@SWCNT) obținut prin această metodă nouă. Evitarea formării dimerului cunoscut în literatură sub numele de dicoronilenă a fost un aspect important deoarece publicațiile existente privind nanotuburile umplute cu coronen prin alte metode favorizează formarea acestuia.

Totodată obținerea NTC cu perete dublu din derivatul funcționalizat a fost dorit. Nanotuburile umplute cu coronen au fost studiate prin diferite metode analitice și spectroscopice. S-a urmărit efectul termic asupra hibridului precum și rezistența materialului în urma expunerii la raza de electroni al microscopului electronic de transmisie (TEM).

2.1.2. Materiale și metode

2.1.2.2. Condiții de reacție



Schema 5 Reprezentarea schematică a formării hibridului COR@SWCNT

Într-un tub de quartz NTC au fost încălzite la 570 °C timp de 20 minute într-un cuptor electric în vederea deschiderii capetelor acestora pentru a facilita intrarea moleculelor de coronen. După acest pas amestecul de NTC și coronen s-a pus în reactor ($C_{NTC}:m_{coronen}=1:2$). Reactorul a fost închis, temperatura a fost setată la 50 °C iar presiunea la 150 bari. Timpul de reacție a fost de 96 ore.

Produsul de reacție a fost colectat, sonicat în toluen, filtrat la vid și spălat cu toluen pentru a îndepărta moleculele neîncapsulate de coronen. Procedura de purificare a fost repetată până când filtratul a conținut o cantitate neglijabilă de coronen. Procesul de spălare a fost monitorizat prin spectroscopie Ultraviolet Vizibil (UV-Viz) și de fotoluminescență. Compusul pur COR@SWCNT a fost ulterior transformat în NTC cu perete dublu în urma tratamentului termic.

2.1.3. Rezultate și discuții

2.1.3.1. Analiza spectroscopică UV-Viz

Spectroscopia UV-Viz a fost folosită pentru a monitoriza rata îndepărtării coronenului rămas adsorbit pe peretele extern al nanotuburilor. Figura 13 prezintă spectrele soluțiilor de toluen în urma spălărilor repetate. Soluția standard de concentrație 0.001 mg/mL a fost folosită ca referință.

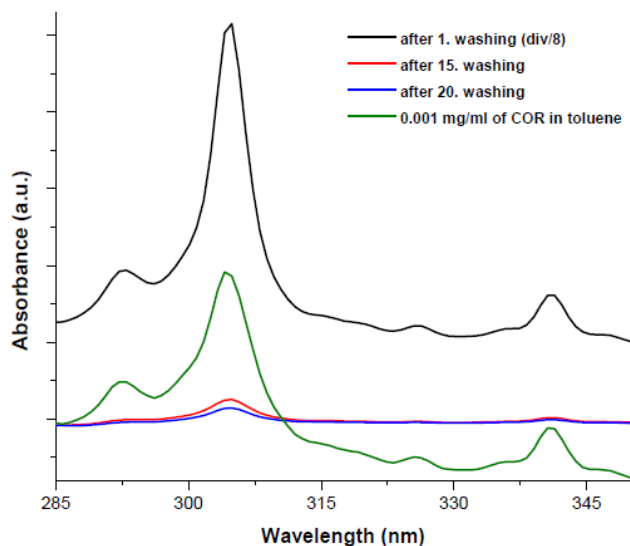


Figura 12 Spectrele de absorbție ale soluțiilor de spălare al hibridului COR@SWCNT

Coronenul prezintă maxime de absorbție la 292, 304, 325 și 340 nm lungimi de undă. După ultima spălare aceste maxime dispar din spectrul soluției ca urmare a îndepărtării coronenului adsorbit pe suprafața nanotuburilor rezultând compusul pur.

2.1.3.2. Spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman a fost utilizată pentru caracterizarea NTC nefuncționalizate, ale celor funcționalizate precum și în vederea excluderii formării produsului secundar nedorit, dicoronilena (dimerul coronenului). Figura 14 prezintă spectrele Raman ale coronenului pur, al dimerului măsurat la 1064 nm precum și al nanotubului de referință (P2-SWCNT) și al hibridului (COR@SWCNT) la 531 nm.

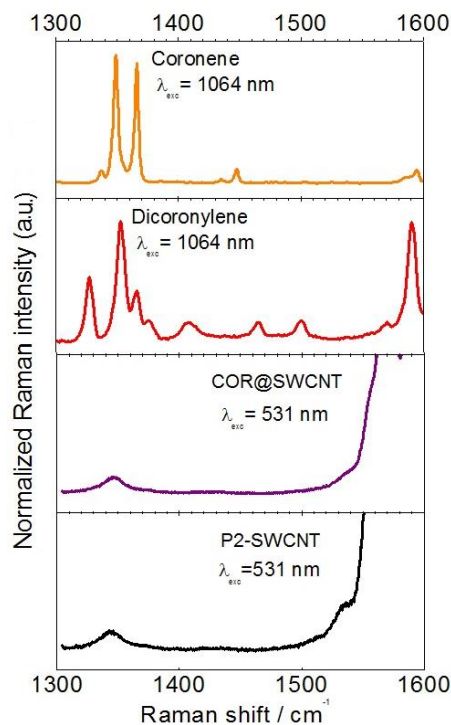


Figura 14 Spectrele Raman ale COR@SWCNT și al materialelor de referință

Spectrele compușilor COR@SWCNT și al NTC de referință au fost normalizate la banda G al nanotubului. Deoarece coronenul prezintă fotoluminescență puternică la lungimi de undă din domeniul vizibil, spectrul a fost înregistrat la frecvență joasă.

Coronenul se poate diferenția clar de dimerul său pe baza spectrelor Raman. Comparându-le cu spectrul hibridului, se poate observa, că nu este detectat nici coronen, nici dicoronilena însemnând, că prin această metodă de funcționalizare dicoronilena nu se formează iar în urma procesului de purificare coronenul adsorbit a fost îndepărtat.

Procesul de conversie a hibridului în nanotub cu perete dublu a fost de asemenea urmărit prin spectroscopie Raman. Materialul a fost introdus într-un tub de quartz, a fost închis sub vid și supus unui tratament termic la 4 temperaturi diferite: 500 °C, 700 °C, 900 °C și 1250 °C. Materialul de referință a fost NTC nefuncționalizat care a fost supus aceluiași proces. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 16. Unda de lungime a laserului a fost 532 nm.

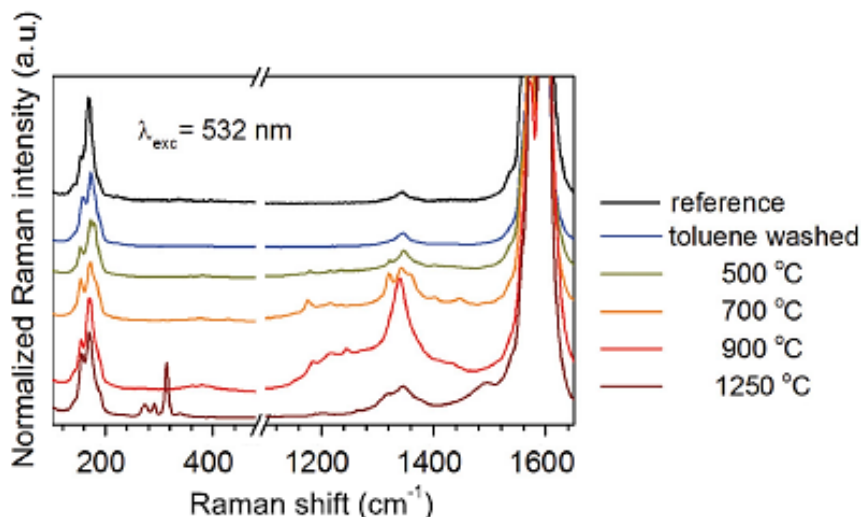


Figura 16 Spectroscopie Raman: efectul termic asupra hibridului

La temperaturi între 900 și 1250 °C liniile din zona 1300-1450 cm^{-1} dispar în timp ce încep să apară liniile vibrațiilor atomice ale atomilor de carbon în direcția radială (RBM) caracteristice tubului intern ca urmare a polimerizării coronenului încapsulat în cavitatea nanotuburilor. RBM este invers proporțional cu diametrul tubului.

2.1.3.3. Spectroscopie de fotoluminescență (PL)

Determinările de fotoluminescență au fost efectuate pe soluții de toluen pentru coronen respectiv dicoronilenă iar hibridul a fost suspendat în soluție apoasă de SDS deoarece s-a dovedit a fi surfactantul optim pentru dizolvarea dimerului. S-a optat pentru două lungimi de undă de excitație: 356 și 468 nm.

În Figura 17 materialul de referință este nanotubul nefuncționalizat. Aceasta analiză a confirmat de asemenea, că nu s-a format dicoronilenă în urma procesului de funcționalizare. Nanotuburile umplute cu coronen nu prezintă luminescență verde.

Această constatare este în contradicție cu observațiile publicate de grupul lui Okazaki¹⁸⁸ care susține, că luminescența verde se datorează coronenului încapsulat. Defapt în realitate este vorba de moleculele de dicoronilenă care s-au format la metode de funcționizare care implică temperaturi înalte.

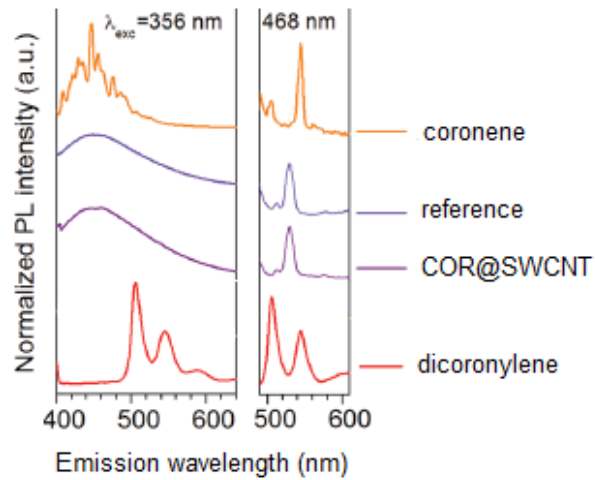


Figura 17 Spectrele PL ale coronenului, dicoronilenei, hibridului și al CNT de referință

2.1.3.4. Analiza de microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM)

HRTEM a fost utilizat pentru a caracteriza cavitatea nanotuburilor funcționalizate. Imaginile captate sunt prezentate în Figura 18. Săgețile negre indică poziția coronenului în cavitatea tubului. La expunerea razei de electroni moleculele de coronen sunt instabile transformându-se în tub intern precum se poate observa în Figura 19.

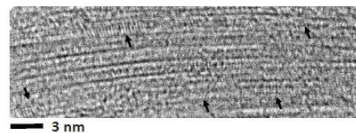


Figura 18 Imaginea HRTEM al hibridului COR@SWCNT

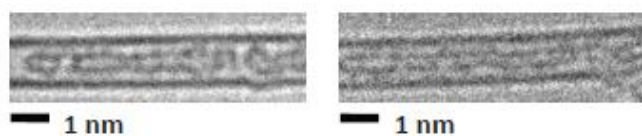


Figura 19 Transformarea coronenului încapsulat sub acțiunea razei de electroni

2.2. Inserția α -sexitiofenului în NTC cu perete simplu folosind metoda CO₂ sc. (6T@SWCNT)

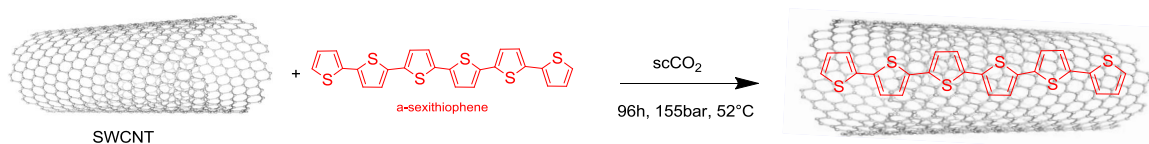
2.2.1. Introducere

Scopul acestui studiu a fost inserarea unui hexamer al tiofenului (6T) în cavitatea NTC cu un singur perete prin metoda ecologică: bioxid de carbon în condiții supercritice.

Încapsularea s-a realizat similar ca în cazul coronenului. Nanotuburile umplute (6T@SWCNT) au fost caracterizate prin metode spectroscopice.

2.2.2. Materiale și metode

2.2.2.2. Condiții de reacție



Schema 6 Reprezentarea schematică a sintezei hibridului 6T@SWCNT

Funcționalizarea s-a realizat conform pașilor descriși în cazul încapsulării coronenului. Temperatura de reacție a fost 52 °C, presiunea 155 bari iar timpul de reacție 96 ore. După depresurizarea reactorului produsul uscat a fost colectat și supus procedurii de purificare folosind toluen pentru îndepărtarea 6T adsorbit pe pereții externi ai NTC.

