

REZUMATUL TEZEI DE ABILITARE

TITLU : MATERIALE ORGANICE INTELIGENTE: DE LA PROIECTARE LA APLICAȚII AVANSATE

Domeniul de abilitare: *CHIMIE*

Autor: Dr. Ing. JERCA Valentin-Victor

Teza de abilitare intitulată *Materiale Organice Inteligente: De la Proiectare la Aplicații Avansate* prezintă cele mai importante contribuții științifice ale candidatului după obținerea titlului de doctor în anul 2011. Teza urmărește dezvoltarea unor materiale organice și polimerice inteligente, în care răspunsul la nivel molecular poate fi amplificat și transpus în evenimente detectabile la nivel macroscopic. Obiectivul general al tezei constă în evidențierea rolului stimulilor și al interacțiunilor supramoleculare în proiectarea și dezvoltarea materialelor funcționale avansate, prin elucidarea mecanismelor moleculare care guvernează proprietățile și comportamentul acestora. Teza este structurată în două capitole principale: primul capitol prezintă principalele rezultate științifice originale și discută relevanța și impactul acestora în domeniile chimiei și al științei materialelor, în timp ce al doilea capitol abordează evoluția carierei științifice și trasează direcțiile viitoare de cercetare și de dezvoltare profesională ale candidatului.

Capitolul I începe cu o analiză a stadiului actual al cercetării în domeniul materialelor inteligente și evidențiază importanța corelării proceselor la scară moleculară cu performanța la nivel macroscopic a materialului. Evoluția materialelor inteligente este discutată dintr-o perspectivă mai largă, cu accent pe principiile care guvernează proiectarea lor, răspunsul la stimuli, funcțiile generate și diversitatea de arhitecturi prin care aceste proprietăți pot fi exprimate. De asemenea, este prezentată evoluția acestora către platforme integrate în care structura moleculară, compoziția polimerului, interacțiunile dinamice și procesarea contribuie împreună la definirea funcției finale a materialului.



ACADEMIA ROMÂNĂ

SCOSAAR

Capitolul I.1 abordează proiectarea moleculară a materialelor organice fotosensibile ce au la bază derivați azoici, precum și identificarea relațiilor structură-proprietăți în aceste sisteme. Studiile evidențiază atât influența structurii moleculare, cât și a micromediului asupra răspunsului fotoindus. Înțelegerea acestor factori permite modularea facilă a duratei de viață a izomerului metastabil pe un interval foarte larg, de la microsecunde până la ani. Rezultatele obținute oferă o bază rațională pentru proiectarea materialelor pe bază de azobenzen destinate unor aplicații diferite, precum comutarea optică rapidă, transferul dinamic de informație și stocarea optică a datelor.

Capitolul I.2 prezintă strategii de sinteză, precum copolimerizarea sau reacțiile polimer analoage, prin care comportamentul termosensibil al poli(2-oxazolinelor) poate fi programat. Studiul comportamentului termosensibil al copolimerilor obținuți prin copolimerizarea monomerilor hidrofilii de 2-oxazolină cu comonomeri hidrofobi demonstrează că variații relativ mici ale structurii și rigidității catenelor laterale pot influența semnificativ solubilitatea în apă și tranziția de fază a copolimerilor. În cazul copolimerizării 2-cicloalchil-2-oxazolinelor, care prezintă un caracter puternic hidrofob, comportamentul termosensibil nu mai este observat ca urmare a insolubilității în apă. Cu toate acestea, polimerii obținuți prezintă o stabilitate termică și chimică remarcabilă, oferind o direcție alternativă pentru dezvoltarea unor poli(2-oxazoline) cu proprietăți specifice materialelor polimerice de înaltă performanță. În paralel, s-a studiat reacția polimer analogă de modificare a poli(2-izopropenil-2-oxazolinei) cu mai mulți acizi carboxilici într-o singură etapă de sinteză, cu scopul de a obține polimeri termosensibili. Această abordare oferă o flexibilitate sporită în controlul comportamentului termosensibil, permițând reglarea temperaturii de tulburare a soluțiilor polimerice în intervale de interes biologic prin simpla modificare a naturii chimice și/sau a raportului dintre acizii carboxilici utilizați.

Capitolul I.3 abordează dezvoltarea unor materiale polimerice termosensibile și fluorescente, capabile să transforme modificările structurale induse de temperatură în semnale optice. În acest scop, sunt explorate două strategii complementare. Prima strategie urmărește utilizarea transferului de energie prin rezonanță Förster pentru monitorizarea modificărilor conformaționale și a proceselor de agregare a lanțurilor polimerice, evidențiindu-se importanța spectroscopiei de fluorescență în obținerea de informații despre reorganizările structurale care au loc la nivel nanometric. De asemenea, se demonstrează că procesarea acestor polimeri sub formă de filme subțiri sau fibre nu conduce la pierderea răspunsului optic, confirmând astfel aplicabilitatea acestui principiu de detecție atât în soluție, cât și în stare solidă. Cea de-a doua strategie vizează dezvoltarea unor termometre fluorescente, în care tranziția de fază este modulată astfel încât să genereze fie un răspuns optic de tip prag la atingerea unei anumite temperaturi, fie o variație graduală a semnalului optic cu temperatura, aceasta din urmă permițând monitorizarea continuă a temperaturii.



ACADEMIA ROMÂNĂ

SCOSAAR

Capitolul I.4 este dedicat dezvoltării de hidrogeluri inteligente folosind platforme polimerice reactive și interacțiuni supramoleculare ca elemente active pentru a controla răspunsul rețelei polimerice. Poli(2-izopropenil-2-oxazolina) este folosită ca platformă versatilă, datorită grupărilor 2-oxazolinice prezente în catena laterală, care permit atât introducerea unor grupări funcționale, cât și reticularea covalentă, facilitând astfel obținerea de hidrogeluri cu arhitecturi variate și răspuns la diverși stimuli. Interacțiunile supramoleculare metal-ligand sunt folosite pentru a genera un răspuns dinamic al hidrogelurilor. Astfel, atât proprietățile rețelei, cât și capacitatea hidrogelurilor de a absorbi apa pot fi reglate cu ușurință prin modularea stabilității termodinamice a complexilor metal-ligand. În continuare, sunt discutate două noi strategii pentru îmbunătățirea performanțelor mecanice ale hidrogelurilor. Prima strategie constă în sinteza unor hidrogeluri dublu reticulate, prin combinarea legăturilor covalente permanente cu interacțiunile fizice de tip metal-ligand. Contribuția sinergică a acestor două mecanisme de reticulare conduce la obținerea unor hidrogeluri cu rezistență mecanică ultra-ridică, capacitate mare de disipare a energiei și recuperare după deformare. Cea de-a doua strategie se bazează pe utilizarea unui macrociclu de tip pillar[5]arenă ca agent de reticulare rigid. Integrarea macrociclicilor rigide ca noduri de rețea determină îmbunătățirea stabilității dimensionale și a performanței mecanice a hidrogelurilor, fără a compromite capacitatea de recunoaștere moleculară a acestora. Interacțiunile gazdă-oaspete permit un control suplimentar asupra gonflării și al interacțiunilor selective cu molecule organice, extinzând astfel domeniul de aplicabilitate al materialelor către procese de purificare a apei. În ansamblu, rezultatele evidențiază faptul că proprietățile hidrogelurilor pot fi controlate în mod rațional atât prin compoziția polimerului și densitatea de reticulare, cât și prin natura chimică, dinamica și funcționalitatea nodurilor rețelei, care acționează ca elemente active în controlul proprietăților mecanice, al adaptabilității și al recunoașterii moleculare.

Capitolul I.5 extinde utilizarea polimerilor reactivi către dezvoltarea unor platforme inteligente de detecție pe bază de nanofibre obținute prin procedeul de electrofilare. Astfel, au fost dezvoltate sisteme colorimetrice pentru detectarea compușilor volatili asociați alterării alimentelor prin integrarea avantajelor structurale ale rețelelor nanofibroase, suprafață specifică ridicată și porozitate interconectată, cu funcționalizarea post-fabricare a polimerului reactiv cu coloranți cu proprietăți speciale de detecție a analitului țintă. Sensorii obținuți au prezentat modificări clare de culoare în intervalul de timp corespunzător procesului de alterare, iar răspunsul vizual a fost, de asemenea, cuantificat prin analiza distanței euclidiene a culorii, oferind o modalitate simplă de transformare a variațiilor cromatice în informații digitale măsurabile.

Concluziile generale rezumă principiile de proiectare identificate pe parcursul tezei și conturează direcții relevante pentru dezvoltarea materialelor organice inteligente avansate cu aplicații în detecție, domeniul biomedical, protecția mediului și materiale adaptive.



ACADEMIA ROMÂNĂ

SCOSAAR

Capitolul II prezintă evoluția carierei științifice a candidatului și definește principalele direcții pentru dezvoltarea sa ulterioară. Un accent deosebit este pus pe experiența de cercetare, realizările științifice, colaborările și activitățile de coordonare care au conturat un parcurs de cercetare independent, împreună cu obiectivele strategice care vor ghida activitatea academică și științifică viitoare, orientată de la materiale inteligente către materiale animate.

În concluzie, teza evidențiază avantajele unei abordări modulare în proiectarea materialelor organice inteligente, în care diferite elemente funcționale pot fi integrate într-o manieră controlată pentru a genera răspunsuri adaptate aplicației urmărite.