



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÄT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA



**DEZVOLTAREA UNOR MATERIALE INTELIGENTE PENTRU
CELULE SOLARE ORGANICE CU HOMOJONCTIUNE,
MATERIALE PENTRU ELECTROZI ȘI DOTS-URI DE CARBON
FOTOLUMINESCENTE**

Teză de Doctorat în Chimie

Autor:

Daniel-Florin BOGOȘEL

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI, Facultatea de Chimie și
Inginerie Chimică**

Coordonator Științific:

Prof. Dr. Ion GROSU

Cluj-Napoca, 2025



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÄT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA



DEZVOLTAREA UNOR MATERIALE INTELIGENTE PENTRU CELULE SOLARE ORGANICE CU HOMOJONCTIUNE, MATERIALE PENTRU ELECTROZI ȘI DOTS-URI DE CARBON FOTOLUMINESCENTE

Student doctorand

Daniel-Florin BOGOȘEL

Susținerea publică: 11 septembrie 2025

Comisie:

Președinte: *Conf. Dr. Habil. Richard-Attila Varga* *Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca*

Conducător științific: *Prof. Dr. Ion Grosu (Membru Corespondent al Academiei Române)* *Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca*

Evaluatori: *Prof. Dr. Habil. Ing. Monica-Ioana Toșa* *Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca*

Dr. Monica Lucia Veca *Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie, IMT București*
(Cercetător științific- CS I)

Conf. Dr. Ing. Lorant Andras Szolga *Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca*

Cluj-Napoca, 2025

Abrevieri și simboluri

OPV	Celule fotovoltaice
D-A	Donor-Acceptor
HOSC	Celule Solare Organice cu Homojoncțiune
PCE	Eficiența de Conversie a Energiei
J_{sc}	Densitatea Curentului de Scurt-circuit
V_{oc}	Tensiunea în Circuit Deschis
FF	Factorul de Umplere
SMOSCs	Celule Solare Organice Unicomponente
D	Donor
A	Acceptor
UV-vis	Ultraviolet-vizibil
RMN	Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară
CV	Voltametrie Ciclică
OSC	Celule Solare Organice
COF	Rețele Covalente Organice
CCOF	Rețele Covalente Organice Cationice
SEM	Microscopie Electronică de Baleiaj
DSC	Calorimetria Diferențială cu Scanare
TGA	Analiza Termogravimetrică
FTIR	Spectroscopie în Infraroșu cu Transformată Fourier
XRD	Spectroscopie de Difracție cu Raze X
MS	Spectrometrie de Masă
HRMS	Spectrometrie de Masă de Înaltă Rezoluție
CDs	Carbon Dots
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage (International Commission on Illumination)
LED	Diodă Emițătoare de Lumină
OLED	Diodă Organică Emițătoare de Lumină
CRI	Indicele de Redare a Culorii
rGOs	Oxid de Grafenă redusă
λ	Lungime de undă

Cuprins

Abrevieri și simboluri.....	3
Introducere Generală	5
Capitolul 1: Materiale Organice pentru Celule Solare Organice cu Homojoncțiune.....	7
1.1 Introducere.....	7
1.2 Rezultate	8
1.2.1 Proprietăți Optice	9
1.2.2 Proprietăți Electrochimice.....	10
1.2.3 Evaluarea Proprietăților Fotovoltaice.....	10
1.3 Concluzii.....	11
Capitolul 2: Rețele Organice Covalente Cationice	13
2.1 Introducere.....	13
2.2 Rezultate	14
2.2.1 Sinteza noilor COF-uri cationice	14
2.2.2 Caracterizarea COF-ului cationic COF.Cat.1	17
2.2.3 Caracterizarea noului COF cationic COF.Cat.2	19
2.3 Concluzii.....	22
Capitolul 3: Membrane de schimb anionic cu aplicații potențiale în bateriile Zinc-aer	23
3.1 Introducere.....	23
3.2 Rezultate	23
3.2.1 Sinteza membranelor de schimb anionic.....	23
3.2.2 Caracterizarea membranelor de schimb anionic	27
3.3 Concluzii.....	30
Capitolul 4: Contribuții privind materialele pe bază de Carbon Dots în dispozitive fotovoltaice.....	31
4.1 Introducere.....	31
4.2 Rezultate și Discuții.....	32
4.2.1 Proprietăți morfologice ale CDs-PDA	33
4.2.2 Proprietăți fotoluminescente ale CDs.....	33
4.2.3 Investigarea proprietăților de transport pentru materialele CDs-PDA și CDs-NIPAM.....	37
4.2.4 Hibridi CDs-grafenă cu fotoresponsivitate extinsă.....	39
4.3 Concluzii.....	40
Capitolul 5: Accesul la macrociclu nesimetric pentru depunerea pe suprafețe.....	41
5.1 Introducere.....	41
5.2 Rezultate și Discuții.....	42
5.2.1 Sinteza și caracterizarea macrociclului nesimetric.....	42
5.2.3 Sinteza și caracterizarea ancorei tripodale	47
5.3 Concluzii.....	51
Concluzii Generale.....	52

Introducere Generală

Teza este structurată în cinci capitole care tratează subiecte noi precum materiale pentru celule solare organice cu homojoncțiune (HOSC), rețele covalente organice cationice (CCOF), membrane de schimb anionic, dots-uri de carbon electroluminiscente și sinteza unui macrociclu nesimetric cât și a unei ancore tripodale pentru depunerea pe suprafețe de grafenă.

Capitolul unu explorează proprietățile de absorbție, comportamentul electrochimic și performanțele fotovoltaiice a opt noi compuși de tip D- π -A sintetizați. Aceste structuri conțin grupări donoare de electroni precum triarilamină și derivați ai acesteia, fragmente pe bază de tiofen ca legături π -conjugate, precum și 2-(3-oxo-2,3-dihidro-1*H*-inden-1-ilidene-) malononitril ca fragment acceptor de electroni. Compușii au fost testați ca și semiconductori organici în celule solare organice cu homojoncțiune, compatibile cu arhitecturi convenționale și inversate.

Capitolul doi prezintă sinteza a două rețele covalente organice cationice noi, destinate pentru baterii zinc-aer și încorporarea lor în hidrogeluri. Proiectate pentru stabilitate în medii alcaline, aceste COF-uri cationice au fost caracterizate prin FT-IR, TGA, DSC, XRD și SEM.

Capitolul trei detaliază sinteza și caracterizarea a nouă membrane de schimb anionic, concepute pentru baterii zinc-aer. Calea sintetică presupune o secvență de reacții în trei pași, pornind de la precursori disponibili comercial. Rezultatele experimentale demonstrează că modificările țintite ale reactanților au îmbunătățit proprietățile fizico-chimice ale membranelor. Caracterizarea s-a realizat prin FT-IR, DSC, TGA și SEM.

Capitolul patru descrie sinteza a cinci tipuri de dots-uri de carbon (CDs) prin pasivarea simplă a suprafeței pulberii de nanoparticule de carbon utilizând 1,4-fenilendiamină și patru polimeri comerciali: Poli(etilen glicol) bis(3-aminopropil) amină (PEG1500N), Poli(propilen glicol) bis(2-aminopropil eter) (Jeffamine D2000), Poli(*N*-isopropil acrilamid) amină (NIPAM2000) și Poli(*N*-isopropil acrilamid) *N*-hidroxisuccinimid ester (PNIPAM-NHS2000). Proprietățile electroluminiscente ale dots-uri de carbon pasivate cu PDA și NIPAM au fost evaluate în diode electroluminiscente cu straturi multiple, unde CDs au fost utilizate ca strat activ. De asemenea, CDs pasivate cu NIPAM și PEG au fost integrate împreună cu oxid de grafenă dopat cu azot

pentru fabricarea de fotodetectori flexibili, cu aplicații potențiale în dispozitive medicale pentru monitorizarea sănătății în timp real.

Capitolul final descrie sinteza unui macrociclu nesimetric nou, proiectat pentru conjugarea cu un derivat de terpiridină și o unitate de ancorare tripodală. Sunt detaliate strategiile sintetice pentru obținerea ansamblului macrociclu-terpiridină și a ancorei tripodale, iar structura lor moleculară a fost elucidată prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă.

Capitolul 1: Materiale Organice pentru Celule Solare Organice cu Homojoncțiune

1.1 Introducere

De-a lungul anilor, cercetătorii au manifestat un interes crescut pentru simplificarea sintezei materialelor organice și, implicit, a celulelor fotovoltaice (OPV-uri). Aceste simplificări au condus la progrese semnificative în dezvoltarea celulelor solare organice cu un singur material (SMOSC-uri) pentru aplicații OPV. De la SMOSC-uri care conțin polimeri la cele care utilizează triade și diade ca materiale active, cele mai simplificate versiuni sunt bazate pe molecule mici π -conjugate (HOSC-uri). Aceste SMOSC-uri sunt construite din materiale ambivalente care integrează grupări donoare (D) și acceptoare (A) de electroni legate covalent (**Figura 1**), ceea ce le permite să îndeplinească funcții fundamentale precum absorbția luminii, disocierea excitonilor și transportul de sarcină.^{1,2}

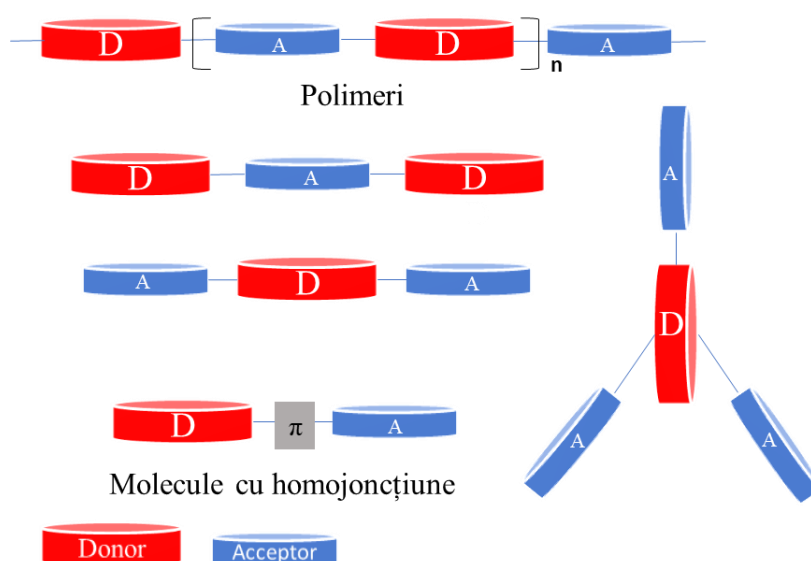


Figura 1: Diagramă schematică pentru modele cu homojoncțiune

Principiul de funcționare al celulelor solare organice sub acțiunea luminii solare poate fi descris în patru pași (**Figura 2**):

¹ J. Roncali and I. Grosu, *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1801026

² J. Roncali, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 147

1. Generarea de excitoni (pereche electron–gol) are loc după ce fotonul este absorbit de material.
2. Difuzia excitonilor către interfața D/A.
3. Disocierea excitonului în sarcini libere la interfața D/A are ca rezultat un transfer de electroni de la LUMO al donorului (D) către LUMO al acceptorului (A) și, în final, transportul sarcinii.
4. Colectarea sarcinilor la cei doi electrozi pentru generarea fotocurentului.

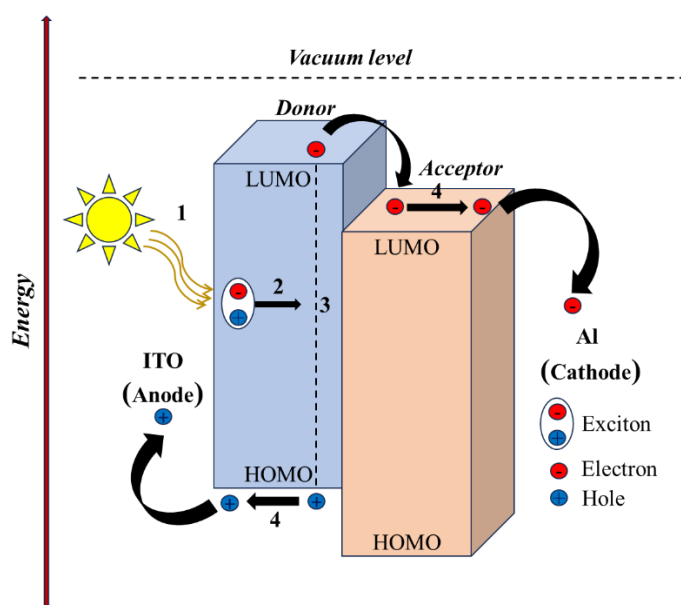


Figura 2: Ilustrația schematică a mecanismului de conversie fotovoltaică în celulele solare organice (OSCs)

1.2 Rezultate

Acest studiu are ca obiectiv dezvoltarea unor noi materiale de tip D- π -A folosind trifenilamina (TPA) și derivații săi ca grupări donoare de electroni, iar 2-(3-oxo-2,3-dihidro-1*H*-inden-1-iliden) malononitril ca unitate acceptoare de electroni, legate covalent printr-o unitate de legătură π conjugată construită din diferiți derivați de tiofen. Acest tip de compuși (compuși **1–8**, **Figura 3**) sunt ușor de sintetizat și prezintă proprietăți care le permit integrarea în dispozitive prin metoda „spin-coating”.

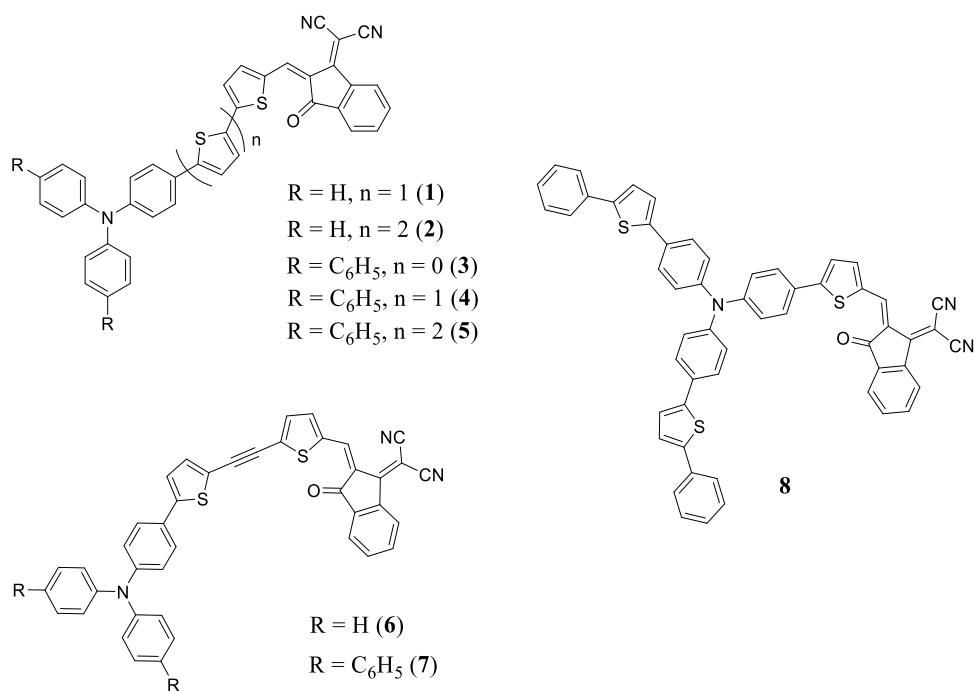


Figura 3: Structura chimică a moleculelor țintă de tip D- π -A (1–8)

Opt molecule noi de tip D- π -A (**Figura 3**) au fost proiectate și sintetizate. Aceste molecule includ blocul donor TPA, precum și derivați ai acestuia îmbogățiti cu resturi de fenil și 2-fenil tiofen, cu scopul de a îmbunătăți capacitatea donoare a blocului de TPA și în consecință eficiența de conversie a puterii. Pentru unitatea de legătură π s-au utilizat grupări de tip: tiofen, bitiofen, tertiofen și 1,2-di(tiofen-2-il)etină pentru a investiga modul în care creșterea lungimii unității de legătură π și introducerea unei triple legături între două grupări tiofen influențează proprietățile fotovoltaice, în special prin conjugarea π extinsă dintre fragmentul donor și cel acceptor. Pentru toți compușii a fost folosit același derivat acceptor bine-cunoscut: 2-(3-oxo-2,3-dihidro-1*H*-inden-1-ilidene) malononitril.

1.2.1 Proprietăți Optice

Analizele spectroscopice ale compușilor țintă au fost realizate în soluții de diclorometan și în filme subțiri depuse prin rotație pe suport de sticlă, folosind soluții de cloroform sau un amestec de cloroform și 1,1,2,2-tetracloretoan. Spectrele UV-vis ale tuturor compușilor prezintă două benzi de absorbție în regiunea 300–450 nm, atribuite tranzițiilor π - π^* a fragmentului donor de triarilamină, și o bandă de tranziție mai intensă între 580–620 nm (zona vizibilă), asociată transferului intern de sarcină (ICT) de la grupul donor către grupul acceptor. Informații suplimentare privind $\lambda_{\max}$ în soluție și în filme, precum și datele privind banda

interzisă (E_g^{opt}), estimată pe baza marginii maximului de absorbție din filmele subțiri, sunt de asemenea prezentate în **Tabelul 1**.

