

**ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ
„PETRU PONI” DIN IAȘI**

**DERIVAȚI DE FENOTIAZINĂ PENTRU
APLICAȚII OPTOELECTRONICE**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător Științific

Acad. Bogdan C. Simionescu

Doctorand

Andrei Bejan

Iași

2018

Nr. 7918 / 1972018

Doamnei/Domnului _____

Vă facem cunoscut că la data de 9 noiembrie 2018, la ora 12:00, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul: "DERIVAȚI DE FENOTIAZINĂ PENTRU APLICAȚII OPTOELECTRONICE", autor Andrei Bejan, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Dr. Valeria Harabagiu, Cercetător Științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

Conducător de doctorat:

Acad. Bogdan C. Simionescu, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

Referenți:

1. **Dr. Silvia Destri**, Cercetător Principal, Institutul pentru Studii Macromoleculare din Milano, Italia
2. **Dr. Mariana Pinteală**, Cercetător Științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași
3. **Conf. Dr. Dalila Belei**, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Facultatea de Chimie, Departamentul de Chimie Organică

Textul integral al tezei de doctorat, în format tipărit, poate fi consultat la Biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași.

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



DIRECTOR,

Dr. Anton Airinei

Mulțumiri

*La finalul stagiului doctoral, aș dori să adresez sincere mulțumiri conducătorului științific, **Acad. Bogdan C. Simionescu**, pentru îndrumare și pentru sfaturile oferite pe parcursul elaborării tezei de doctorat.*

*Doamnei **Dr. Luminița Marin**, deosebită recunoștință, profund respect și alese mulțumiri pentru sprijinul, îndrumarea, sfaturile și ideile oferite cu generozitate, încrederea și răbdarea acordată pe toată această perioadă.*

*Mulțumesc **Academiei Române** pentru suportul financiar acordat.*

*Mulțumesc colegilor din colectivul **Policondensare și Polimeri Termostabili** pentru sfaturi și pentru crearea unei atmosfere plăcute de lucru.*

*Mulțumiri **părinților** și **prietenilor** pentru dragostea necondiționată și pentru suportul moral.*

*Un sincer mulțumesc **soției mele** care mi-a făcut viața mai frumoasă!*

CUPRINS

Listă de abrevieri	5
Introducere	7
PARTEA I – Studiu de literatură	11
Capitolul I	13
I.1 Utilizarea fenotiazinei și a derivaților acesteia în domeniul biomedical.....	13
I.1.1 Considerații moleculare – biotransformarea.....	14
I.2 Utilizarea derivaților de fenotiazină în construcția de celule solare pe bază de cromofori organici (DSSC).....	17
I.2.1 Cromofori mic-moleculari pe bază de fenotiazină pentru celule solare.....	19
I.2.1.1 Efectul spațiatorului de tip π asupra performanțelor fotovoltaice.....	20
I.2.1.2 Sisteme pe bază de fenotiazină de tip Donor–Donor–Acceptor (D–D–A)...	23
I.2.2 Polimeri derivați de fenotiazină utilizați în obținerea de celule solare.....	25
I.3 Utilizarea derivaților de fenotiazină în construcția de diode organice emițătoare de lumină (OLED).....	27
I.4 Materiale organice utilizate în construcția dispozitivelor optoelectronice.....	39
I.4.1 Filme subțiri.....	39
I.4.1.1 Metoda depunerii chimice din stare de vapori (CVD – Chemical Vapor Deposition).....	40
I.4.1.2 Metoda depunerii fizice din stare de vapori (PVD – Physical Vapor Deposition).....	42
I.4.1.3 Tehnica Langmuir – Blodgett (LB).....	42
I.4.1.4 Metoda depunerii din soluție.....	43
I.4.1.4.1 Metoda turnării prin centrifugare (spin-coating).....	44
I.4.1.4.2 Metoda turnării din picatură (drop-casting).....	46
I.4.2 Nanocristale.....	47
I.4.2.1 Obținerea de nanocristale.....	48
I.4.2.2 Relația dimensiune-proprietăți fotofizice.....	49
I.4.2.3 Nanocristale cu aplicații biomedicale.....	50

I.4.2.4 Nanocristale cu aplicații în optoelectronică.....	51
I.4.3 Cocristale.....	52
I.4.3.1 Definiția unui cocrystal.....	53
I.4.3.2 Forța motrice în formarea cocristalelor.....	53
I.4.4 Hidrogeluri luminescente pe bază de chitosan.....	56
I.4.4.1 Obținerea de hidrogeluri pe bază de chitosan.....	59
I.4.4.1.1 Reticularea fizică.....	60
I.4.4.1.2 Reticularea chimică. Exemple de hidrogeluri reticulate chimic.....	61
I.4.4.2 Hidrogeluri luminescente.....	63
PARTEA II – Contribuții proprii.....	65
<i>Capitolul II</i>.....	67
Derivați de fenotiazină pentru aplicații optoelectronice.....	67
II.1 Derivați de fenotiazină bromurați. Sinteză, structură supramoleculară, proprietăți fotofizice și electrochimice.....	67
II.1.1 Sinteza.....	67
II.1.2 Caracterizare structurală.....	69
II.1.2.1 Analiza FTIR.....	69
II.1.2.2 Analiza 1H-RMN.....	70
II.1.2.3 Difracția de raze X pe monocristal.....	71
II.1.3 Comportament termotropic.....	76
II.1.4 Proprietăți optice.....	78
II.1.4.1 Spectrofotometria în domeniul ultraviolet-vizibil.....	78
II.1.4.2 Măsurători de fotoluminescență.....	79
II.1.5 Proprietăți electrochimice.....	83
II.2 Derivați de fenotiazină iodurați. Sinteză, structură supramoleculară, proprietăți fotofizice.....	85
II.2.1 Sinteza.....	86
II.2.2 Caracterizare structurală.....	86
II.2.2.1 Analiza FTIR și 1H-RMN.....	86

II.2.2.2 Difrakția de raze X pe monocristal.....	88
II.2.3 Proprietăți optice.....	89
II.2.3.1 Spectrofotometria în domeniul ultraviolet-vizibil.....	89
II.2.3.2 Măsurători de fotoluminescență.....	89
Capitolul III	91
Poli(azometin-fenotiazine) cu emisie eficientă în stare solidă.....	91
III.1 Introducere.....	91
III.2 Sinteza și confirmarea structurală.....	93
III.3 Difrakția de raze X.....	95
III.4 Comportamentul termotropic.....	96
III.5 Proprietăți fotofizice.....	97
III.6 Concluzii.....	103
Capitolul IV	105
Materiale pe bază de fenotiazină.....	105
IV.1 Nanocristale.....	105
IV.1.1 Obținerea nanoparticulelor.....	107
IV.1.2 Design rațional.....	107
IV.1.3 Nanocristale. Morfologie și structură supramoleculară.....	108
IV.1.4 Comportament fotofizic.....	113
IV.1.5 Concluzii.....	117
IV.2 Obținerea de cocristale organice cu proprietăți emisivă.....	119
IV.2.1 Introducere.....	119
IV.2.2 Obținere. Caracterizare structurală.....	119
IV.2.3 Morfologie.....	121
IV.2.4 Microscopie de fluorescență.....	122
IV.2.5 Proprietăți fotofizice.....	122
IV.3 Hidrogeluri luminescente pe bază de chitosan și fenotiazină.....	127
IV.3.1 Obținerea hidrogelurilor și a xerogelurilor.....	129

IV.3.1.1 Mecanismul de gelifiere. Dovezi experimentale.....	130
IV.3.2 Comportamentul termotropic.....	133
IV.3.3 Microstructura.....	134
IV.3.4 Comportamentul fotofizic al hidrogelurilor/xerogelurilor.....	136
IV.3.5 Proprietăți mecanice.....	141
IV.3.6 Investigarea hidrogelurilor luminescente ca senzori de metale.....	141
IV.3.7 Concluzii.....	148
Capitolul V– Partea experimentală.....	149
Anexa Capitol II.1 Derivați de fenotiazină bromurați. Sinteza, structura supramoleculară, proprietăți fotofizice și electrochimice.....	149
Anexa Capitol II.2 Derivați de fenotiazină iodurați. Sinteza, structura supramoleculară, proprietăți fotofizice.....	175
Anexa Capitol III Poli(azometin-fenotiazine) cu emisie eficientă în stare solidă.....	185
Anexa Capitol IV.1 Nanocristale.....	191
Anexa Capitol IV.3 Hidrogeluri luminescente pe bază de chitosan și fenotiazină.....	197
Concluzii generale.....	199
Bibliografie.....	209

Introducere

Studiat mai întâi pentru proprietățile sale biologice, heterociclul de fenotiazină s-a dovedit a fi un bloc structural important pentru designul materialelor organice optoelectronice. Performanțele fenotiazinei rezidă din structura acesteia. Prezența heteroatomilor electronegativi de sulf și azot îi conferă acesteia proprietăți puternic electrono-donoare, motiv pentru care derivații pe bază de fenotiazină sunt intens studiați pentru obținerea de substraturi active în celulele solare. Pe de altă parte, prezența celor doi heteroatomi conduce la o geometrie nonplanară, cunoscută sub denumirea „*geometrie de tip fluture*”.

Teza de doctorat intitulată „**Derivați de fenotiazină pentru aplicații optoelectronice**” a fost dezvoltată pe trei direcții, după cum urmează: (i) sinteza unor derivați de fenotiazină bromurați/iodurați și investigarea proprietăților fotofizice ale acestora, (ii) sinteza unor polimeri luminescenți pe bază de fenotiazină și (iii) obținerea de materiale pornind de la compuși mic-moleculari derivați de fenotiazină, cu emisie eficientă în stare solidă: nanocristale, cocristale respectiv hidrogeluri/xerogeluri.

Teza este organizată în două părți ce se desfășoară pe parcursul a cinci capitole: prima parte cuprinde un studiu de literatură (**Capitolul I**), în timp ce în a doua parte sunt expuse contribuțiile proprii (**Capitolul II, III, IV, V**).

Capitolul I reprezintă un studiu de literatură cu privire la stadiul actual al cercetărilor în domeniul derivaților de fenotiazină. Acest capitol este divizat în patru subcapitole, reprezentând o incursiune în chimia heterociclului fenotiazină de-a lungul timpului, pornind de la utilizarea acestuia în domeniul biomedical și ajungând la cercetări recente ce fac referire la aplicarea fenotiazinei în obținerea de materiale cu proprietăți optice avansate, utilizate în construcția de dispozitive optoelectronice.

