Rezumat

Teza de abilitare **„Funcţionalizarea covalentă a suprafeţelor cu săruri de diazoniu aromatice: aplicaţii în domeniul senzorilor electrochimici şi biosenzorilor”**, elaborată de Conf.Dr. Dimitrie-Matei-Damian RAICOPOL, prezintă principalele rezultate ştiinţifice, profesionale şi academice ale candidatului după obţinerea titlului de doctor în anul 2012.

Prima parte a tezei oferă o imagine de ansamblu asupra realizărilor academice şi ştiinţifice ale candidatului, incluzând proiecte de cercetare, lucrări ştiinţifice, capitole de carte, prezentări la conferinţe şi alte activităţi relevante.

În **a doua parte** a tezei, care cuprinde trei capitole, sunt puse în evidenţă cele mai importante rezultate ştiinţifice obţinute de candidat în domeniul funcţionalizării covalente a suprafeţelor prin reducerea electrochimică a sărurilor de diazoniu aromatice.

Capitolul II.1 descrie o strategie simplă şi eficientă pentru îmbunătăţirea selectivităţii biosenzorilor amperometrici pentru glucoză, care are la bază utilizarea electrozilor de platină modificați cu straturi de poli(aril) obţinute prin reducerea electrochimică a unor săruri de diazoniu aromatice substituite. Sunt prezentate aplicaţiile analitice ale electrozilor modificaţi, fiind demonstrat faptul că pot fi obţinuţi biosenzori pentru glucoză lipsiţi de interferenţe printr-o selecţie judicioasă a straturilor grefate de poli(aril). În continuare este prezentată o abordare originală de obţinere a biosenzorilor pentru glucoză, care presupune polimerizarea pirolului în prezenţa grafenei funcţionalizate cu grupări fenilsulfonil şi modificarea ulterioară a suprafeţei cu grupări carboxifenil prin reducerea electrochimică a sării de diazoniu corespunzătoare. În acest caz, grefarea cu grupări carboxifenil are un dublu rol: permite imobilizarea covalentă a glucozoxidazei şi totodată formează un strat blocant care împiedică oxidarea interferenţilor. Fezabilitatea acestei metode este demonstrată prin obţinerea unui biosenzor pentru glucoză care prezintă o performanţă îmbunătăţită în ceea ce priveşte domeniul de liniaritate, sensibilitatea şi selectivitatea faţă de interferenţi.

Capitolul II.2 prezintă o modalitate eficientă de ajustare a compoziţiei interfeţelor de biorecunoaştere, care implică grefarea suprafeţelor cu săruri de diazoniu aromatice protejate urmată de post-funcţionalizare prin reacţii de cicloadiţie azidă-alchină de tip „click”. Prin această abordare, densitatea de suprafaţă a moleculelor de bioreceptor (aptameri cu ADN monocatenar) poate fi uşor controlată prin utilizarea unor grupări protectoare cu încărcare sterică diferită. A doua parte a capitolului prezintă un protocol original pentru controlul compoziţiei straturilor monomoleculare bifuncţionale. Astfel, dacă reacţia de post-funcționalizare „click” se realizează cu un amestec de reactivi cu grupări azido, compoziţia stratului monomolecular bifuncţional poate fi ajustată cu uşurinţă din raportul molar al celor

doi reactivi în amestecul de funcţionalizare. Totodată, se demonstrează că straturile monomoleculare bifuncţionale conţinând molecule de bioreceptor şi grupări fosforilcolină cu proprietăţi antifouling sunt capabile să împiedice eficient adsorbţia nespecifică a proteinelor, prezentând în acelaşi timp o impedanţă suficient de scăzută pentru a permite detecţia electrochimică.

Capitolul II.3 descrie sinteza şi caracterizarea unor liganzi din clasa tiosemicarbazonelor, care au fost imobilizaţi covalent la suprafaţa electrozilor de carbon vitros funcţionalizaţi cu grupări feniletinil prin reacţii de cicloadiţie azidă-alchină de tip „click”. În condiţii optimizate şi utilizând voltametria de stripare anodică cu acumulare la potenţialul de circuit deschis, electrozii modificaţi cu liganzi au prezentat o limită de detecţie pentru Hg(II) în domeniul nanomolar, chiar şi în prezenţa unor cantităţi mari de ioni interferenţi. A doua parte a capitolului descrie un ligand redox-activ din clasa tiosemicarbazonelor, în care există o cale de semnalizare intramoleculară între situsul de coordinare şi centrul redox-activ de ferocen. Astfel, electrozii modificaţi cu acest ligand permit atât detectarea rapidă a ionilor de Hg(II) prin înregistrarea deplasării potenţialului redox al cuplului ferocen/feroceniu utilizând voltametria cu undă pătrată, cât şi determinarea cantitativă precisă a acestora prin voltametrie de stripare anodică.

A treia parte a tezei oferă o imagine de ansamblu asupra direcţiilor viitoare de cercetare ale candidatului.