Tabel 1. Date privind absorbția UV-vis și date electrochimice (0,10 M Bu ₄ NPF ₆ /CH ₂ Cl ₂ , electrozi de Pt, referință SCE, rată de scanare = 100 mV s ⁻¹) pentru compușii 1–8 și compusul de referință C									
Compd	λ_{max}^s [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{max}^f [nm]	E_g^{opt} [eV] ^a	E_{pa}^1, E_{pa}^2 [V]	E_{pc} [V]	E_{HOMO} [eV] ^b	E_{LUMO} [eV] ^b	E_g [eV] ^c
C	603	52000	625	1.65	1.00	-0.79	-5.55	-4.04	1.51
1	610	51700	625	1.55	0.87; 1.28	-0.79	-5.43	-4.04	1.39
2	615	47900	640	1.47	0.81; 1.1	-0.75	-5.38	-4.06	1.32
3	613	59500	645	1.62	0.97	-0.75	-5.53	-4.04	1.49
4	613	53400	645	1.53	0.85; 1.28	-0.77	-5.4	-4.05	1.35
5	608	43200	635	1.52	0.8; 1.08	-0.75	-5.36	-4.06	1.30
6	612	44800	610	1.61	0.92	-0.80	-5.49	-4.00	1.49
7	580	36900	620	1.63	0.88	-0.67	-5.45	-4.12	1.33
8	620	47400	655	1.59	0.86; 1.26	-0.86	-5.43	-4.01	1.42

^s: soluții de CH₂Cl₂; ^f: filme subțiri depuse prin rotație pe sticlă; ^a: Estimat pe baza marginii maximului de absorbție din filmele subțiri ^b: Estimat pe baza punctului de început al proceselor de oxidare și reducere ^c: Band gap calculat din diferența dintre nivelele HOMO și LUMO

1.2.2 Proprietăți Electrochimice

Proprietățile electrochimice ale compușilor au fost analizate prin voltametrie ciclică (CV) în diclorometan, utilizând 0,1 M soluție hexafluorofosfat de tetrabutilamoniu ca electrolit suport și o rată de scanare de 100 mV s⁻¹. Proprietățile redox au arătat că aceste materiale pe bază de TPA prezintă una sau două picuri de oxidare chimic reversibile și un pic de reducere chimic ireversibil. Rezultatele CV indică faptul că nivelul HOMO, care controlează gap-ul HOMO–LUMO, este determinat de TPA și unitatea de legătură π -conjugată, în timp ce nivelul orbitalului molecular neocupat cel mai jos (LUMO) este controlat de unitatea acceptoare. Valorile benzii interzise determinate electrochimic (E_g), prin diferența dintre nivelele HOMO și LUMO estimate pe baza apariției primelor picuri de oxidare și reducere sunt consistente cu valorile benzii interzise determinate prin spectroscopie UV-vis.

1.2.3 Evaluarea Proprietăților Fotovoltaice

Proprietățile fotovoltaice ale compușilor **1–8** au fost investigate în celule cu homojoncțiune directă și inversată, având o arie activă de 28 mm², cu structura ITO/MoO₃/M/Bphen/Aluminiu și ITO/ZnO/M/MoO₃/Aluminiu, unde M reprezintă materialul activ (film cu grosimea de aproximativ 25 nm), fabricat prin metoda „spin-coating” din cloroform pentru compușii **3**, **5** și **6**, din 1,1,2,2-tetracloroetan (TCE) pentru compusul **8** și dintr-un amestec de cloroform:TCE (1:1) pentru compușii **1**, **2** și **4**. S-a utilizat și metoda de

depunere prin evaporare în vid, însă rezultatele au fost mereu negative pentru toți compușii, nefiind obținute filme. Temperaturile ridicate de evaporare au dus la descompunerea compușilor, iar o cantitate semnificativă de reziduuri a fost observată în creuzet după evaporarea termică în vid înalt. În concluzie, acești compuși au fost procesabili din soluție. Caracteristicile fotovoltaice ale celulelor solare organice cu homojoncțiune (HOSCs) pe bază de sisteme D- π -A sunt sintetizate în **Tabelul 2**; cele mai bune valori ale eficienței de conversie a energiei (*PCE*) în celulele inversate sunt evidențiate cu roșu pentru compușii studiați.

Tabel 2. Caracteristicile fotovoltaice a HOSC-urilor bazate pe compușii 1-8 sub lumină solară simulată AM 1.5 cu o intensitate de 100 mW/cm ² (prin metoda de depunere prin rotație).					
Compus	V_{oc}^a [V]	J_{sc}^a [mA/cm ²]	FF^a [%]	<i>PCE</i> [%] ^b	
				Inverse	Directe
C	1.05	3.49	23.6	0.86	0.46
1	0.74	1.81	25.7	0.34	0.14
2	0.73	0.91	26.4	0.18	0.05
3	1.02	1.81	20.5	0.38	0.16
4	0.58	1.28	30.5	0.23	0.11
5	0.66	1.52	26.0	0.26	0.14
6	0.86	2.05	25.1	0.44	0.15
7^c	-	-	-	-	-
8	0.90	1.79	28.9	0.46	0.10

^a parametrii fotovoltaici pentru celule Inverse, ^b valorile *PCE* în funcție de arhitectura celulelor, ^c compusul 7 nu a putut fi analizat.

1.3 Concluzii

Opt compuși noi de tip D- π -A, adecvați pentru HOSC-uri, au fost sintetizați, caracterizați și analizați prin investigarea proprietăților lor optice și electrochimice. Șapte dintre acești compuși au fost testați și pentru proprietăți fotovoltaice în celule cu arhitectură directă și inversată, utilizând metoda de depunere prin rotație (spin-coating).

Rezultatele au arătat că eficiențele de conversie a energiei pentru compușii **1–6** și **8** au fost semnificativ mai mari în celulele inverse, comparativ cu cele directe. Modificarea unității de legătură π afectează în mod considerabil performanța dispozitivului. Înlocuirea distanțierului π din compusul de referință (din compusul **C**) cu două sau trei grupări tiofenice (compușii **2** și **3**) reduce drastic valorile densității curentului de scurtcircuit (J_{sc}) și *PCE*, deși se observă o creștere a factorului de umplere (*FF*).

Ajustarea conjugării prin introducerea unei legături triple între grupările tiofen modifică pozitiv traseele de transport al sarcinilor, fenomen evidențiat în valorile *PCE* ale compusului **6** (0,44%) și compusului **2** (0,18%).

Compararea compusului de referință **C** cu compusul **3**, în care unitatea donor a fost modificată, a evidențiat o reducere de peste 50% atât a valorilor *J_{sc}*, cât și *PCE*, în timp ce tensiunea în circuit deschis (*V_{oc}*) a fost ușor afectată. Acest rezultat sugerează că unitatea donoare joacă un rol esențial în generarea și transportul sarcinilor, iar optimizarea acesteia este crucială pentru creșterea eficienței.

Compușii **3**, **4** și **5** au aceleași unități donor și acceptor, dar diferă în lungimea distanțierului π , ceea ce indică faptul că nu există o relație directă între lungimea distanțierului π și valorile *PCE*.

Procesarea din soluție prin metoda „spin-coating” s-a dovedit a fi cea mai eficientă pentru obținerea filmelor funcționale. Încercările de depunere în vid au dus la rezultate negative din cauza descompunerii termice.

Analiza prin difracție de raze X a compusului țintă **2** a evidențiat existența a două molecule cristalografic independente, diferențiate prin configurațiile relative ale celor trei grupări tiofen: *sin-sin* într-o moleculă și *sin-anti* în cealaltă. Aranjamente comparabile au fost observate și în structura de raze X a aldehidei intermediare **24**.

Capitolul 2: Rețele Organice Covalente Cationice

2.1 Introducere

Rețelele Covalente Organice (COF) reprezintă o nouă clasă de materiale poroase, dezvoltată și raportată pentru prima dată de Prof. Omar Yaghi și colaboratorii săi în anul 2005.³ O reacție de ciclomerizare a acidului 1,4-fenil diboronic și o reacție de condensare între acidul 1,4-fenil diboronic și hexahidroxitritifenilenă au condus la obținerea a două rețele cristaline poroase cu arhitecturi rigide și dimensiuni ale porilor variind între 7 și 27 Å, având o stabilitate termică ridicată, suprafețe specifice mari (711 și 1590 m²/g) și porozitate permanentă.³ Încă din 2005, interesul pentru COF-uri a crescut considerabil, sute de structuri fiind raportate în literatura de specialitate.^{4,5,6,7} În funcție de proprietățile dorite ale COF-ului, structura finală poate fi modificată prin selecția monomerilor și a tipurilor de legături chimice, astfel încât design-ul structural poate fi comparat cu jocul Lego™ (**Figura 2.0**).

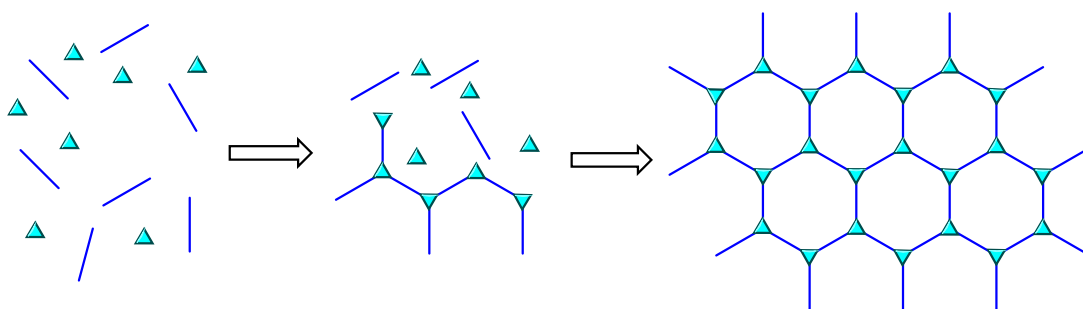


Figura 2.0: Diagrama formării unui COF bidimensional din două blocuri structurale

³ A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **2005**, 310, 1166

⁴ N. Huang, L. Zhai, D. E. Coupry, M. A. Addicoat, K. Okushita, K. Nishimura, T. Heine, D. Jiang, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12325

⁵ S. P. Teong, Y. Zhang, *Chem. Nano. Mat.* **2023**, 9, e202300263

⁶ Y. Su, B. Li, H. Xu, C. Lu, S. Wang, B. Chen, Z. Wang, W. Wang, K. Otake, S. Kitagawa, L. Huang, C. Gu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 18218

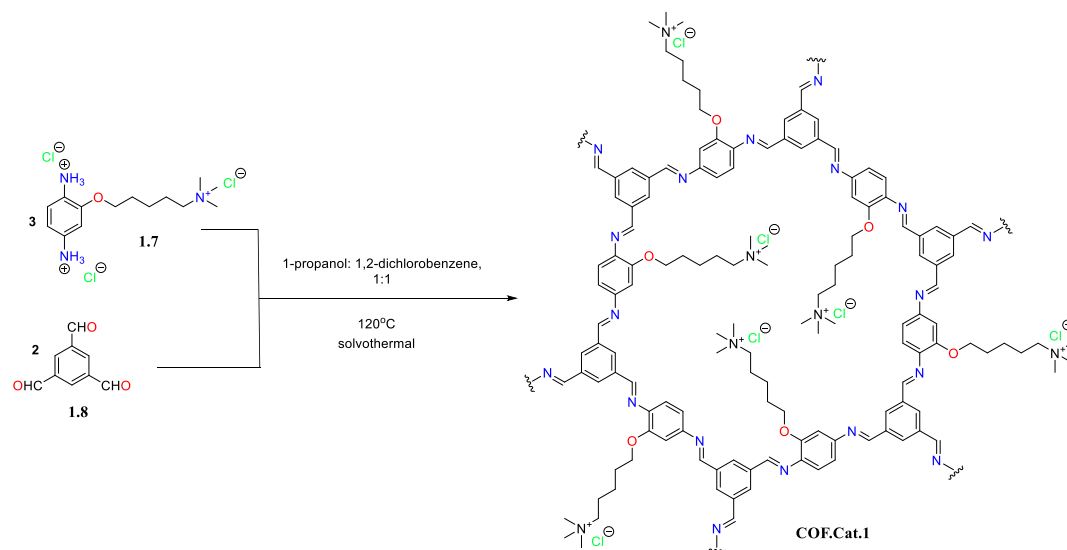
⁷ J. Gong, Y. Chen, A. Wenwei, X. Zhang, J. Ma, Z. Xie, P. Li, A. Huang, S. Zhang, Q. Liao, *J. Hazard. Mater.* **2024**, 472, 134563

2.2 Rezultate

Obiectivul principal al acestei cercetări este obținerea a două rețele covalente organice cationice, denumite **COF.Cat.1** și **COF.Cat.2**, caracterizarea acestora și studiul proprietăților lor pentru aplicații în bateriile zinc-aer (ZAB).

2.2.1 Sinteza noilor COF-uri cationice

Pentru sinteza COF-ului cationic **COF.Cat.1** au fost utilizate condiții solvotermale, combinând amina cuaternară **1.7** cu aldehida comercială **1.8** într-un raport de 3:2, la temperatura de 120°C timp de trei zile. Această reacție conduce la formarea COF-ului cationic, care conține legături iminice (**Schema 2.0**).



Schema 2.0: Strategia de sinteză a COF-ului cationic **COF.Cat.1**

Pentru a verifica dacă acest COF cationic este stabil în condiții bazice, a fost realizat un experiment $^1\text{H-NMR}$, prezentat în **Figura 2.1**. Modificările în intensitatea semnalelor din spectrele $^1\text{H-NMR}$ sugerează că are loc o ușoară hidroliză.

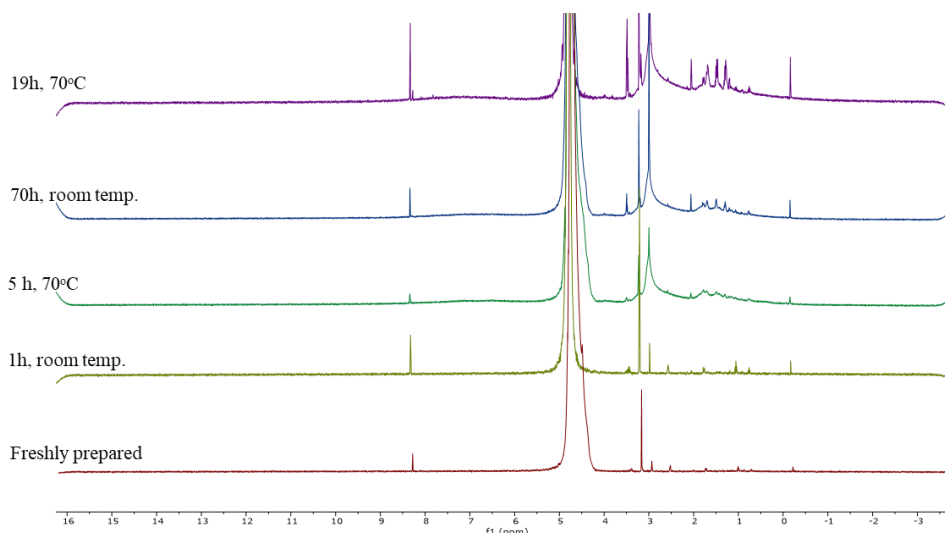
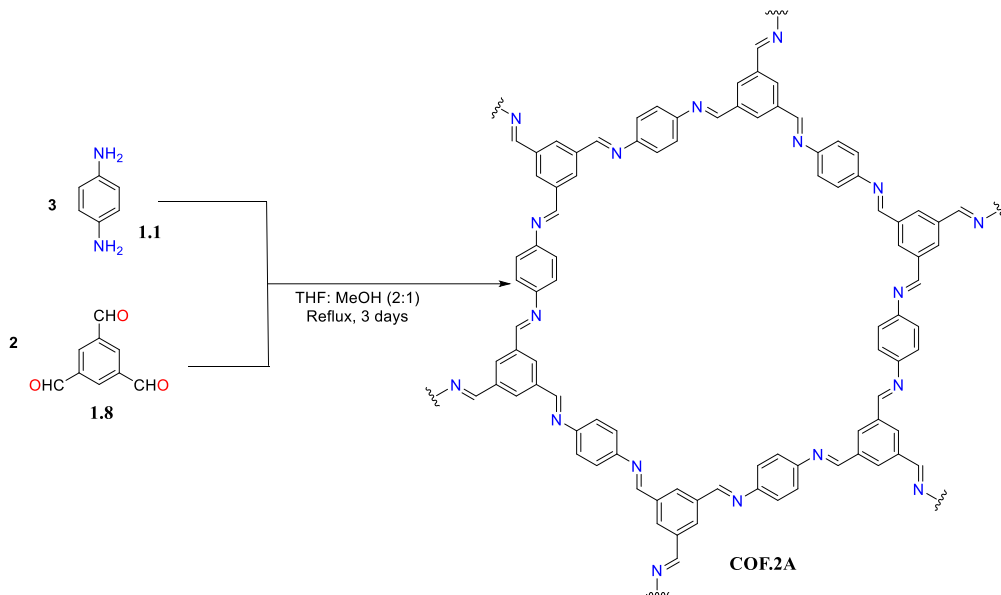


Figura 2.1: Spectrul ^1H -RMN (600 MHz, 1M NaOD/D $_2$ O)

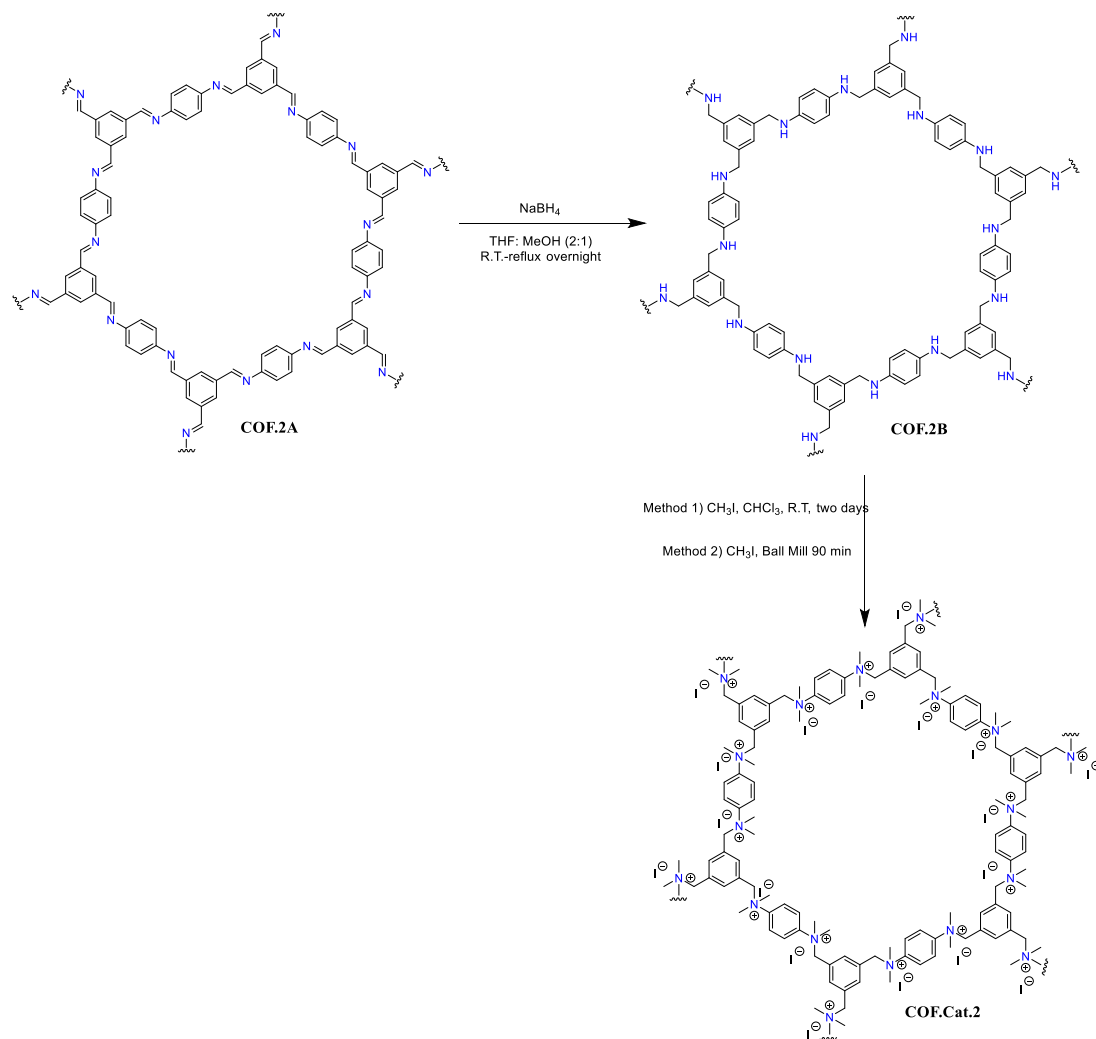
Al doilea COF cationic a fost mult mai ușor de obținut deoarece a fost sintetizat utilizând compuși disponibili comercial, 1,4-fenilendiamina și aldehida **1.8**, folosind același raport între amină și aldehydă (3:2), însă în acest caz nu au fost utilizate condiții solvotermale. Astfel, prin reacția dintre amina **1.1** și aldehida **1.8** într-un amestec de THF : metanol, sub reflux timp de trei zile (**Schema 2.1**), s-a obținut **COF.2A** conținând legături iminice.