În primul capitol aferent contribuțiilor proprii (**Capitolul II**) este prezentată sinteza și caracterizarea unor compuși mic-moleculari pe bază de fenotiazină. Acest capitol este structurat în două subcapitole ce fac referire la două serii diferite de derivați de fenotiazină ce implică utilizarea de atomi grei precum atomul de brom și cel de iod. Astfel, aceste studii își propun obținerea de cromofori cu o luminescență eficientă și îmbunătățită, prin combinarea unor unități electrono-acceptoare de tip formil, carboxil sau cianoacril cu efectul atomilor grei de brom sau iod, design care facilitează apariția legăturilor de halogen, cunoscute pentru impactul favorabil pe care îl imprimă asupra proprietăților emisivă, mai ales în stare solidă.

Ambele serii de compuși mic-moleculari au fost caracterizate în detaliu din punct de vedere structural și fotofizic prin tehnici precum spectroscopia în infraroșu, spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară, difracția de raze X pe monocristal, spectrometria în domeniul ultraviolet-vizibil și spectrometria de fluorescență.

Capitolul III cuprinde obținerea și caracterizarea unor poli(azometin-fenotiazine) cu emisie eficientă în stare solidă. Materialele polimerice descrise în acest capitol au fost sintetizate prin reacția dintre 1-metil-fenotiazin-3,7-dicarbaldehidă și o serie de diamine pe bază de fluoren sau polietilenglicol. Eficiența emisiei în stare solidă a fost îmbunătățită prin depunerea de filme hibride ale polimerilor pe bază de fluoren cu polimerul pe bază de polietilenglicol, ce a condus la formarea unor filme uniforme cu o valoare a randamentului cuantic absolut de până la 16 %.

În **Capitolul IV** este descrisă obținerea și caracterizarea de materiale luminescente pe baza unor derivați de fenotiazină descriși în **Capitolul II**, de tipul nanocristalelor, cocristalelor și hidrogelurilor/xerogelurilor.

Nanocristalele au fost obținute prin două căi. Toate aceste nanomateriale s-au dovedit a fi eficiente din punct de vedere fotofizic, înregistrând valori ale randamentului cuantic absolut de 35 % în soluție apoasă, 45 % în matrice de polimetilmetacrilat și 39 % în matrice de polifluorenă.

O altă metodă aplicată în obținerea de materiale cu emisie eficientă în stare solidă a fost creșterea de cocristale, când au fost înregistrate valori ale randamentului cuantic absolut de până la 27 %.

Un ultim studiu din acest capitol face referire la sinteza unei serii de hidrogeluri pur organice obținute prin reacția de condensare acidă dintre o monoaldehidă fotoactivă pe bază de fenotiazină și chitosan. Acest concept nou de gelifiere a condus la obținerea unor materiale luminescente cu valori ale randamentului cuantic absolut de până la 32 % în cazul hidrogelurilor și 51 % în cazul xerogelurilor corespunzătoare. Mai mult decât atât, xerogelurile obținute s-au dovedit a avea selectivitate față de anumite metale grele precum cupru, mercur, crom și plumb.

Teza se încheie cu **Capitolul V** ce conține partea experimentală, care cuprinde procedurile de sinteză ale compușilor și materialelor prezentate în teză, precum și aparatele și metodele utilizate la caracterizarea acestora. Ultimele paragrafe cuprind activitățile de diseminare a rezultatelor pe parcursul tezei de doctorat și bibliografia consultată în elaborarea tezei.

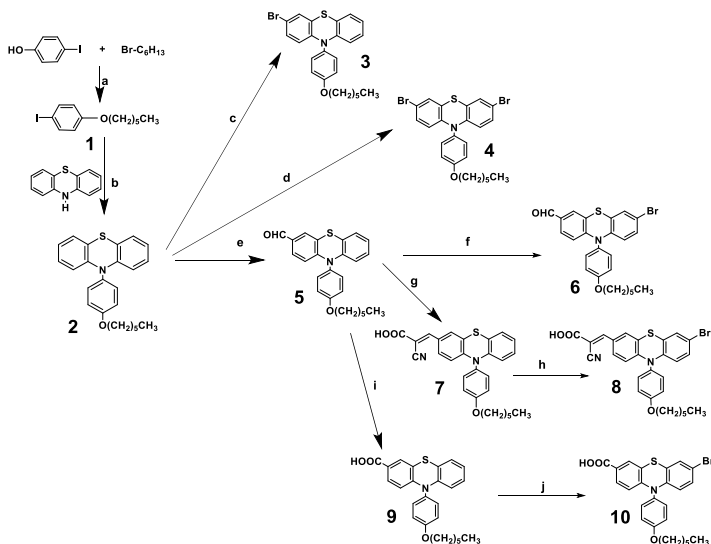
Capitolul II. Derivați de fenotiazină pentru aplicații optoelectronice

II.1 Derivați de fenotiazină bromurați. Sinteza, structură supramoleculară, proprietăți fotofizice și electrochimice

Studiul de literatură cu privire la relația structură – performanțe cuantice atât a derivaților de fenotiazină cât și ale altor compuși, a permis designul unor molecule noi incluzând blocuri structurale cu potențial de a influența pozitiv îmbunătățirea proprietăților de emisie. Astfel, un aspect care ne-a atras atenția a fost capacitatea atomilor grei de halogen de a forma legături de halogen cu grupările carbonil cu consecințe directe asupra îmbunătățirii eficienței luminescenței prin activarea fosforescenței.

II.1.1 Sinteza

Successiunea de reacții prin care au fost obținuți nouă derivați, atât bromurați cât și nebromurați, cu diverse unități electrono-acceptoare este redată în **Schema 5**.



Schema 5. Sinteza derivaților de fenotiazină (2-Fh, 3-FhBr, 4-FhBr₂, 5-FhA, 6-FhABr, 7-FhCA, 8-FhCABr, 9-FhAc, 10-FhBrAc)

II.1.2.3 Difracția de raze X pe monocristal

Cu excepția compușilor **FhBr** și **FhBrAc**, toți derivații de fenotiazină au fost obținuți sub formă de monocristal, făcând astfel posibilă analiza lor prin difracție de raze X (**Figura 14**).

Analiza pe monocristal a demonstrat faptul că toate aceste structuri prezintă geometrii moleculare destul de apropiate între ele, cu lungimi ale legăturilor și mărimi ale unghiurilor în concordanță cu valorile regăsite în literatura de specialitate pentru alți compuși pe bază de fenotiazină [1-3]. Un lucru foarte interesant este faptul că conformația miezului de fenotiazină diferă între compușii studiați, în funcție de natura substituenților. Pe de altă parte, unitatea fenotiazină din moleculele compușilor **FhA** și **FhABr** adoptă o conformație aproape planară, puțin înclinată printre derivații săi, cu valori ale unghiului diedru de 178.8° și respectiv 176.6° .

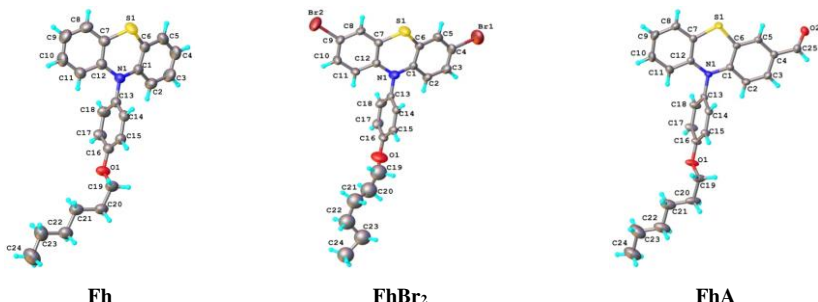
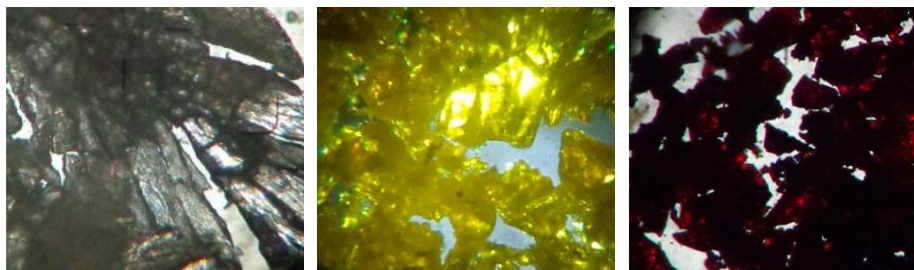


Figura 14. Structurile moleculare obținute în urma difracției de raze X pe monocristal

Utilizarea acestor grupări funcționale a condus la diferite moduri de împachetare a monocristalelor, evidențiind încă o dată importanța lor ca blocuri structurale în designul compușilor pentru diverse aplicații.

II.1.3 Comportament termotropic

Natura cristalină a compușilor obținuți a fost confirmată de birefringența puternică în microscopie optică în lumină polarizată (**Figura 20 a-c**).



a) *FhABr*, 1H, RT

b) *FhA*, 1H, RT

c) *FhCABr*, 1H, RT

Figura 20. Imagini de microscopie în lumină polarizată (RT: temperatura camerei; H: încălzire; C: răcire)

II.1.4 Proprietăți optice

II.1.4.1 Spectrofotometria în domeniul ultraviolet-vizibil

Au fost înregistrate spectrele în domeniul ultraviolet-vizibil pe soluții foarte diluate. Toți compușii prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă de 260 nm și un maxim de absorbție cuprins între 322 și 343 nm. Maximele de absorbție suferă o deplasare batocromă pe măsură ce caracterul electrono-acceptor al substituenților greșiți crește, în timp ce adăugarea atomului de brom drept substituent nu pare să influențeze poziția acestora. Derivații de fenotiazină ce conțin grupările formil sau cianoacril prezintă un maxim de absorbție suplimentar, situat în intervalul 400 – 450 nm.

II.1.4.2 Măsurători de fotoluminescență

Toți cromoforii analizați emit lumină intensă în domeniul vizibil, culoarea luminii emise fiind în strânsă legătură cu delocalizarea electronică (**Figura 22**).

