

## REZUMATUL TEZEI

Prezenta teza oferă o analiză a progreselor în ceea ce privește:

Dezvoltarea domeniului de cercetare care va conduce la realizarea unor dispozitive și mașini moleculare artificiale din ce în ce mai sofisticate, cu performanțe îmbunătățite privind stabilitatea, capacitatea de comutare, viteza și funcțiile efectuate, pentru care se preconizează diverse aplicații, de la conversia energiei, la senzori și cataliză. În plus, pe măsură ce cercetarea în acest domeniu progresează, apar două tipuri interesante de aplicații neconvenționale ale acestor sisteme: (i) comportamentul lor poate fi exploatat pentru procesarea informației la nivel molecular și, pe termen lung, pentru construirea computerelor chimice; (ii) trăsăturile lor mecanice pot fi utilizate pentru a transporta nano-obiecte, pentru a limita canale la nivel molecular și pentru a dezvolta nanorobotica.

Este de asemenea interesant de remarcat că toate noile dispozitive și mașini capabile să efectueze funcții induse de lumină create prin progresul științific din ultimii ani au devenit extrem de importante în timpurile curente. A devenit clar într-adevăr că în anii următori produsele și serviciile, inclusiv cele din industriile bazate pe nanotehnologie, vor trebui obligatoriu să exploateze sursele de energie regenerabilă, în special energia solară.

Se anticipează faptul că în viitorul apropiat cunoștințele în domeniul nanoștiințelor și nanotehnologiei nu doar vor stimula ingeniozitatea chimiștilor, însuflând astfel noi idei și viață unei vechi științe, cum este chimia, dar vor avea și o mare contribuție în rezolvarea principalelor probleme ale zilelor prezente privind hrana, sănătatea, alimentarea cu energie și protecția mediului. Rescriind legile fundamentale ale electrochimiei în termeni de electronegativitate, se va stabili corespondența între legile diferențiale care exprimă reactivitatea chimică și legile diferențiale din electrochimie.

Aplicând aceleași reguli de corespondență și în cazul ecuațiilor integrale, se va porni de exemplu de la exprimarea proceselor electrochimice prin integrale de tip Fredholm, care se vor rescrie în termeni ai reactivității chimice.

Se vor stabili astfel modele electrochimice cuantice, care ulterior vor fi utilizate pentru diferite aplicații.

Aceste reguli de corespondență și modelele electrochimice cuantice stabilite vor fi în continuare aplicate fenomenului mașinilor moleculare. După cum s-a constatat, o mare parte a mașinilor moleculare au o funcționare ciclică (bazându-se pe procese reversibile sau regenerabile), iar în acest caz codul integral electrochimic – reactivitate chimică va fi utilizat la modelarea proceselor moleculare ciclice.

Scopul principal al studiului din Capitolul 2 l-a reprezentat determinarea nivelurilor energetice structurale de tip HOMO/LUMO din moleculele sau din stadiile moleculare implicate într-un ciclu molecular de tip mașină moleculară. Acest fapt s-a realizat pe baze experimentale prin care s-a determinat ciclul optim care se închide, adică care sub influența unui impuls pornește de la starea

inițială a rotaxanului studiat, trece prin stările intermediare și ajunge la starea finală, care de fapt coincide cu starea inițială de la care a pornit.

În acest scop au fost tratate două idei fundamentale, prima fiind determinarea corespondențelor – indică pe ce niveluri din spectrul fiecărei țări re loc trnziți în ce circuit; iar ce de-a doua – caracterizarea potenței reactivității, deoarece sub influența energiei Gibbs, care este forța motrice pentru transformarea dintr-o zonă în alta, ciclul se închide.

Astfel, primul obiectiv fundamental a fost determinarea circuitului cuantic, la nivelul HOMO LUMO care închide circuitul cu datele experimentale prestabilite. Cel de-al doilea obiectiv a fost interpretarea mecanistică a ciclului determinat, în termeni de reactivitate.

În acest studiu asupra sistemelor de mașini moleculare, s-a aplicat principiul HSAB consacrat („*hard likes hard and soft likes soft*”) unei serii moleculare mici de rotaxani și, de asemenea, s-a luat în considerare viziunea structurală cuantică aprofundată asupra mecanismului lor global. Prezenta lucrare raportează o analiză până la gradul 10 de spectre a tuturor compușilor implicați în procesul mașinii moleculare pentru orbitalii moleculari cel mai înalt ocupați, HOMO (0)—HOMO (10). Ciclul structural cuantic căutat al tranziției electronice interioare (în profunzime) către trans (în superior virtual) HOMO/LUMO a găsit cu succes „cercul închis” al orbitalilor legați care acoperă și explică, prin urmare, mașina moleculară studiată. Mai mult, „cercul închis de orbitali” urmărește îndeaproape energiile libere Gibbs observate experimental verificând fiabilitatea în ceea ce privește evenimentele cuantice observabile (spectrele compușilor). S-a identificat că în timpul funcționării acestui tip de mașină moleculară, acesta utilizează numai orbitali de tip HOMO (HOMO (0)—HOMO (10), ceea ce sugerează că pentru buna funcționare a acestei navete moleculare este important caracterul donor al complexului rotaxanic.

Studiul dezvoltat în Capitolul 3 și-a propus să investigheze și, de fapt, să justifice cauzal ciclul unei mașini moleculare, în cazul de față pentru rotaxani formați prin combinarea dintre axoni și roată, pe baza funcțiilor de undă asociate diverselor stadii în evoluția moleculelor implicate în ciclul mașinilor moleculare. Scopul studiului a constat în investigarea relației dintre funcțiile de undă  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$ , asociate stadiilor de tip no-complex, precomplex și respectiv complex pentru o evoluție de tip mașină moleculară, compusă din structura moleculară DB24C8 și setul de axoni numerotați de la  $1^+$  la  $10^+$ , cu încărcare ionică.

În urma analizei efectuate s-a ajuns la concluzia că modelul este viabil, asigurând două lucruri fundamentale, ierarhia stadiilor moleculare pe tipul de corelare al funcției de undă asociate cu energia de formare și diferența între stadiile de evoluție pe ciclul molecular, care de asemenea, din punct de vedere al corelării, pune în evidență trecerea de la necorelare la corelare, adică de la neinteracție la interacție, interacția fiind, de fapt, motorul evoluției.

Concluzia generală care se desprinde în urma acestui studiu este că toate stadiile analizate pe parcursul lucrării pot fi proiectate pe cele cinci principii de QSAR clasice.