Schema 2.1: Strategia sintetică de obținere a COF-ului iminic **COF.2A**

În continuare, **COF.2A** a fost supus unei reacții de reducere cu NaBH $_4$ pentru stabilizarea structurii, astfel încât imina a fost redusă la amină, obținându-se **COF.2B**, care a fost ulterior alchilat cu iodură de metil pentru cuaternizarea grupărilor aminice. După acest pas, s-a obținut

COF.Cat.2 cationic (**Schema 2.2**). În acest caz, alchilarea a fost realizată folosind două metode diferite: prima, un proces eterogen, în care **COF.2B** a fost suspendat în cloroform și agitat la temperatura camerei cu un exces mare de iodură de metil, sinteză adaptată din literatură,⁸ iar a doua metodă a fost cea mecanochimică în care **COF.2B** a fost amestecat cu un exces de iodură de metil și măcinat timp de 90 de minute la o frecvență de 30 Hz/s.



Scheme 2.2: Etapele de reducere și alchilare pentru obținerea COF-ului cationic **COF.Cat.2**

Pentru caracterizarea COF-urilor s-au utilizat: spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), microscopie electronică de baleiaj (SEM), calorimetrie diferențială de scanare (DSC) și difracție de raze X (XRD).

⁸ S.T. Yang, J. Kim, H.Y. Cho, S. Kim, W.S. Ahn, *RSC Adv.* **2012**, 2, 10179

2.2.2 Caracterizarea COF-ului cationic COF.Cat.1

Analiza FTIR a fost realizată pentru **COF.Cat.1** (Figura 2.2) observându-se absența benzii asociate vibrațiilor de întindere a legăturii C=O din amina aromatică în spectrul IR ceea ce indică consumarea completă a aldehidei. Banda situată la 3016 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor =C–H din nucleele aromatice, în timp ce benzile la 2943 cm^{-1} și 2870 cm^{-1} corespund vibrațiilor de întindere ale grupărilor –CH₂– din lanțul alchilic. Notabil, banda observată la 1630 cm^{-1} corespunde vibrației de întindere a grupării C=N, confirmând prezența legăturilor iminice în structura moleculară a COF-ului cationic.

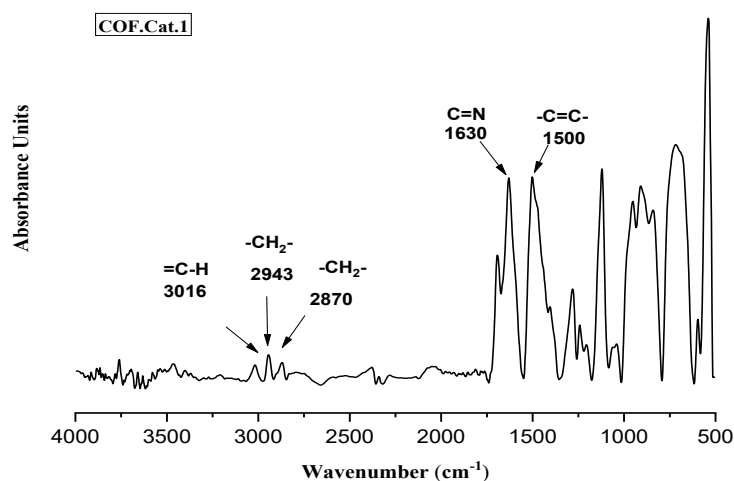


Figura 2.2: Spectrul FT-IR ($800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) al **COF.Cat.1**

COF.Cat.1 a fost analizat prin difracție de raze X (XRD) și a evidențiat un singur maxim larg la $2\theta = 21^\circ$ (Figura 2.3 A), ceea ce sugerează o cristalinitate redusă și interacțiuni π - π slabe între straturile structurii, fenomen ce poate fi influențat de repulsia de sarcină dintre grupările de amine cuaternare și contra-anionii. Un comportament similar a fost raportat în literatură.^{9,10} De asemenea, interacțiunile π - π pot fi afectate de lanțurile alchilice, afectând cristalinitatea.

⁹ C. Du, X. Chen, H. Wu, Z. Pan, C. Chen, G. Zhong, C. Cai, *RSC Adv.* **2023**, *13*, 24064

¹⁰ S. Mitra, S. Kandambeth, B. P. Biswal, A. M. Khayum, C. K. Choudhury, M. Mehta, G. Kaur, S. Banerjee, A. Prabhune, S. Verma, S. Roy, U. K. Kharul, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2828

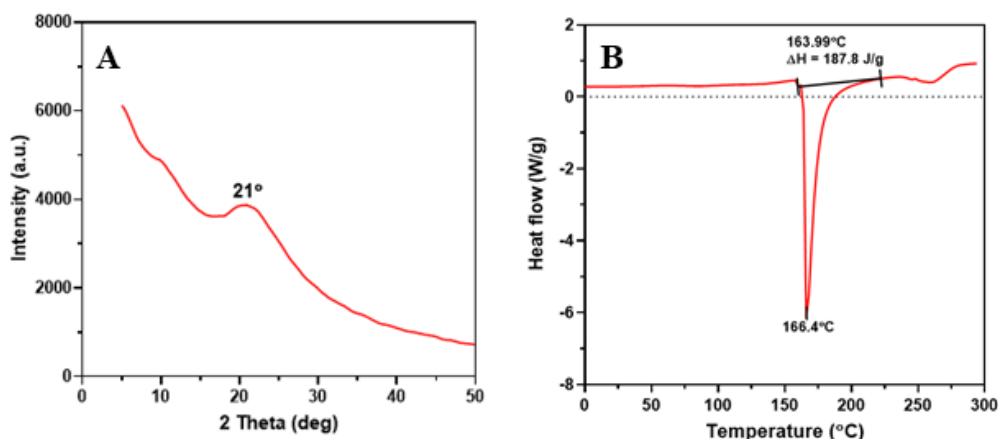


Figura 2.3: A) Spectrul XRD și B) termograma DSC pentru COF.Cat.1

Comportamentul termic al **COF.Cat.1** a fost evaluat prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) în atmosferă de N₂, pe un interval de temperatură de la 0°C la 300°C. Analiza a evidențiat un maxim endotermic accentuat la 166,4°C, corespunzător punctului de topire al COF-ului cationic, cu o căldură de fuziune (ΔH) de 187,8 J/g. Aceste rezultate sugerează o structură semi cristalină a materialului. În plus, temperatura de tranziție vitroasă (T_g) nu a fost identificată, cel mai probabil fiind mascată de o tranziție endotermică slabă asociată relaxării moleculare. Sunt recomandate investigații suplimentare pentru clarificare. Peste 250°C s-a observat degradarea materialului **COF.Cat.1**.

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) a fost utilizată pentru studiul morfologiei probei **COF.Cat.1**. Această metodă folosește un fascicul de electroni pentru a scana eșantionul cu o rezoluție foarte bună, până la nivel nanometric. După cum se poate observa în **Figura 2.4**, COF-ul este organizat sub forma unui aglomerat cristalizat, distribuit eterogen (100 μm), iar la o examinare mai detaliată (10 și 2 μm) a acestor aglomerate, se observă structuri asemănătoare unor foi stratificate și suprapuse. Această dezordine poate fi cauzată de prezența lanțurilor alchilice și a sarcinilor pozitive.

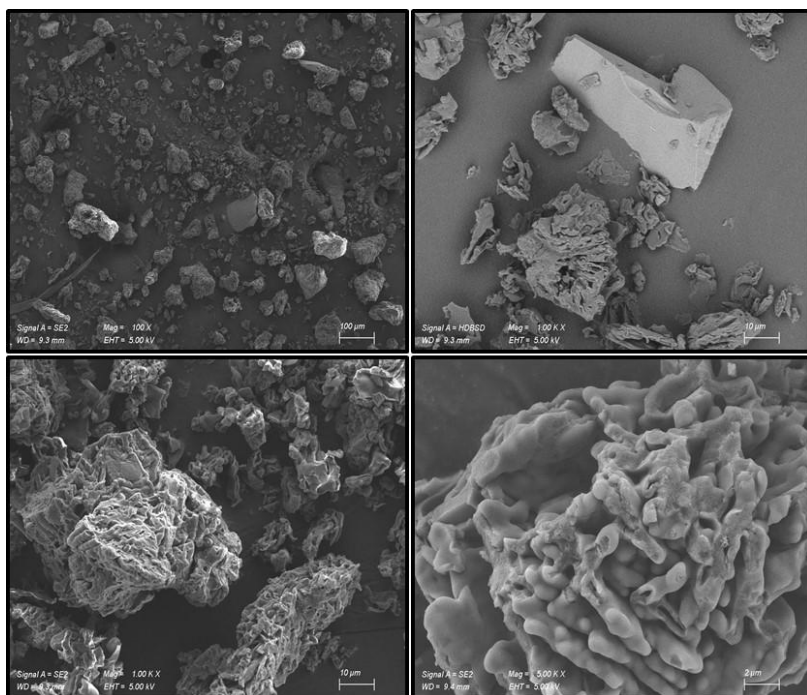


Figura 2.4: Imaginea SEM a materialului **COF.Cat.1** la diferite scări, folosind o rezoluție de 1.5 nm la o energie de 15 kV

2.2.3 Caracterizarea noului COF cationic COF.Cat.2

Spectrele IR ale materialelor de pornire și ale celor trei COF-uri: iminic, aminic și cationic, au fost analizate pentru a urmări modificările structurale (**Figura 2.5**). Pentru **COF.2A**, un maxim la 1685 cm^{-1} indică prezența grupării funcționale iminice. Absența benzilor vibraționale de întindere pentru C=O (1697 cm^{-1}) din aldehida **1.8**, și a benzilor de întindere N–H (3368 cm^{-1} , 3300 cm^{-1}) și C–H (1261 cm^{-1}), confirmă formarea COF-ului iminic **COF.2A**. După reducerea COF-ului iminic, spectrele IR prezintă apariția unei benzi N–H la 3330 cm^{-1} (amină secundară) și a unei benzi C–N la 1250 cm^{-1} , indicând formarea COF-ului aminic **COF.2B**. Cu toate acestea, unele grupări iminice au rămas nemodificate, așa cum reiese din persistența benzii C=N la 1685 cm^{-1} . Alchilarea grupărilor aminice este evidențiată prin dispariția vibrațiilor de întindere asociate aminei secundare.

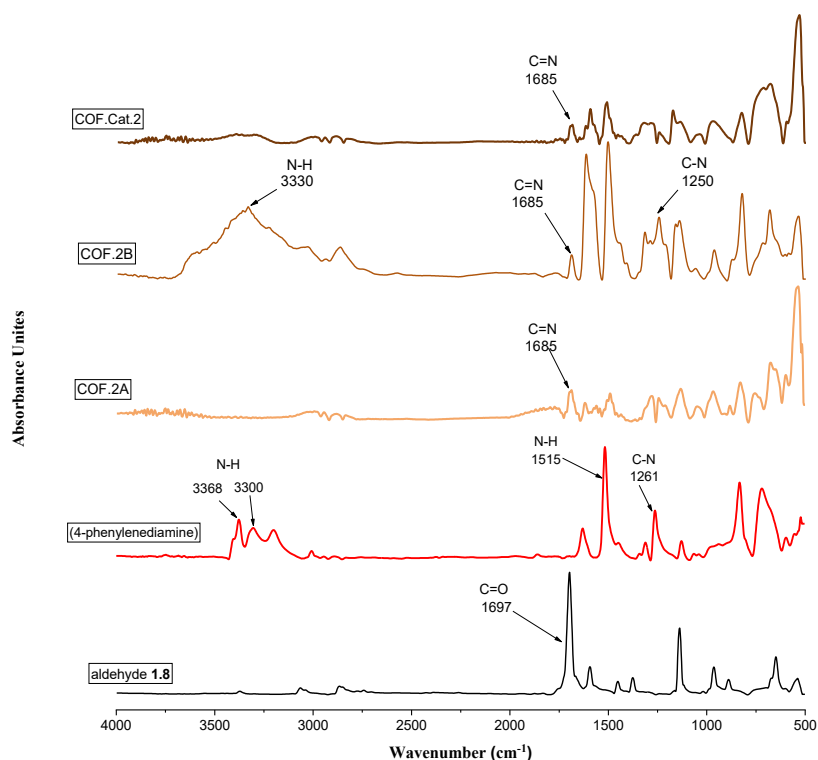


Figura 2.5: Spectrul FT-IR al materiilor prime și al celor trei COF-uri (**COF.2A**, **COF.2B** și **COF.Cat.2**)

Pentru verificarea stabilității **COF.Cat.2** în mediu bazic a fost utilizată spectroscopia RMN. După cum se observă în spectrele ^1H -RMN (**Figura 2.6**), chiar și după 48 de ore la temperatura camerei, COF-ul prezintă o bună stabilitate. După 72 de ore de încălzire la 70°C , se remarcă în regiunea alifatică creșterea intensității semnalelor, ceea ce poate fi atribuit procesului de hidroliză sau înlocuirii contra-anionului iodură cu gruparea hidroxil, aspect posibil evidențiat și de schimbarea culorii **COF.Cat.2** de la maro închis la portocaliu.

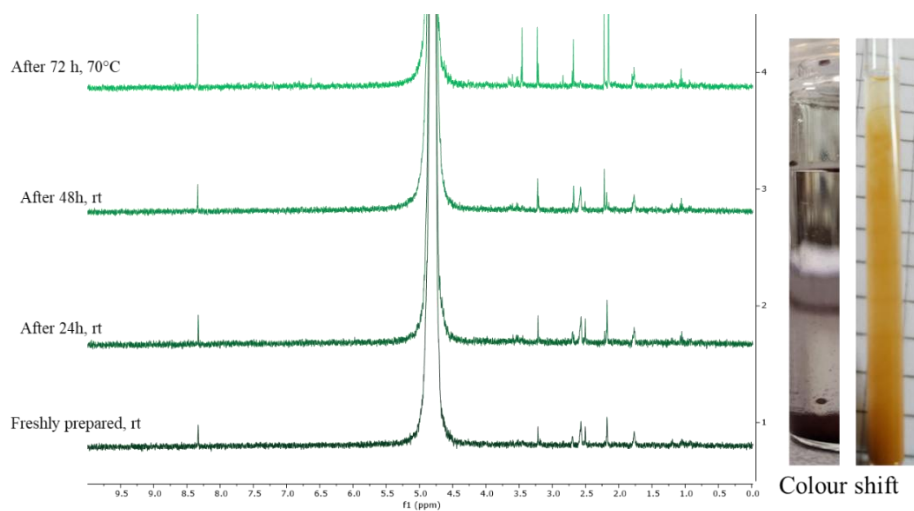


Figura 2.6: Spectrul ^1H -RMN (600 MHz, 1M sol. NaOD/D₂O)

S-a realizat o analiză termogravimetrică (TGA), iar termograma rezultată a arătat că degradarea COF-ului cationic **COF.Cat.2** începe în jurul valorii de 180°C, cu o pierdere constantă în greutate și o rată maximă de descompunere în jur de 400°C. Până la 400°C pierderea totală în masă a fost de 21,25%. S-a observat că 7,27% din masă este reprezentată de compuși volatili (>180°C). De asemenea, termograma DSC pentru **COF.Cat.2** prezintă trei maxime majore. Primul maxim proeminent (102,65°C) este atribuit procesului de evaporare a compușilor volatili, iar celelalte două maxime endotermice indică prezența a două tipuri de morfologii cristaline. Similar cu **COF.Cat.1**, temperatura de tranziție vitroasă (T_g) nu este detectabilă.

2.3 Concluzii

Au fost sintetizate și analizate două noi rețele covalente organice cationice (COF-uri), utilizând spectroscopie ^1H -NMR, FT-IR, XRD, DSC și SEM pentru **COF.Cat.1**, respectiv ^1H -NMR, FT-IR, TGA și DSC pentru **COF.Cat.2**.

COF.Cat.1 a fost obținut în condiții solvotermale, pornind de la o amină cuaternară sintetizată anterior din 1,4-fenilendiamină.

COF.Cat.2 a fost sintetizat printr-o reacție eterogenă în trei etape, folosind compuși disponibili comercial. Cuaternizarea grupărilor aminice a fost realizată prin metoda mecanochimică.

Ambele COF-uri cationice au fost testate pentru stabilitate în mediul bazic utilizând spectroscopia RMN și au demonstrat o bună stabilitate în soluție 1M NaOH la temperatura camerei și după încălzire la 70°C.

COF.Cat.1 a prezentat o morfologie semi cristalină, confirmată prin analizele XRD, DSC și SEM. **COF.Cat.2** a indicat prezența a două tipuri de morfologii cristaline conform analizelor DSC, însă sunt necesare investigații suplimentare pentru confirmarea morfologiei.