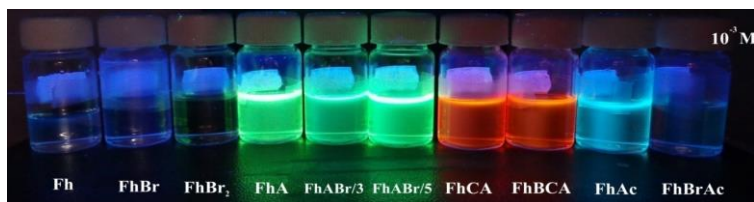


Figura 22. Spectrele de fotoluminescență înregistrate pentru compușii sintetizați (THF, 10^{-3} M) / Imagini ale soluțiilor sub lampa UV

Derivații bromurați prezintă o ușoară deplasare spre albastru a maximelor de emisie spre deosebire de cei nebromurați, indicând influența non-planarității induse de atomul de brom [4].

În stare solidă, are loc o deplasare ușoară spre albastru a culorii luminii emise în comparație cu cea în soluție.

Creșterea luminescenței este oglindită și în valorile obținute pentru randamentul cuantic (**Tabelul 11**).

Tabelul 11. Caracteristici fotofizice ale derivaților studiați

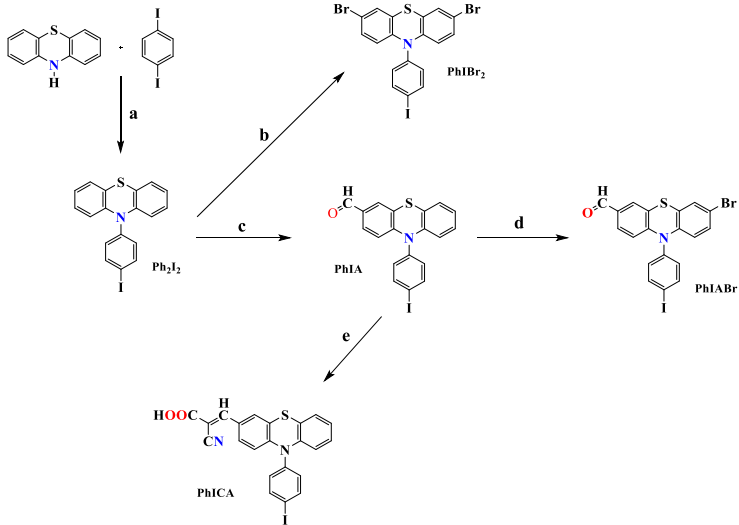
Cod	Fh	FhBr	FhBr ₂	FhA	FhABr	FhCA	FhCABr	FhAc	FhBrAc
Φ (%)	3.57	3.12	8.56	24.57	66.41	35.54	71.09	29.31	7.8

II.2 Derivați de fenotiazină iodurați. Sinteză, structură supramoleculară, proprietăți fotofizice

Un alt studiu ce implică utilizarea nucleului de fenotiazină în obținerea de cromofori cu proprietăți optice eficiente este descris în acest subcapitol. Pornind de la rezultatele încurajatoare expuse anterior, ne-am hotărât să investigăm efectul de atom greu al iodului în designul de materiale luminescente având cromofor central unitatea de fenotiazină.

II.2.1 Sinteza

Pornind de la reacția Ullmann dintre fenotiazină și un derivat diiodurat aromatic (1,4-diiodobenzen) s-a sintetizat o serie de cinci derivați fenotiazinici substituiți cu diverse grupări atrăgătoare de electroni, precum cea formil sau gruparea cianoacrilică (**Schema 6**).



Schema 6. Schema generală de reacție a derivaților iodurați de fenotiazină: **a)** *o*-diclorbenzen, cupru pudră, 18-crown-6, K_2CO_3 , 160 °C, 24 h, N_2 ; **b, d)** NBS, $CHCl_3$, CH_3COOH , 0 °C, 2 h; **c)** DMF, $POCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, 90 °C, 24 h; **e)** acid cianoacetic, piperidină, acetonitril, 80 °C, 24 h

II.2.2.2 Difracția de raze X pe monocristal

Cu excepția compușilor **PhIABr** și **PhICA**, toți ceilalți cromofori s-au dovedit a avea o capacitate de cristalizare ridicată, fapt ce a permis analiza prin difracție de raze X pe monocristal. Structurile moleculare ale acestor derivați iodurați de fenotiazină sunt redată în **Figura 29**.

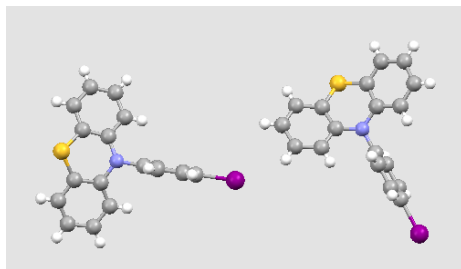


Figura 29. Structura moleculară a compușilor **Ph₂I**, **PhIBr₂** și **PhIA**

II.2.3 Proprietăți optice

II.2.3.1 Spectrofotometria în domeniul ultraviolet-vizibil

Toți compușii prezintă un maxim de absorbție la lungimi de undă mici, cuprins între 250-270 nm, precum și un maxim de absorbție cuprins între 290 și 320 nm. Maximele de absorbție suferă o deplasare batocromă pe măsură ce caracterul electrono-acceptor al substituenților grefați crește, în timp ce adăugarea atomului de brom drept substituent nu pare să influențeze poziția acestora. Derivații de fenotiazină ce conțin grupările formil sau cianoacril prezintă un maxim de absorbție suplimentar, situat în intervalul 390-430 nm.

II.2.3.2 Măsurători de fotoluminescență

Prin excitarea cu lumină de lungime de undă corespunzătoare maximului de absorbție (**Ph₂I₂** – 256 nm, **PhIBr₂** – 264 nm, **PhIA** – 325 nm, **PhIABr** – 325 nm, **PhICA** – 310 nm), au fost înregistrate spectrele de fotoluminescență. Toți cromoforii analizați emit intens în domeniul vizibil, culoarea luminii emise fiind în strânsă legătură cu tăria capacității electrono-acceptoare a unităților grefate pe nucleul de fenotiazină. Astfel, luminescența cea mai accentuată aparține derivaților de fenotiazină iodurați substituiți cu grupări acceptoare de electroni formil sau cianonitril (**Figura 31**).

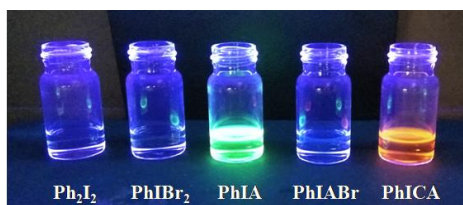


Figura 31. Soluțiile compușilor studiați (THF, 10^{-5} M) sub lampă UV

Capitolul III

Poli(azometin-fenotiazine) cu emisie eficientă în stare solidă

În acest capitol este descrisă sinteza unei serii de poli(azometin-fenotiazine) obținută prin reacția dintre 1-metil-fenotiazin-3,7-dicarbaldehidă și o serie de diamine pe bază de fluoren sau polietilenglicol (**PEG**).

III.2 Sinteza și confirmarea structurală

A fost sintetizată o serie de patru poliazometine de tip donator-acceptor prin reacția de condensare dintre o dialdehidă derivată de fenotiazină cu rol de donator și diamine pe bază de fluoren cu rol de acceptor (**PF**, **PFR**), sau polietilenglicol (**PPEG**). În vederea combinării proprietăților lor complementare, a fost utilizat și un amestec de 1 la 1 din cele două diamine pe bază de fluoren (**PFRF**).

Formarea legăturii iminice a fost confirmată prin spectroscopia în infraroșu, prin apariția în spectru a vibrației caracteristice la 1620 cm^{-1} – 1638 cm^{-1} [5-7]. Formarea legăturii iminice în timpul reacției de policondensare a fost confirmată de asemenea și prin intermediul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară ($^1\text{H-RMN}$), prin apariția în spectru a deplasării chimice corespunzătoare protonului iminic, între 8.2 și 8.7 ppm.

III.3 Difracția de raze X

Difracția de raze X pe polimerii studiați a arătat profile diferite, în ceea ce privește forma și intensitatea benzilor de reflexie, în concordanță cu structura acestora (**Figura 34**). Prin urmare, polimerul **PPEG** a prezentat un model similar cu cel al polietilenglicolului, indicând dominanța comportamentului acestuia în timpul procesului de cristalizare. În cazul polimerului **PF**, a fost înregistrată o difractogramă cu benzi de reflexie pronunțate, atât în domeniul unghiurilor mici cât și în domeniul unghiurilor mari, dovadă a unei arhitecturi cu grad ridicat de ordonare, pusă pe seama unității rigide, care favorizează auto-ordonarea din soluție. La polul opus, pentru polimerul **PFR** s-a înregistrat o bandă largă de reflexie cu două maxime la 11° și 20° , indicând o stare semicristalină cu un grad scăzut de ordonare, consecință a unității pendente voluminoase de fluoren. Difractograma compusului **PFRF** pare să fie o combinație dintre cele

ale compușilor **PF** și **PFR** constând într-o bandă largă cu reflexii ascuțite deasupra, localizate în poziții similare cu cele ale compusului **PF**, dar de intensitate mai mică.

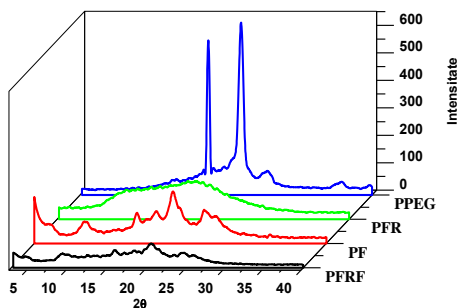
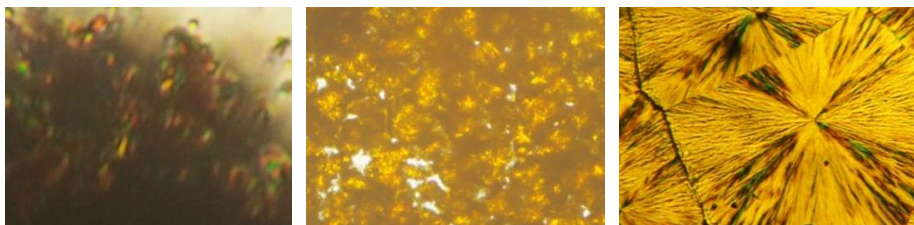


Figura 34. Difractogramele poliazometinelor studiate

III.4 Comportamentul termotropic

Proprietățile termice ale probelor studiate au fost monitorizate prin microscopia în lumină polarizată, într-un ciclu de scanare încălzire-răcire-încălzire, în intervalul: temperatura camerei - 360 °C. Toate poliazometinele au prezentat fenomenul de birefrință la temperatura camerei, în acord cu natura lor semicristalină (**Figura 35 a, b, c**).



a) PF, 1I, RT

b) PFR, 1I, 270 °C

c) PPEG, 1R, RT

Figura 35. Imagini reprezentative din microscopia în lumină polarizată a poliazometinelor studiate (RT: temperatura camerei; I: încălzire; R: răcire)

III.5 Proprietăți fotofizice

Proprietățile fotofizice ale poliazometinelor studiate au fost investigate prin spectroscopia de absorbție UV-Vis și cea de fotoluminescență, atât în soluție (DMF, 10^{-5} M) cât și în film.