2.2.3. Rezultate și discuții

2.2.3.1. Determinări spectroscopice UV-Viz

Cu ajutorul spectroscopiei UV-Viz s-a urmărit rata de îndepărtare a sexitiofenului adsorbit pe peretele exterior al NTC. După fiecare pas de spălare filtratul a fost analizat. Spectrele sunt prezentate în Figura 20. Maximul de absorbție al sexitiofenului este la 399 nm. După ultimul pas concentrația acestuia în soluția de toluen a fost neglijabilă.

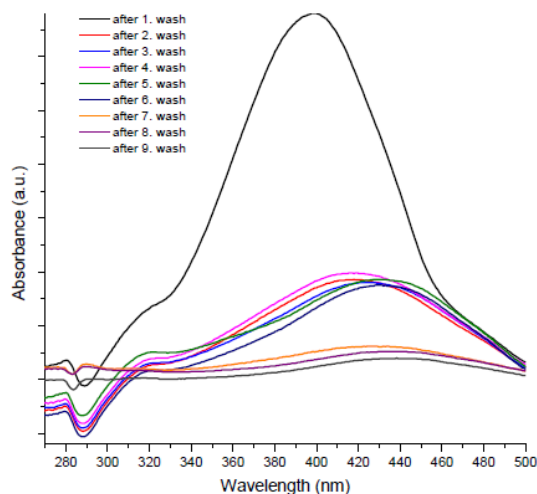


Figura 20 Spectrele de absorbție ale filtratelor pentru hibridul 6T@SWCNT

2.2.3.2. Spectroscopia ATR-IR

Botos și colaboratorii¹⁸³ au demonstrat, că spectroscopia infraroșie cu reflexie total atenuată (ATR-IR) nu detectează speciile încapsulate în cavitatea nanotuburilor, doar moleculele adsorbite pe suprafața externă a acestora. Prin această analiză se poate verifica dacă au mai rămas molecule de sexitiofen neîndepărtate în urma spălării cu toluen. Figura 21 prezintă rezultatele.

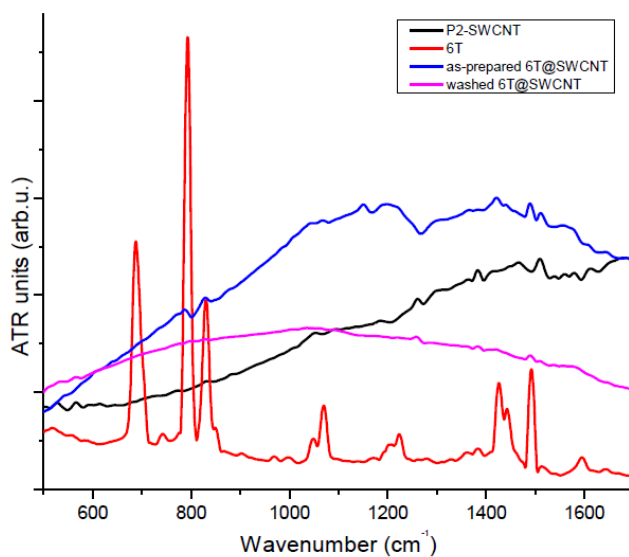


Figura 21 Spectrele ATR-IR pentru 6T@SWCNT înainte și după purificare

Sexitiofenul prezintă linii intense în regiunea 630-1500 cm^{-1} . Acestea sunt parțial prezente în spectrul materialului nepurificat și dispar din spectrul hibridului supus spălării repetate.

2.2.3.3. Spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman poate fi utilizată în multiple scopuri pentru caracterizarea nanotuburilor de carbon.

În Figura 22 liniile RBM ale materialului de referință și a hibridului obținut sunt comparate. Lungimea de undă a laserului a fost 785 nm.

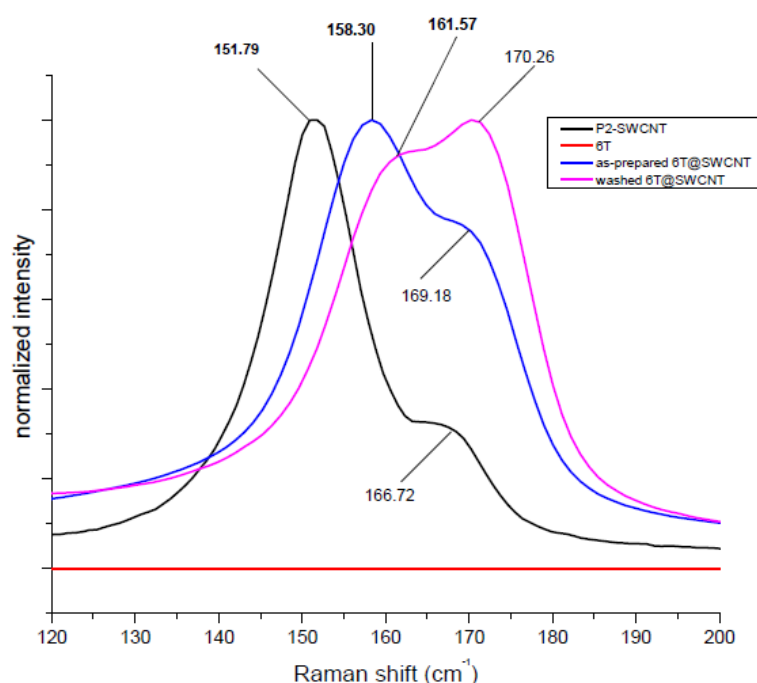


Figura 22 Liniile RBM ale hibridului 6T@SWCNT înainte și după spălare

Sexitiofenul nu are linii de vibrație în acest domeniu. Liniile nanotubului de referință apar la 151.79 și 166.72 cm^{-1} . Acestea sunt decalate cu aproape 10 cm^{-1} în cazul derivatului 6T@SWCNT ceea ce înseamnă o scădere în diametru al tubului ca urmare a inserției moleculelor în interiorul lui.

2.3. Inserția unui complex luminescent de fulerenă- europiu(III) în nanotuburi de carbon folosind metoda CO2 sc. ($1\cdot[\text{EuL}_4]\text{@CNT}$)

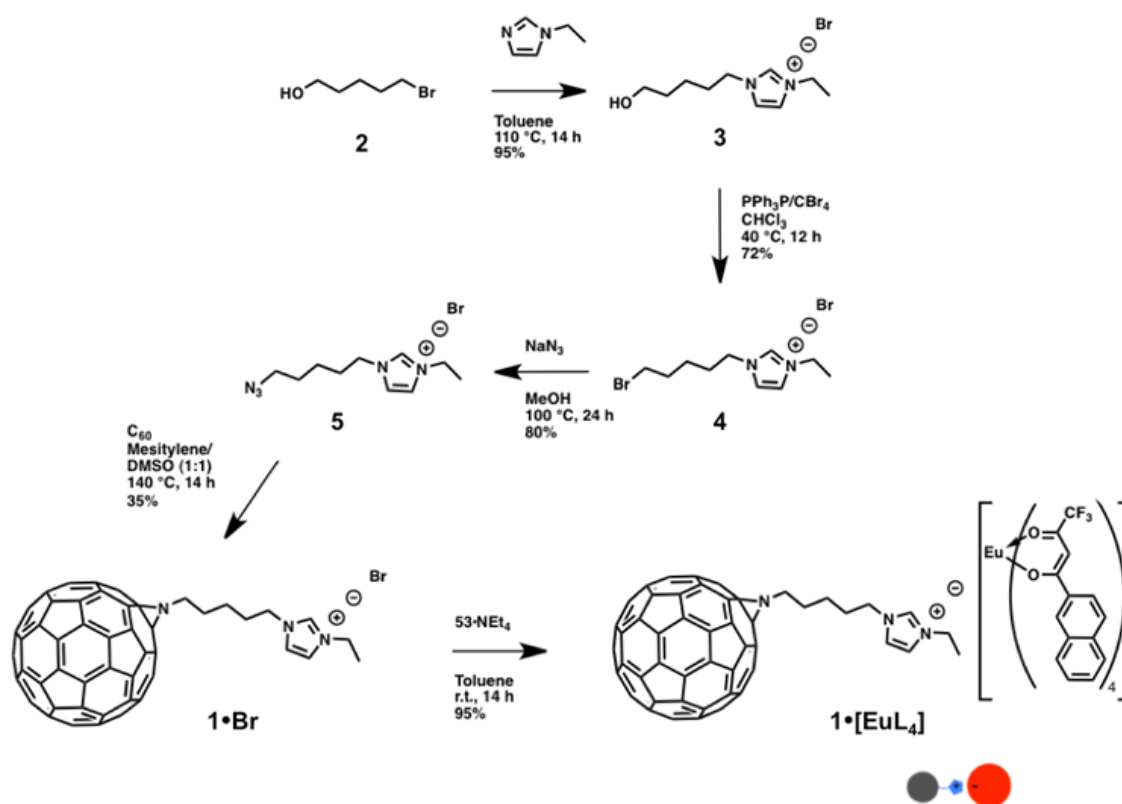
2.3.1. Introducere

Acest studiu urmărește funcționalizarea endohedrală a nanotuburilor de carbon mono-, dublu- și multistrat cu un complex sintetizat de grupul lui Maggini¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ și caracterizarea hibridelor obținute.

2.3.2. Materiale și metode

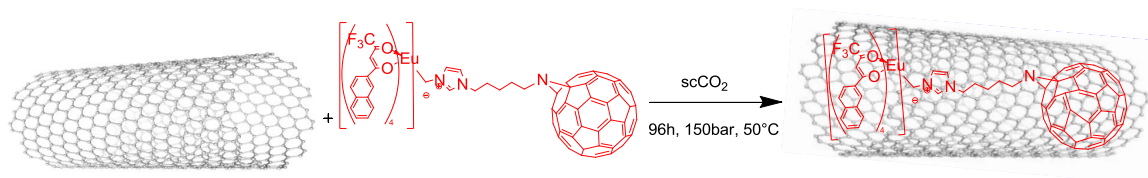
2.3.2.2. Condiții de reacție

Molecula de inserție a fost obținută conform Schemei 7. Sinteza este descrisă detaliat de Maggini²⁰⁰.



Schema 7 Sinteza compusului $\text{C}_{60}\text{-Eu(III)}$ complex²⁰⁰

Principiul procedurii de funcționalizare endohedrală este același ca în cazul coronenului sau sextiofenului. Hibridele obținute astfel sunt notate după cum urmează: $1 \cdot [\text{EuL}_4] @ \text{SWCNTs}$, $1 \cdot [\text{EuL}_4] @ \text{DWCNTs}$ respectiv $1 \cdot [\text{EuL}_4] @ \text{MWCNTs}$.



Schema 8 Reprezentarea schematică a obținerii compușilor $1 \cdot [\text{EuL}_4] @ \text{CNTs}$

Temperatura a fost $50 \text{ }^\circ\text{C}$, presiunea 150 bari iar timpul de reacție 96 ore. Fiecare material rezultat a fost supus procedurii de purificare prin spălare repetată cu diclormetan.

2.3.3. Rezultate și discuții

2.3.3.1. Spectroscopie UV-Viz

La fel ca în cazurile anterioare, și de data aceasta s-a urmărit rata de îndepărtare a moleculelor neîncapsulate. Figura 27 prezintă spectrele de absorbție ale soluțiilor de spălare în cazul compusului $1 \cdot [\text{EuL}_4] @ \text{DWCNTs}$. După cum se poate observa după a 5-a spălare concentrația $1 \cdot [\text{EuL}_4]$ în filtrat este neglijabilă.

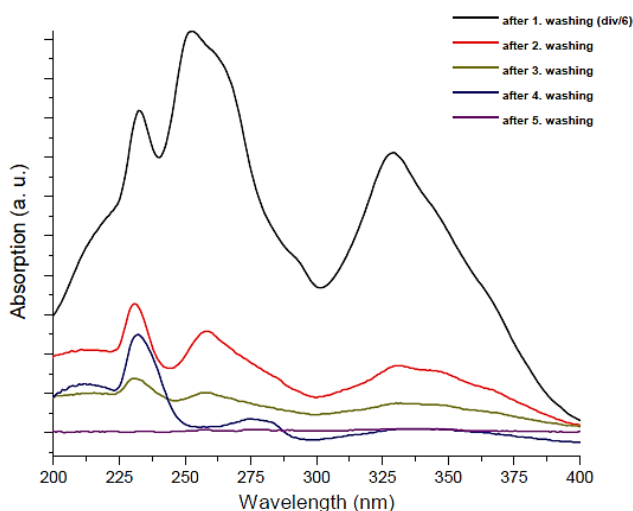


Figura 27 Spectrele de absorbție ale soluțiilor de diclormetan pentru $1 \cdot [\text{EuL}_4] @ \text{DWCNTs}$

2.3.3.2. Spectroscopia ATR-IR

Analiza spectroscopică s-a realizat în cazul celor trei compuși comparând spectrele hibridelor înainte și după purificare cu cel al materialului de umplere. Toate determinările s-au făcut în stare solidă. Figura 28 prezintă rezultatele analizei în cazul compusului $1 \cdot [\text{EuL}_4]@ \text{MWCNTs}$. Liniile caracteristice complexului fulerenă-Eu(III) nu sunt prezente în spectrul compusului purificat.