Capitolul 3: Membrane de schimb anionic cu aplicații potențiale în bateriile Zinc-aer

3.1 Introducere

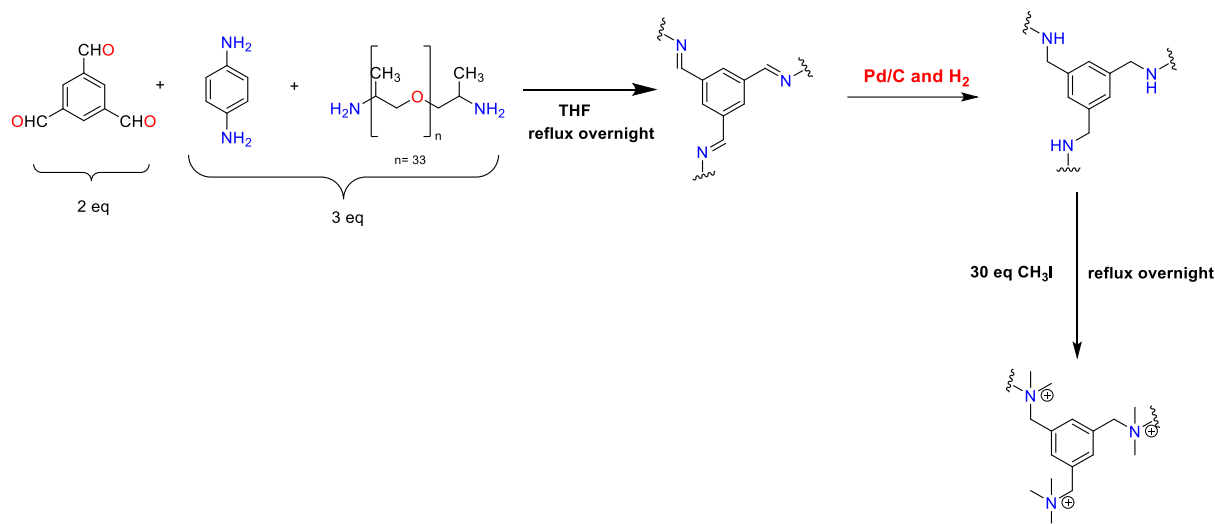
Membranele de schimb anionic (AEM) sunt considerate soluții inovatoare pentru tehnologiile de conversie și stocare a energiei electrochimice. Interesul de cercetare pentru AEM-uri a crescut în ultimii ani în domeniile pilelor de combustie, electrolizei și bateriilor solide. Aceste membrane sunt polimeri solizi ce conțin grupări cationice, precum amoniu cuaternar. Ele sunt utilizate pentru a separa anodul de catod și pentru a conduce specii precum HO^- în pilele de combustie alcaline. Electroliții utilizați în bateriile Zinc-aer sunt soluții apoase alcaline, precum KOH și NaOH, datorită stabilității zincului în mediu alcalin.

3.2 Rezultate

Această temă s-a concentrat pe sinteza și caracterizarea mai multor membrane de schimb anionic, precum și pe studiul comportamentului acestora (absorbția apei și capacitatea de schimb ionic) în vederea aplicării în bateriile zinc-aer (ZAB). Membranele au fost obținute utilizând compuși disponibili comercial, printr-o reacție în trei etape.

3.2.1 Sinteza membranelor de schimb anionic

Noua strategie de reacție în trei etape urmărește, în prima etapă, obținerea unei structuri cu legături iminice prin reacția dintre 1,3,5-benzentricarboxialdehidă (BTA), 1,4-fenilendiamină (PDA) și Jeffamina (D2000, 440 sau D400) într-un singur vas de reacție, pentru formarea unor rețele ramificate în cadrul materialului (**Schema 3.0**). Produsul intern al membranei format din trialdehidă și 1,4-fenilendiamină conferă rigiditate, iar Jeffamina acționează ca precursor în formarea membranei.



Schema 3.0: Reprezentare schematică a strategiei sintetice în trei etape, care implică utilizarea Pd/C și hidrogenului ca agenți reducători

După prima etapă, legăturile iminice au fost reduse cu Pd/C și H₂ la grupări aminice, iar în ultima etapă a fost realizată cuaternizarea grupărilor aminice prin reacția cu un exces de iodură de metil, obținându-se membrane cationice (**Schema 3.0**). Soluțiile au fost apoi turnate într-o formă de teflon și lăsate să se evapore lent la temperatura camerei. După formarea gelului, s-a aplicat un tratament termic prin creșterea treptată a temperaturii de la 30°C la 100°C, până când membrana a putut fi îndepărtată din forma de teflon.

Absorbția de apă a fost evaluată prin introducerea unor fragmente mici de membrană în apă distilată și măsurarea greutateii probei după 1 oră și 2 ore. Colaboratorii noștri de la SINTEF Industry, Norvegia, au adoptat o abordare diferită pentru determinarea absorbției de apă, măsurând grosimea membranei înainte și după îmbibarea cu apă distilată.

Utilizând strategia în trei etape descrisă anterior, au fost obținute membrane cu procente diferite de PDA (1,4-fenilendiamină) și Jeffamina D2000 (**Figura 3.0**). Experimentele privind absorbția de apă și capacitatea de schimb ionic (EIC) au fost realizate de partenerii noștri de la SINTEF Industry.

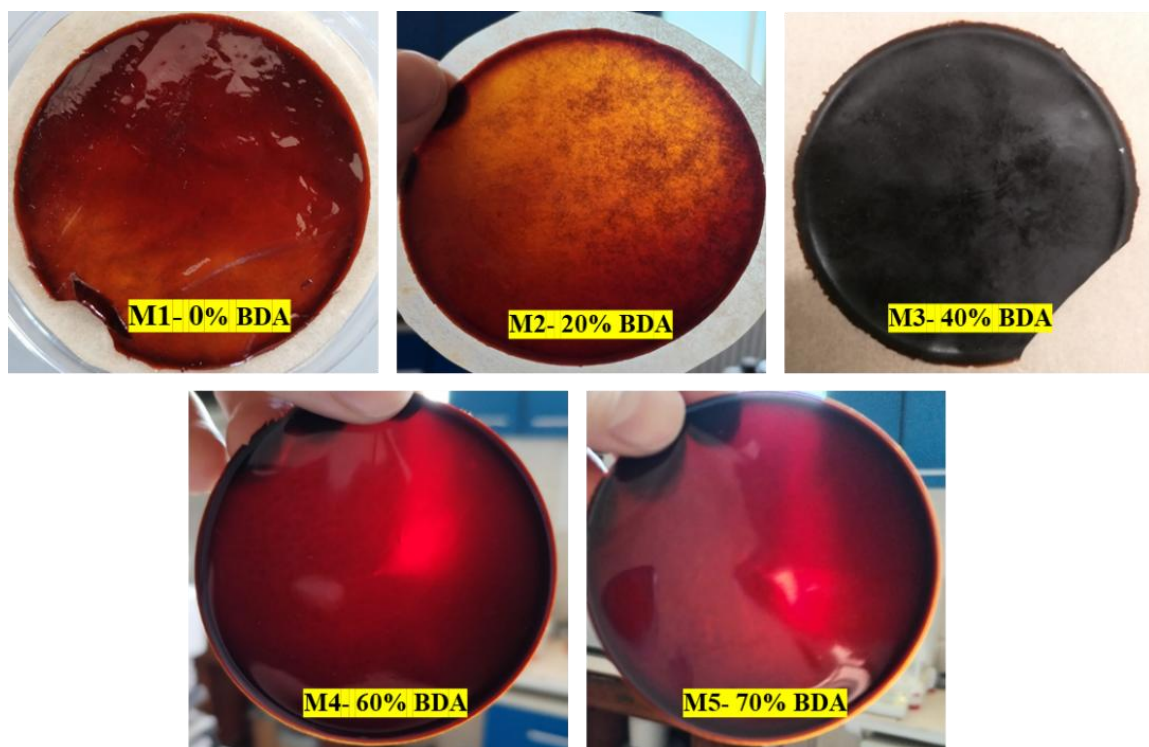


Figura 3.0: Membrane cu Jeffamine D2000 conținând procente diferite de PDA

Creșterea procentului de PDA și scăderea cantității de Jeffamine D2000 nu a condus la rezultate așteptate (rezultate prezentate în **Tabelul 3.1**). Doar membrana M5 (70% BDA) a prezentat absorbție de apă și o valoare foarte redusă a capacității de schimb ionic (IEC) de 0,01, însă aceasta nu a fost adecvată pentru experimentele cu baterii Zinc-aer (ZAB).

Table 3.1: Membrane cu diferite procente de amine, absorbție de apă și capacitate de schimb ionic					
Cod Membrane	% of PDA	% of Jeffamina D2000	Absorbție de apă (μm)		IEC mmol /g
			Uscat	Umed	
M1	0	100	316 ± 3	same	0
M2	20	80	213 ± 9	same	0
M3	40	60	230 ± 2	same	0
M4	60	40	399 ± 11	same	0
M5	70	30	315 ± 8	318	0.01

Eforturile de îmbunătățire a reticulării și a hidrofilicității membranelor pe bază de Jeffamină D2000 au întâmpinat multiple provocări. Inițial, s-a introdus 20% propanolamină în amestecul de reacție, ceea ce a îmbunătățit reticularea, însă absorbția de apă a rămas minimă.

După două ore, membrana și-a pierdut elasticitatea, a fost deteriorată și a prezentat o absorbție slabă de apă, comportament reflectat și în soluție 1M KOH.

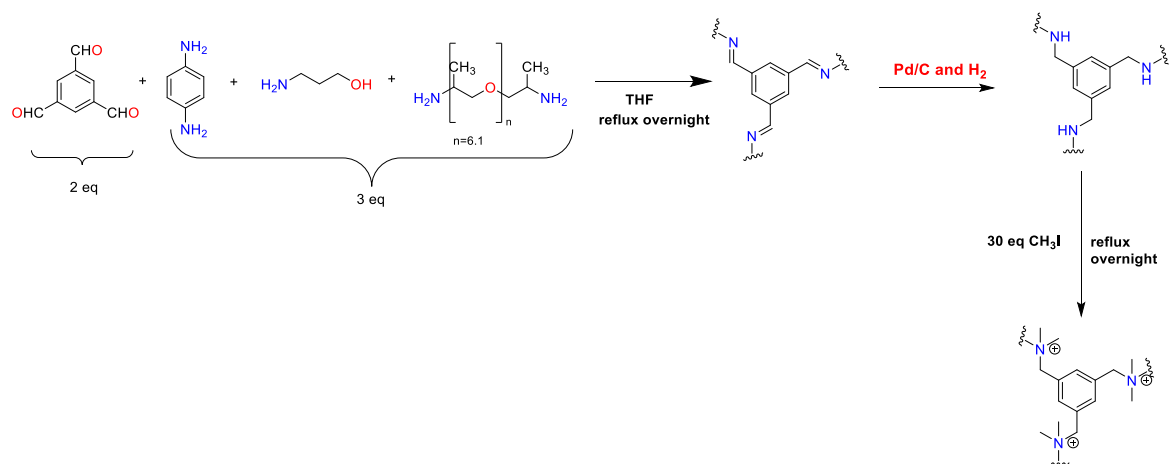
Au fost explorate abordări alternative, precum înlocuirea propanolaminei cu histamină, care a condus la formarea unui precipitat portocaliu insolubil în urma adăugării iodurii de metil, și încorporarea de glicerol pentru relaxarea lanțurilor polimerice și formarea unor canale. Deși membrana a fost modelată cu succes, după o săptămână la 90°C, înmuierea în apă a provocat defecte și nu s-a înregistrat absorbție de apă, fenomen repetat și în soluție 1M de KOH.

O altă încercare a fost utilizarea de clorură de amoniu, știind că ionii de NH_4^+ complexează lanțurile de etilenglicol din structura Jeffaminei D2000. Deși s-a format puțin precipitat după alchilare, comportamentul membranei a fost similar cu cel al versiunii ce conținea glicerol.

Membrane plastice au fost obținute utilizând Jeffamina 440 în loc de Jeffamina D2000, însă absorbția de apă nu a fost îmbunătățită. Greutatea membranei nu s-a modificat nici după câteva ore, iar în soluție de KOH 1M, membrana s-a contractat și a fost deteriorată, devenind astfel neadecvată pentru experimentele cu baterii zinc-aer (ZAB).

Jeffamine D400 a reprezentat o altă modificare destinată îmbunătățirii performanței acestui tip de membrane. Această diamină polimerică este mai scurtă decât Jeffamine D2000 și a fost aleasă pentru a preveni compactarea matricii polimerice și pentru a îmbunătăți absorbția de apă și capacitatea de schimb ionic (IEC).

Până la 70% PDA a putut fi incorporat când s-a utilizat Jeffamine D2000, însă în cazul utilizării Jeffamine D400, doar 10% și 20% PDA au putut fi introduse. În plus față de PDA, în reacție au fost încorporate două concentrații diferite de propanolamină (**Schema 3.2**), ceea ce a reprezentat cea mai bună îmbunătățire până în prezent.



Schema 3.2: Reprezentare schematică a strategiei sintetice în trei etape utilizând Jeffamine D400 și propanolamină

Table 3.3: Membrane cu diferite procente de amine, absorbție de apă și capacități de schimb ionic, utilizând Jeffamina D400						
Cod Membrană	% of PDA	% of propanolamină	% of Jeffamina D400	Absorbție de apă (μm)		IEC mmol /g
				Uscat	Umed	
M6	10	0	90			
M7	5	0	95			
M8	10	30	60	174 ± 8	fragilă	0.25
M9	20	20	60	205 ± 34	243 ± 44	0.21

Absorbția de apă și IEC au fost îmbunătățite cum se poate observa în **Tabelul 3.3**. Membrana M8 a fost deteriorată în contact cu apa, însă în soluție 1M KOH a fost procesabilă, obținându-se astfel o valoare IEC de 0,25 mmol/g pentru M8 și 0,21 mmol/g pentru M9.

3.2.2 Caracterizarea membranelor de schimb anionic

Sinteza membranelor a fost confirmată prin spectroscopie RMN (**Figura 3.1**). Probele au fost analizate după fiecare etapă a reacției. Formarea grupărilor iminice a fost identificată prin apariția semnalului la 8 ppm în spectrul ¹H-NMR. După reducerea cu Pd/C și H₂, semnalul specific iminei a dispărut, iar un semnal la 2,5 ppm a indicat prezența grupărilor NH secundare, confirmând astfel reducerea cu succes. În final, dispariția semnalului asociat aminei secundare (NH) a confirmat alchilarea aminelor secundare.

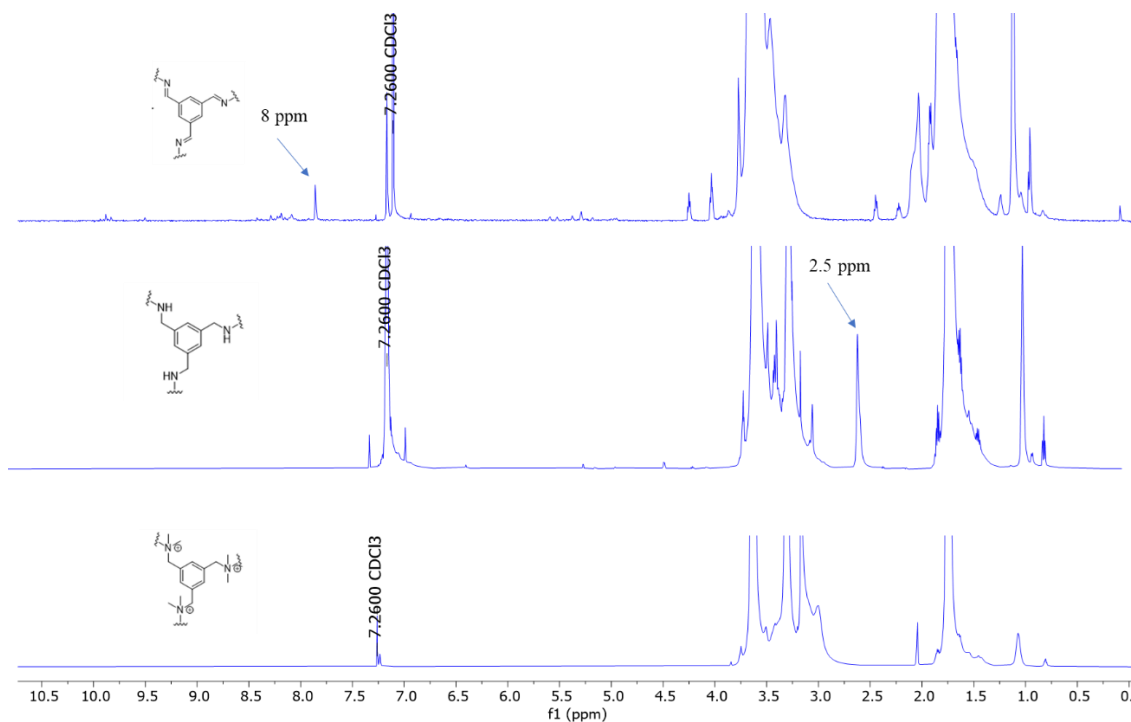


Figura 3.1: Spectrele ¹H-NMR după fiecare etapă, înregistrate în CDCl₃ (400 MHz). sus) după prima etapă; mijloc) după a doua etapă; jos) după a treia etapă

Analiza FT-IR a fost realizată pentru membrana **M3** conținând 40% PDA. Analiza identifică benzi de absorbție cheie în spectrul specific pentru scheletul Jeffaminei D2000 și pentru structura polimerică a membranei. Benzile de la 2970 cm⁻¹ și 2930 cm⁻¹ corespund vibrațiilor de întindere a grupărilor -CH₃ și respectiv vibrațiilor simetrice de întindere -CH₂-. Regiunea cuprinsă între 2000 și 1500 cm⁻¹ relevă grupările aldehydice reziduale și legăturile iminice, cu apariția benzilor specifice pentru legături iminice la 1646,7 cm⁻¹. Nu s-au identificat grupări provenite de la aldehida aromatică. Alte vibrații caracteristice: 1452 cm⁻¹ pentru vibrațiile de deformare -CH₃ și 1090 cm⁻¹ pentru vibrațiile de întindere C-O-C.

Analiza termogravimetrică (TGA) efectuată pentru membrana **M3** a indicat că degradarea începe în jurul valorii de 200°C, iar la 300°C are loc o degradare accentuată.

Analizele DSC au fost realizate între 0°C și 300°C într-o atmosferă de N₂. În termogramă au fost observate un maxim endotermic la 89,52°C, un maxim exotermic la 187,5°C și o temperatură de tranziție vitrosă (T_g) la -51,29°C.