În soluție, toți polimerii au prezentat cel puțin două benzi de absorbție (**Figura 36**). Principala bandă de absorbție cuprinsă între 401 și 424 nm a fost pusă pe seama tranzițiilor $n-\pi^*$ și a celor $\pi-\pi^*$ ale sistemului conjugat [3, 8-11].

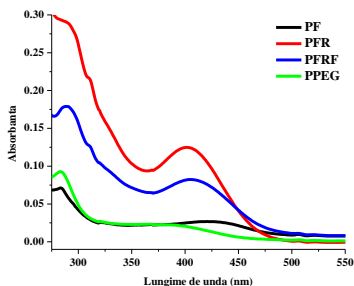


Figura 36. Spectrele înregistrate în domeniul UV-vis ale poliazometinelor pe soluții în DMF

Abilitatea de emisie a polimerilor a fost investigată prin excitarea cu lumină de lungimi de undă corespunzătoare maximelor de absorbție. În soluție, toți polimerii emit lumină de culoare verde, cu maxime de emisie înregistrate la 506 și 548 nm (**Figura 37**), indiferent de lungimea de undă de excitare.

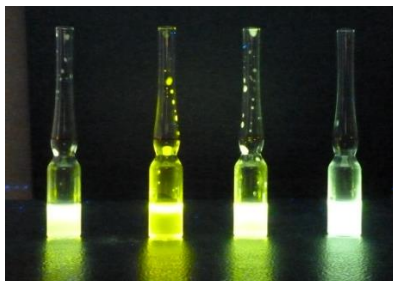


Figura 37. Imagini ale soluțiilor de polimeri iluminate cu o lampă UV

Valorile randamentului cuantic absolut, înregistrate cu ajutorul unei sfere integratoare, sunt cuprinse între 28 și 56 % (**Tabelul 14**) indicând fotoluminescența eficientă a poliazometinelor ce conțin în structură unități de tip fenotiazină.

Tabelul 14. Parametrii de emisie ai poliazometinelor studiate (soluție și film)

Cod	$\lambda_{em,sol}$	Φ^1_{sol}	1931 CIE x; y ² sol	$\lambda_{em,film}$	Φ^3_{film}	1931 CIE x; y film	Deplasarea Stokes ⁴ sol/film
PF	541	39.62	0.31;0.49	544	13.2	0.27;0.49	117/123
PFR	548	29.44	0.37;0.59	532	9.6	0.31;0.52	147/120
PFRF	545	56.21	0.38;0.59	532	10.8	0.28;0.49	140/117
PPEG	506	28.39	0.45;0.55	529	8.14	0.29;0.49	144/146

¹randamentul cuantic absolut înregistrat pe soluție, la temperatura camerei; ²coordonatele de cromaticitate;

³randamentul cuantic absolut înregistrat pe film, la temperatura camerei; ⁴deplasarea Stokes

Cum în tehnica construcției de OLED-uri sunt necesare materiale în stare solidă, abilitatea de emisie a poliazometinelor studiate a fost investigată de asemenea și pe filme subțiri. După cum se poate vedea în **Tabelul 14**, materialele prezintă valori ridicate ale randamentului cuantic absolut, între 8 și 13 %.

Deoarece dispersarea polimerilor semicristalini (**PF**, **PFR**, **PFRF**) în polimerul semiflexibil **PPEG** a condus la filme de calitate bună, continue, omogene, lipsite de găuri sau crăpături, proprietățile lor fotofizice au fost deasemenea investigate. Așa cum se poate observa în **Tabelul 15**, intensitatea emisiei este mai pronunțată, ajungându-se la o valoare a randamentului cuantic de 16 % în cazul probei **3b** (PFRF-PPEG 90/10).

Tabelul 15. Parametrii de emisie ale amestecurilor de polimeri

Cod	Raport molar	1931 CIE x;y	Φ	Puritatea culorii
1a	PF-PPEG50/50	0.37/0.52	9.2	79
2a	PFR-PPEG50/50	0.37/0.49	12.1	70
3a	PFRF-PPEG50/50	0.31/0.47	12.1	41
1b	PF-PPEG10/90	0.34/0.49	13.4	61
2b	PFR-PPEG10/90	0.35/0.48	12.6	62
3b	PFRF-PPEG10/90	0.34/0.47	16	52
1c	PF-PPEG1/99	0.33/0.49	13.5	55
2c	PFR-PPEG1/99	0.40/0.49	11.5	75
3c	PFRF-PPEG1/99	0.37/0.47	14.9	53

Capitolul IV. Materiale pe bază de fenotiazină

IV.1. Nanocristale

Nanocristalele au fost obținute prin două căi, sub formă de: (i) suspensii apoase prin metoda reprecipitării și (ii) filme nanohibride prin dispersarea derivatului de fenotiazină în matrice de polimetilmetacrilat și polifluorenă.

Astfel au fost preparate trei serii de nanocristale de derivat de fenotiazină (**FhABr**): (i) o serie de nanocristale suspendate în soluție apoasă, prin varierea procentului de apă de la 99.1 % până la 99.8 % (cod probe: **1-6**), precum și două serii de nanocristale dispersate în matrice polimerică de (ii) polimetilmetacrilat (coduri: **1a-6a**) și (iii) polifluorenă (coduri: **1b-6b**), cu un conținut de **FhABr** de la 0.33 % la 1.66 %.

IV.1.3 Nanocristale. Morfologie și structură supramoleculară

Cu toate că reprecipitarea compusului **FhABr** în soluție apoasă a condus la un set de soluții clare din punct de vedere macroscopic, analiza DLS a evidențiat prezența de nanoparticule cu un diametru hidrodinamic mediu cuprins între 113 și 155 nm și un indice de polidispersitate cuprins între 0.09 și 0.2 (**Figura 40**). Analiza probelor după un interval de 7 zile, a evidențiat o creștere în dimensiune a nanoparticulelor deja existente în sistem la dimensiuni de până la 985 nm, cu un indice de polidispersitate de până la 0.4 (**Figura 40**).

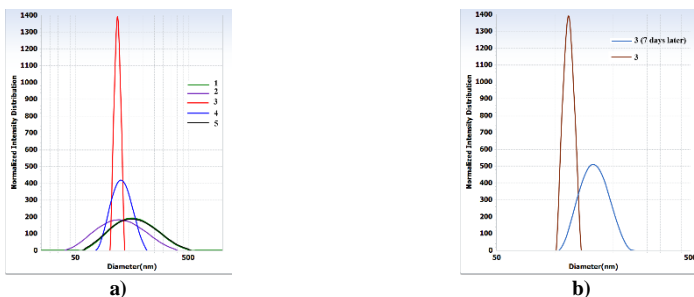


Figura 40. a) distribuția diametrului hidrodinamic mediu pentru probele **1-5**; **b)** influența îmbătrânirii (7 zile) asupra diametrului hidrodinamic mediu (proba **3**)

Dispersarea cromoforului **FhABr** în matrici de **PMMA** și **PF** a condus la filme subțiri, de sine stătătoare. Pentru toate filmele investigate, analiza SEM a arătat o suprafață netedă la nivel micrometric, cu forme circulare la nivel nanometric, indicând astfel cristalizarea compusului **FhABr** la nivel nanometric în matricea polimerică (**Figura 41 a, b, c**).

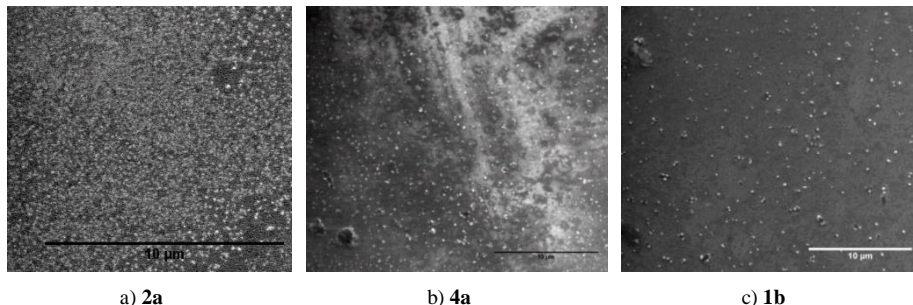


Figura 41. Imagini reprezentative ale filmelor obținute, înregistrate prin analiza SEM (**a, b, c**)

IV.1.4 Comportament fotofizic

Spectrul UV-vis înregistrat pe o soluție de cromofor **FhABr** în THF (1.33×10^{-5} M) a prezentat patru maxime de absorbție. Prin comparație, în spectrul de absorbție înregistrat pe nanocristalele formate în soluție apoasă s-a înregistrat o deplasare batocromă a maximelor de absorbție (277, 299, 348, 404 nm), fapt ce denotă producerea tranzițiilor electronice pentru valori mai mici ale energiei unde de excitare, indicând un posibil aranjament de tip „cap-coadă” al nanocristalelor. Intensitatea caracteristică tranzițiilor benzenoidice de tip $\pi-\pi^*$ a scăzut ușor, în timp ce cea specifică transferului de sarcină intramolecular a crescut, acest lucru fiind în concordanță cu restricționarea rotirii intramoleculare în stare solidă, fapt ce potențează conjugarea electronică [12]. Maximalele de absorbție înregistrate în timp, suferă o deplasare batocromă progresivă, de la starea de soluție către starea de nanocristale suspendate în apă, și mai departe către starea de film cristalin.

Putem afirma în mod cert că intensitatea luminii emise a fost afectată în mod drastic de natura arhitecturării supramoleculare a compusului **FhABr**: cea mai mare intensitate a fost înregistrată în soluție, când este de așteptat ca moleculele să fie practic izolate, pe când cea mai mică intensitate s-a putut observa în cazul filmului de cromofor cristalizat. Varierea concentrației

de cromofor în soluțiile apoase cât și în matricile polimerice nu pare să fi afectat profilul emisieii în mod semnificativ, dar a afectat în schimb intensitatea acestuia.

