

Rezumat

Teza de abilitare „**Funcționalizarea covalentă a suprafețelor cu săruri de diazoniu aromatice: aplicații în domeniul senzorilor electrochimici și biosenzorilor**”, elaborată de Conf.Dr. Dimitrie-Matei-Damian RAICOPOL, prezintă principalele rezultate științifice, profesionale și academice ale candidatului după obținerea titlului de doctor în anul 2012.

Prima parte a tezei oferă o imagine de ansamblu asupra realizărilor academice și științifice ale candidatului, incluzând proiecte de cercetare, lucrări științifice, capitole de carte, prezentări la conferințe și alte activități relevante.

În **a doua parte** a tezei, care cuprinde trei capitole, sunt puse în evidență cele mai importante rezultate științifice obținute de candidat în domeniul funcționalizării covalente a suprafețelor prin reducerea electrochimică a sărurilor de diazoniu aromatice.

Capitolul II.1 descrie o strategie simplă și eficientă pentru îmbunătățirea selectivității biosenzorilor amperometrici pentru glucoză, care are la bază utilizarea electrozilor de platină modificați cu straturi de poli(aril) obținute prin reducerea electrochimică a unor săruri de diazoniu aromatice substituie. Sunt prezentate aplicațiile analitice ale electrozilor modificați, fiind demonstrat faptul că pot fi obținuți biosenzori pentru glucoză lipsiți de interferențe printr-o selecție judicioasă a straturilor grefate de poli(aril). În continuare este prezentată o abordare originală de obținere a biosenzorilor pentru glucoză, care presupune polimerizarea pirolului în prezența grafenei funcționalizate cu grupări fenilsulfonil și modificarea ulterioară a suprafeței 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 și totodată formează un strat blocant care împiedică oxidarea interferențelor. Fezabilitatea acestei metode este demonstrată prin obținerea unui biosenzor pentru glucoză care prezintă o performanță îmbunătățită în ceea ce privește domeniul de liniaritate, sensibilitatea și selectivitatea față de interferenți.

Capitolul II.2 prezintă o modalitate eficientă de ajustare a compoziției interfețelor de biorecunoaștere, care implică grefarea suprafețelor cu săruri de diazoniu aromatice protejate urmată de post-funcționalizare prin reacții de cicloadiție azidă-alchină de tip „click”. Prin această abordare, densitatea de suprafață a moleculelor de bioreceptor (aptameri cu ADN monocatenar) poate fi ușor controlată prin utilizarea unor grupări protectoare cu încărcare sterică diferită. A doua parte a capitolului prezintă un protocol original pentru controlul compoziției straturilor monomoleculare bifuncționale. Astfel, dacă reacția de post-funcționalizare „click” se realizează cu un amestec de reactivi cu grupări azido, compoziția stratului monomolecular bifuncțional poate fi ajustată cu ușurință din raportul molar al celor

doi reactivi în amestecul de funcționalizare. Totodată, se demonstrează că straturile monomoleculare bifuncționale conținând molecule de bioreceptor și grupări fosforilcolină cu proprietăți antifouling sunt capabile să împiedice eficient adsorbția nespecifică a proteinelor, prezentând în același timp o impedanță suficient de scăzută pentru a permite detecția electrochimică.

Capitolul II.3 descrie sinteza și caracterizarea unor liganzi din clasa tiosemicarbazonelor, care au fost imobilizați covalent la suprafața electrozilor de carbon vitros funcționalizați cu grupări feniletinil prin reacții de cicloadiție azidă-alchină de tip „click”. În condiții optimizate și utilizând voltametria de stripare anodică cu acumulare la potențialul de circuit deschis, electrozii modificați cu liganzi au prezentat o limită de detecție pentru Hg(II) în domeniul nanomolar, chiar și în prezența unor cantități mari de ioni interferenți. 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 și centrul redox-activ de ferocen. Astfel, electrozii modificați cu acest ligand permit atât detectarea rapidă a ionilor de Hg(II) prin înregistrarea deplasării potențialului redox al cuplului ferocen/feroceniu utilizând voltametria cu undă pătrată, cât și determinarea cantitativă precisă a acestora prin voltametrie de stripare anodică.

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