Morfologia suprafeței și a secțiunii transversale a membranelor a fost determinată folosind analiza SEM. Suprafața membranei **M3** este omogenă și densă, iar în anumite porțiuni

se observă aglomerări de structuri dense. Grosimea membranei este de 304,8 μm , iar în secțiune transversală aceasta pare uniformă și compactă (**Figura 3.2**).

Pentru membranele **M1**, **M2**, **M4** și **M5** nu s-au identificat modificări structurale semnificative.

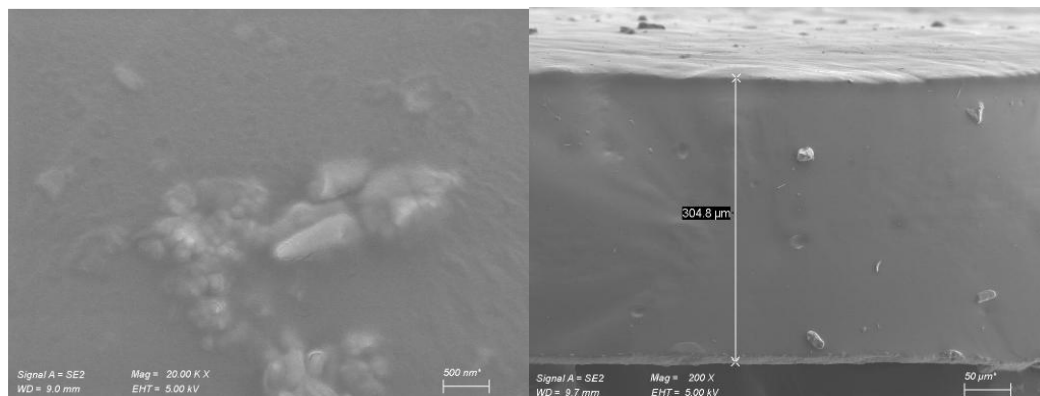


Figura 3.2: Imagini SEM ale membranei **M3** — (stânga) suprafață și (dreapta) secțiune transversală

3.3 Concluzii

Nouă membrane noi de schimb anionic au fost sintetizate utilizând o nouă strategie în trei etape. Membranele bazate pe Jeffamina D2000 nu au prezentat absorbție de apă și capacitate de schimb ionic, cu excepția membranei M5 cu 70% PDA. Imaginea SEM relevă lipsa porozității pentru acest tip de membrane.

Adăugarea de propanolamină în membranele care conțin Jeffamina D2000 a dus la degradarea acesteia în timpul testului de absorbție de apă.

Înlocuirea propanolaminei cu histamină în membranele ce conțin Jeffamina D2000 a condus la precipitarea COF-ului după etapa de alchilare.

Incorporarea de glicerină și clorură de amoniu în membranele care conțin Jeffamina D2000 a provocat degradarea acestora în timpul testelor de absorbție de apă, generând rezultate negative.

Înlocuirea Jeffamine D2000 cu Jeffamine 440 ramificat a dus la dezvoltarea de membrane plastice, însă acestea nu au prezentat absorbție de apă și s-au degradat în soluții bazice.

Cele mai favorabile rezultate au fost obținute în cazul membranelor ce conțin Jeffamina D400 și propanolamină. O capacitate de schimb ionic de 0,21 mmol/g a fost măsurată pentru membrana M9 cu 20% PDA, în timp ce membrana M8 cu 10% PDA a prezentat o valoare IEC de 0,25 mmol/g.

Capitolul 4: Contribuții privind materialele pe bază de Carbon Dots în dispozitive fotovoltaice

4.1 Introducere

Dots-urile de carbon (CDs), reprezintă o clasă relativ nouă de nanomateriale pe bază de carbon, cu dimensiuni sub 10 nm.¹¹ Aceste materiale au fost obținute pentru prima dată în anul 2004 în timpul procesului de purificare al nanotuburilor de carbon monocanal,¹² iar ulterior, în 2006, prin ablație laser a unui amestec de grafit și ciment, într-un studiu realizat de Ya-Ping Sun și colaboratorii săi¹³. În urma tratamentului particulelor de carbon la scară nanometrică cu o soluție apoasă de acid azotic 2,6 M, nu a fost observată fotoluminescență. Cu toate acestea, după pasivarea suprafeței prin atașarea unor specii organice, s-au remarcat emisii luminoase intense. Literatura de specialitate prezintă o varietate de materiale bogate în carbon din care pot fi sintetizate CDs (**Figura 4.0**).

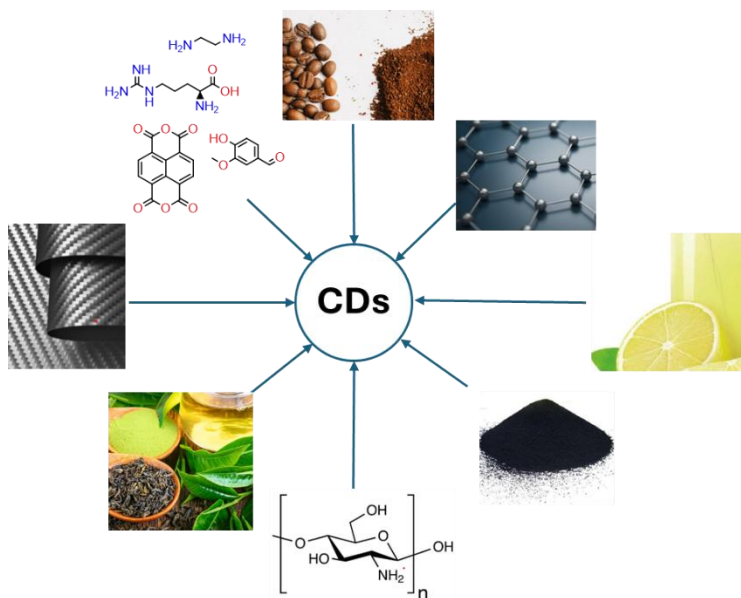


Figura 4.0: Diferite surse de materiale bogate în carbon pentru obținerea de CDs

¹¹ Y. Wang, A. Hu, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 1, 6921

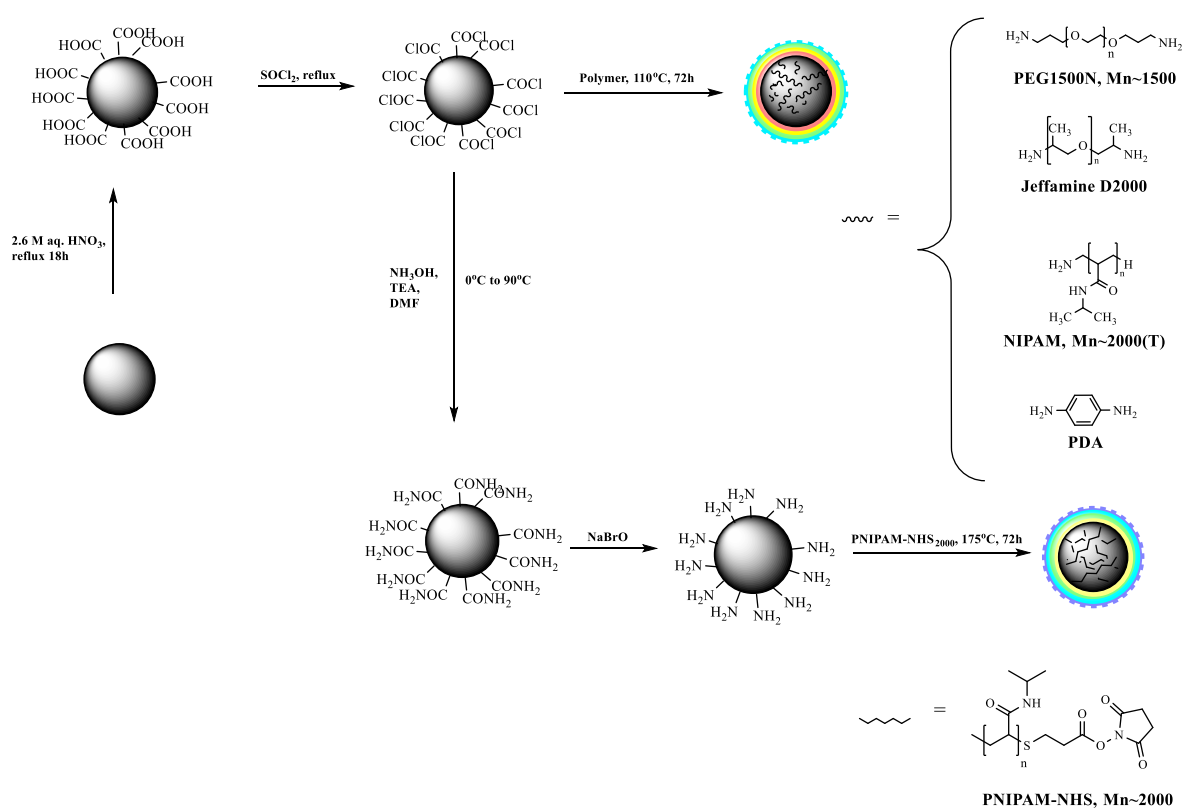
¹² X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12736

¹³ P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. S. Fernando, P. Pathak, M.J. Meziani, B. A. Harruff, X. Wang, H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7756

4.2 Rezultate și Discuții

Obiectivul principal al acestei teme este sinteza și descrierea proprietăților optice ale dots-urilor de carbon (CDs) funcționalizate cu 1,4-fenilendiamină (CDs-PDA) și patru polimeri diferiți: PEG1500N (CDs-PEG), Jeffamine D2000 (CDs-Jeff), NIPAM (CDs-NIPAM) și PNIPAM-NHS (CDs-PNIPAM-NHS). Alte obiective includ investigarea proprietăților de electroluminescență ale CDs în dispozitive LED, precum și utilizarea a două tipuri diferite de CDs funcționalizate în fotodetectoare cu bandă largă hibride împreună cu derivați de grafenă.

Prima etapă a sintezei constă în activarea suprafeței carbonului (**Schema 4.0**): pentru aceasta, pulberea de carbon a fost refluxată timp de 18 ore într-o soluție 2,6 M de acid azotic, în scopul oxidării suprafeței materialului și formării de reziduuri de acid carboxilic. Amestecul rezultat a fost dializat cu apă deionizată până la atingerea unui pH neutru, iar apoi cele mai mici particule de carbon au fost extrase din supernatant, după centrifugarea probelor (6000 rpm, 1h), urmată de liofilizare pentru obținerea pulberii.



Schema 4.0: Reprezentare schematică a etapelor procesului utilizat pentru sinteza CDs-urilor

Etapă a doua constă în conversia grupărilor carboxilice în cloruri acide, pentru a crește reactivitatea și a favoriza reacția de amidare cu diamina aromatică și polimerii cu grupări amino

terminale, prin tratarea nanopulberii oxidate cu clorură de tionil, la reflux, timp de aproximativ 17 ore. Ultima etapă constă în funcționalizarea cu diamina aromatică și cu polimerii aleși. Un caz particular (**Schema 4.0**) a fost modificarea suprafeței nanoparticulelor de carbon după tratamentul cu clorură de tionil, pentru obținerea de grupări amino primare, necesare pentru ca polimerul NHS să se atașeze corespunzător la suprafața CDs. Procedura aplicată pentru această etapă a fost adaptată din literatura de specialitate¹⁴ bazată pe reacția de degradare Hoffmann.

Spectrele de emisie ale CDs au fost înregistrate în soluție apoasă pentru a investiga proprietățile luminescente ale acestor materiale. În urma acestor analize, materialele au prezentat un comportament similar, iar interesul major a fost direcționat către obținerea de dispozitive utilizând materialele CDs-PDA și CDs-NIPAM.

4.2.1 Proprietăți morfologice ale CDs-PDA

Nanoparticulele obținute după fracționare prezintă o structură cristalină, cu un nucleu grafitic, iar dimensiunile acestora sunt de aproximativ 4 nm, conform imaginilor HRTEM înregistrate (**Figura 4.1**).

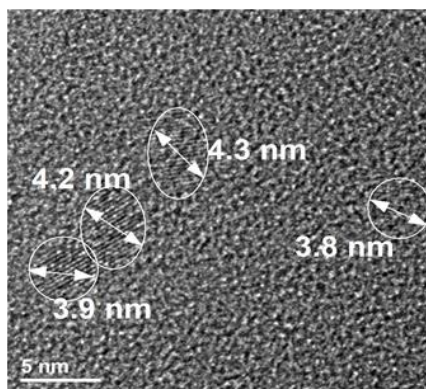


Figura 4.1: HRTEM pentru CDs-PDA după separarea cromatografică pe gel Sephadex™ G-

100

4.2.2 Proprietăți fotoluminescente ale CDs

Spectrele de emisie ale CDs-PDA F2 și F3 în soluție apoasă (**Figura 4.2**) prezintă maximele de emisie în domeniul vizibil. Excitarea la lungimi de undă peste 420 nm duce la

¹⁴ W. Zhang, J. Ma, D. Gao, Y. Zhou, C. Li, J. Zha, J. Zhang, *Prog. Org. Coat.* **2016**, 94, 9

semnale de emisie diminuate și deplasate către roșu, extinzându-se dincolo de 570 nm. Nanoparticulele de carbon funcționalizate prezintă benzi de emisie de intensitate slabă, posibil datorate unor oligomeri formați în timpul procesului de oxidare, ca urmare a suprapunerii entităților emitente. Ambele spectre ale fracțiilor F2 și F3 au forme identice, însă proba F3 prezintă cel mai ridicat randament cuantic de fluorescență (aproximativ 1%).

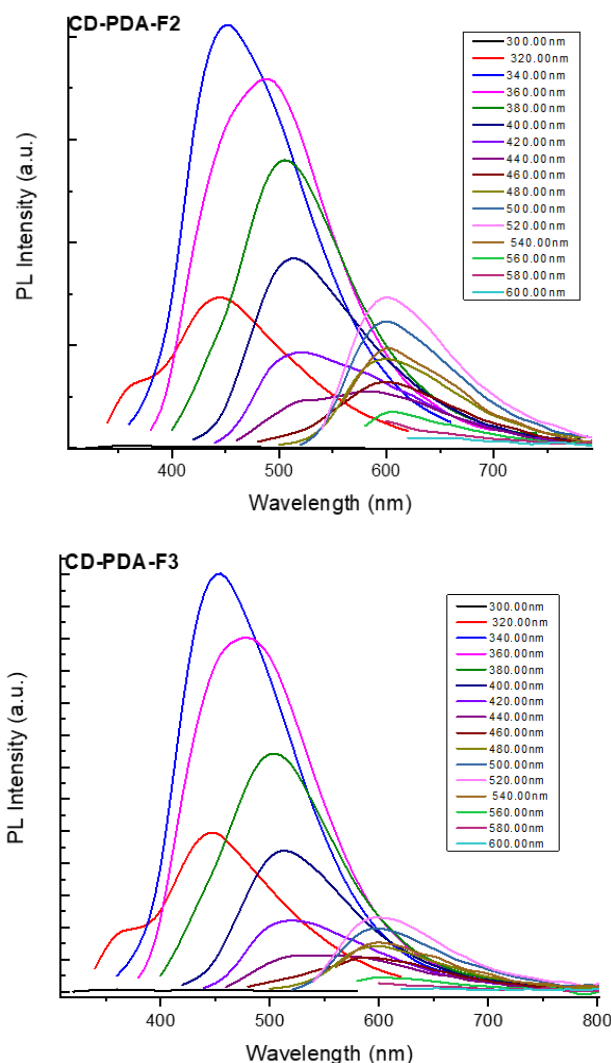


Figura 4.2: Spectre de fotoluminescență ale CDs-PDA F2 și F3 în soluție apoasă, la diferite lungimi de undă de excitare

Spectrele de fluorescență afișate în **Figura 4.3** arată că, după excitare la diferite lungimi de undă (între 250 și 600 nm, în funcție de material), fracțiile analizate prezintă emisie în domeniul vizibil, iar randamentul cuantic este atașat fiecărui spectru. Randamentul cuantic de fluorescență al nanoparticulelor de carbon funcționalizate a fost determinat și calculat utilizând sulfatul de chinină ca standard de referință. Spectrele de fluorescență evidențiază

comportamentul caracteristic CDs, ceea ce implică faptul că maximele de emisie s-au deplasat progresiv către roșu, iar intensitatea a scăzut odată cu creșterea lungimii de undă de excitație. Cea mai fluorescentă fracție din fiecare tip de material a fost selectată pentru studiul comportamentului de emisie.

CDs pasivate cu PEG1500N au prezentat cele mai bune randamente cuantice de fluorescență la 350 nm: 15,61% pentru CDs-PEG-F2, 23,77% pentru F3 și 13,63% pentru F4.