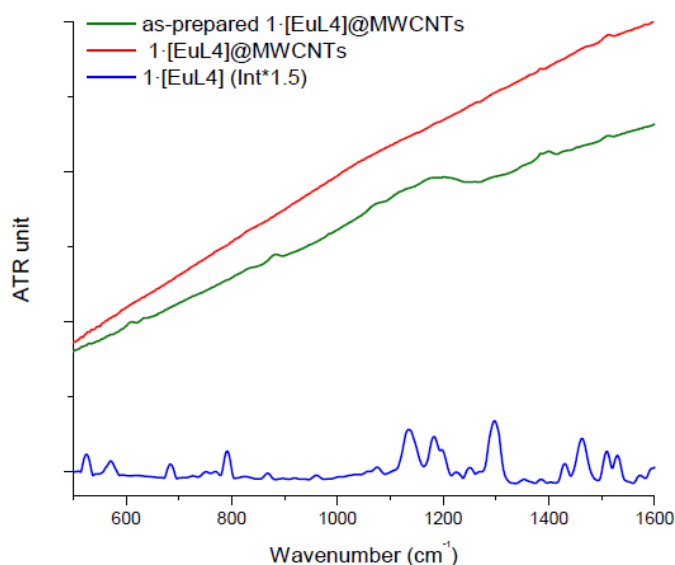


Figura 28 Analiza ATR-IR a compusului $1 \cdot [\text{EuL}_4]@ \text{MWCNTs}$

2.3.3.4. Imagini HRTEM

Calculule în urma simulărilor au arătat, că molecula $1 \cdot [\text{EuL}_4]$ are diametrul de 2.4 nm, prin urmare e nevoie de un diametru minim al nanotubului să încapă în cavitatea acestuia.

Imaginile la microscopul electronic de transmisie au fost captate la 100 kV. În Figura 31 săgețile albe indică fullerenele detectate, însă nu apar însoțite de atomii de Eu(III) din cauza diametrului mic al nanotuburilor cu un singur perete. Molecula se descompune. Totodată asta demonstrează, că fullerenă este partea care favorizează inserția moleculelor în cavitatea nanotuburilor datorită interacțiunilor van der Waals.

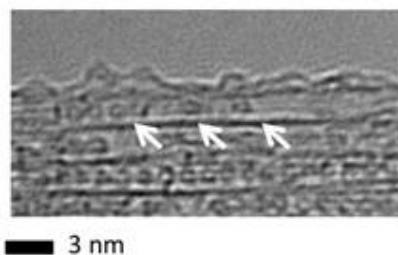


Figura 31 Imaginea HRTEM a compusului $1\bullet[\text{EuL}_4]\text{@SWCNTs}$

În cazul compusului $1\bullet[\text{EuL}_4]\text{@DWCNTs}$ încapsularea întregului complex $\text{Eu(III)} - \text{C}_{60}$ poate fi observată (Figura 33). Fulerenele sunt indicate cu săgețile albe iar clusterul de metal cu săgețile negre.

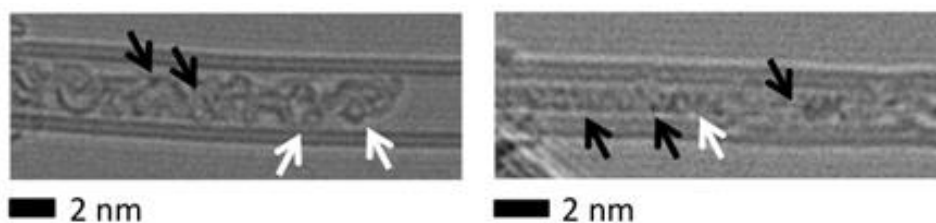


Figura 33 Imaginile HRTEM ale compusului $1\bullet[\text{EuL}_4]\text{@DWCNTs}$

Se poate observa imaginea unui nano-container bine ordonat.

În cazul nanotuburilor multistrat diametrul tubului intern fiind mare, moleculele luminescente sunt observate ca fiind clusterizate aproape pe întreg canalul interior. Se pot observa fulerenele indicate prin săgețile albe respectiv atomii de metal apărând sub forma unor puncte întunecate marcate cu săgeata neagră pe fragmentul mărit (Figura 34).

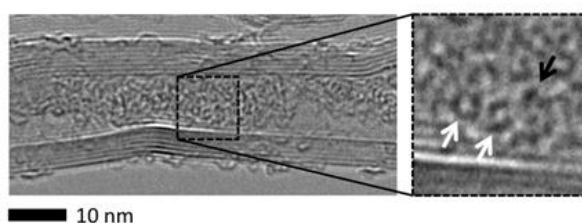


Figura 34 Imaginea HRTEM a compusului $1\bullet[\text{EuL}_4]\text{@MWCNTs}$

2.3.3.5. Analiza XPS

Analiza de spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS) a fost efectuată în vederea determinării compoziției elementale. Spectrele XPS sunt prezentate în Figura 35, iar valorile calculate sunt listate în Tabelul 1.

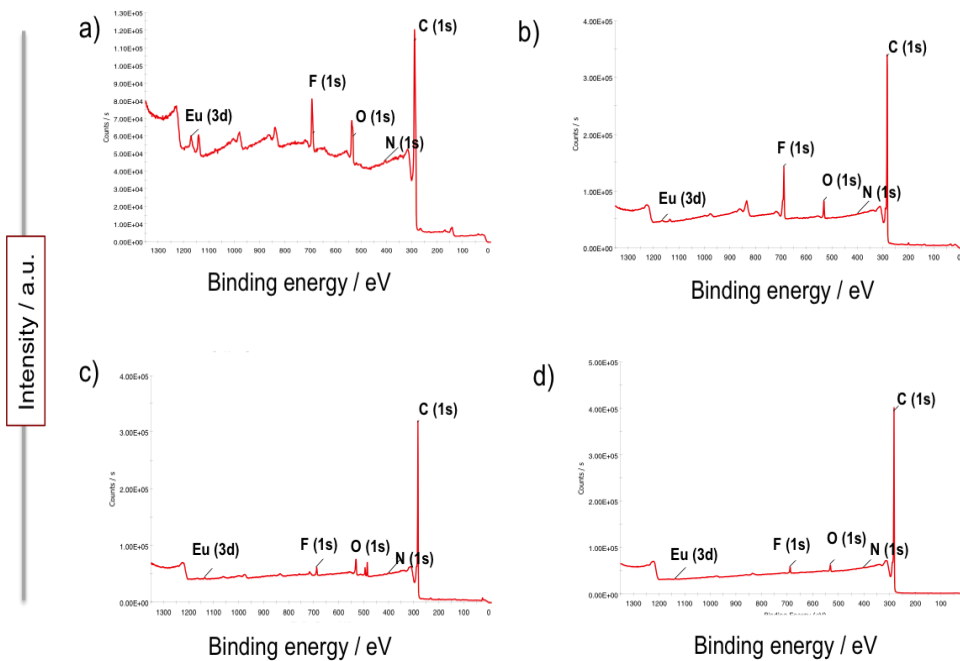


Figura 35 Spectrele XPS ale a) 1•[EuL₄] b) 1•[EuL₄]@SWCNTs
c) 1•[EuL₄]@DWCNTs d) 1•[EuL₄]@MWCNTs

Eu(III) este detectat în toate cazurile, însemnând, că funcționalizarea endohedrală s-a realizat cu succes.

Fiecare valoare din tabelul de mai jos este media aritmetică a trei măsurători consecutive. În cazul hibridului multistrat procentajul metalului nu s-a putut determina.

Sample	C[%]	O[%]	N[%]	F[%]	Eu[%]
1•[EuL ₄]@ SWCNTs	89.0 ± 0.8	4.4 ± 0.3	0.3 ± 0.1	6.2 ± 0.6	0.1 ± 0.05
1•[EuL ₄]@ DWCNTs	91.2 ± 0.2	5.2 ± 0.3	1.3 ± 1.0	2.2 ± 0.4	0.1 ± 0.05
1•[EuL ₄]@ MWCNTs	96.5 ± 0.4	2.0 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.3 ± 0.2	-

Tabel 1 Analiza elementală a compușilor 1•[EuL₄]@CNTs

CAPITOLUL 3. FUNCȚIONALIZAREA EXOHEDRALĂ A NTC

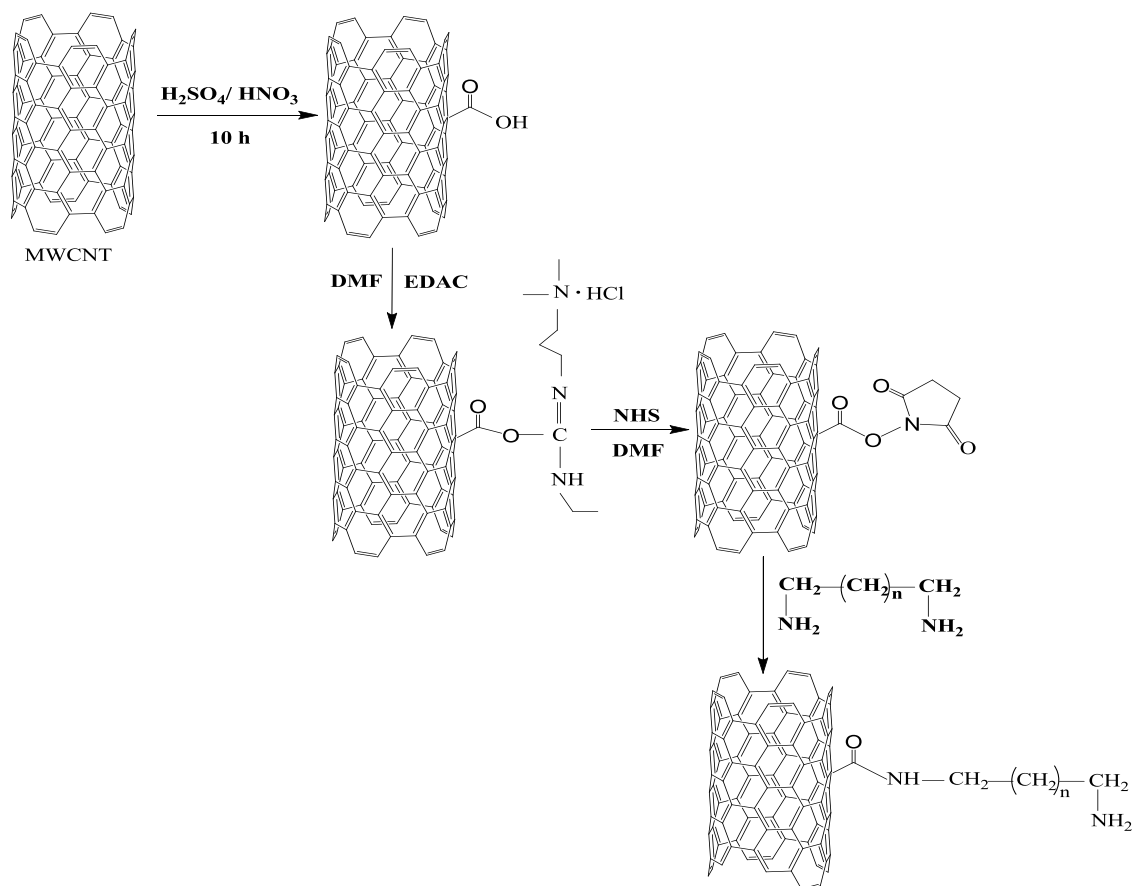
3.1. Funcționalizarea covalentă a NTC multi-strat cu diamine

3.1.1. Introducere

În acest subcapitol este prezentată funcționalizarea covalentă a nanotuburilor multistrat cu diamine terminale (α - ω) ale unor alcani liniari (C_3 - C_8): 1,3-diaminopropan (DAPr), 1,4-diaminobutan (DABu), 1,6-diaminohexan (DAHx), 1,7-diaminoheptan (DAHp) și 1,8-diaminooctan (DAO) în vederea sintetizării unor linkeri, utili în transportul de medicamente.

3.1.2. Materiale și metode

3.1.2.2. Condiții de reacție



Schema 9 Reprezentare schematică a sintezei derivaților exohedrați M-DAPr ($n=1$), M-DABu ($n=2$), M-DAHx ($n=4$), M-DAHp ($n=5$), M-DAO ($n=6$)

În primul pas nanotuburile de carbon multistrat (1000 mg) au fost sonicate într-un amestec de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1, 1000 mL) timp de 10 ore. După sonicare amestecul s-a diluat cu apă ultrapură și a fost centrifugat timp de 40 minute la 5000 rpm. Supernatantul a fost colectat, sedimentul redispersat și operația de centrifugare repetată până la obținerea pH neutru al supernatantului. Sedimentul colectat a fost redispersat în apă, filtrat la vid pe membrană PVDF (porozitate 0.2 μm) și uscat în etuvă obținând compusul notat cu M-COOH.