O influență clară a lungimii de undă de excitație asupra intensității emisieii a putut fi observată în momentul înregistrării valorilor randamentului cuantic (**Tabelul 16-17**).

Tabelul 16. Valorile randamentului cuantic pentru cromoforul **FhABr** în soluție, nanocristale în soluție apoasă și filmul cristalin

Cod	Conc mol/L	QY($\lambda_{ex} = 348$ nm)	QY($\lambda_{ex} = 404$ nm)
0	$1.33 \cdot 10^{-5}$	24.8	54.6
1	$0.66 \cdot 10^{-5}$	11.3	18.7
2	10^{-5}	15.4	35.4
3	$1.33 \cdot 10^{-5}$	20.06	34.7
4	$2 \cdot 10^{-5}$	11.64	23.51
5	$2.66 \cdot 10^{-5}$	11.73	19.43
FhABr	cristal	2.12	4.2

Tabelul 17. Valorile randamentului cuantic pentru probele de nanocristale dispersate în matrici polimerice de **PMMA (1a-6a)** și **PF (1b-6b)**

Cod	QY ($\lambda_{ex} = 348$ nm)	QY ($\lambda_{ex} = 404$ nm)
PMMA/PF	0 / 7.01	0 / 19.07
1a/1b	8.17 / 9.37	35.98 / 26.93
2a/2b	7.2 / 13.29	31.4 / 32.44
3a/3b	7.12 / 18.06	27.55 / 39.04
4a/4b	11.21 / 17.25	45.38 / 37.28
5a/5b	9.41 / 16.72	33.14 / 38.68
6a/6b	9.44 / 14.64	31.44 / 36.25
FhABr cristal	2.12	4.2

IV.2 Obținerea de cocristale organice cu proprietăți emise

IV.2.2 Obținere. Caracterizare structurală

Pentru creșterea de cocristale au fost utilizate șase rapoarte de combinare a celor două componente, **FhBr₂** și **FhABr** (Tabelul 18).

Tabelul 18. Raporturi de combinare ale celor doi cromofori în vederea obținerii de cocristale

FhABr :FhBr₂	0 :100	50 :50	40 :60	30 :70	25 : 75	10 :90	100 :0
Cod	FhBr ₂	CC1	CC1.5	CC	CC1.25	CC9	FhABr

Un prim indiciu asupra formării acestor tipuri de combinații a fost obținut cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară de proton (¹H-RMN) realizat pe soluția obținută prin dizolvarea unui monocristal.

Toate aceste combinații au crescut sub formă de monocristal, fapt ce a permis analiza prin difracție de raze X (Figura 48).

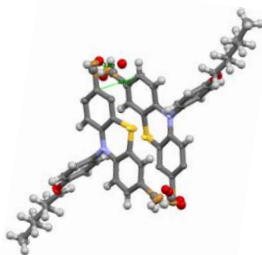


Figura 48. Structura cocrystalului CC (raport 30/70)

IV.2.4 Microscopie de fluorescență

Formarea de sisteme pe bază de nanocristale de cromofor **FhABr** dispersate într-o matrice solidă cristalină de compus **FhBr₂** a fost confirmată cu ajutorul microscopiei de fluorescență.

IV.2.5 Proprietăți fotofizice

Proprietățile optice ale cocristalelor au fost măsurate prin excitarea cu maximele de absorbție ale celor două cristale pure. Așa cum se poate observa din **Tabelul 19**, la excitare cu maximul de absorbție corespunzător transferului de sarcină în cristalul **FhABr** se observă o tendință crescătoare a randamentului cuantic pe măsură ce cantitatea de luminofor **FhABr** scade, de la 11 % la 27.15 %, în timp ce la excitare cu maximul de absorbție al scheletului conjugat și al cristalului **FhBr₂** valorile cresc de la 3.3 % la 7.8 %.

Tabel 19. Valorile randamentului cuantic obținute pe cocristale/filme de cocristale

Cod	FhBr ₂	CC1	CC1.5	CC	CC1.25	CC9	FhABr
ϕ monocristal	0,7	11,2/(3,7)	-	17,2/(6.07)	17,3/(3.8)	27,1/(7.8)	2,12
ϕ film	2,1	3,3(3.7)	12.9(8.2)	33.4(14.2)	42(19.9)	37,8(12.0)	2,33

*valorile randamentului cuantic din paranteze sunt obținute la excitarea cu maximul absorbției corespunzător compusului FhBr₂, în timp ce valorile principale sunt obținute la excitarea cu maximul de absorbție corespunzător transferului de sarcină al compusului FhABr

Întrucât materialele solide sunt preferate în construcția de LED-uri, au fost turnate filme din soluțiile amestecurilor **FhABr:FhBr₂**, și analizate atât din punct de vedere optic cât și morfologic. În mod surprinzător s-a obținut o creștere mai accentuată a randamentului cuantic al acestora în comparație cu cel al cocristalelor, valoarea acestuia atingând valori de 42 %.

IV.3 Hidrogeluri luminescente pe bază de chitosan și fenotiazină

IV.3.1 Obținerea hidrogelurilor și a xerogelurilor

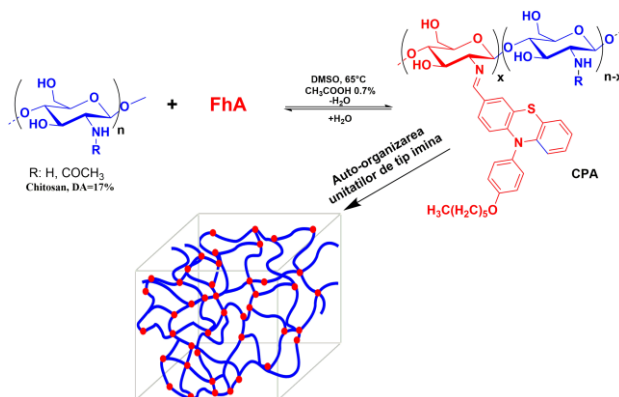
În studiul de față este raportată o serie nouă de hidrogeluri pur organice obținute prin condensarea acidă dintre o monoaldehidă fotoactivă și chitosan. Drept cromofor a fost utilizată o aldehidă pe bază de fenotiazină, obținută anterior, ce s-a dovedit a avea un randament cuantic eficient în stare solidă datorită geometriei sale de tip fluture, care duce la diminuarea fenomenului de dezexcitare non-radiativă (**FhA**). Pentru a obține o serie de hidrogeluri cu densități de reticulare diferită, au fost folosite cantități diferite de aldehidă (**Tablelul 20**). Xerogelurile au fost obținute prin liofilizarea hidrogelurilor corespunzătoare.

Tablelul 20. Cantitățile de reactanți utilizați în obținerea hidrogelurilor

Cod	CPA1	CPA2	CPA3	CPA4	CPA5
Raport molar NH ₂ /CHO	1:0.05	1:0.1	1:0.2	1:0.3	1:0.4
Chitosan (g)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Aldehidă (g)	0.00295	0.0059	0.01185	0.0178	0.02375

IV.3.1.1 Mecanismul de gelifiere. Dovezi experimentale

Hidrogelurile luminescente au fost obținute prin reacția de condensare acidă dintre chitosan și monoaldehida derivată de fenotiazină (**Schema 8**).



Schema 8. Reprezentarea schematică a sintezei hidrogelurilor luminescente

Grefarea aldehidei luminescente pe lanțurile de chitosan a fost demonstrată cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu prin apariția în spectru a benzii caracteristice grupării imină la 1648 cm^{-1} sub forma unui pic ascuțit, diferit de umărul specific vibrației legăturii amidă din chitosan.

Pentru a confirma schimbările morfologice evidențiate de spectroscopia în infraroșu, xerogeluri au fost analizate prin tehnica difracției de raze X la unghi larg. După cum se poate observa în **Figura 54**, chitosanul semicristalin a fost transformat prin reacția de iminare într-un material mai ordonat. Fenomenul de gelifiere poate fi explicat pe baza faptului că același lanț de chitosan poate trece prin diferiți clusteri ordonați, formând astfel o rețea în care clusterii de imină joacă rolul de noduri de reticulare, după cum se poate observa în **Schema 8**.

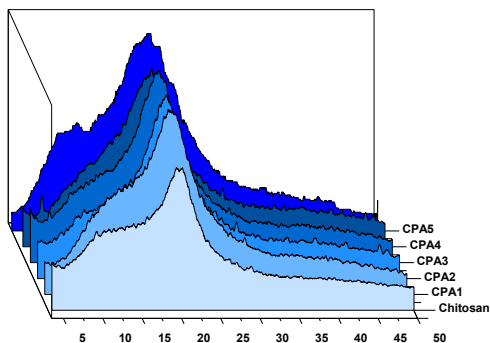


Figura 54. Difractogramele înregistrate pentru chitosan și hidrogelurile luminescente

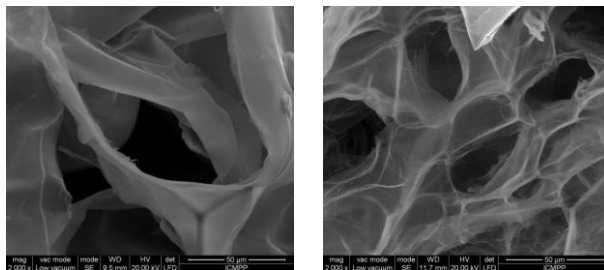
IV.3.2 Comportamentul termotropic

Pentru a confirma formarea clusterilor ordonați, hidrogelurile au fost analizate prin tehnica microscopiei în lumină polarizată. Toate probele au prezentat o birefrință puternică caracteristică sistemelor ordonate, confirmând datele din difracția de raze X.