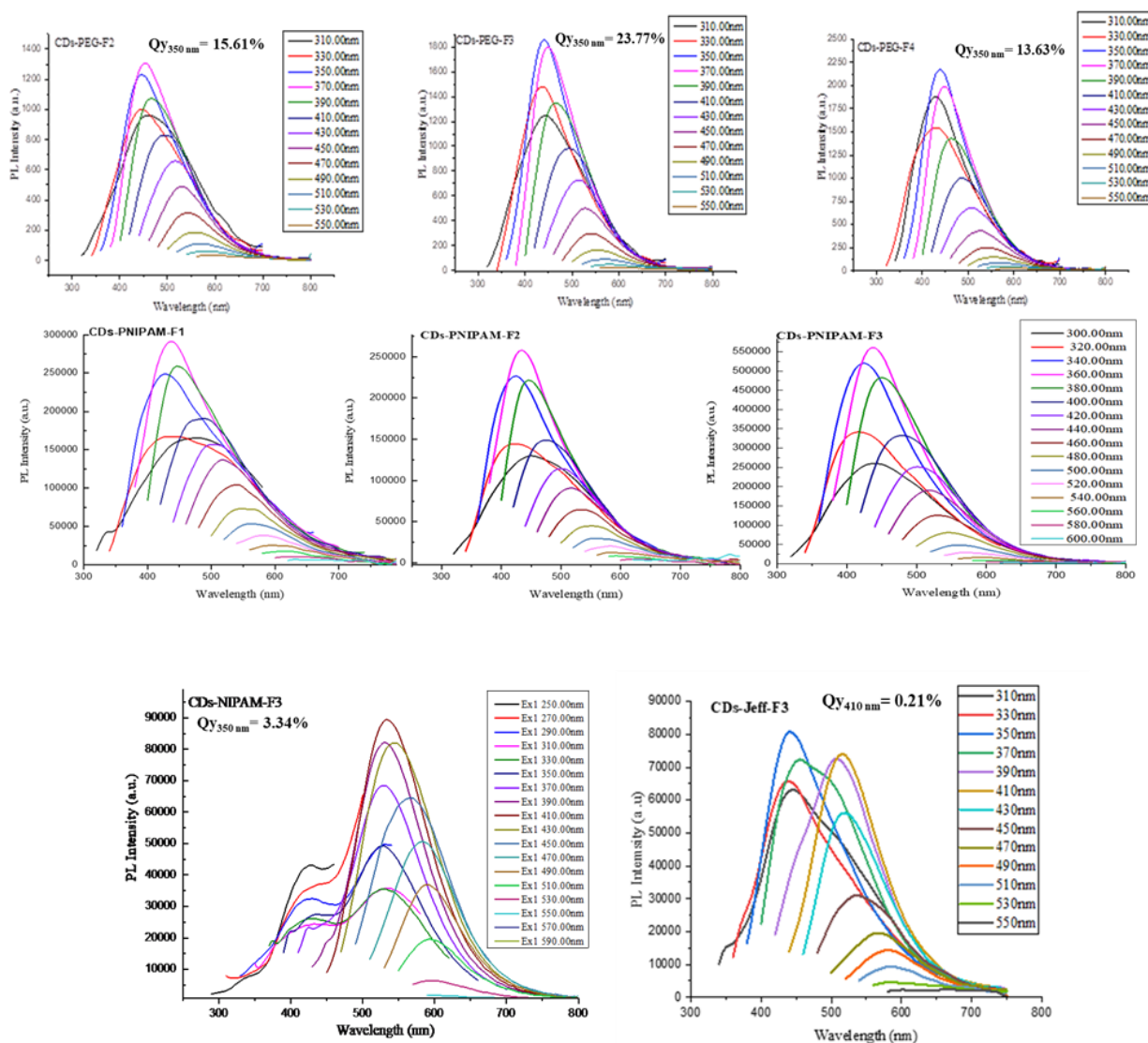


Figura 4.3: Spectre de emisie pentru diferite fracții de CDs pasivate cu PEG, PNIPAM-NHS, NIPAM și Jeffamine D2000, precum și valorile randamentelor cuantice pentru cele mai fluorescente fracții

4.2.3 Investigarea proprietăților de transport pentru materialele CDs-PDA și CDs-NIPAM

Partenerii de la IMT București au utilizat **CDs-PDA-F2**, **CDs-PDA-F3**, și **CDs-NIPAM-F3** pentru realizarea unor dispozitive LED cu structură multistrat (ITO/PEDOT-PSS/**PolyTPD**/**CDs**/Al). Straturile au fost depuse prin metoda “spin-coating”, urmată de evaporarea catodului de aluminiu. PEDOT-PSS a servit ca strat de injecție a golurilor (HIL), în timp ce PolyTPD a funcționat ca strat de transport al golurilor (HTL), iar CDs au acționat ca material electroluminiscent (EL). Au fost realizate două structuri LED simplificate de referință — ITO/PEDOT-PSS/**PolyTPD**/Al și ITO/PEDOT-PSS/**CDs**/Al — pentru a evalua separat contribuțiile aduse de **PolyTPD** și **CDs**.

Structura LED ITO/PEDOT-PSS/**PolyTPD**/Al a fost caracterizată prin absența CDs, fiind testată cu și fără tratament UV-ozon al stratului PolyTPD la interfața **PolyTPD**/Al. Din acest motiv, au fost fabricate două LED-uri (LED₂₂ și LED₂₄). Se observă clar că tratamentul UV-ozon al suprafeței filmului PolyTPD la interfața PolyTPD/Al în LED₂₄ conduce la o limitare semnificativă a emisiei LED-ului (**Figura 4.4**).

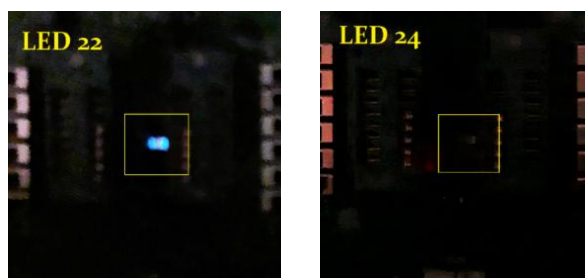


Figura 4.4: Emisia LED₂₂ (ITO/PEDOT-PSS/**PolyTPD**/Al) și LED₂₄

Prezența **CDs** ca material activ a fost evaluată într-o configurație LED de tip ITO/PEDOT-PSS/**CDs**/Al, fără strat de transport al golurilor. Ca primă observație, această structură nu a prezentat emisii luminoase. În absența stratului **PolyTPD** (transportor de goluri), numărul de purtători de sarcină (goluri) pare a fi insuficient pentru a genera și susține recombinarea necesară pentru emisia de fotoni. Structura LED de tip ITO/PEDOT-PSS/**PolyTPD**/**CDs**/Al a fost testată utilizând trei tipuri de CDs ca materiale active: **CDs-PDA-F2**, **CDs-PDA-F3**, și **CDs-NIPAM-F3**, atât cu tratament UV-ozon, cât și fără. În cazul **CDs-PDA-F2**, au fost fabricate două dispozitive: LED₁₉ (fără tratament UV-ozon) și LED₂₁ (cu tratament UV-ozon). Tratamentul UV-ozon al suprafeței a cauzat degradarea stratului de emisie al LED-ului, ceea ce a făcut ca LED₁₉ să fie configurația cea mai eficientă. Pe baza acestor rezultate, a fost dezvoltată o matrice LED 3×2 utilizând structura LED₁₉ (**Figura 4.5**).

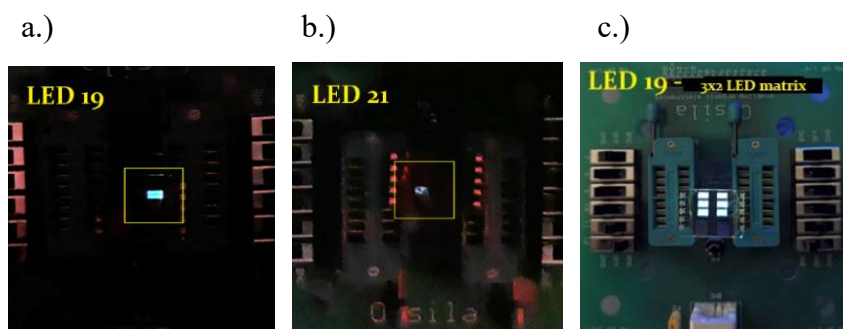


Figura 4.5: Emisia LED pentru configurația ITO/PEDOT-PSS/**PolyTPD/CDs-PDA-F2**/Al
a.) fără tratament UV-O₃ b.) cu tratament UV-O₃ c.) matrice LED 3×2

Investigații suplimentare asupra matricei LED 3×2 utilizând configurația LED₁₉ au evidențiat un spectru larg de electroluminescență (400–800 nm) la o tensiune constantă de 9 V și curenți de 50 mA și 100 mA. Coordonatele CIE (Commission Internationale de l’Éclairage) măsurate au fost 0,33; 0,33, valori apropiate de performanțele necesare pentru dispozitive portabile de interior (CIE 0,32; 0,34, CRI 91 la 50 mA și 9 V). Emisia electroluminiscentă a rămas stabilă timp de peste 60 de minute, fiind vizibilă prin anodul transparent ITO.

Pentru materialul activ **CDs-PDA-F3**, au fost fabricate două dispozitive LED (LED₂₀ și LED₂₃) prin același proces aplicat pentru **CDs-PDA-F2** (**Figura 4.6**). Compararea spectrelor de emisie a evidențiat faptul că tratamentul UV-ozon aplicat suprafeței filmului **PolyTPD** la interfața **PolyTPD/CDs-PDA-F3** a dus la o reducere a intensității emisie LED și la o deplasare a lungimii de undă a luminii emise.



Figura 4.6: stânga - configurația LED₂₀ (ITO/PEDOT-PSS/**PolyTPD/CDs-PDA-F3** /Al); dreapta - configurația LED₂₃ (ITO/PEDOT-PSS/**PolyTPD/CDs-PDA-F3** tratat cu UV-O₃/Al)

Dispozitivele LED₁₆ și LED₂₅, care utilizează materialul activ **CDs-NIPAM-F3**, prezintă aceeași configurație ca și dispozitivele anterioare, cu mențiunea că LED₂₅ beneficiază de tratament UV-O₃. Tratamentul UV-O₃ al suprafeței a dus la o degradare ușoară a stratului de emisie al LED-ului (**Figura 4.7**). În plus, chiar și în absența tratamentului UV-ozon, stratul de

emisie al LED-ului a prezentat intensitate luminoasă neuniformă, ceea ce indică posibile neuniformități ale transferului de sarcină la interfața **PolyTPD/CDs-NIPAM-F3**.

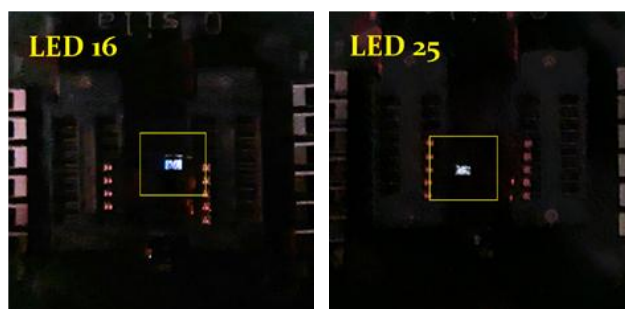


Figura 4.7: stânga – configurația pentru LED₁₆ (ITO/PEDOT-PSS/PolyTPD/**CDs-NIPAM-F3**/Al) și dreapta – configurația pentru LED₂₅ (ITO/PEDOT-PSS/PolyTPD/**CDs-NIPAM-F3** (*UV-O₃*)/Al)

4.2.4 Hibridi CDs-grafenă cu fotoreponsivitate extinsă

Fotodetectori flexibili care combină două tipuri de CDs (**CDs-PEG** și **CDs-NIPAM**) cu hibridi ai unor derivați ai grafenei au fost dezvoltate de colaboratorii de la IMT București. **CDs-PEG-F3** (randament cuantic ~24%, $\lambda_{370} = 453$ nm) și **CDs-NIPAM-F3** (randament cuantic ~4%, $\lambda_{350} = 440$ nm, $\lambda_{410} = 515$ nm) au fost combinate cu derivații de grafenă, inclusiv oxid de grafenă redus (rGO) și grafenă dopată cu azot, sintetizați la INCDTIM Cluj-Napoca. Acești hibridi au fost testați pe substraturi flexibile de polidimetilsiloxan (PDMS).

În timp ce filmele de rGO și grafenă dopat cu azot au prezentat fotoreponsivitate neglijabilă, hibridii care conțin CDs au demonstrat fotoreponsivitate clară: **CDs-PEG-F3/GO** dopat hidrotermal cu azot: 0,02 mA/W și **CDs-NIPAM-F3/GO** dopat hidrotermal cu azot: 0,09 mA/W la 40 mW/cm² (bias de 1 V) și 1,25 mA/W la 70 mW/cm² (bias de 5 V).

Filmele hibride au demonstrat caracteristici fiabile de comutare optică (photo-switching) sub lumină albă la 40 mW/cm² și tensiuni de polarizare joase. Printre factorii cheie care influențează performanța fotodetectorilor (PD) se numără interacțiunile CDs-grafenă, nivelele de oxidare/reducere ale grafenelor și tipul de dopare. Aceste hibridi PD prezintă potențial pentru îmbunătățirea performanțelor fotodetectorilor pe bază de siliciu și pot constitui o bază promițătoare pentru dezvoltarea de dispozitive medicale portabile dedicate monitorizării stării de sănătate în timp real.

4.3 Concluzii

Au fost obținute cinci tipuri de CDs cu proprietăți fluorescente, prin pasivarea suprafeței cu PDA și patru polimeri diferiți (PEG1500N, Jeffamine D2000, NIPAM, PNIPAM-NHS).

Analiza HRTEM a evidențiat o structură grafitică de aproximativ 4 nm pentru CDs-PDA.

Modificările funcționale de pe suprafața nanoparticulelor de carbon în grupări amino, necesare pentru atașarea polimerului PNIPAM-NHS, au fost realizate cu succes și confirmate prin analiza FT-IR.

Cel mai ridicat randament cuantic a fost obținut pentru CDs-PEG-F3 ($QY_{350} \approx 24\%$), iar cel mai scăzut pentru CDs-Jeff-F3 ($QY_{410} = 0,21\%$).

CDs-NIPAM-F3, CDs-PDA-F2 și CDs-PDA-F3 au fost selectate ca materiale active pentru realizarea diodelor emițătoare de lumină. Adăugarea unui strat de transport al golurilor (PolyTPD) în configurația clasică ITO/PEDOT-PSS/CDs/Al a condus la obținerea emisiei, iar cele mai bune rezultate au fost obținute pentru structura LED₁₉, cu configurația: ITO/PEDOT/PEDOT-PSS/PolyTPD/CDs-PDA-F2/Al. Caracteristicile spectrale ale matricei proiectate au arătat că valorile CIE și CRI la 50 mA corespund recomandărilor cerințelor comerciale.

Hibrizii care conțin CDs-NIPAM-F3 combinați cu grafenă dopată cu azot (sintetizat hidrotermal) au demonstrat o fotoresponsivitate superioară față de cei care conțin CDs-PEG-F3. Acești hibridi pot fi utilizați pentru îmbunătățirea fotodetectorilor tradiționali și reprezintă un potențial pas înainte în dezvoltarea de dispozitive portabile, precum dispozitive medicale pentru monitorizarea în timp real a sănătății.

Capitolul 5: Accesul la macrociclu nesimetric pentru depunerea pe suprafețe

5.1 Introducere

Există un interes crescut în cercetare privind interacțiunile grafenelor cu diverse molecule în scopul obținerii de catalizatori pentru diferite tipuri de reacții chimice. Funcționalizarea grafenelor reprezintă o provocare majoră, întrucât presupune atașarea de molecule la suprafața sa. Grafenele acționează ca material suport pentru diferite clase de compuși, datorită conductivității electrice excelente,¹⁵ stabilității chimice¹⁶ și mecanice,¹⁷ precum și suprafeței sale mari.¹⁸ Jong-Beom Baek și colaboratorii săi au raportat obținerea unei grafene funcționalizate cu metalo-porfirine și ftalocianine ce conțin metale neprețioase, cu aplicații în reacțiile de reducere a oxigenului din pilele de combustie.¹⁹ Aceste macrocicluri au fost uniform distribuite și ancorate pe suprafața grafenei prin interacții de tip π - π și grupări funcționale care conțin oxigen. Alte lucrări din literatură prezintă complecși de terpiridină cu diferite metale de tranziție precum Fe, Co și Ru. Hector D. Abruna și colaboratorii săi au raportat difuzia pe suprafață a unui compus Co bis-terpiridină ($\text{Co}(\text{tpy})_2$), care conține o structură tripodală atașată pe monostrat de grafenă prin trei grupări pirenice ce acționează ca ancoră, iar activitatea și difuzia suprafeței au fost investigate cu ajutorul microscopiei electrochimice de scanare.²⁰

¹⁵ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature*, **2005**, 438, 197

¹⁶ C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel M. Chhowalla, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 2577

¹⁷ C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science*, **2008**, 321, 385

¹⁸ S. Zhang, H. Wang, J. Liu, C. Bao, *Matter. Lett.*, **2020**, 261, 127098

¹⁹ H.J. Choi, N. A. Kumar, J.B. Baek, *Nanoscale*, **2015**, 7, 6991

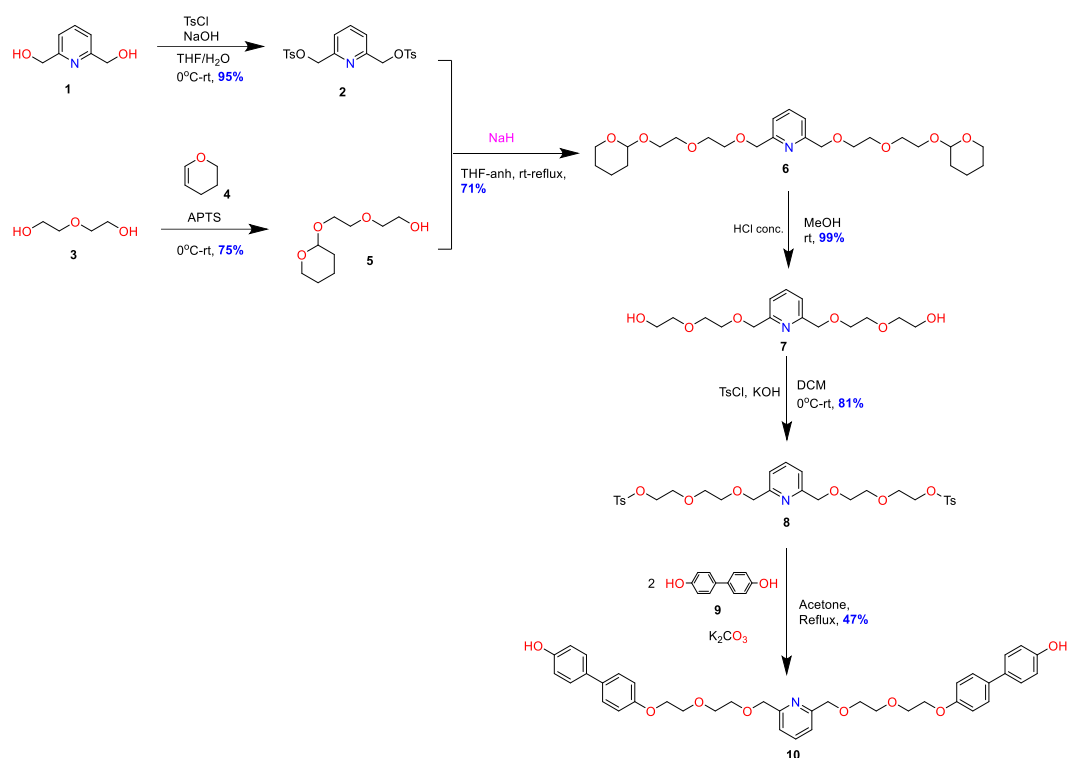
²⁰ J. Rodríguez-López, N. L. Ritzert, J.A. Mann, C.Tan, W. R. Dichtel, H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6224

5.2 Rezultate și Discuții

Această cercetare a avut ca obiectiv sinteza și caracterizarea unui macrociclu nesimetric decorat cu o unitate de piridină, potrivit pentru atașarea la un derivat de terpiridină și la o ancoră tripodală. Ansamblul macrociclu-terpiridină (Macro-Tpy) a fost proiectat pentru a se atașa la o grafenă modificată, decorată cu grupări de terpiridină, prin intermediul unui centru metalic, în vederea obținerii unui catalizator. Ancora tripodală a fost concepută pentru atașarea pe suprafața grafenei prin interacții de tip π - π cu grupările pirenice. Această ancoră conține o grupare carboxilică adecvată pentru atașarea compușilor heterociclici printr-o reacție de esterificare, în scopul obținerii de catalizatori eterogeni.