În pasul al doilea într-un balon de 200 mL uscat cu trei găuri echipat cu termometru și pâlnie de picurare, M-COOH (60 mg) a fost dispersat în DMF (100 mL) și sonicat timp de 1 oră. Un amestec de EDAC (60 mg, 0.39 mmol) și NHS (45 mg, 0.39 mmol) a fost dizolvat în DMF (20 mL) și adăugat peste suspensia de nanotuburi și sonicat pentru încă 1 oră. Diamina (32.8 μL , 0.39 mmol DAPr, 39.2 μL , 0.39 mmol DABu, 45.3 mg, 0.39 mmol DAHx, 50.8 mg, 0.39 mmol DAHp, 56.3 mg, 0.39 mmol DAO) dizolvată în DMF (5 mL) a fost adăugată în picături sub agitare continuă pentru a obține derivații funcționalizați. Amestecul de reacție rezultat a mai fost lăsat 4 ore în baia cu ultrasunete. S-a îndepărtat o parte din amestecul de reacție (70 mL), restul fiind lăsat pentru încă 24 ore. Pentru a facilita filtrarea la vid, amestecul s-a diluat cu THF, s-a filtrat pe membrană PVDF (porozitate 0.2 μm), solidul s-a spălat cu THF (3x25 mL) pentru a îndepărta diamina nereacționată. Compusul rezultat s-a uscat în etuvă.

3.1.3. Rezultate și discuții

3.1.3.2. Spectroscopia ATR-IR

Spectrele ATR-IR ale derivaților exohedrați ai NTC multistrat sunt prezentate în Figurile 36 și 37. Nanotubul nefuncționalizat este materialul de referință. Curba neagră este spectrul materialului de referință. Liniile caracteristice legăturilor duble C=C din stratul de grafenă sunt prezente la 1262, 1384, 1466 și 1540 cm^{-1} . Grupările terminale amino prezintă vibrațiile legăturii N-H la număr de undă 1578 cm^{-1} exceptând cazul funcționalizării cu DAHx. Vibrațiile reprezentative legăturilor C-N caracteristice aminelor primare apar în jurul numărului de undă 1232 cm^{-1} . Vibrațiile grupării carbonil din legătura amidică apar la 1620 cm^{-1} .

Peste acest semnal este suprapus semnalul inelului aromatic astfel apare mai intens decât în cazul materialului de referință. Vibrațiile N-H din gruparea amidică variază între valorile 1607 și 1611 cm^{-1} .

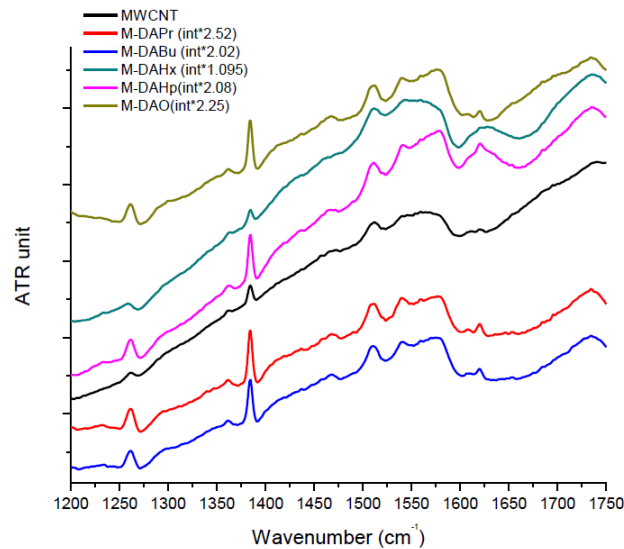


Figura 36 Spectrele ATR-IR ale derivaților și al NTC de referință (1750-1200 cm^{-1})

Nanotuburile de referință precum și cele funcționalizate cu DAHx nu prezintă semnale în domeniul 3450-3100 cm^{-1} . Cele funcționalizate cu DAHp și DAO prezintă două linii de absorbție la 3139 cm^{-1} respectiv la 3400 cm^{-1} . La ceilalți derivați aceste semnale apar ușor decalate.

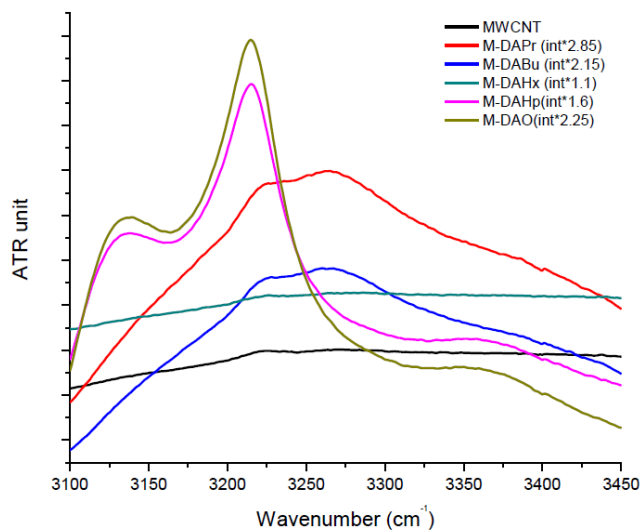
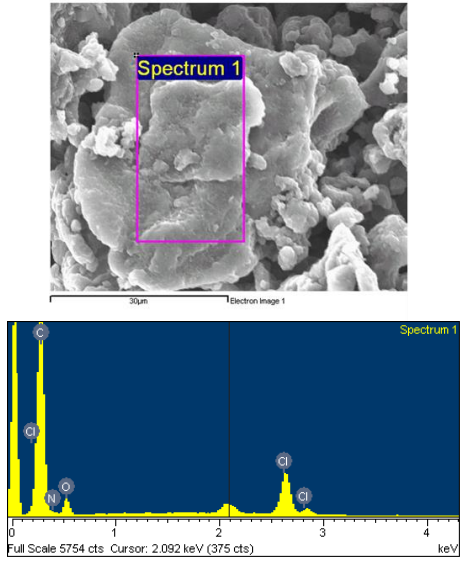
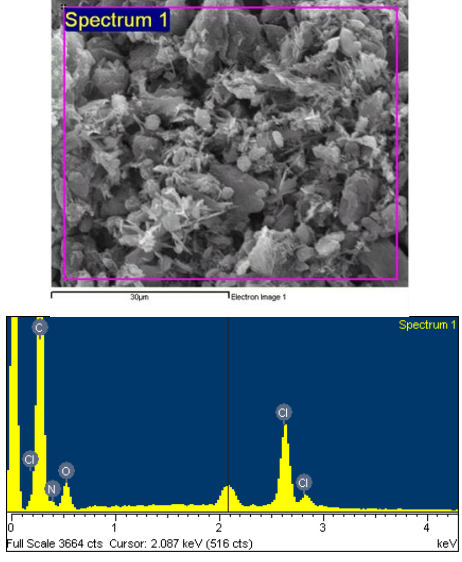


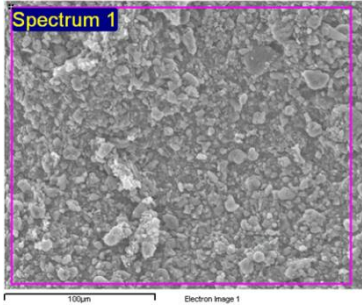
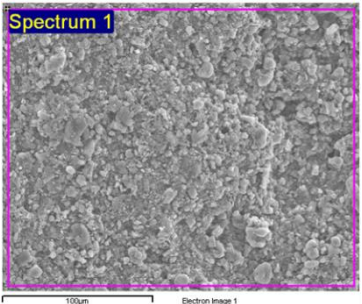
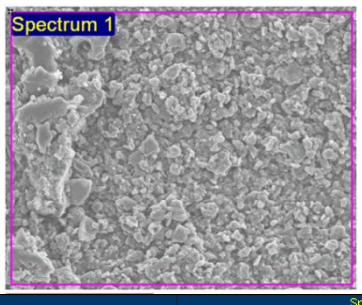
Figura 37 Spectrele ATR-IR ale derivaților și al NTC de referință (3450-3100 cm^{-1})

3.3.4.1. Analiza SEM-EDX

Microscopia electronică de scanare cuplată cu spectroscopie de energie dispersivă de radiație X (SEM-EDX) este o metodă utilă în caracterizarea suprafețelor modificate.

Cel mai mare procent de azot a fost găsit în cazul derivatului M-DABu, iar în cazul funcționalizării cu DAHx reacția a mers cu randament mic (Tabel 4), după cum a arătat și analiza IR.

Sample	Atom	Weight %	Atomic %	SEM image / EDX spectra
M-DAPr	C	73.18	79.79	
	N	8.44	7.89	
	O	12.31	10.08	
	Cl	6.07	2.24	
M-DABu	C	71.42	78.62	
	N	9.27	8.75	
	O	11.98	9.90	
	Cl	7.33	2.73	

M-DAHx	C	81.53	88.21	
	N	3.70	3.44	
	O	6.59	5.36	
	Cl	8.17	2.99	
M-DAHp	C	80.32	87.02	
	N	5.27	4.90	
	O	6.25	5.09	
	Cl	8.15	2.99	
M-DAO	C	74.56	80.87	
	N	7.75	7.21	
	O	12.13	9.88	
	Cl	5.56	2.04	

Tabel 4 Analiza SEM-EDX a derivaților de CNT-diamină

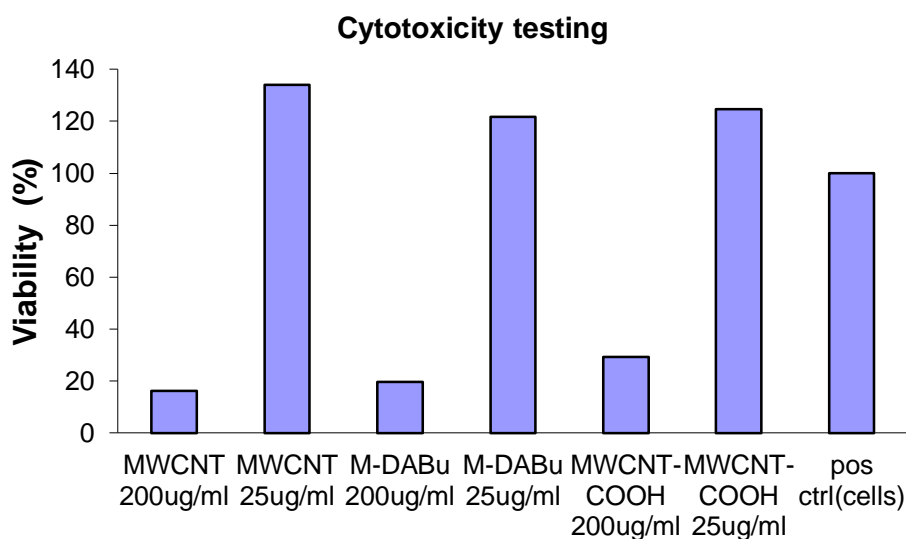
3.3.5. Toxicitate biologică

Pentru acest studiu, derivații M-COOH și M-DABu respectiv materialul de referință au fost testați în vederea determinării concentrației maxime care nu cauzează apoptoză celulară (când membrana celulară este compromisă, lactat dehidrogenaza –LDH- este eliberată).

Prin testele de citotoxicitate se determină toxicitatea unui anumit material pentru celula vie. În acest caz citotoxicitatea nanotuburilor de carbon s-a efectuat pe linia celulară A549 (celule de adenocarcinom uman alveolar) asigurate de Cell Line Service-Germania.

Nanotuburile au fost suspendate în H₂O (20 mg/mL) și sonicate timp de 30 secunde la temperatura camerei. Celulele A549 au fost incubate pentru 24 de ore împreună cu suspensia de nanotuburi de diferite concentrații. S-a utilizat un kit pe bază de tetrazoliu (soluție de WST-1 și mediu celular DMEM) care monitorizează activitatea mitocondrială a dehidrogenazei. Densitatea optică (DO) a soluțiilor a fost măsurată la 450 nm lungime de undă. Pentru calcularea viabilității celulare media a două măsurători consecutive a fost folosită. DO a probei martor a fost calculată ca $DO_{\text{probă}} - DO_{(\text{DMEM+WST-1})}$. Viabilitatea a rezultat în urma calculului $(DO_{\text{martor}} * 100) / DO_{\text{celule control}}$.

Rezultatele sunt prezentate în Graficul 1. Nanotuburile s-au dovedit a fi toxice în concentrație de 200 μg/mL viabilitatea ajungând sub 20 %. Folosite în concentrații mici (25 μg/mL) nanotuburile de carbon testate nu au efect citotoxic.



Grafic 1 Citotoxicitatea derivaților de nanotub multistrat asupra liniei celulare A549

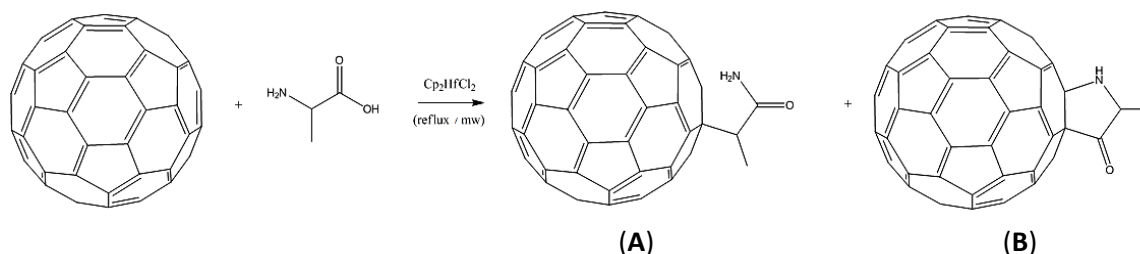
CAPITOLUL 4. FUNCȚIONALIZAREA FULERENEI[60] CU ALANINĂ ÎN PREZENȚĂ DE CATALIZATOR METALIC

4.1. Introducere

În acest capitol este descrisă o nouă metodă de obținere a fulerenei C_{60} funcționalizată exohedral cu alanină în prezență de catalizator metalic în câmp de microunde. Reactorul în câmp de microunde (CEM SP Discover) oferă posibilitatea realizării sintezelor atât în mediu închis cât și deschis precum permite și setarea parametrilor doriți (temperatură, presiune, putere, nr. cicluri etc.) prin utilizarea software-ului Synergy²¹³.

4.2. Materiale și metode

4.2.2. Condiții de reacție



Schema 10 Reprezentarea schematică a sintezei derivatului alanină-C₆₀

Fulerena C_{60} (100 mg, 0.138 mmol) a fost dizolvată în toluen (40 mL). S-a adăugat alanina (12.36 mg, 0.138 mmol) și catalizatorul metalic diclorura de bis(ciclopentadienil)hafniu(IV) (105.1 mg, 0.276 mmol). Amestecul rezultat a fost pus în reactorul CEM într-un tub închis. Timpul de reacție a fost 1 oră la 110 °C sub agitare continuă. După scurgerea timpului de reacție, amestecul a fost transferat într-un balon cu fund rotund, solventul a fost evaporat la rotavapor. Solidul rezultat a fost dispersat în apă prin sonicare, s-a filtrat la vid prin membrană PTFE (porozitate 0.2 μ m). Procedura a fost repetată până când alanina nereacționată și catalizatorul au fost îndepărtate.

La final s-a spălat cu acetonă și a fost uscat în etuvă. A rezultat un solid de culoare închisă conținând atât fulerenă nereacționată cât și derivatul funcționalizat cu alanină, acesta din urmă fiind notat cu C₆₀-ALA-MW.

Reacția a fost repetată cu aceleași cantități la reflux de 24 ore. Modul de prelucrare a fost identic cu cel folosit în cazul reacției în câmp de microunde produsul astfel rezultat fiind notat cu C₆₀-ALA-RF.

4.3. Rezultate și discuții

4.3.1. Cromatografie pe strat subțire (TLC)

În cromatografia pe strat subțire compușii dintr-un amestec sunt separați pe baza solubilității lor într-un solvent sau amestec de solvenți.

Folosind hexan ca eluent, pe plăcuța cromatografică factorul de retenție (R_f) al fulerenei dizolvate în toluen este 0.75. După dezvoltare se diferențiază două spoturi pentru compușii C₆₀-ALA-MW respectiv C₆₀-ALA-RF : $R_{f1} = 0.57$ și $R_{f2} = 0.75$.

4.3.2. Analiza de cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC)

Pentru această analiză s-au pregătit soluții de concentrație 1 mg/mL fulerenă dizolvată în toluen. S-a folosit toluen (100 %) ca eluent cu debit de 1 mL/minut. Coloana Cosmosil folosită pentru separarea compușilor a fost termostată la 25 °C. Presiunea în interiorul coloanei a fost de 59 bari.

Timpul de retenție (t_R) al fulerenei nefuncționalizate este 8.8 minute și apare sub forma unui singlet la lungimea de undă de 325.16 nm (Figura 41). Pe cromatograma produsului de reacție obținut atât în câmp de microunde cât și în condiții de reflux se diferențiază trei compuși: fulerena netransformată ($t_R=8.8$ min) și cei doi compuși funcționalizați cu alanină la 7.1 respectiv la 7.9 minute.

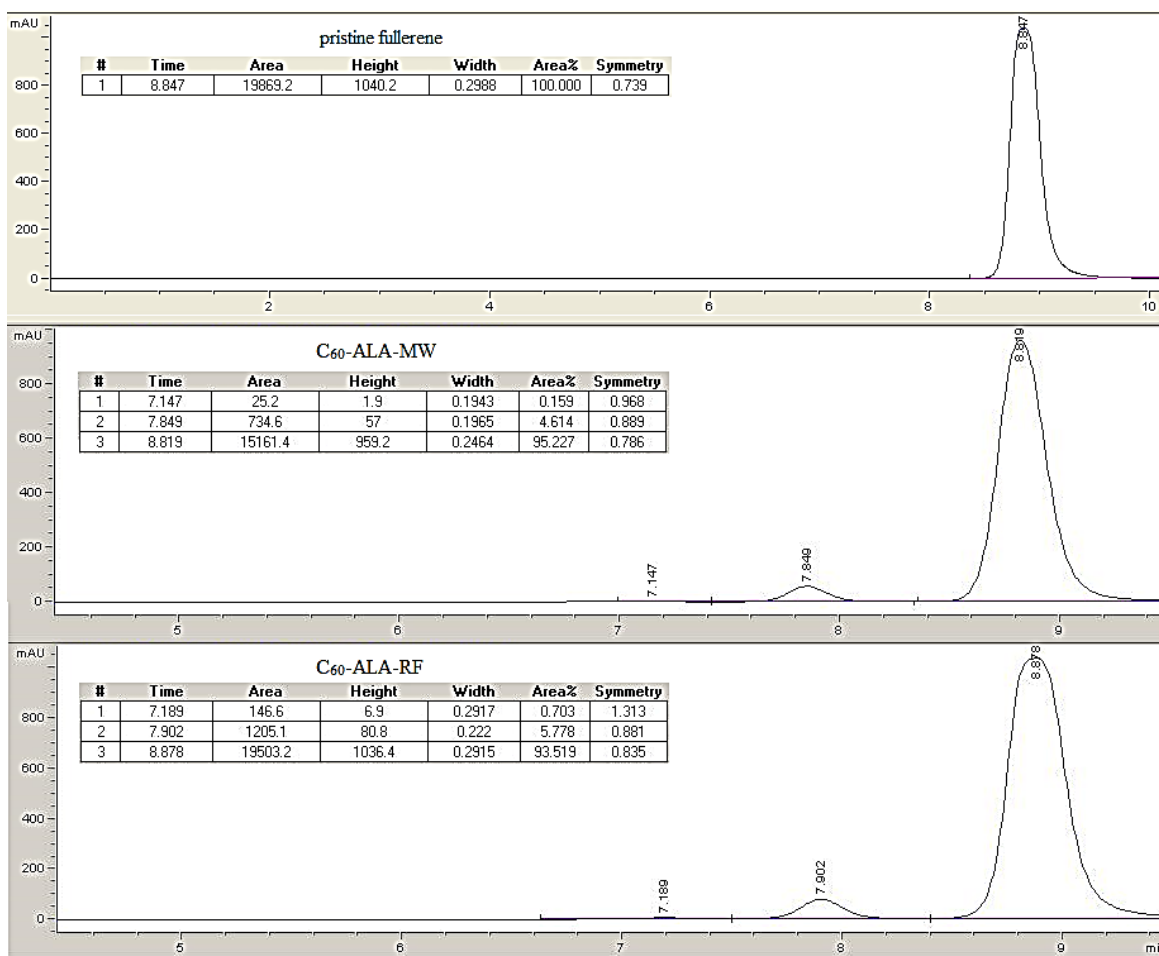


Figura 41 Cromatogramele HPLC ale fullerenei C₆₀ și derivaților

4.3.3. Analiza XPS

Spectrul XPS al fullerenei nefuncționalizate (Figura 42) la nivelul C 1s prezintă un semnal la 288 eV care reprezintă impuritățile CO₂ provenind de la expunerea probei la aer. Acesta este în concordanță cu descrierea lui Vogt²²¹. Semnalul principal apare la 284.5 eV și este atribuit structurii fulerenice iar cel la 291 eV este atribuit rezonanței plasmonice ale fullerenei. Raportul semnalelor CO₂:C₆₀ este 1:5.

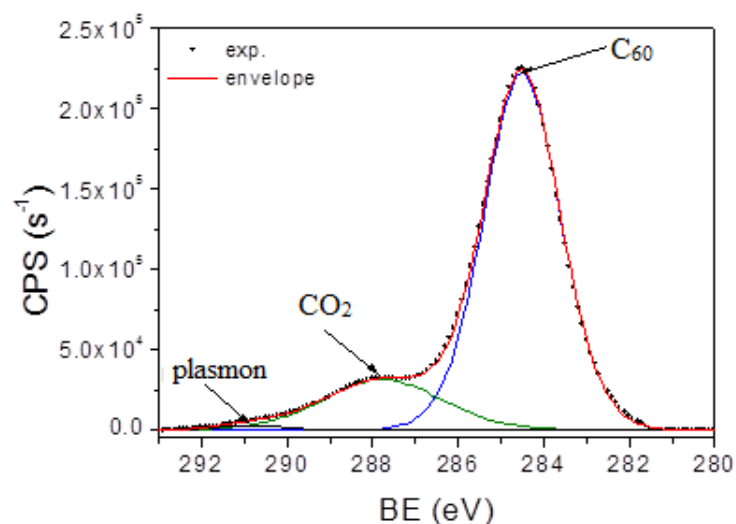


Figura 42 Spectrul XPS C 1s al fullerenei C₆₀

Comparând spectrul C 1s al fullerenei nefuncționalizate cu cel al produsului de reacție (Figura 43) se evidențiază prezența atomilor de carbon modificați și nemodificați. Această constatare este în concordanță cu analiza HPLC conform căreia o parte a substratului a rămas nemodificată în urma reacției de funcționalizare.

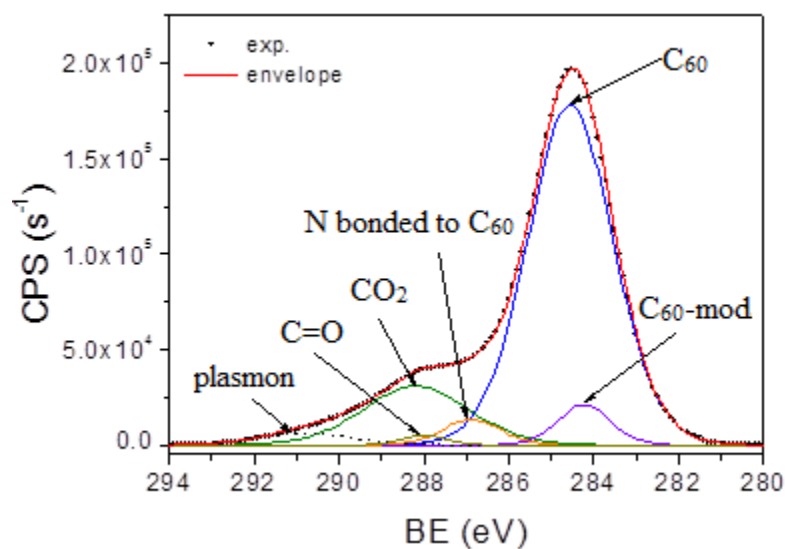


Figura 43 Spectrul XPS C 1s al produsului de reacție C₆₀-ALA-MW

Energia de legare la 284.55 eV este atribuită atomilor de carbon nemodificați ai fullerenei, acesta fiind și cel mai intens semnal. La valoare foarte apropiată, 284.23 eV, sunt prezenți carbonii fulerenici modificați de azot din forma zwitterionică.

Aria normalizată al unui semnal este proporțională cu numărul de atomi de aceeași specie. Semnalul cu energia de legare de 288.19 eV corespunde carbonului din CO₂, iar carbonul plasmonic apare la 290.74 eV la fel ca în cazul fullerenei de referință.

Deoarece semnalul plasmonic este prezent în aceeași proporție în ambele spectre demonstrează, că structura sferică de fullerene este prezentă și neschimbată. Semnalul la 286.89 eV este atribuit carbonului fullerenic legat direct de azot, iar cel de la 287.99 eV al carbonului fullerenic legat de gruparea carbonil. Acestea demonstrează, că ambele structuri, **A** și **B**, sunt prezente în proba analizată.

Spectrul N 1s deconvolutat al produsului de reacție este prezentat în Figura 44. Pot fi identificați trei tipuri de atomi de N. Cel mai intens semnal apare la 399.88 eV (curba verde) atribuit azotului din gruparea -NH₂ (structura **A**), acesta fiind produsul principal de reacție. Semnalul cu energia de legare de 397.91 eV (curba portocalie) este atribuit azotului legat de carbonul fullerenic (structura **B**) iar semnalul la 402.93 eV (curba albastră) reprezintă atomul de azot din forma zwitterionică a alaninei, rezultat tot din structura **A**.

