

## **Teza de doctorat a lui Ahmed Shakir: *Radicali liberi persistenti ca mediatori in oxidari***

### **Rezumat**

Radicali liberi sunt specii chimice care au cel puțin un electron neîmperecheat. Acest electron liber conferă speciilor chimice proprietăți deosebite. Chimia radicalilor liberi a început acum mai mult de 150 de ani și a avut o evoluție spectaculoasă în ultimele decenii. Radicalii liberi organici sunt cunoscuți de la începutul secolului XX și în prezent sunt implicați ca intermediari sau specii importante reactive în multe procese fizice, chimice sau biologice.

Această teză se ocupă cu studiul unor radicali liberi și posibila lor folosire ca mediatori în reacțiile de oxidare. Teza este împărțită în două părți principale, una teoretică (de literatură) și una practică (rezultate experimentale originale).

În prima parte sunt definiți și clasificați radicalii liberi, împreună cu metodele de sinteză, proprietățile și aplicațiile lor. Sunt remarcați radicalii liberi de tip nitroxid. Este prezentată utilizarea lor ca mediatori în reacțiile de oxidare ale alcoolilor; în mod similar, este prezentată folosirea lor în reacții redox și de polimerizare. Pentru toate aceste tipuri de reacții, mecanismul de oxidare este stabilit în concordanță cu datele de literatură.

În cea de a doua parte sunt prezentate datele experimentale originale. Majoritatea acestora se referă la utilizarea radicalilor liberi ca intermediari în reacții de oxidare selectivă ale alcoolilor. Studiul începe prin folosirea unor radicali de tip nitroxid sau hidrazil disponibili comercial și continuă cu câteva tipuri de poliradicali organici.

Următorul pas îl constituie atasarea (legarea chimică) radicalilor liberi de diverse materiale, cum sunt silicea și oxidul de grafenă. De obicei, acești radicali liberi nu sunt capabili de oxidarea directă a alcoolilor, de aceea este necesară o metodă de a genera specia oxidantă, sarea de oxoamoniu.

În afara de comparația directă a proprietăților unor astfel de radicali, sunt prezentate și diferite căi de a obține sarurile de oxoamoniu. Acestea au fost obținute folosind azotit de sodiu și acid acetic, hipoclorit de sodiu, nitrozo-tetrafluoroborat și dioxid de azot. Ca alcoolii s-au folosit alcoolul benzilic, 1-feniletanol, difenilmetanol, 1-octanol, furfurool, etc.

Pentru a îmbunătăți sistemele de oxidare, prin reducerea operațiilor necesare și în scopul recuperării radicalului liber, s-a folosit pentru început radicalul liber stabil TEMPO suportat (legat) pe silice, produs disponibil comercial, după care s-a trecut la TEMPO suportat pe nanoparticule de silice, folosind diverse metode de legare. De asemenea, a fost studiată și influența nanoparticulelor de aur în astfel de sisteme.

În final, TEMPO a fost legat covalent de oxid de grafenă printr-o legătură amidică, obținându-se astfel un material ușor de folosit (și de recuperat) în oxidări selective ale unor alcoolii, în condiții blande și utilizând oxigenul sau aerul ca oxidant final. Toți compuşii și toate materialele folosite în teza au fost caracterizate corespunzător.

În concluzie, oxidările mediate de radicali liberi reprezintă o modalitate și o alternativă viabilă la cele clasice.