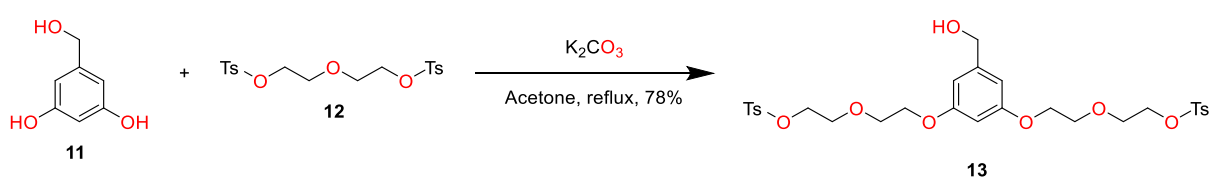
5.2.1 Sinteza și caracterizarea macrociclului nesimetric

Un nou macrociclu nesimetric a fost sintetizat utilizând o strategie simplă, ce implică prepararea a doi podanzi. Procesul a început cu protejarea selectivă a grupării hidroxil din dietilenglicol, urmată de sinteza derivatului de piridină **2** (randament de 95%). Prin reacția de substituție între derivatul **5** și compusul tosilat **2**, în condiții anhidre, s-a obținut compusul **6** (randament de 71%). După deprotejare, alcoolul **7** a fost supus unei reacții de tosilare, rezultând compusul **8** (randament de 81%). Ultima etapă a implicat o reacție de substituție între ditosilatul **8** și bisfenolul **9**, realizată în acetonă, la reflux timp de 48 de ore. În urma separării cromatografice, s-a obținut podandul țintă **10**, cu un randament de 47% (**Schema 5.1**).



Schema 5.1: Sinteza podandului țintă **10**

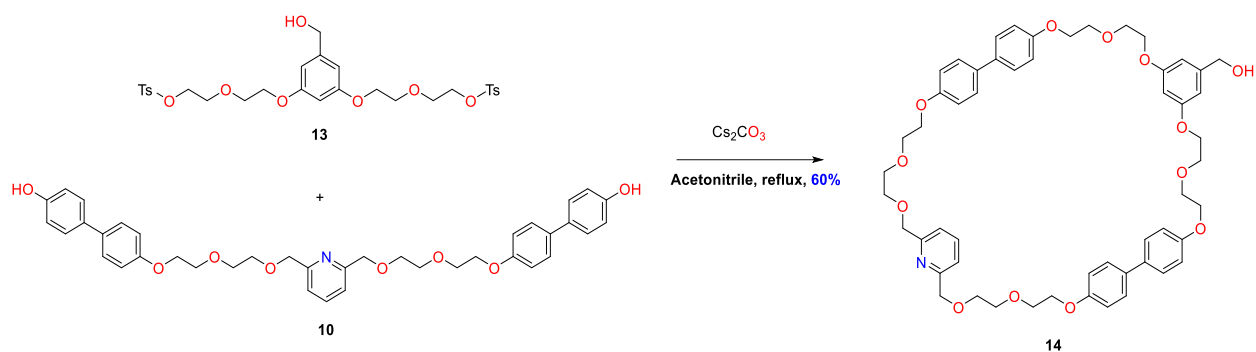
Podandul **13** a fost sintetizat într-o singură etapă, utilizând 5-(hidroximetil)benzen-1,3-diol **11** (disponibil comercial) și dietilenglicol di(*p*-toluenesulfonat) **12**. Reacția s-a desfășurat în acetonă, sub atmosferă de argon, cu carbonat de potasiu, urmată de reflux timp de 24 de ore. Produsul brut a fost purificat prin cromatografie, obținându-se un randament de 78% (**Schema 5.2**).



Schema 5.2: Sinteza podandului **13**

Podanzii **10** și **13** au fost dizolvați în acetonitril pentru realizarea reacției de macrociclizare, utilizând carbonatul de cesiu ca bază și „template”, valorificând capacitatea de complexare a cesiului cu lanțurile de etilenglicol. Pentru a preveni polimerizarea, reacția s-a desfășurat în condiții de diluție ridicată. Solventul a fost degazat timp de o oră sub atmosferă de argon, după care podandul **10** a fost adăugat împreună cu Cs_2CO_3 uscat. După reflux timp de o oră pentru formarea intermediarului fenolat, podandul **13** a fost introdus treptat, într-un ritm controlat, pe parcursul a 48 de ore. Macrociul rezultat, compusul **14**, (**Schema 5.3**) a

fost obținut cu un randament de 60%, în urma separării cromatografice. Caracterizarea structurală a fost realizată prin spectroscopie ^1H și ^{13}C RMN (**Figura 5.0**), precum și prin spectrometrie de masă de înaltă rezoluție (HRMS) (**Figura 5.1**).



Schema 5.3: Sinteza macrociclului 14

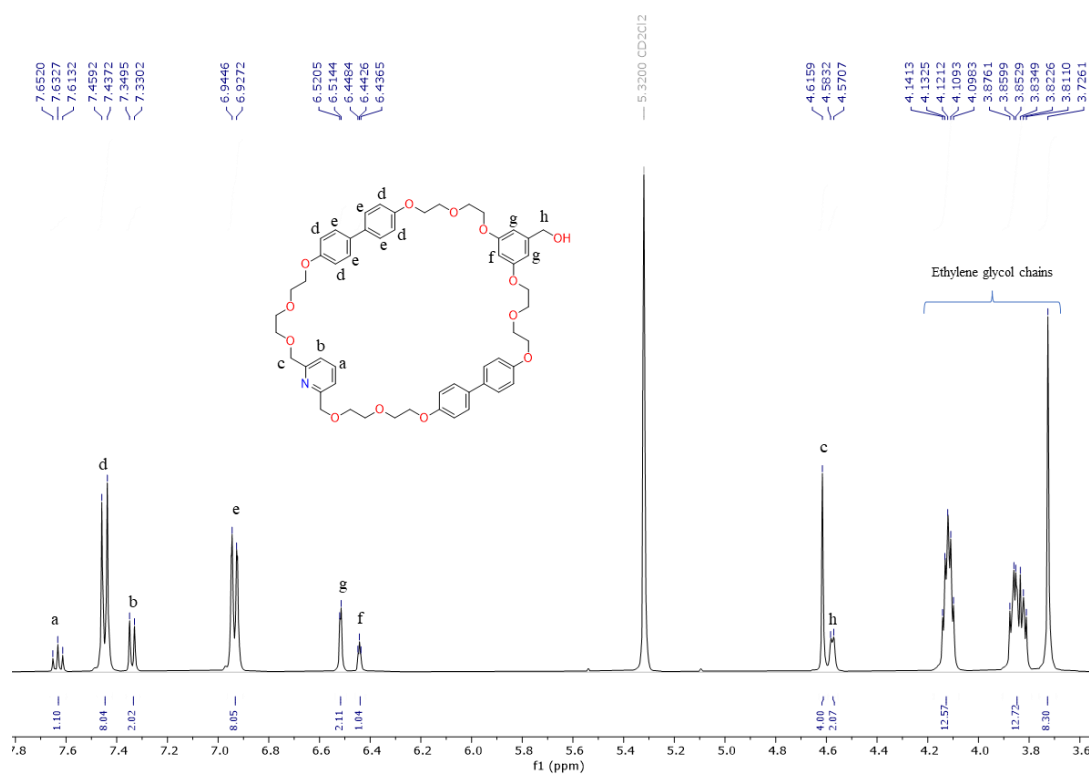


Figura 5.0: Fragment din spectrul ^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) al macrociclului 14

În spectrul ESI(+)-HRMS (**Figura 5.1**) al macrociclului 14 se observă picul molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$, precum și două picuri suplimentare, corespunzătoare aducțiilor cu ioni de Na^+ și K^+ .

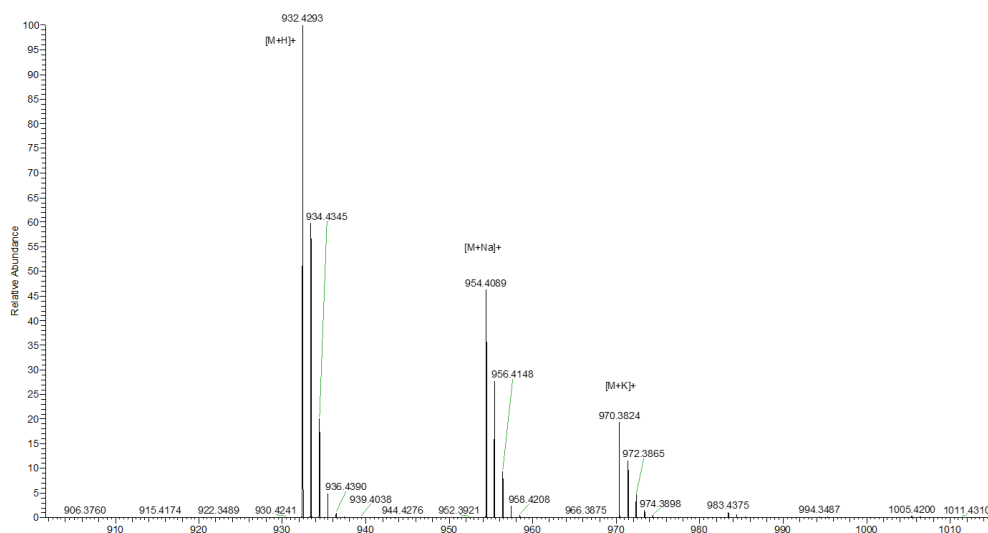
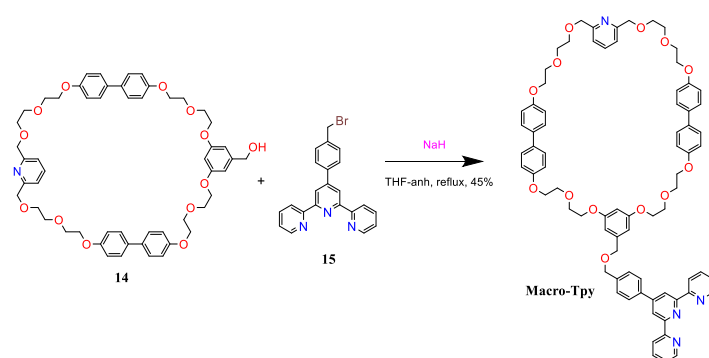


Figura 5.1: Spectrul (fragment) ESI(+)-HRMS al macrociclului **14**

5.2.2 Sinteza și caracterizarea structurală a derivatului Macro-Tpy

Ansamblul **Macro-Tpy** a fost sintetizat utilizând hidrură de sodiu în THF anhidru (**Schema 5.4**). În prima etapă, a fost generat alcoxidul macrociclului, iar derivatul Tpy **15** a fost adăugat în picături. După adăugarea derivatului **15**, reacția a fost menținută la reflux peste noapte. Purificarea a constat pur și simplu în precipitarea cu etanol dintr-o soluție concentrată de cloroform. **Macro-Tpy** a fost obținut cu un randament de 45%, iar spectrele RMN (**Figura 5.2**) și HRMS (**Figura 5.3**) au confirmat structura.



Schema 5.4: Sinteza derivatului **Macro-Tpy**

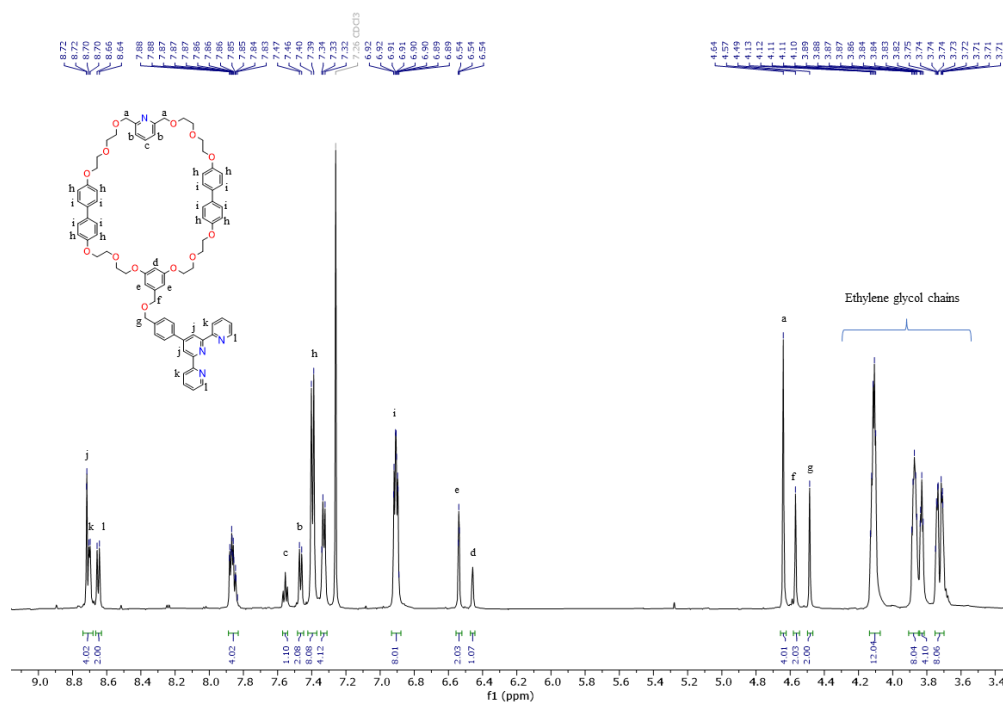


Figura 5.2: Fragment din spectrul ¹H-RMN (CDCl₃, 600 MHz) al derivatului **Macro-Tpy**

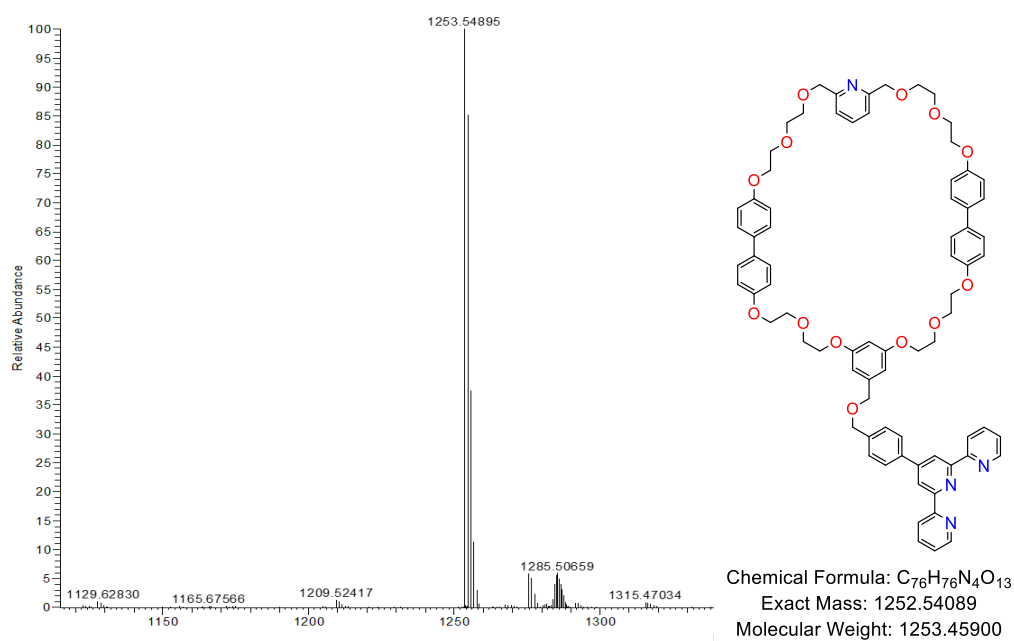
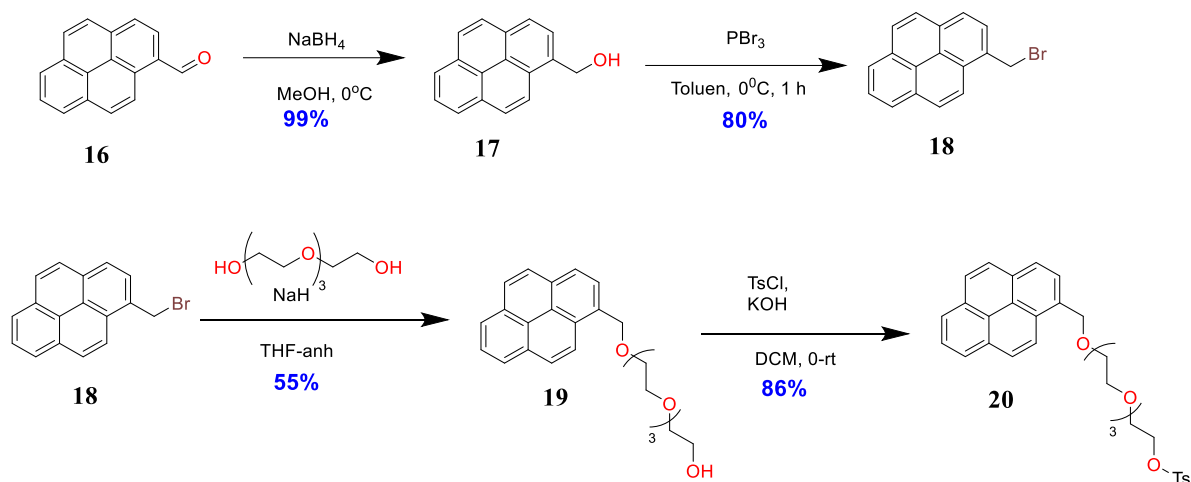


Figura 5.3: Spectrul ESI(+)-HRMS al derivatului **Macro-Tpy**

Spectrul ESI(+)-HRMS (**Figura 5.3**) al **Macro-Tpy** evidențiază faptul că picul de bază din spectru se află la m/z 1253.45895, corespunzător speciei protonate [M+H]⁺