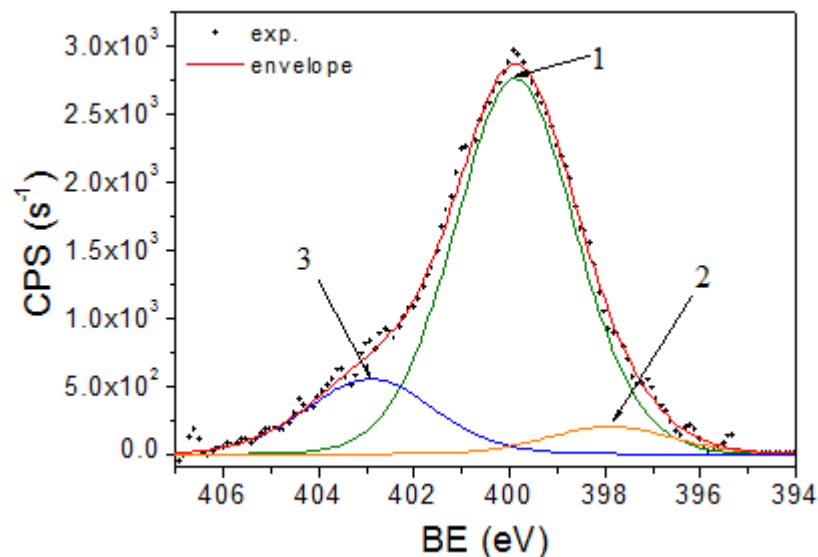


Figura 44 Spectrul XPS N 1s al produsului C₆₀-ALA-MW

În Tabelul 5 sunt rezumate energiile de legare, ariile semnalelor și valorile concentrațiilor atomice obținute în urma analizei XPS al produsului de reacție sintetizat în câmp de microunde. Deoarece hidrogenul nu este detectat, concentrațiile sunt calculate în absența acestuia.

Peak ID	Binding energy (eV)	Raw Area	Peak Area corrected	% Atomic concentration
N 1s alanine	399.88	8852.73	1060.87	0.791
N 1s (⁺NH₃)	402.93	1864.15	223.535	0.167
N 1s N-C₆₀ bond	397.91	656.02	78.5775	0.059
C 1s C₆₀	284.55	455521	95919.4	71.542
C 1s CO₂	288.19	96457.3	20326.2	15.16
C 1s C₆₀ modified	284.23	32739.4	6893.46	5.142
C 1s plasmon	290.74	16752.9	3532.01	2.634
C 1s C₆₀-N bond	286.89	22254.5	4688.4	3.497
C 1s C=O	399.88	287.99	1351.35	1.008

Tabel 5 Datele analizei XPS pentru produsul C₆₀-ALA-MW

Însumând ariile normalizate pentru toate tipurile de atomi de azot și comparându-l cu aria carbonului din gruparea carbonil se poate constata, că acestea sunt apropiate (1362.98 vs. 1351.35). Se poate concluziona, că o moleculă de alanină este atașată de o moleculă de fulerenă.

În plus aria atomului de carbon de tip fulerenic legat de N (4688.4/60) este foarte similar cu aria tipului de azot legat de fulerenă (78.14 vs. 78.58).

Însumând ariile semnalelor **1** și **2** se poate calcula, că produsul principal s-a format în proporție de 94.23 % pe când cel secundar numai în 5.77 %.

4.3.4. Spectroscopia IR

Pe spectrele IR ale fulerenei de referință și ai produșilor de reacție C₆₀-ALA-MW respectiv C₆₀-ALA-RF (Figura 45) apar 5 benzi caracteristice structurii aromatice la 526.47, 575.64, 1181.18, 1428.03 și 1537.95 cm⁻¹ care confirmă, că fulerena nu s-a descompus în urma reacției.

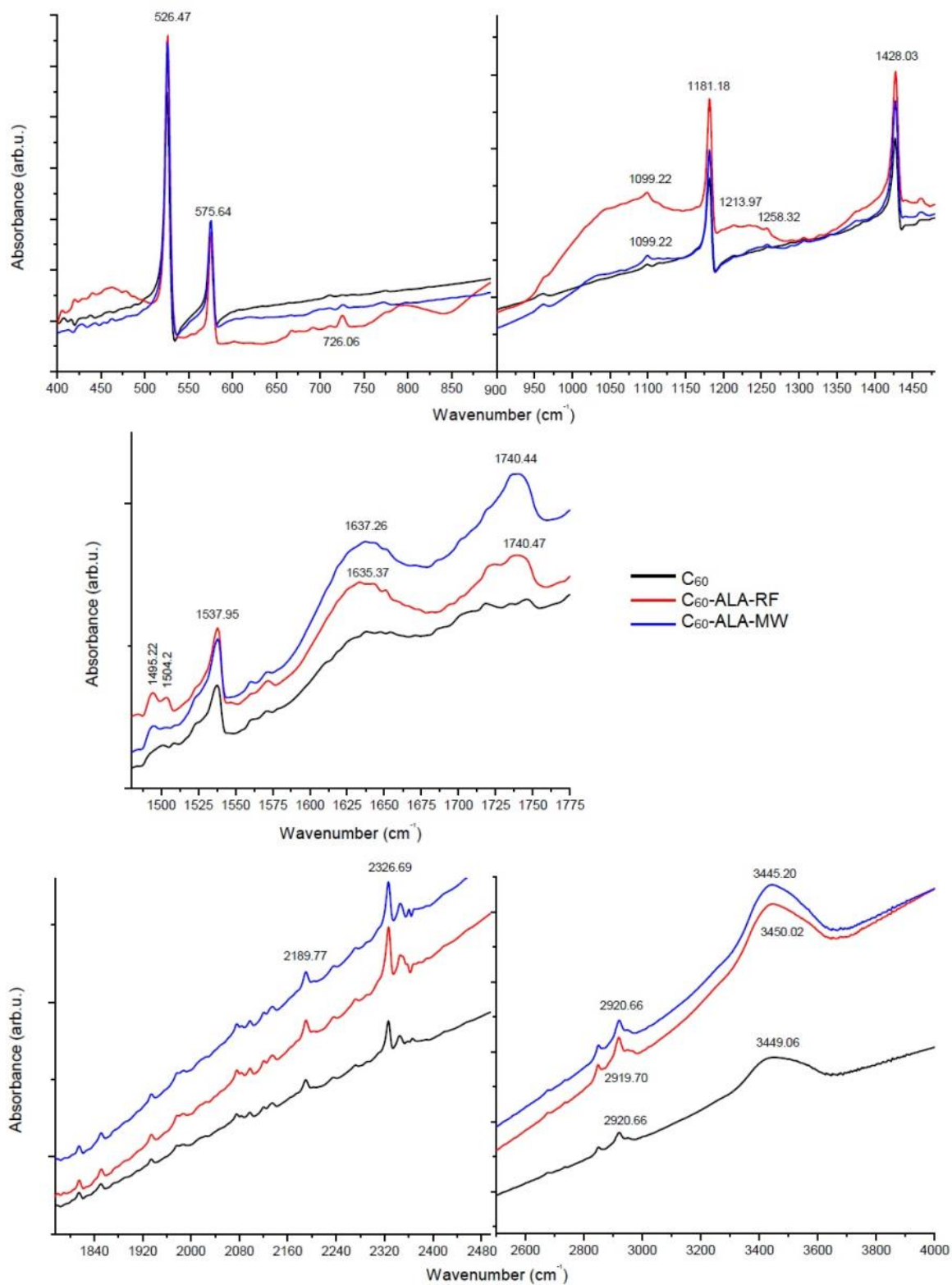


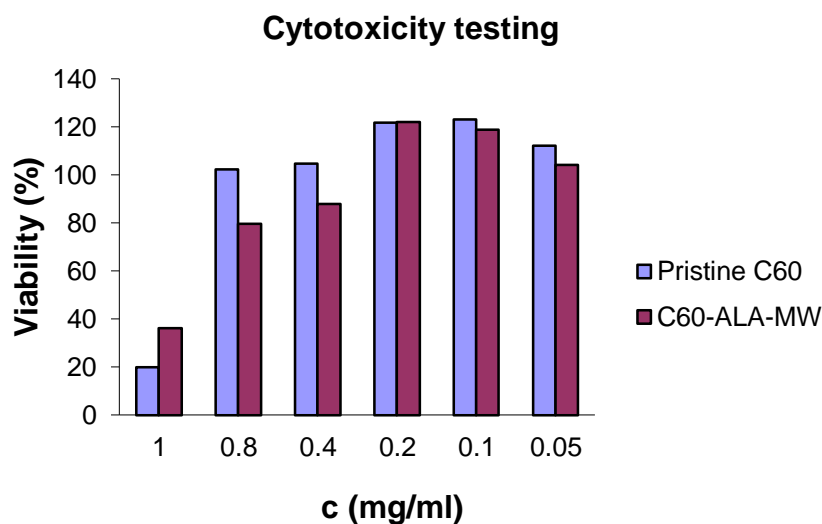
Figura 45 Spectrele IR ale probelor C₆₀, C₆₀-ALA-MW respectiv C₆₀-ALA-RF

La 1099 cm^{-1} vibrațiile C-N ale aminei primare sunt detectate (structura **A**), în jurul numărului de undă 1635 cm^{-1} vibrațiile –NH caracteristice aminelor secundare sunt prezente (structura **B**).

La 1740 cm^{-1} vibrațiile grupării carbonil sunt prezente, la numărul de undă 1495 respectiv 2920 cm^{-1} vibrațiile grupării metil sunt detectate. De asemenea vibrațiile scheletale C-C sunt prezente la număr de undă 1258 cm^{-1} pentru ambele structuri.

4.3.5. Toxicitate biologică

Pentru testarea citotoxicității compușilor C_{60} și C_{60} -ALA-MW kitul Millipore #2210(WST-1) a fost folosit. Fulereana suspendată în polietilenglicol (PEG) în diferite concentrații s-a adăugat în mediul de cultură a liniei celulare A459 (celule canceroase de plămâni) volumul final fiind $100\ \mu\text{L}$. Au fost incubate la $37\text{ }^\circ\text{C}$. Densitatea optică s-a măsurat la două lungimi de undă: 450 nm și 650 nm . Rezultatul investigației este prezentat în Graficul 3.



Grafic 3 Studiul citotoxicității fulerenei C_{60} și al derivatului C_{60} -ALA-MW pe linia celulară A459

Testele au arătat, că în concentrație de 1 mg/mL fulereana funcționalizată cu aminoacid este mai puțin toxică decât cea nemodificată, scăzând viabilitatea celulelor la 40% . Sub concentrații de 0.2 mg/mL derivatul funcționalizat nu este citotoxic.

CAPITOLUL 5. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNUI NOU DENDRIMER SOLUBIL ÎN APĂ

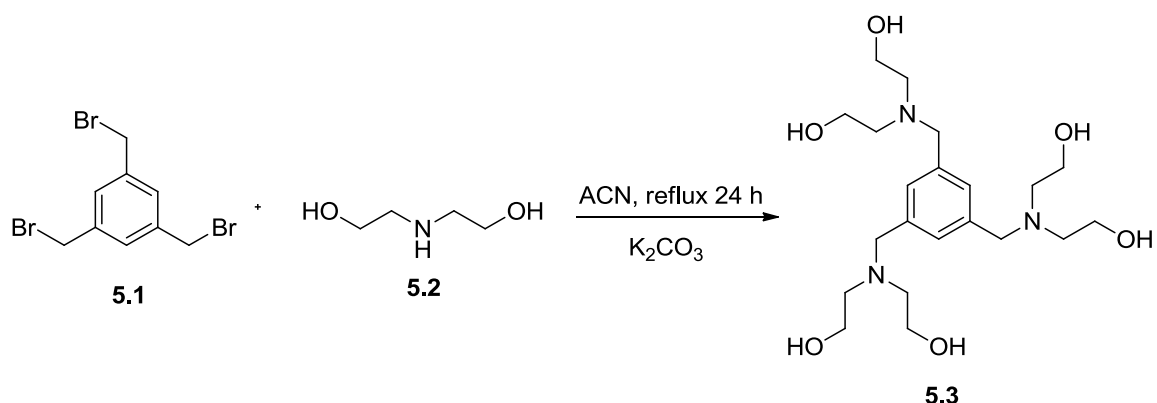
5.1. Introducere

În acest capitol sinteza divergentă al unui nou dendrimer de generație zero puternic solubil în apă este descrisă. Unitatea centrală a macromoleculii este 1,3,5-tris(bromometil)benzen (TBMB) iar unitatea repetitivă constă în dietanolamină (DEA).

5.2. Materiale și metode

5.2.2. Condiții de reacție

Schema 11 ilustrează sinteza macromoleculii noi solubile în apă.



Schema 11 Sinteza compusului 5.3

Într-un balon cu fund rotund echipat cu refrigerent se dizolvă 1,3,5-tris(bromometil)benzen (3.06 g, 8.6 mmol) în acetonitril (60 mL) sub agitare la temperatura camerei. Dietanolamina (3.6 g, 34.4 mmol) a fost adăugată în exces în vederea evitării formării compușilor mono- și disubstituați. HBr eliberat a fost transformat în KBr prin adăugarea de K₂CO₃ anhidru (3.56 g, 25.8 mmol) la amestec. Reacția a fost efectuată sub condiții de reflux timp de 24 ore, după care amestecul a fost lăsat să se răcească. Faza solidă (KBr + K₂CO₃) a fost îndepărtată prin filtrare. Din filtratul conținând compusul 5.3 și DEA în exces solventul a fost evaporat la rotavapor.

Compusul a fost purificat prin cromatografie pe coloană folosind amestecul de solvenți MeOH:CH₂Cl₂ în raport 7:3. Generația 0 a dendrimerului conținând 6 –OH terminale a fost obținut cu un randament de 92 %.

5.3. Rezultate și discuții

5.3.1. Analiza TLC

Transformarea substratului TBMB a fost urmărită cu ajutorul cromatografiei pe strat subțire. Substratul dizolvat în acetonitril apare sub forma unui spot de culoare închisă având $R_f = 0.51$ în amestecul de eluenți apolari hexan:toluen (7:3), DEA dizolvată în MeCN apare sub forma unui spot alungit cu $R_f = 0.47$ eluat în CH₂Cl₂:MeOH (6:4).

Compusul **5.3** apare sub forma unui spot alungit care la dezvoltare în soluție de acid fosfomolibdic (în etanol 5 %) se colorează. Factorul de retenție este $R_f = 0.57$ folosind amestecul de solvenți MeOH: CH₂Cl₂ (7:3).

5.3.2. Spectroscopia nucleară de rezonanță magnetică (RMN)

Studiile RMN au fost efectuate în vederea confirmării structurii compusului sintetizat.

În spectrul RMN de proton (Figura 46) al compusului înregistrat în D₂O la temperatură ambientală, protonii aromatici apar la 7.26 ppm, protonii benzilici la 3.71 ppm deplasare chimică sun forma unui singlet. Doi tripleți sunt detectați la 2.68 ppm ($J = 6.3$ Hz, 4 H) și 3.65 ppm ($J = 6.2$ Hz, 4 H) reprezentând protonii grupărilor –CH₂ din catena dietanolaminei. Peste semnalul protonilor grupărilor hidroxil este suprapus semnalul solventului.

În spectrul RMN (Figura 48).de carbon (APT) atomii de carbon primari apar la următoarele deplasări chimice: 54.92 ppm, 58.14 ppm și 58.63 ppm. În regiunea aromatică atomii de carbon cuaternari echivalenți sunt detectați la 130.34 ppm iar carbonii terțiari au deplasarea chimică 137.67 ppm.

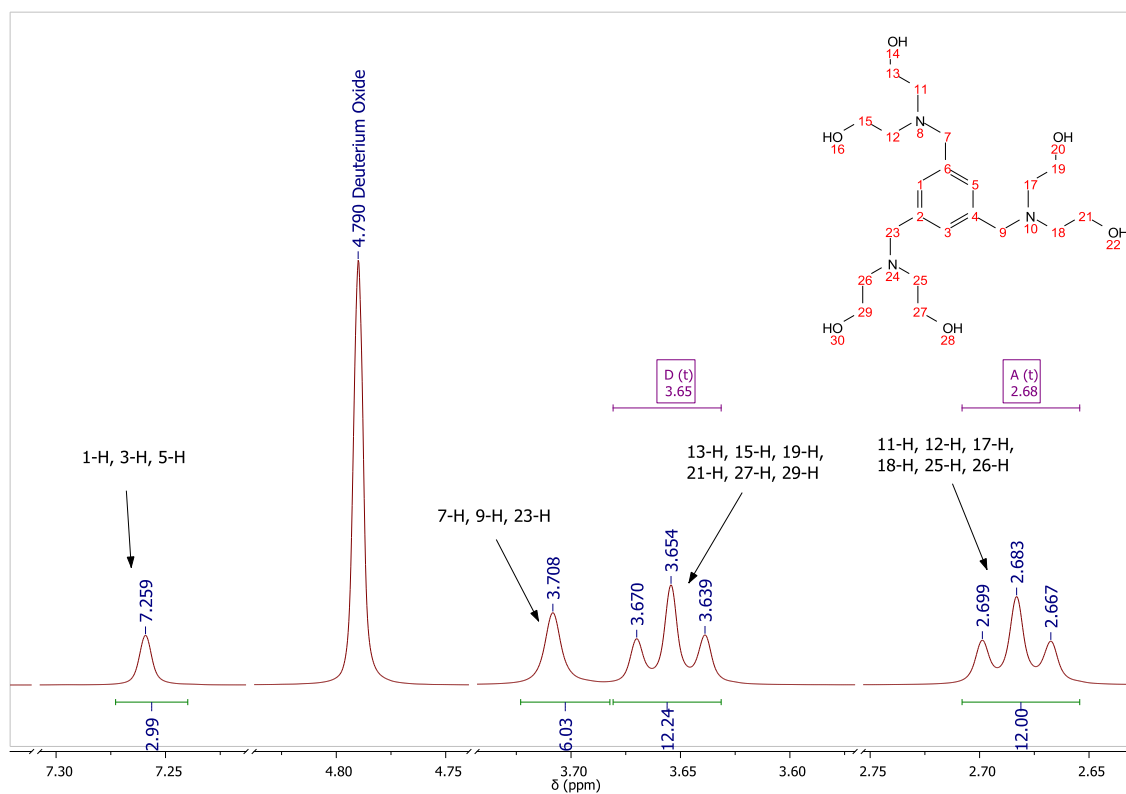


Figura 46 Fragment din spectrul ^1H -RMN al compusului **5.3** (400 MHz, 293 K, D_2O)

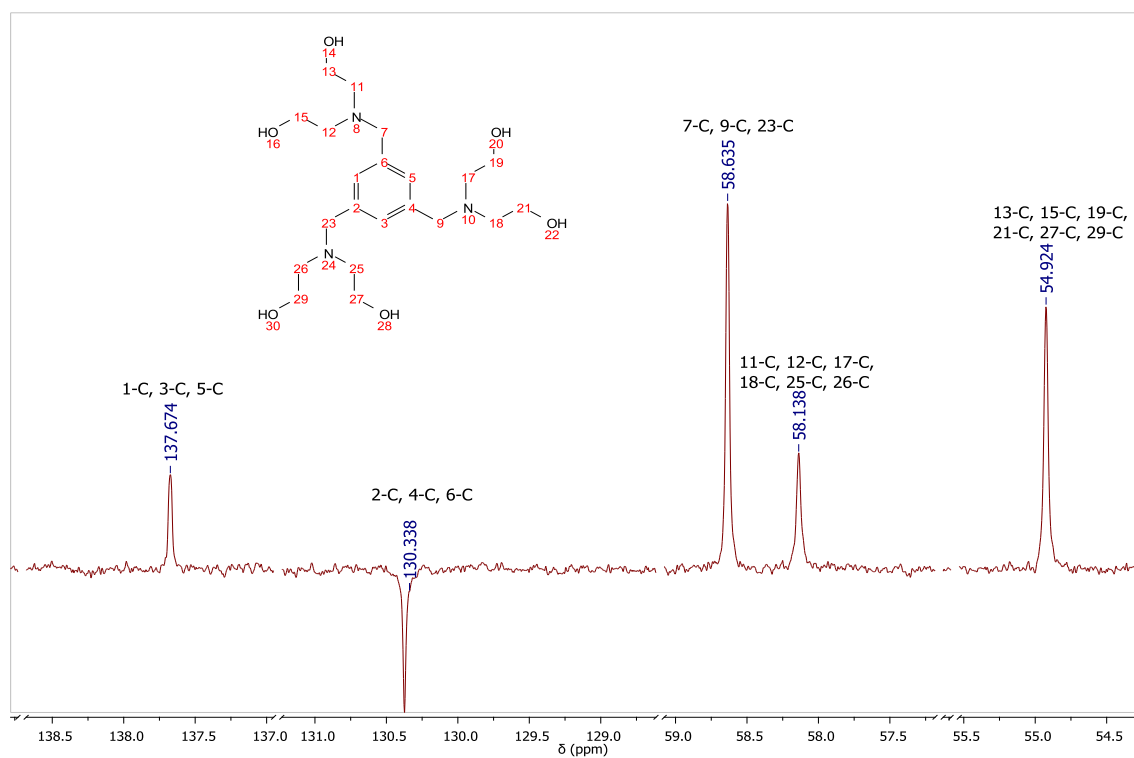


Figura 48 Fragment din spectrul ^{13}C -RMN al compusului **5.3** (100 MHz, 293 K, D_2O)

Pentru a diferenția protonii enantiotopici ai grupărilor $-CH_2$ din catena dietanolaminei compusul **5.3** a fost transformat în sarea cuaternară de amoniu corespondentă prin adăugarea soluției de HCl la solventul deuterat (Figura 49).

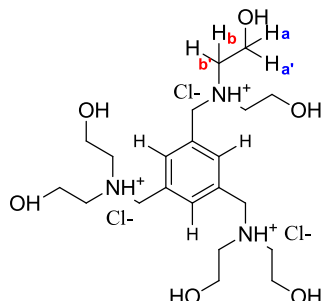


Figura 49 Compusul **5.4**

În spectrul RMN de proton al compusului **5.4** (Figura 50, 51) se notează un multiplu larg având patru vârfuri: 3.28 ppm, 3.26 ppm, 3.22 ppm și 3.20 ppm atribuit protonilor H-a, H-a' din Figura 49. Al doilea multiplu larg cu patru peakuri la deplasările chimice: 3.79 ppm, 3.79 ppm, 3.78 ppm și 3.77 ppm este atribuit protonilor notați cu H-b, H-b'. Această scindare a semnalelor este neașteptată, sugerează, că perechile geminale H-a, H-a' și H-b, H-b' sunt diastereotopice.

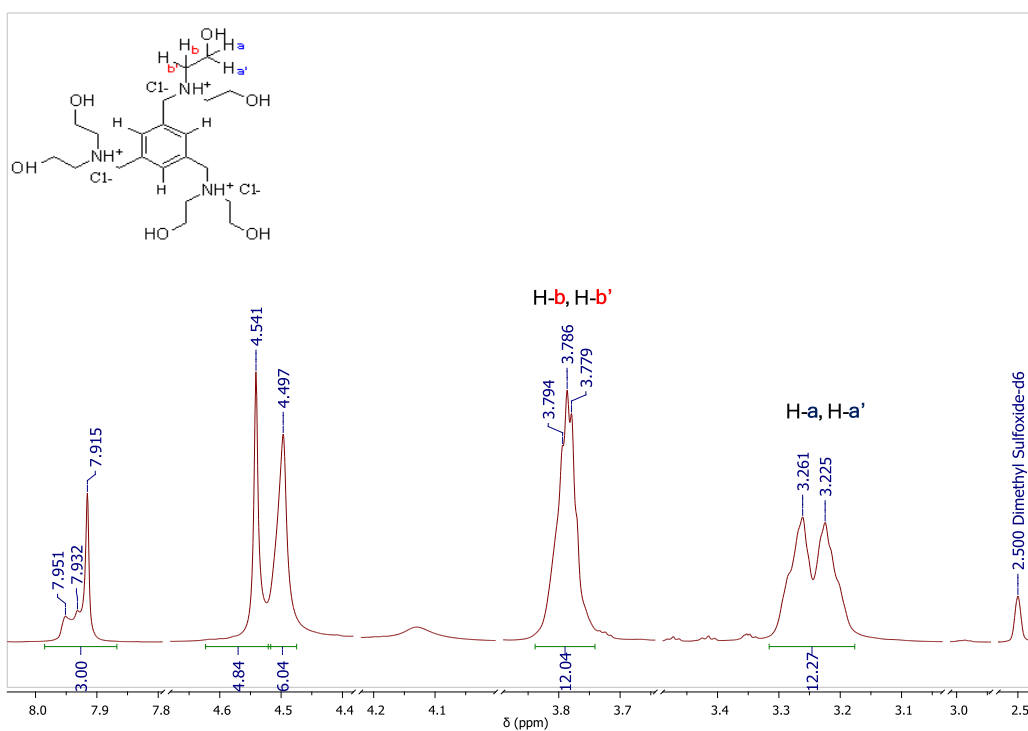


Figura 50 Fragment din spectrul 1H -RMN al compusului **5.4** (400 MHz, 293 K, DMSO- d_6)

În zona aromatică (Figura 51) o nouă scindare a semnalelor protonilor aromatici este detectată. Apare un multiplet între deplasările chimice 7.82-8.05 ppm fiind atribuit protonilor 1-H, 3-H, 5-H.

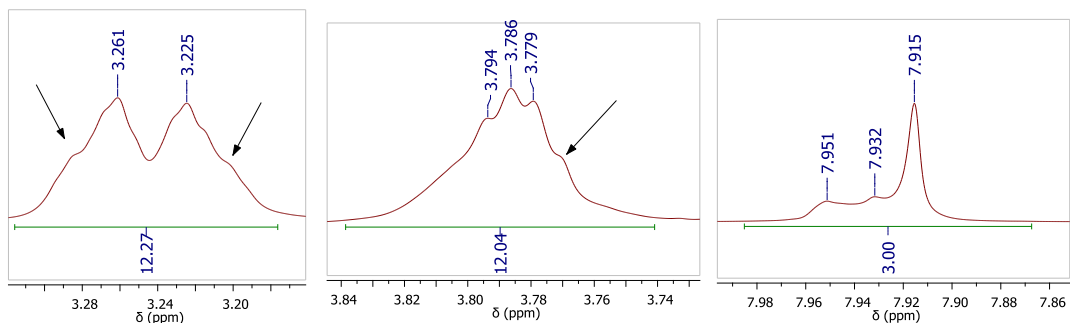


Figura 51 Spectrul $^1\text{H-NMR}$: Scindarea semnalelor în cazul compusului **5.4** (400 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$)

Datorită faptului, că protonii $-\text{CH}_2$ din catema dietanolaminei nu sunt enantiotopici ci diastereotopici iar protonii aromatici ai nucleului benzenic nu sunt echivalenți, compusul **5.4** are doi izomeri. Conformațiile sugerate sunt prezentate în Figura 52.

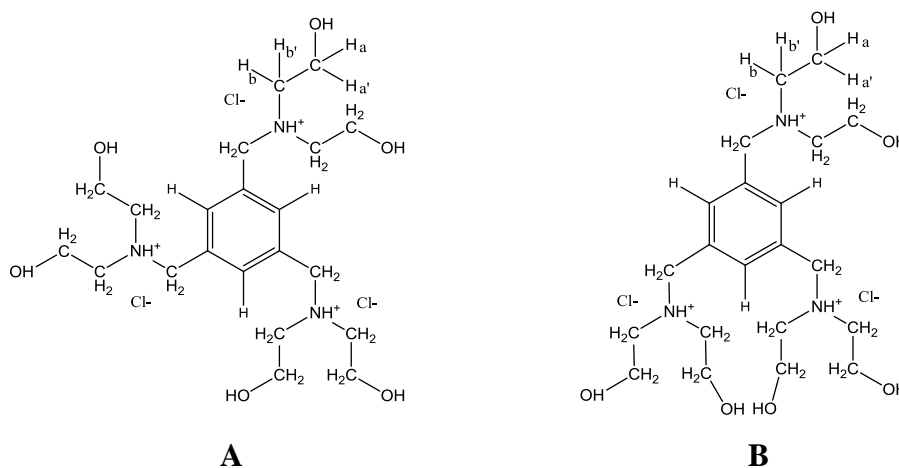


Figura 52 Conformațiile sugerate pentru compusul **5.4**

5.3.3. Spectrometrie de masă (MS)

Formula chimică a compusului **5.3** este $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_6$, masa exactă calculată este 429.28, masa moleculară este 429.55.

În spectrul de masă prezentat în Figura 54, se evidențiază peakul atribuit $[M+H]^+$ la $m/z=430.29$ (abundență relativă $\sim 10\%$), iar cel atribuit $[M+Na]^+$ se observă la $m/z=452.27$ (abundență relativă 100%). Această analiză a confirmat alături de analiza RMN structura noului dendrimer de generația 0 sintetizat prin metodă divergentă.

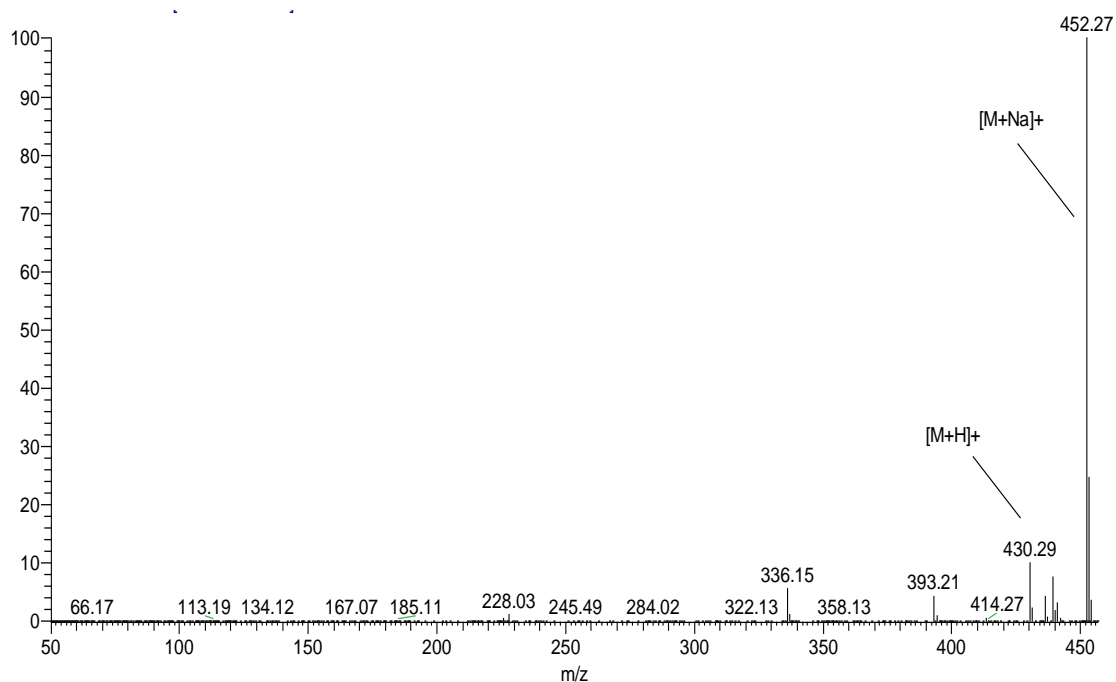


Figura 54. Fragment din spectrul ESI⁺ al compusului **5.3**

CONCLUZII GENERALE

Obiectivele prezentei teze de doctorat propuse și descrise în partea de introducere au fost realizate.

Funcționalizarea endohedrală a nanotuburilor de carbon folosind metoda ecologică de încapsulare (bioxidul de carbon în condiții supercritice) a fost realizată cu trei compuși: coronen, sextiofen și N-5-(3-etilimidazol)-pentil-[Eu(III)tetrakis(2-naftoiltrifluoroacetato)] aza-[60] fulerenă. Compușii astfel obținuți au fost caracterizați prin diferite tehnici. Imaginile HRTEM au confirmat încapsularea moleculelor.

Funcționalizarea exohedrală a nanotuburilor de carbon prin legarea covalentă a cinci diamine (α - ω) alcanice (C3-C8) a fost realizată cu succes. Cel mai mare procentaj atomic de azot conform analizei SEM-EDX s-a obținut în cazul compusului M-BABu, iar cel mai scăzut în cazul M-DAHx. Testele de citotoxicitate efectuate au arătat, că derivatul M-DABu nu duce la apoptoză celulară în concentrații mai mici de 25 $\mu\text{g/mL}$ în cazul liniei celulare A549 pe care a fost testat. Deasemenea enzima CaL B a fost imobilizată ne-covalent pe suprafața nanotuburilor simplustrat. Imobilizarea a fost confirmată de imaginile TEM. Enzima imobilizată prezintă activitate și selectivitate ridicate în cazul acilării 1-fenil-etanolului racemic.

Funcționalizarea covalentă exohedrală a fullerenei C_{60} cu alanină folosind un catalizator metalic în prezența câmpului de microunde a fost realizată. În urma analizei HPLC pe baza timpilor de retenție s-a concluzionat, că a rămas fulerenă netransformată în amestecul de reacție și s-au format doi compuși. Testele XPS au confirmat, că o moleculă de alanină este legată covalent de o moleculă de fulerenă și din calcule a rezultat, că structura ciclizată nu este favorizată. Testele de citotoxicitate efectuate pe linia celulară A 459 au confirmat, că fulerena nefuncționalizată precum și derivații funcționalizați sunt netoxici în concentrații sub 0.2 mg/mL .

Sinteza și caracterizarea generației 0 al unui dendrimer nou cu o solubilitate ridicată în apă a fost efectuată. Dendrimerul are ca și centru multifuncțional 1,3,5-tris(bromometil)benzen și dietanolamină ca și unități repetitive. Analiza de spectroscopie de masă precum și spectrele $^1\text{H-RMN}$ și $^{13}\text{C-RMN}$ au confirmat structura compusului. Atomii de hidrogen din grupările $-\text{CH}_2$ ai catenei dietanolaminei sunt enantiotopici conform spectrului $^1\text{H-RMN}$ înregistrat în D_2O . Aceștia devin diastereotopici la formarea sării cuaternare de amoniu conform spectrului $^1\text{H-RMN}$ înregistrat în $\text{DMSO-}d_6$.

LISTA PUBLICAȚIILOR LEGATE DE TEZĂ

Articole ISI

Melinda-Emese Füstös, Mircea-Vasile Diudea, Gabriel Katona, Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamino-alkyl moieties, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Seria Chemia*, **2011**, EMT-special issue, acceptat

(I.F. = 0.129)

B. Botka, M. E. Füstös, G. Klupp, D. Kocsis, E. Székely, M. Utczás, B. Simándi, Á. Botos, R. Hackl, K. Kamarás, Low-temperature encapsulation of coronene in carbon nanotubes, *Physica Status Solidi B*, **2012**, 249(12), 2432-2435

(I.F. = 1.489)

Bea Botka, Melinda E. Füstös, Hajnalka M. Tóháti, Katalin Németh, Gyöngyi Klupp, Zsolt Szekrényes, Dorina Kocsis, Margita Utczás, Edit Székely, Tamás Váczi, György Tarczay, Rudi Hackl, Thomas W. Chamberlain, Andrei N. Khlobystov, Katalin Kamarás, Interactions and Chemical Transformations of Coronene Inside and Outside Carbon Nanotubes, *Small*, **2013**, DOI: 10.1002/sml.201302613

(I.F. = 7.823)

Laura Maggini, Melinda-Emese Füstös, Thomas W. Chamberlain, Cristina Cebrián, Mirco Natali, Marek Pietraszkiewicz, Oksana Pietraszkiewicz, Edit Székely, Katalin Kamarás, Luisa De Cola, Andrei N. Khlobystov, Davide Bonifazi, Fullerene-driven encapsulation of a luminescent Eu(III) complex in carbon nanotubes, *Nanoscale*, **2013**, DOI: 10.1039/C3NR05876J

(I.F. = 6.233)

M. A. Naghi, A. Varga, M. E. Füstös, G. Katona, V. Zaharia, Heterocycles 35: CaL-B mediated synthesis of optically pure (*R*)- and (*S*)- ethyl 3-hydroxy-3-(2-aryl-thiazol-4-yl)propanoates, *Tetrahedron Asymmetry*, **2013**, trimis spre publicare

(I.F. = 2.115)

Participare la conferințe internaționale cu postere

Füstös Melinda-Emese, Katona Gabriel, Diudea Mircea-Vasile, Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamino-alkyl moieties, *XVIIth International Conference on Chemistry, Cluj-Napoca*, România, 3-6 Noiembrie, **2011**

Füstös Melinda-Emese, Tóháti Hajnalka-Mária, Laura Maggini, Davide Bonifazi, Kamarás Katalin, Székely Edit, Simándi Béla, Utczás Margita, Egyfalú szén nanocsövek töltése fullerénszármazékkal szuperkritikus CO₂-ban (Filling of single-walled carbon nanotubes with fullerene-derivative using supercritical CO₂), *Szuperkritikus Oldószerek Analitikai és Műveleti Alkalmazása- Nemzetközi Konferencia- (International conference on Supercritical Fluid Extraction)*, **Budapest**, Ungaria, 24 Mai, **2012**

Melinda-Emese Füstös, Hajnalka-Mária Tóháti, Edit Székely, Béla Simándi, Norbert Alekszi, Katalin Kamarás, Encapsulation of α -sexithiophene in single-walled carbon nanotubes using supercritical CO₂, *Xth International Krutyń Summer School-„Frontiers in Science & Technology of Carbon Nano-Materials”*, **Krutyń**, Polonia, 19-25 Iunie, **2012**

Poster premiat cu distincția “Cel mai bun poster”

Prezentări orale la conferințe internaționale

Füstös Melinda-Emese, Dima Norbert, Katona Gabriel, C₆₀-fullerének funkcionalizálása (Functionalization of C₆₀ fullerenes), *XVIIIth International Conference on Chemistry*, **Băile Felix**, România, 22-25 Noiembrie, **2012**

Dima Norbert-Artur, Füstös Melinda-Emese, Katona Gabriel, Triszmetylén benzol centrumú dendrimer előállítás és jellemzése (Synthesis and characterization of trismethylene benzene core dendrimer), *XIXth International Conference on Chemistry*, **Baia Mare**, România, 21-24 Noiembrie, **2013**