IV.3.3 Microstructura

Analiza xerogelurilor cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj a evidențiat o morfologie de tip burete cu pori interconectați cu un diametru de aproximativ $50\text{ }\mu\text{m}$ (**Figura 56**). Ceea ce se remarcă în mod deosebit este grosimea foarte mică a pereților porilor atribuită

densității scăzute de noduri de reticulare, ce conduc la formarea unei rețele hidrofile elastice, capabile să rețină cantități mari de apă și prin urmare să formeze pori largi în timpul procesului de liofilizare. Nu au fost observate cristale micrometrice, ceea ce indică faptul că acestea sunt de natură nanometrică, plasate în pereții solizi ai porilor.



c) CPA4

d) CPA5

Figura 56. Imagini SEM ale hidrogelurilor

IV.3.4 Comportamentul fotofizic al hidrogelurilor/xerogelurilor

Au fost investigate proprietățile fotofizice atât a hidrogelurilor cât și a xerogelurilor prin spectrometria de absorbție/emisie, urmărindu-se următorii parametri: maximele de absorbție și emisie, deplasările Stokes, randamentul cuantic absolut și coordonatele deromaticitate. Pe lângă acestea, în vederea unei mai bune înțelegeri asupra originilor proprietăților fotofizice, s-au realizat comparații cu aldehida precursoră și cu alte imine ce conțin nucleul de fenotiazină.

Spectrele de absorbție ale hidrogelurilor au prezentat benzi suprapuse cu două maxime de absorbție în domeniul UV, la 360 și 395 nm, precum și un maxim de absorbție de o energie mai scăzută în domeniul vizibil, la 480 nm, conferind un profil foarte larg.

În momentul turnării pe un suport, toate hidrogelurile formează filme de sine stătătoare, flexibile și transparente. Iluminate cu ajutorul unei lampe UV, acestea emit lumină puternică de culoare verde-gălbui. Proprietățile emise au fost investigate prin înregistrarea valorilor randamentului cuantic absolut și a coordonatelor deromaticitate, la excitarea probelor cu lungimea de undă corespunzătoare maximelor de absorbție (**Tabelul 21**).

Tabelul 21. Valorile randamentului cuantic absolut (Φ_n) înregistrate pe hidrogeluri/xerogeluri, prin excitarea cu lungimi de undă corespunzătoare maximelor de absorbție

Cod	Hidrogeluri			Xerogeluri		
	λ_{ex^1}	λ_{ex^2}	λ_{ex^3}	λ_{ex^1}	λ_{ex^2}	λ_{ex^3}
CPA1	25.4	29.1	32.8	43	25.7	11.4
CPA2	25.9	27.0	25.0	48.1	26.8	13.3
CPA3	29.3	25.2	26	40.4	24.7	14.3
CPA4	29.5	27	24.11	44.5	21.2	11.9
CPA5	29.8	25.3	32.1	51	25.8	9.8

λ_{ex^1} : 360 nm; λ_{ex^2} : 395; 393; 395; 390; 406; λ_{ex^3} : 481; 487; 484; 480; 479

În cazul xerogelurilor s-a observat un comportament diferit. Valorile înregistrate pentru randamentul cuantic absolut au variat între 9.8 și 51 %.

Proprietățile optice ale ambelor tipuri de material, hidrogel și xerogel, s-au păstrat foarte bine în timp. Măsurătorile efectuate după 3 luni de la obținerea acestora au dat valori similare cu cele efectuate inițial, demonstrând astfel stabilitatea optică a materialelor, o trăsătură esențială în domeniul optoelectronicii.

IV.3.6 Investigarea hidrogelurilor luminescente ca senzori de metale

În vederea realizării acestui studiu a fost necesară obținerea unui material de dimensiuni controlabile. Practic, prin turnarea unei soluții semivâscoase pe un suport flexibil din teflon, am reușit să obținem filme luminescente omogene de hidrogel de dimensiuni mari (10x10 cm) și cu o grosime de aproximativ 1 mm, după cum se poate vedea și în **Figura 61**. În vederea testărilor, au fost obținute prin liofilizare filme de xerogel din care s-au tăiat bucăți de 1.5x1.5 cm, de greutate egală.

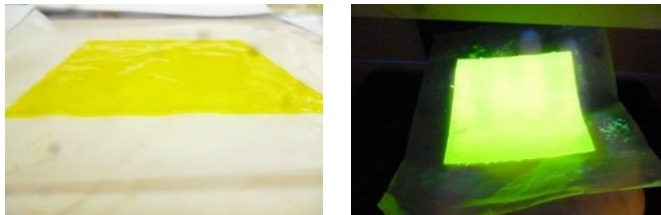


Figura 61. Imagini reprezentative ale filmului de hidrogel și proprietățile sale emise

Testările au fost realizate preliminar pe un set de 15 soluții apoase ale unor săruri metalice, menținând o concentrație constantă de 1 % (**Figura 62**). În cazul a patru soluții ce conțin metale grele a fost identificat un comportament diferit în ceea ce privește emisia de lumină (**Figura 62**).

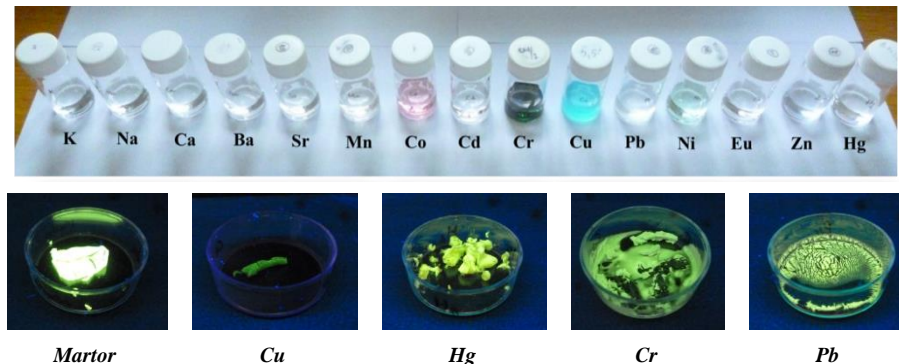


Figura 62. Setare experiment – detecție metale grele

Prezența metalelor în xerogelurile analizate a fost determinată în mod calitativ cu ajutorul unui spectrometru de tip ED-XRF. Prin comparație cu proba martor, analiza XRF efectuată pe celelalte probe a arătat prezența metalelor în toate cele 14 cazuri.

Modul în care toți acești ioni metalici interacționează cu materialul obținut a fost investigat și cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu.

Influența metalelor grele asupra probelor de xerogel analizate s-a oglindit și în valorile înregistrate pentru randamentul cuantic în stare solidă, în momentul excitației cu lungimea de undă de 395 nm (**Tabelul 22**). După cum era de așteptat, cea mai mică valoare (7.66 %) s-a înregistrat pe proba tratată cu o soluție ce conține ioni de Cu.

Tabelul 22. Valorile randamentului cuantic înregistrate pe probele de xerogel

Cod	Martor	Na	K	Ba	Ca	Mn	Co	Ni
QY(%)	28.68	19.68	27.93	27.11	24.64	17.64	7.92	10.22
Cod	Cu	Zn	Cr	Cd	Sr	Hg	Pb	Eu
QY(%)	7.66	31.67	10.32	34.94	30.47	22.8	36.62	41.5

Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată “**Derivați de fenotiazină pentru aplicații optoelectronice**” are 222 pagini împărțite în cinci capitole ce includ 8 scheme, 28 tabele, 100 figuri și 313 note bibliografice. Aceasta este structurată în două părți – un studiu de literatură (**Partea I – Capitolul I, subcapitolele I.1 – I.4**) și partea de contribuții proprii (**Partea II – Capitolul II, III, IV, V**) și se încheie cu un set de concluzii generale.

Rezultatele originale din partea a doua a tezei au fost structurate în patru capitole și s-au axat pe următoarele direcții:

- Obținerea și caracterizarea unor derivați de fenotiazină bromurați/iodurați
- Sinteza și caracterizarea de poliazometine pe bază de fenotiazină cu emisie eficientă de lumină în stare solidă
- Obținerea și caracterizarea de materiale luminescente pornind de la o serie de cromofori derivați de fenotiazină: nanocristale, cocristale, hidrogeluri/xerogeluri

Din toate aceste studii s-au desprins următoarele concluzii:

1. Cu scopul studierii influenței atomului de brom asupra eficienței emisiei, a fost proiectată și sintetizată o serie de nouă derivați de fenotiazină atât bromurați cât și nebromurați ce conțin diverse unități electrono-acceptoare de tip formil, carboxil sau cianoacril. Drept rute de sinteză, au fost utilizate tipuri de reacții cunoscute, precum: eterificarea Williamson, reacția Ullmann, formilarea Vilsmeier-Haak, condensarea Knoevenagel, bromurarea cu N-bromsuccinimidă

➤ Structura compușilor a fost confirmată prin spectroscopia în infraroșu, prin decelarea în spectru a benzilor de vibrație caracteristice miezului central de fenotiazină precum și a benzilor de vibrație specifice noilor grupări introduse: vibrația legăturilor $C\equiv N$ (2219 cm^{-1}), vibrația legăturilor $C=O$ aldehydice ($1725 - 1662\text{ cm}^{-1}$), vibrația legăturii $C-Br$ ($1167 - 1027\text{ cm}^{-1}$)

➤ Spectrele de rezonanță magnetică nucleară de proton au confirmat atât structura noilor derivați de fenotiazină sintetizați, cât și puritatea acestora

➤ Difracția de raze X pe monocristal a demonstrat faptul că toate aceste structuri prezintă geometrii moleculare cu un grad ridicat de similitudine, cu lungimi ale legăturilor și mărimi ale unghiurilor în concordanță cu valorile regăsite în literatura de specialitate pentru alți compuși pe bază de fenotiazină. Utilizarea a diverse grupări funcționale a condus la diferite

moduri de împachetare a monocristalelor, evidențiind încă o dată importanța lor ca blocuri structurale în designul compușilor pentru diverse aplicații. Un lucru foarte interesant este dat de faptul că unitatea fenotiazină din compușii cu unități formil adoptă o conformație aproape planară, puțin întâlnită printre derivații săi, cu valori ale unghiului diedru de 178.8 ° și respectiv 176.6 °

- Introducerea atomului de brom drept substituent a condus la o creștere mai pronunțată a punctului de topire, indicând implicarea sa activă în conjugarea electronică
- Maximele de absorbție înregistrate în spectrele UV-vis suferă o deplasare batocromă pe măsură ce caracterul electrono-acceptor al substituenților grefați crește, în timp ce prezența substituentului brom nu pare să influențeze semnificativ poziția acestora
- Toți cromoforii analizați emit lumină intensă în domeniul vizibil, culoarea luminii emise (de la albastru la portocaliu) fiind în strânsă legătura cu delocalizarea electronică. Cum culoarea luminii emise este în strânsă legătura cu gradul de conjugare al moleculei, deplasarea vizibilă spre roșu a maximelor de emisie a fost explicată prin diferențele considerabile dintre tăria electrono-acceptoare a grupărilor grefate
- În soluții diluate de acetonitril, randamentul cuantic absolut a crescut progresiv cu creșterea capacității electrono-acceptoare a grupărilor grefate, ajungând la o valoare maximă de 71 %. S-a constatat că prezența atomului de brom a condus aproximativ la o dublare a randamentelor cuantice, fapt atribuit efectului de atom greu. În schimb, măsurarea randamentului cuantic în stare de film a indicat randamente cuantice mici, în jur de 2 %
- Atât curbele de voltametrie ciclică înregistrate, cât și valorile parametrilor electrochimici au sugerat abilitatea acestor materiale de a funcționa ca substrat activ în dispozitive electronice

2. Cu scopul investigării influenței atomului de iod asupra eficienței emisie, a fost sintetizată o serie de cinci derivați iodurați de fenotiazină, respectând aceleași rute de sinteză ca în cazul derivaților bromurați. Compușii obținuți au fost caracterizați din punct de vedere structural și fotofizic

- Spectroscopia în infraroșu a confirmat obținerea acestor compuși prin apariția în spectru atât a benzilor caracteristice nucleului de fenotiazină, cât și a benzilor de vibrație specifice noilor grupări introduce, de exemplu vibrația legăturilor C-I (740 cm^{-1}), vibrația legăturilor C=O aldehidice (1680 cm^{-1})

- Structura compușilor a fost confirmată de spectrele $^1\text{H-RMN}$, atât prin prezența deplasărilor chimice corespunzătoare, cât și prin raportul corect al integralelor lor
- Difrakția de raze X pe monocristal a indicat o geometrie moleculară și o împachetare supramoleculară asemănătoare cu cea a derivaților bromurați. Și în această situație, în cazul compusului **PhIA** ce conține o grupare formil, s-a observat aceeași abatere de la conformația clasică tip “*fluture*” a nucleului fenotiazinic
- Studiul preliminar al proprietăților fotofizice a evidențiat că introducerea unui atom de brom pe derivatul iodurat de fenotiazină este însoțită de o deplasare spre albastru a luminii emise

3. A fost sintetizată o serie de patru poliazometine de tip donor-acceptor prin reacția de condensare dintre o dialdehidă de fenotiazină cu rol de donor și diamine (i) pe bază de fluoren cu rol de acceptor (**PF**, **PFR**, **PFRF**), sau (ii) polietilenglicol (**PPEG**), trei polimeri alternanți (**PF**, **PFR**, **PPEG**) și unul statistic (**PFRF**)

- Formarea legăturii imină a fost confirmată prin spectroscopia în infraroșu, prin apariția în spectru a vibrației caracteristice la $1620\text{ cm}^{-1} - 1638\text{ cm}^{-1}$, precum și a celorlalte benzi caracteristice
- Natura polimerică a compușilor studiați a fost investigată prin tehnica cromatografiei pe gel permeabil, care a indicat mase între $8100 - 15300\text{ (M}_w\text{)}$, cu un grad de polidispersitate cuprins între 1.14 și 1.22
- Poliazometinele cu rigiditate crescută cu grupări fluoren (**PF**, **PFR**, **PFRF**) au prezentat o morfologie semicristalină în timp ce poliazometina semiflexibilă cu grupări PEG a prezentat o morfologie cristalină, demonstrată atât prin difracție de raze X la unghi larg cât și prin microscopie în lumină polarizată
- În soluție, toți polimerii au prezentat o bandă principală de absorbție, cuprinsă între 401 și 424 nm, atribuită tranzițiilor $n-\pi^*$ și a celor $\pi-\pi^*$ ale sistemului conjugat. S-a observat o bună corelare între structura chimică a polimerilor și poziția acestui maxim de absorbție
- În comparație cu soluțiile de polimeri, în cazul filmelor depuse prin turnare s-a observat o deplasare batocromă a maximului de absorbție atribuită redistribuirii electronilor π în scheletul conjugat
- Valorile randamentului cuantic absolut, înregistrate pe soluțiile de polimeri, au fost cuprinse între 28 și 56 %, indicând o fotoluminescență eficientă a poliazometinelor ce

conțin în structură unități de tip fenotiazină. Valoarea randamentului cuantic a fost corelată cu creșterea conjugării electronice dintre donorul de tip fenotiazină cu unitățile acceptoare, incluzând și legătura azometină, fapt care a condus la o creștere a rigidității macromoleculii

➤ Analiza filmelor subțiri a acestor poliazometine a evidențiat o eficiență optică cu un randament cuantic maxim de 13 % în cazul polimerului cu gradul cel mai ridicat de conjugare (**PF**). Chiar dacă aceste valori sunt mai scăzute față de cele în soluție, după cum era de așteptat, ele sunt mai ridicate decât majoritatea valorilor raportate în literatura de specialitate pentru alte poliazometine

➤ Combinarea polimerilor semicristalini (**PF, PFR, PFRF**) cu cel semiflexibil (**PPEG**) a condus la obținerea de filme uniforme, fără defecte, cu o eficiență crescută a emisiei de lumină, atingându-se valori ale randamentului cuantic de până la 16 %. S-a concluzionat că dispersarea cromoforilor într-o matrice semiflexibilă cu structură chimică apropiată conduce la o îmbunătățire atât a calității filmelor depuse cât și a proprietăților fotofizice

4. În vederea creșterii eficienței emisiei de lumină în stare solidă, a fost obținută și caracterizată o serie de materiale luminescente pe baza unor derivați de fenotiazină descriși în **Capitolul II**, de tipul *nanocristalelor*, *cocristalelor* și *hidrogelurilor/xerogelurilor*

➤ Utilizând o monoaldehidă de fenotiazină bromurată, cu randament cuantic ridicat în soluție dar scăzut în stare solidă (aprox. 2 %), au fost obținute *nanocristale* sub formă de (a) suspensii apoase prin metoda reprecipitării și (b) filme nanohibride prin dispersarea derivatului de fenotiazină în matrice de polimetilmetacrilat sau polifluorenă

➤ Abilitatea derivatului de fenotiazină de a cristaliza fie în soluție apoasă, fie în matrice polimerică, a fost monitorizată prin mai multe tehnici complementare precum: difuzia luminii în regim dinamic (DLS), microscopia electronică de baleiaj (SEM), microscopia de forță atomică (AFM), microscopia optică în lumină polarizată (POM) și microscopia de fluorescență (MF)

➤ Analiza DLS efectuată pe suspensiile apoase a evidențiat prezența de nanoparticule cu un diametru hidrodinamic mediu cuprins între 113 și 155 nm și un indice de polidispersitate cuprins între 0.09 și 0.2

➤ Analizele SEM și AFM pe filmele nanohibride a evidențiat formarea de nanocristale cu valori ale diametrului mai mici de 105 nm

- Natura cristalină a nanoparticulelor obținute a fost confirmată de microscopia în lumină polarizată
 - Influența nanocristalizării asupra proprietăților luminescente a fost investigată prin înregistrarea spectrelor de emisie ale nanocristalelor dispersate în soluție apoasă și în matrice polimerică (**PMMA** și **PF**), utilizând ca și referințe spectrele de emisie ale soluției de cromofor și a matricilor polimerice. S-a ajuns la concluzia că natura arhitecturării supramoleculare a compusului **FhABr** afectează în mod drastic intensitatea luminii emise
 - Nanocristalele obținute s-au dovedit a fi eficiente din punct de vedere fotofizic, înregistrând valori ale randamentului cuantic absolut de 35 % în soluție apoasă, 45 % în matrice de polimetilmetacrilat și 39 % în matrice de polifluorenă
-
- O alternativă în obținerea de materiale luminescente eficiente s-a dovedit a fi reprezentată și de creșterea de *cocristale organice*. Pentru acest studiu au fost aleși doi compuși analizați în **Capitolul II**, derivatul de fenotiazină cu grupare formil și brom (**FhABr**) și un derivat de fenotiazină substituit cu două grupări brom (**FhBr₂**). De precizat că filmele acestor compuși au arătat randamente cuantice mici de 2.33 și respectiv 0.7 %
 - Designul rational în alegerea compușilor **FhABr** și **FhBr₂** pentru obținerea de cocristale s-a bazat pe următoarele considerente: a) cromoforul **FhABr** a dovedit o capacitate bună de cristalizare atât sub formă de monocristale cât și sub formă de nanocristale; b) compusul **FhBr₂** a fost ales atât datorită similarităților structurale cu compusul **FhABr**, cât și datorită prezenței atomilor de brom care pot facilita apariția legăturilor de halogen, dovedite ca fiind benefice pentru îmbunătățirea emisie prin promovarea fenomenului de cuplare spin-orbită și astfel prin apariția fosforescenței
 - Obținerea acestor materiale a fost dovedită prin înregistrarea difracției de raze X pe monocristale, înregistrarea spectrelor RMN de proton dar și cu ajutorul microscopiei de fluorescență
 - Tehnica difracției de raze X pe monocristal a confirmat apariția legăturilor de halogen, caracterizate prin distanțe Br...OC- mici, de 2.8 Å
 - Microscopia de fluorescență a indicat creșterea de nanocristale pe bază de cromofor **FhABr** în matricea solidă de derivat dibromurat **FhBr₂**
 - Creșterea de cocristale a condus la creșterea valorilor randamentului cuantic absolut de până la 27 %. Remarcabil a fost faptul că acest randament cuantic ridicat s-a obținut la excitare cu maximul benzii de absorbție corespunzător transferului de sarcină, fapt contrar

datelor de literatură care arată o îmbunătățire a proprietăților de emisie la scăderea lungimii de undă a luminii de excitație și deci creșterea energiei. Acest fapt a fost pus pe seama unei cuplări a efectului legăturilor de brom cu cel al transferului intramolecular de sarcină, care face ca efectul transferului de sarcină să devină unul benefic în vederea îmbunătățirii luminescenței

➤ A fost obținută o serie de șase *hidrogeluri luminescente* prin reacția de condensare acidă dintre biopolimerul chitosan și monoaldehida fotoactivă pe bază de fenotiazină **FhA**

➤ Gelifierea chitosanului cu ajutorul acestei aldehide a fost demonstrată cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu, prin apariția în spectru a benzii caracteristice grupării imină la 1648 cm^{-1} sub forma unui pic ascuțit, diferit de umărul specific vibrației legăturii amidă din chitosan

➤ Xerogelurile corespunzătoare obținute prin tehnica liofilizării au fost analizate prin tehnica difracției de raze X la unghi larg. Această tehnică a demonstrat faptul că, prin reacția de iminare, chitosanul semicristalin a fost transformat într-un material mai ordonat, cu un model de difracție caracteristic prezenței de structuri stratificate. Luându-se în considerație cantitatea scăzută de aldehidă utilizată în reacție, s-a concluzionat că aceste structuri stratificate au apărut datorită auto-ordonării iminelor hidrofobe pe bază de fenotiazină, și ele joacă practic rol de noduri de reticulare a lanțurilor de chitosan

➤ Analiza SEM pe aceste xerogeluri a evidențiat o morfologie de tip burete, care s-a remarcat în mod deosebit prin grosimea foarte mică a pereților porilor atribuită densității scăzute de noduri de reticulare. Porii au fost interconectați, cu dimensiuni de aprox. $60\ \mu\text{m}$, conducând la formarea unei rețele elastice, capabile să rețină cantități mari de apă

➤ Hidrogelurile au putut fi prelucrate sub formă de filme de mari dimensiuni ($10\times 10\text{ cm}$), transparente, cu proprietăți mecanice bune. În momentul aplicării a diferite procente de alungire între 20 și 100 %, hidrogelurile analizate au suferit o pierdere vâscoelastică între 5 și 35 %. Ruperea acestora a avut loc în momentul aplicării unei tensiuni de 0.22 MPa , la o alungire de 92 %

➤ Analiza fotofizică efectuată atât pe hidrogeluri cât și pe xerogelurile corespunzătoare a evidențiat faptul că aceste materiale au o capacitate mare de a emite lumină. Astfel, gelifierea chitosanului cu o monoaldehidă fotoactivă pe bază de fenotiazină a condus la obținerea unor materiale luminescente cu valori ale randamentului cuantic absolut de până la 32 % în cazul hidrogelurilor și 51 % în cazul xerogelurilor. Această eficiență remarcabilă

poate fi pusă pe seama designului materialelor obținute, ce combină abilitatea de emisie a fluoroforului pe bază de fenotiazină cu raportul ridicat suprafață/volum caracteristic materialelor microporoase

➤ Investigarea preliminară a capacității acestor xerogeluri de a funcționa ca senzori de metale a indicat modificări specifice ale proprietăților de luminescență în prezența a patru metale grele precum cupru, mercur, crom și plumb

Rezultatele prezentate în teză au fost publicate sub formă de articole științifice în reviste internaționale și naționale cotate ISI.

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. **Andrei Bejan**, Sergiu Shova, Mariana-Dana Damaceanu, Bogdan C. Simionescu, Luminita Marin, Structure-directed functional properties of phenothiazine brominated dyes: morphology and photophysical and electrochemical properties, *Crystal Growth & Design*, **2016**, 16, 3716-3730. (ISI: 3.972)
2. **Andrei Bejan**, Luminita Marin, Bogdan Chiricuta, Daniela Ailincăi, Bogdan C. Simionescu, A new phenothiazine blue light emitter. Synthesis, structure and photophysical properties, *Revue Roumaine de Chimie*, **2016**, 61, 291-297. (ISI: 0.37)
3. Andrei Bejan, Luminita Marin, Phenothiazine-based dyes in solar cell technology, *Memoirs of the Scientific Sections of the Romanian Academy*, Tome XL, **2017**
4. Luminita Marin, **Andrei Bejan**, Daniela Ailincăi, Dalila Belei, Poly(azomethine-phenothiazine)s with efficient emission in solid state, *European Polymer Journal*, **2017**, 95, 127-137. (ISI: 3.741)
5. **Andrei Bejan**, Daniela Ailincăi, Bogdan C. Simionescu, Luminita Marin, Chitosan hydrogelation with a phenothiazine based aldehyde: a synthetic approach toward highly luminescent materials, *Polymer Chemistry*, **2018**, 9, 2359-2369. (ISI: 4.927)
6. **Andrei Bejan**, Luminita Marin, Phenothiazine based nanocrystals with enhanced solid state emission, *Journal of Molecular Liquids*, **2018**, 265, 299-306. (ISI: 4.513)

Lucrări publicate în reviste cotate ISI (rezultate care nu sunt incluse în teză)

1. Daniela Ailincăi, **Andrei Bejan**, Irina Titorencu, Mioara Drobotă, Bogdan C. Simionescu, Imino-chitosan derivatives. Synthetic pathway and properties, *Revue Roumaine de Chimie*, **2014**, 59, 385-392. (ISI: 0.37)
2. **Andrei Bejan**, Dragos Peptanariu, Bogdan Chiricuta, Elena Bicu, Dalila Belei, Low molecular weight microfibers with light sensing properties, *Materiale Plastice*, **2017**, 54, 655-658. (ISI: 1.248)

Mobilități în timpul tezei de doctorat

1. Program Erasmus + “**Joint innovative training and teaching/learning program in enhancing development and transfer knowledge of application of ionizing radiation in materials processing**”, Universitatea Reims Champagne-Ardenne, Reims, Franța.
2. Program Erasmus + “**Joint innovative training and teaching/learning program in enhancing development and transfer knowledge of application of ionizing radiation in materials processing**”, Universitatea Tehnologică Kaunas, Kaunas, Lituania.

Doctorandul mulțumește următoarelor proiecte pentru suportul acordat:

1. “*Diode electroluminiscente organice flexibile cu emisie în alb pentru iluminare*”, PN-II-PT-PCCA-2013-4-1861.
2. “*Multifunctional dynamic hydrogels with tuned morphology for biomedical applications*”, PN-II-RU-TE-2014-4-2314.
3. “*SupraChem Lab*”, Horizon 2020 WIDESPREAD 2-2014: ERA Chair.
4. “*Platformă hibridă de comunicații prin lumină vizibilă și realitate augmentată pentru dezvoltarea de sisteme inteligente de asistență și siguranță activă a autovehiculelor*”, PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0917.
5. „*Închiderea lanțurilor de valoare din bioeconomie prin obținerea de bioproduse inovative cerute de piață*”, PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0569.

Participări la manifestări științifice naționale și internaționale

a) Comunicări orale

1. **Andrei Bejan**, Dalila Belei, Luminita Marin, Phenothiazine derivatives. The influence of the substituent upon optical and electrochemical properties, *Zilele Universității "Alexandru Ioan Cuza"*, *Conferința Facultății de Chimie*, **2014**, Iași, România. (*Premiul I pentru cea mai bună prezentare orală*)
2. **Andrei Bejan**, Luminita Marin, Dalila Belei, Tuning the emission color of phenothiazine by introduction of electron-withdrawing groups, *ICMSAPC: XIII International Conference on Materials Science, Applied Physics and Chemistry*, **2015**, Londra, Marea Britanie.
3. **Andrei Bejan**, Luminita Marin, Mariana Pinteala, Mihai Barboiu, Brominated phenothiazine dyes with tuned emission color: Supramolecular structure, photophysical and electrochemical properties, *ACS on Campus*, **2016**, București, România.
4. **Andrei Bejan**, Luminita Marin, Mariana Pinteala, Bogdan C. Simionescu, Phenothiazine dyes as efficient luminescent materials, *Ninth Cristofor I. Simionescu Symposium – Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science*, **2017**, Iași, România.

b) Postere

1. **Andrei Bejan**, Mariana Pinteala, Bogdan C. Simionescu, Luminita Marin, Phenothiazine dyes with tuned emission color, *Eighth Cristofor I. Simionescu Symposium – Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science*, **2016**, Iași, România.
2. **Andrei Bejan**, Mariana Pinteala, Mihai Barboiu, Luminita Marin, Supramolecular luminescent chitosan gels, *Zilele Universității "Alexandru Ioan Cuza"*, *Conferința Facultății de Chimie*, **2016**, Iași, România.
3. **Andrei Bejan**, Luminita Marin, Mariana Pinteala, Mihai Barboiu, Luminescent hydrogels based on imino-chitosan as promising materials in sensing applications, *EMN Meeting on Hydrogel Materials*, **2017**, Amsterdam, Olanda.
4. **Andrei Bejan**, Luminita Marin, Daniela Ailincăi, Dalila Belei, Polyazomethines based on phenothiazine dye with efficient green light emission in solid state, *EPF: European Polymer Federation Congress*, **2017**, Lyon, Franța.
5. **Andrei Bejan**, Anda Mihaela Olaru, Mariana Pinteala, Luminita Marin, Novel luminescent hydrogels based on chitosan, *4th International Conference on Bio-based Polymers and Composites*, **2018**, Balatonfüred, Ungaria.

Bibliografie selectivă

- 1) H. Wang, W. Xu, B. Zhang, *Journal of Chemical Crystallography*, **2012**, 42, 846-850.
- 2) A. Petran, A. Terec, E. Bogdan, A. Soran, E. Lakatos, I. Grosu, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 6803-6809.
- 3) A. Zbulica, M. Balan, D. Belei, M. Sava, B. C. Simionescu, L. Marin, *DYES AND PIGMENTS*, **2013**, **96**, 686-698.
- 4) M. T. Sharbati, F. Panahi, A. R. Nekoei, F. Emami, K. Niknam, *Journal of Photonics for Energy*, **2014**, 4, 043599-1.
- 5) E. Tozzo, S. Romera, M. P. dos Santos, M. Muraro, R. H. de A. Santos, L. M. Liaoc, L. Vizotto, E. R. Dockal, *J. Mol. Struct.*, **2008**, 876, 110–120.
- 6) K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coordin. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1420–1450.
- 7) A. Carreño, M. Gacitúa, D. Páez-Hernández, R. Polanco, M. Preite, J. A. Fuentes, G. C. Mora, I. Chávez, R. Arratia-Pérez, *New J. Chem.*, **2015**, **39**, 7822–7831.
- 8) W. L. Lim, C. W. Oo, Y. S. L. Choo, S. T. Looi, *Polymer*, **2015**, 71, 15–22.
- 9) S. Dineshkumar, A. Muthusamy, P. Chitra, S. Anand, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2015**, 29, 2605–2621.
- 10) I. Cianga, M. Ivanoiu, *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42, 1922–1933.
- 11) L. Marin, E. Perju, D. Damaceanu, *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47, 1284–1299.
- 12) Y. Hong, J. W. Y. Lama, B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, **2009**, 0, 4332-4353.