5.2.3 Sinteza și caracterizarea ancorei tripodale

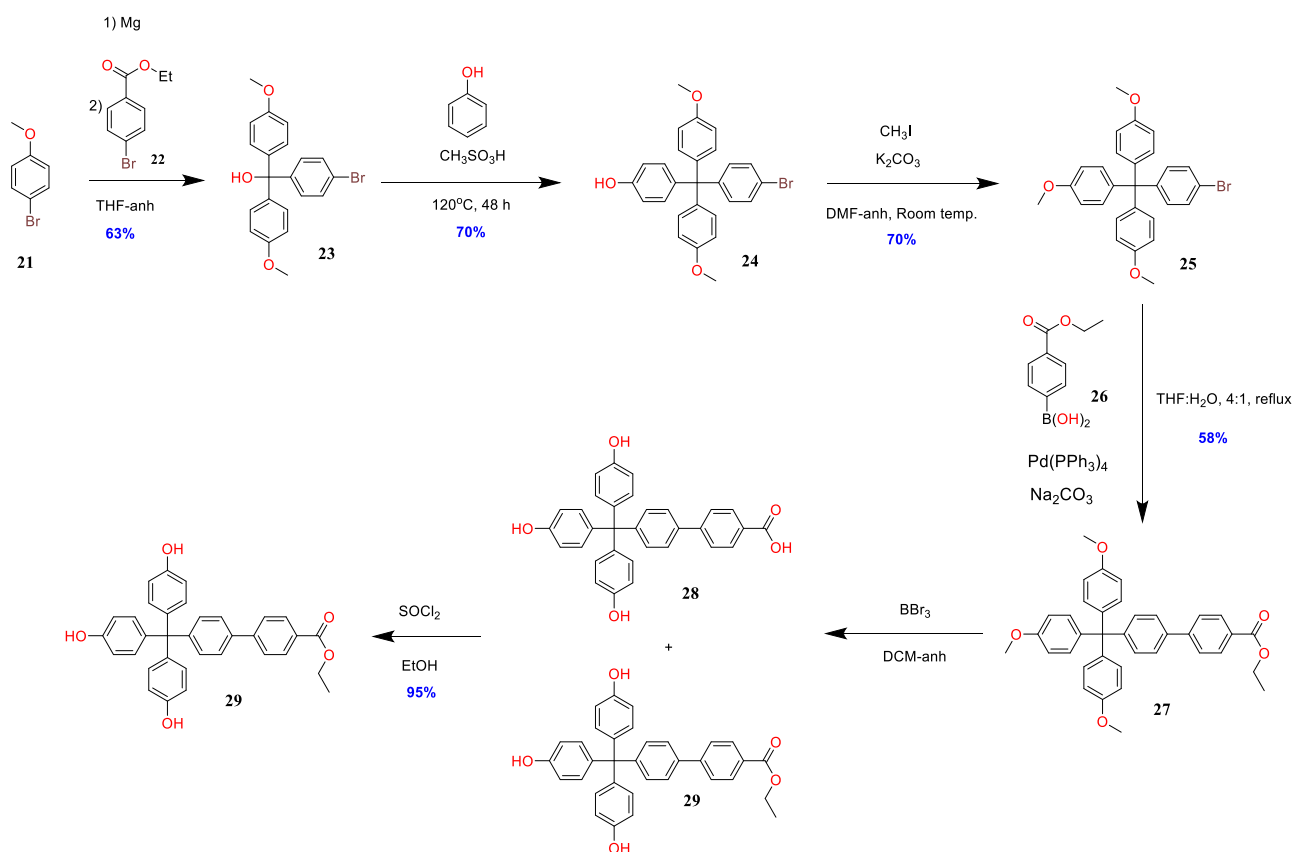
Sinteza ancorei tripodale (**Schema 5.5**) a început cu prepararea brațelor pirenice. Aldehida **16** a fost redusă cu borohidruură de sodiu, obținându-se compusul **17** cu randament cantitativ. Gruparea hidroxil a fost apoi substituită cu brom folosind PBr_3 în toluen, la 0°C , rezultând compusul **18** cu un randament de 80%. Derivatul obținut a fost reacționat cu un exces de tetraetilenglicol în THF anhidru, folosind NaH ca bază, obținându-se compusul **19** (randament 55%, după separare cromatografică). Compusul **20** a fost sintetizat printr-o reacție de tosilare în CH_2Cl_2 , la 0°C , cu un randament de 86%.



Schema 5.5: Sinteza derivatului de piren **20**

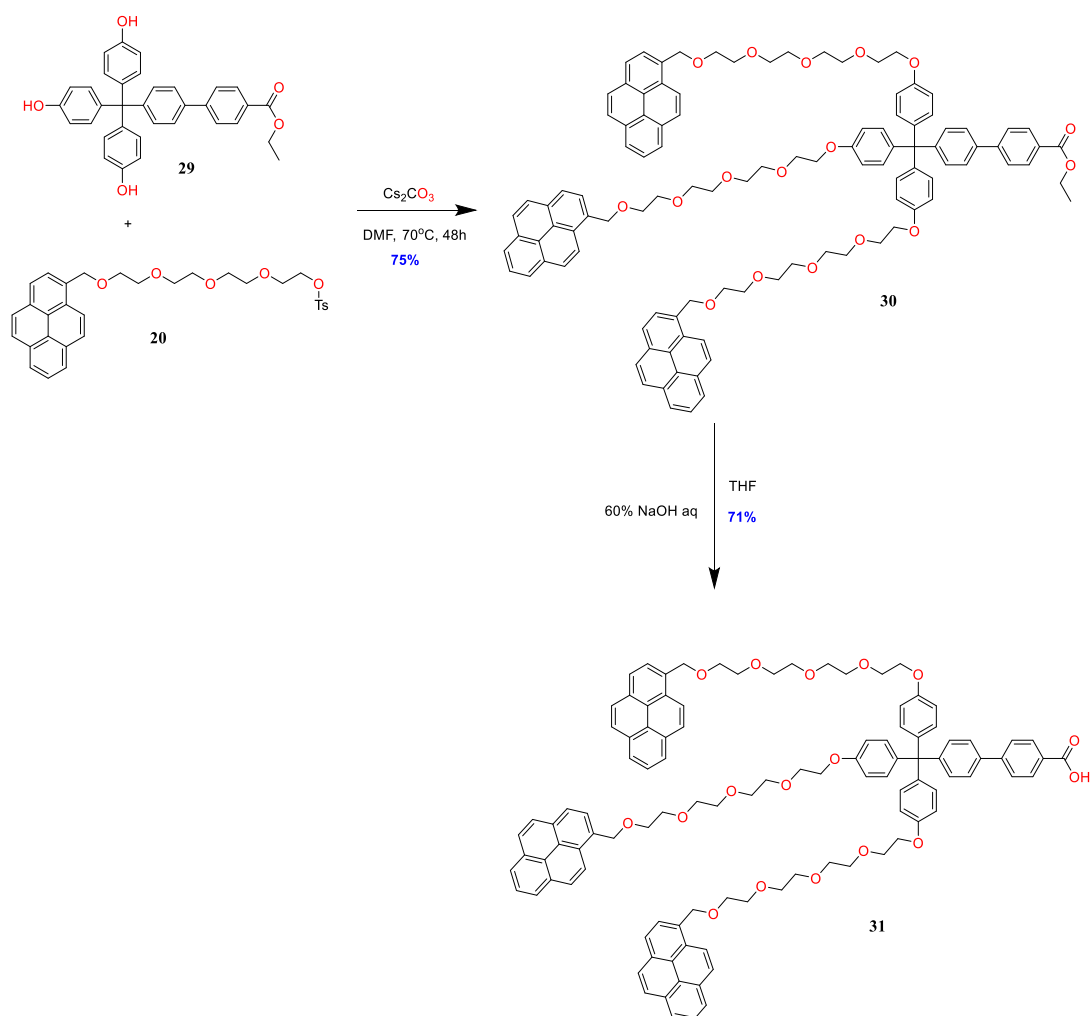
Compusul **29** a fost sintetizat urmând o strategie multi-etapă (**Schema 5.6**). Inițial, au fost obținuți trei compuși precursori, conform metodelor descrise în literatură.²¹ Procesul a început cu o reacție Grignard, urmată de substituirea fenolului utilizând acid trifluorometansulfonic la 120°C timp de 48 de ore și de protejarea grupării hidroxil cu iodură de metil, obținând rezultate excelente. O reacție Suzuki de cuplare încrucișată cu acidul boronic **26** a condus la obținerea compusului **27**, cu un randament de 58%. Deprotejarea fenolului cu tribromură de bor a îndepărtat parțial gruparea carboxilică, ducând la un amestec de derivați (**28** și **29**), confirmat prin spectroscopie RMN. Ultima etapă de esterificare, realizată cu clorură de tionil în etanol, a generat compusul **29** cu un randament ridicat de 95%. Caracterizarea structurală a fost realizată prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă.

²¹ T. Hatano, T. Kato, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 8368



Schema 5.6: Strategia de sinteza a derivatului **29**

Sinteza ancorei **31** a implicat două etape (**Schema 5.7**). În prima etapă, o reacție de alchilare între derivatul **29** și derivatul de piren **20**, folosind carbonat de cesiu în DMF, a condus la obținerea compusului **30** (randament 75%). Aceasta a fost urmată de o reacție de saponificare a compusului **30** în THF și NaOH (soluție 60%), rezultând ancora **31** cu un randament de 71%. Toți compușii au fost purificați prin cromatografie pe coloană și caracterizați prin spectroscopie RMN (**Figura 5.4**) și spectrometrie de masă (**Figura 5.5**).



Schema 5.7: Strategia de sinteză a ancorei **31**

Spectrul ^1H -RMN al ancorei **31** este prezentat în **Figura 5.4** și corespunde structurii compusului. Așa cum se poate observa, există semnale suprapuse specifice grupării pirenice între 7,9 – 8,5 ppm, în regiunea aromatică, și semnale aparținând grupării de tetraetilenglicol în regiunea alifatică, între 3,5 – 4,5 ppm. Un semnal de tip singlet este observat la 5,25 ppm și este atribuit celor șase hidrogeni ai grupărilor metilenice, notate cu H_g , legate direct de grupările pirenice. În regiunea aromatică, se observă un semnal de tip dublet pentru cei șase hidrogeni H_a la 6,73 ppm, precum și pentru cei șase hidrogeni H_b la 7,04 ppm. Dubletele de la 7,21 ppm, 7,44 ppm și 7,61 ppm sunt atribuite hidrogenilor H_c , H_d și H_e din scheletul tetrafenilmetan.

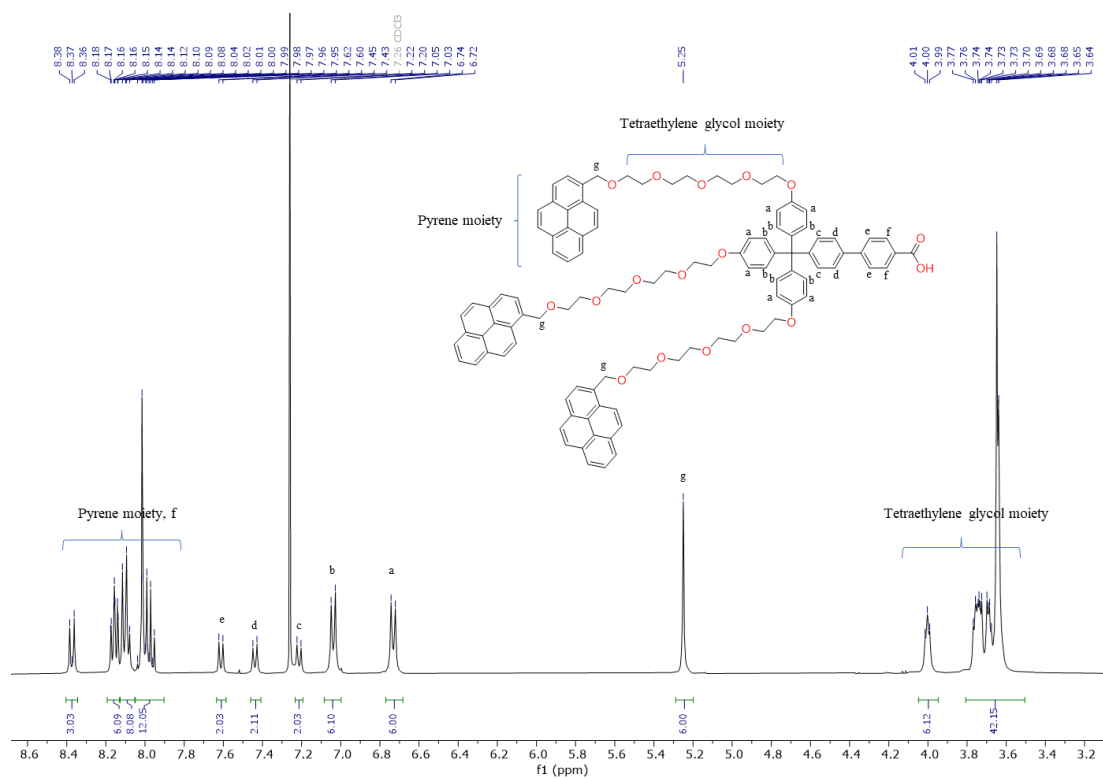


Figura 5.4: Fragment din spectrul ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) al ancorei **31**

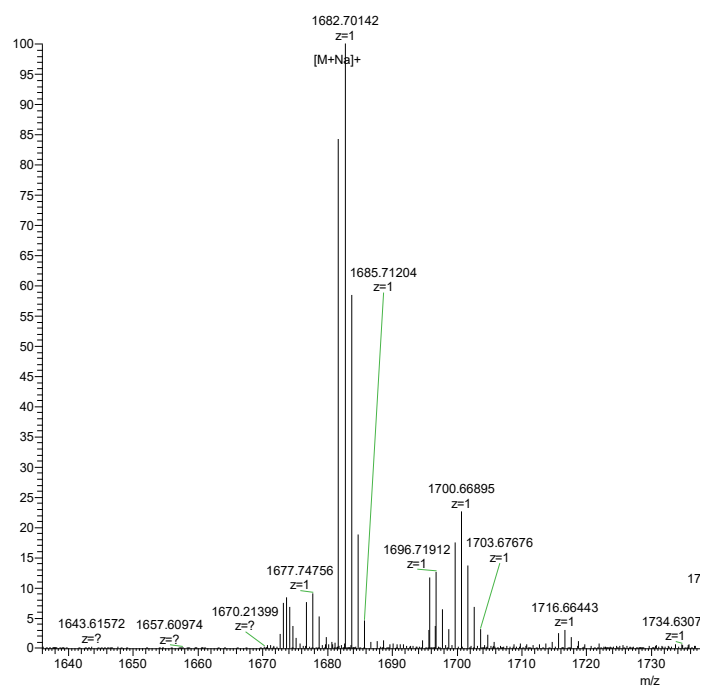


Figura 5.5: Fragment din spectrul ESI(+)-HRMS al ancorei **31** (m/z 1682.70142 pentru specia $[\text{M}+\text{Na}]^+$)

5.3 Concluzii

Un nou macrociclu nesimetric a fost obținut și analizat complet prin spectroscopie RMN, spectrometrie de masă și UV-vis.

Ansamblul Macro-Tpy a fost sintetizat și caracterizat folosind spectroscopia RMN, spectrometria de masă și UV-vis. Complexul (Macro-Tpy)₂Fe²⁺ obținut prezintă o bandă specifică la 569 nm în spectrul UV-vis, atribuită formării complexului Fe²⁺ cu terpiridină.

O strategie multi-etapă a fost aplicată cu succes, ducând la obținerea ancorei tripodale **31**. Spectrul ¹H-RMN a confirmat structura, iar spectrometria de masă ESI(+) HRMS a furnizat confirmarea masei moleculare, cu un pic de bază corespunzător speciei [M+Na]⁺.

Concluzii Generale

Teza intitulată „Dezvoltarea de Materiale Inteligente pentru Celule Solare Organice de Tip Homojunctiune, Materiale de Electrode și DOTs-uri de Carbon Fotoluminescente” este structurată în cinci capitole care tratează: a) materiale noi pentru celule solare organice de tip homojunctiune; b) rețele covalente organice cationice; c) membrane de schimb anionic; d) DOTs-uri de carbon electroluminiscente; e) macrociclu nesimetric și ancoră tripodală pentru depunere pe grafenă.

Primul capitol analizează caracteristicile de absorbție, electrochimice și fotovoltaice ale unei serii de opt compuși D- π -A nou sintetizați. Aceste molecule încorporează triarilamină și derivații săi ca unități donoare de electroni, structuri bazate pe tiofen ca unități de legătură π -conjugate și 2-(3-oxo-2,3-dihidro-1*H*-inden-1-iliden) malononitril ca unitate acceptoare de electroni. Aplicațiile acestor compuși au fost explorate în celule solare organice de tip homojunctiune, adaptabile atât în configurații directe, cât și inverse.

Al doilea capitol detaliază sinteza a două noi rețele covalente organice cationice, destinate hidrogelurilor cu aplicații potențiale în bateriile zinc-aer. Aceste materiale au fost concepute pentru a fi stabile în medii alcaline și caracterizate utilizând tehnici precum FT-IR, TGA, DSC, XRD și SEM.

Al treilea capitol prezintă sinteza și caracterizarea a nouă membrane de schimb anionic dezvoltate recent, destinate aplicațiilor în baterii zinc-aer. Procesul de sinteză urmează o reacție în trei etape pornind de la precursori comerciali. Rezultatele experimentale demonstrează că modificările strategice ale reactanților au condus la îmbunătățirea proprietăților membranelor. Caracterizarea membranelor a fost realizată utilizând FT-IR, DSC, TGA și SEM.

Capitolul patru prezintă obținerea a cinci tipuri de dots-uri de carbon prin pasivarea simplă a suprafeței nanopulberii de carbon cu 1,4-fenilendiamină și patru polimeri: Poli(etilen glicol) bis(3-aminopropil) amină (PEG1500N), Poli(propilen glicol) bis(2-aminopropil eter) (Jeffamine D2000), Poli(*N*-isopropil acrilamid) amină (NIPAM2000), Poli(*N*-isopropil acrilamid) *N*-hidroxisuccinimid ester (PNIPAM-NHS2000). Proprietățile electroluminiscente ale DOTs-urilor de carbon pasivate cu PDA și NIPAM au fost investigate în diode emițătoare de lumină multistrat, care folosește CDs ca strat activ. CDs pasivate cu NIPAM și PEG au fost combinate cu oxid de grafenă dopată cu azot,

obținându-se fotodetectori flexibili cu potențiale aplicații în dispozitive medicale pentru monitorizarea sănătății în timp real.

Ultimul capitol prezintă sinteza unui macrociclu nesimetric nou, conceput pentru atașarea la un derivat de terpiridină și o ancoră tripodală. Este descrisă abordarea sintetică pentru ansamblul Macro-Tpy și ancora tripodală, iar structurile moleculare au fost caracterizate prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă.