

Raport științific sintetic
privind implementarea proiectului IDEI (ID-PCE-2011-3-0035)
TITLUL: "POLIROTAXANI PE BAZA DE POLIMERI CONJUGATI PENTRU
APLICATII IN MICRO-OPTOELECTRONICA"
etapa 2012 si 2013

SCOP ȘTIINTIFIC: Proiectul și-a propus noi abordări privind obținerea de polirotaxani pe baza de polimeri conjugați, în vederea testării ca materiale emise pentru aplicații în opto-electronica.

1. Obiectivele proiectului:

Cercetările efectuate până în prezent s-au axat pe sinteza și caracterizarea din punct de vedere al proprietăților optice, electrochimice și morfologice ale următoarelor tipuri de polimeri conjugați:

**Oligoazometinelor aromatice cu și fără arhitecturi rotaxanice pe baza de 3,5-diamino-1,2,4-triazol și 1-pirencarboxaldehida*

**Copolimeri pe baza de derivați de fluorena cu unități donoare (4,4'-dibrom-4''-metiltrifenilamina) și acceptoare (2,7-dibrom-9-dicianometilenfluorena) în arhitecturi rotaxanice, distribuite statistic pe lanțul principal de poli (9,9-dioctilfluorena), în rapoarte molare 35:15:50 și 40:10:50, compararea proprietăților fotofizice cu cele ale polimerilor non-rotaxanici*

**Copolimeri alternanți pe baza de 9,9-dioctilfluorena și 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofen, drept compus de incluziune în permetilata β -ciclodextrina (PMe- β CD) sau persililata β -ciclodextrina (PS- β CD) și compararea proprietăților cu cele ale polimerilor model*

2. Obiectivele tehnico-științifice ale temei

- * Sinteza și caracterizarea structurală
- * Investigarea din punct de vedere al proprietăților termice, electro-optice, morfologice și de adeziune
- * Testarea ca materiale emise în celulele fotovoltaice
- * Activități de diseminare
- * Obiective manageriale și administrative

3. Rezultate

În etapa 2012 și 2013 de derulare a proiectului, au fost investigați din punct de vedere al proprietăților termice, electro-optice, morfologice și de adeziune următorii polimeri conjugați:

3.1. Oligoazometinelor aromatice

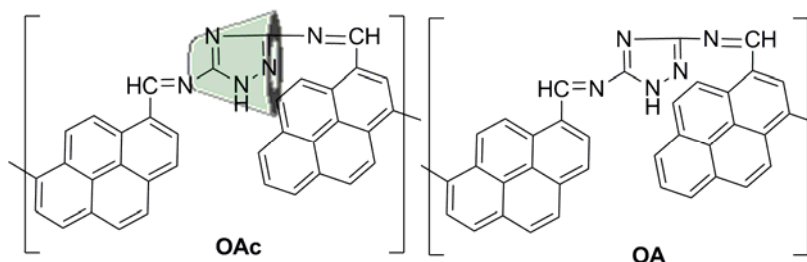


Figura 1. Structura chimică a oligoazometinelor aromatice cu și fără arhitecturi rotaxanice

4.1. Copolimeri pe baza de derivati de fluorena cu unitati donoare (4,4'-dibrom-4''-metiltrifenilamina) si acceptoare 2,7-dibrom-9-(dicianometilen)fluorena/ γ CD distribuite statistic pe lantul de poli(9,9-dioctilfluorena) in rapoarte molare 35:15:50 si 40:10:50

4.1.1. Sinteza copolimerilor s-a realizat prin policondensare oxidativa dintre 9,9-dioctilfluorena-2,7-bis(trimetilenborat) (**1**) cu 4,4'-dibrom-4''-metiltrifenilamina (**2**) drept molecula donoare si 2,7-dibrom-9-(dicianometilen)fluorena (**3**) drept molecula acceptoare, fie in stare libera (**PF**), fie drept molecula inclusa in γ CD (**PFc**). Structura chimica a copolimerilor pe baza de derivati de fluorena cu unitati donoare si acceptoare distribuite statistic pe lantul de poli(9,9-dioctilfluorena), este redata in Figura 2.

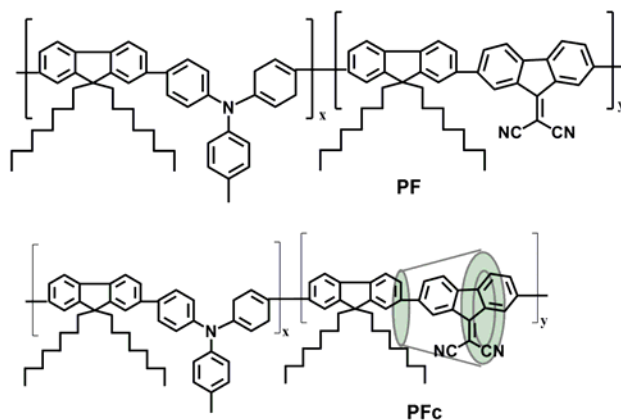


Figura 2. Structura chimica a copolimerilor pe baza de derivati de fluorena cu unitati donoare si acceptoare distribuite statistic pe lantul de poli(9,9-dioctilfluorena)

4.1.2. Proprietati fotofizice

4.1.2.1. Proprietatile optice in solutie de CHCl_3 ale compusilor **PF** si **PFc** sunt prezentate in Tabelul 1.

	Absorptie λ_{max} (nm)	Emisie λ_{max} ^a (nm)	$(\Phi_{\text{PL}})^{\text{b}}(\%)$
PF	380	440	7
PFc	380	437	19

Tabel 1. Proprietatile optice ale copolimerilor **PF** si **PFc** in filme

^a Masuratori in film ($\lambda=380$ nm). ^b Randamentul fluorescenței in solutie de THF determinata prin utilizarea 9,10-difenilantracen ca standard ($\Phi_{\text{PL}} = 93\%$)

Compararea spectrului de absorptie in solutie si in film (Fig. 3), a indicat ca prin incluziunea in cavitatea macrociclului de γ -ciclodextrina, asistam la reducerea fenomenului de agregarea (o deplasare hipsocromica, $\lambda=2$ nm).

4.1.2.2. Proprietatile electrochimice

Proprietatile electrochimice ale copolimerilor **PF** si **PFc**, sunt prezentate in Tabelul 2.

Diagrama energetica HOMO/LUMO a copolimerilor utilizand ITO drept anod si Al drept catod, demonstreaza cert ca ambii copolimeri pot fi testati ca materiale emise in obtinerea de OLED-uri.

Tabel 2. Proprietatile electrochimice ale copolimerilor **PF** si **PFc**

	PF, 1st CV	PFc, 1st CV
<i>Dopare p</i>	$E_{p,onset} +0.89\text{ V}$ $E_{p,a} +1.08\text{ V}$ $E_{p,c} +1.02\text{ V}$	$E_{p,onset} +1.06\text{ V}$ $E_{p,a} +1.28\text{ V (sh.)}$ $E_{p,c} +1.08\text{ V}$
<i>Dopare n</i>	$E_{n,onset} -2.03\text{ V}$ $E_{p,r} -2.30\text{ V (sh.)}$ $E_{p,a} -2,23\text{ V}$	$E_{n,onset} -1.98\text{ V}$ $E_{n,r} -2.27\text{ (sh)}$ $E_{n,a}$ <i>no peak</i>
Energie de banda determinata prin voltametrie ciclica	$\Delta E_{onset} 2.92\text{ V}$	$\Delta E_{onset} 3.04\text{ V}$
Energie de banda determinata prin ecuatia (ΔE_g) = $1240/\lambda_{onset}$)	$\Delta E_g 2.93\text{ eV}$	$\Delta E_g 2.94\text{ eV}$
Nivele energetice	HOMO -5.25 eV LUMO -2.33 eV	HOMO -5.42 eV LUMO -2.38 eV

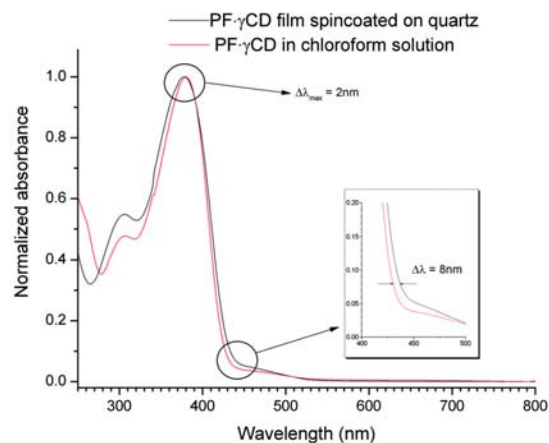


Figura 3. Spectre de absorbtie ale copolimerului **PFc** in solutie (CHCl_3) (rosu) si in film (negru)

4.1.2.3. Proprietatile morfologice

Proprietatile morfologice studiate prin AFM, au indicat o suprafata mult mai uniforma a polimerului rotaxanic comparativ cu cel non-rotaxanic, Figura 4. De asemenea, investigatiile AFM efectuate pe o suprafata de scanare de $3 \times 3\text{ }\mu\text{m}^2$, demonstreaza prezenta unui singur pic care reflecta ca ambii copolimeri prezinta o suprafata neteda si uniforma ce prezinta interes din punct de vedere al proprietatilor de utilizare.

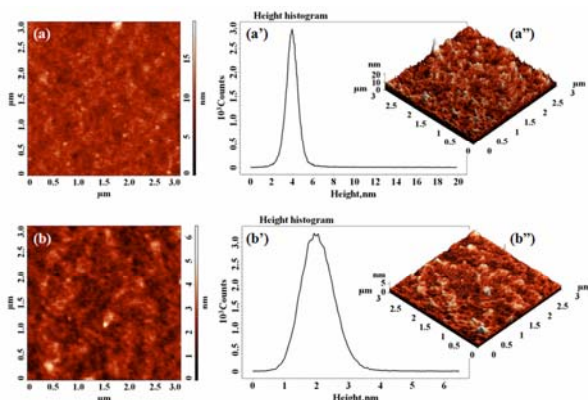


Figura 4. 2D si 3D AFM pentru **PF** (a, a'') and **PFc** film (b, b'') si inaltimea de distributie (a', b') pentru copolimerul in raport molar 35:15:50

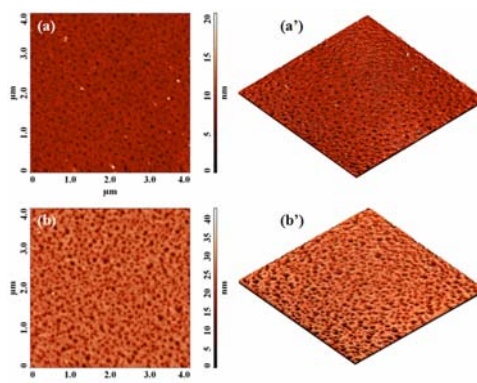
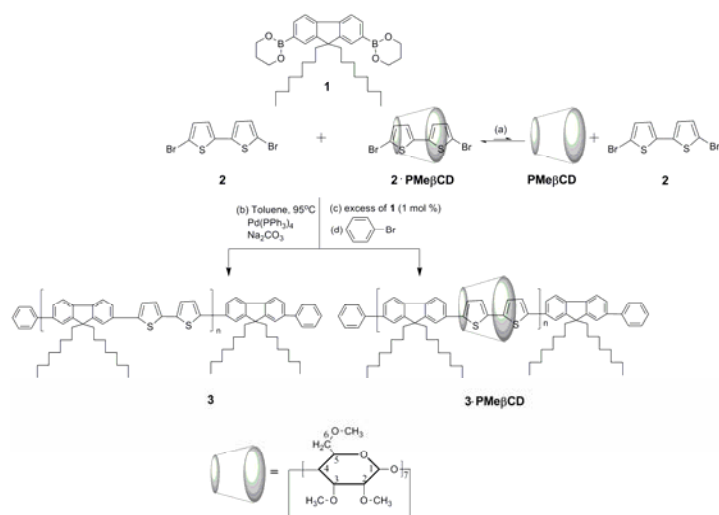


Figura 5. 2D si 3D AFM pentru **PF** (a, a'') and **PFc** film (b, b'') in raport molar 40:10:50

OBS. Trebuie mentionat ca polimerul sintetizat in raport molar 40:10:50, prezinta o suprafata poroasa care recomanda utilizarea ca membrane microporoase, Figura 5.

5.1. Copolimeri alternanti in arhitecturi rotaxanice pe baza de 9,9-dioctilfluorena si 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofen drept compus de incluziune in permetilata β -ciclodextrina (PMe- β CD)



Schema 1. Sinteza copolimerilor **3** si **3•PMeβCD**

5.1.1.1. Caracterizarea prin ESI-MS

Caracterizarea prin ESI-MS a demonstrat posibilitatea de incluziune a monomerului **2** in cavitatea interioara a PMeβCD, Figura 6.

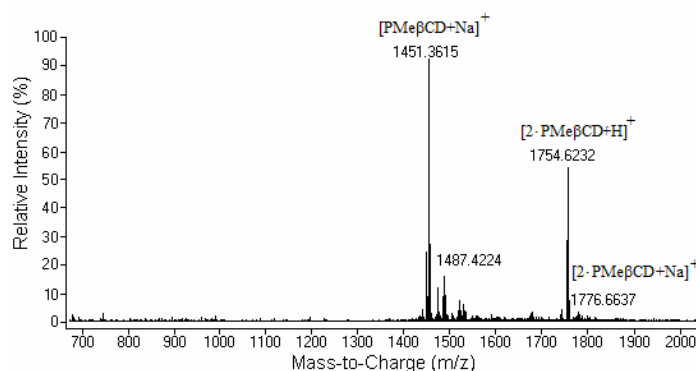


Figura 6. ESI-MS caracterization a compusului de incluziune **2•PMeβCD** in 9/1 v/v CHCl₃/CH₃OH

Trebuie mentionat faptul, ca datorita caracterului non-polar al copolimerilor, nu au putut fi obtinute rezultate fezabile prin analiza ESI-MS.

5.1.2. Caracterizarea morfologica prin AFM

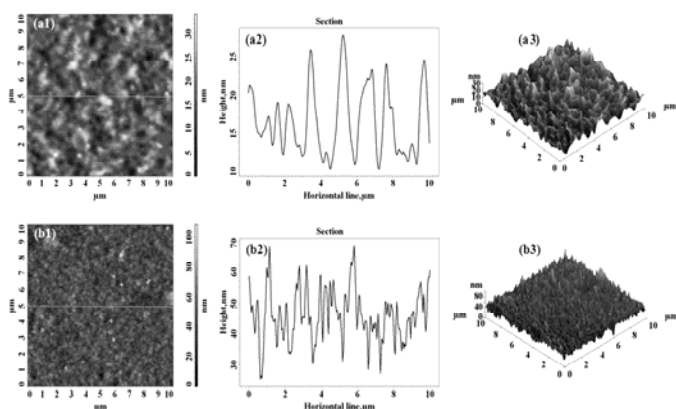


Figura 7. 2D si 3D AFM pentru **3** (a1, a3), **3•PMeβCD** (b1, b3) si inaltimea de distributie (a2, b2)

6. Studiul comparativ ale proprietatilor fotofizice pentru copolimerii pe baza de 9,9-dioctilfluorena si 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofen, drept compus de incluziune in permetilata β -ciclodextrina (PMe- β CD) sau persililata β -ciclodextrina /(PS- β CD) privind proprietatile de utilizare

Structura chimica a copolimerilor investigati este redata in Figura 8.

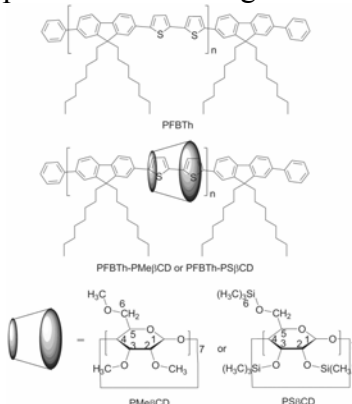


Figura 8. Structura chimica a poli(9,9-dioctilfluorena-*alt*-bitiofen/permetilata sau persililata β -ciclodextrina)

6.1. Proprietati optice

6.1.1. Caracterizare UV-Vis si fluorescenta

Cum era de asteptat copolimerii prezinta absorbtie in domeniul albastru cu maxim la 450 nm, Figura 9. Spectrele de fluorescenta au indicat cateva suprapuneri intre absorbtia si emisia copolimerilor care in general afecteaza tranzitiile 0-0, Figura 10.

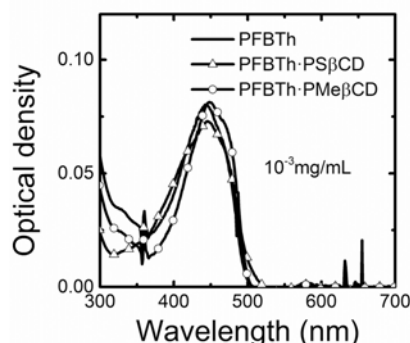


Figura 9. Absorbtia UV-Vis a copolimerilor in solutie de THF la concentratie de 10^{-3} mg mL⁻¹

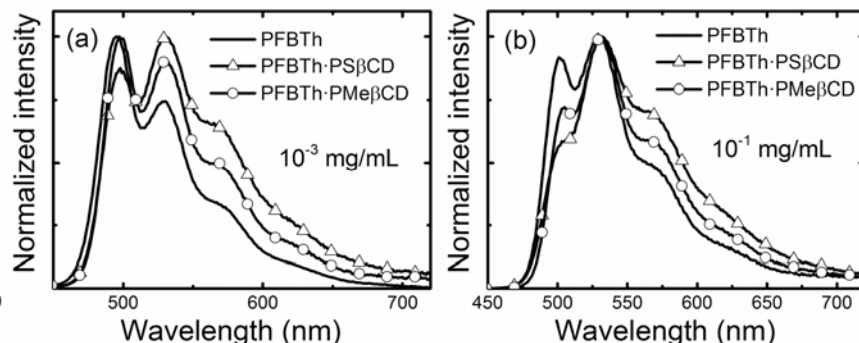


Figura 10. Fluorescenta de emisie in THF a copolimerilor **PFBTh**, **PFBTh•PS β CD**, si **PFBTh•PMe β CD** polirotaxani la concentratii $[c = 10^{-3}$ mg mL⁻¹] (a) si $[c = 10^{-1}$ mg mL⁻¹] (b)

Eficienta fluorescentei copolimerilor si valorile timpilor de viata ale copolimerilor studii este prezentata in Tabelul 3.

Polimer	PLQE (%)	Lifetime (τ) (ps)
PFBTh	56 ± 6	510
PFBTh•PSβCD	47 ± 5	520
PFBTh•PMeβCD	49 ± 5	500

Tabel 3. Eficienta fluorescentei si valorile timpilor de viata a copolimerilor la concentratie $[c = 10^{-3}$ mg mL⁻¹] in solutie de THF

6.1.2. Proprietatile electrochimice si diagrama energetica HOMO/LUMO (eV) ale copolimerilor **PFBTh**, **PFBTh•PS β CD**, si **PFBTh•PMe β CD**

Proprietatile electrochimice si energiile de banda (eV) ale copolimerilor **PFBTh**, **PFBTh•PS β CD**, si **PFBTh•PMe β CD**, sunt redade in Tabel 4.

Polymer	$E_{n, \text{onset}}^a$	$E_{p, \text{onset}}^b$	E_{HOMO}^c	E_{LUMO}^c	E_g^d
PFBTh	-1.70	1.27	-5.63	-2.66	2.97
PFBTh•PSβCD	-1.87	1.28	-5.51	-2.39	3.12
PFBTh•PMeβCD	-1.97	1.15	-5.64	-2.49	3.15

^a Potential de reducere. ^b Potential de oxidare. ^c $E_{\text{HOMO}} = -e (E_{p, \text{onset}} - 0.44) - 4.80$ (eV),
 $E_{\text{LUMO}} = -e (E_{n, \text{onset}} - 0.44) - 4.80$ (eV). ^d Energia de banda ($E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$).

6.1.3. Proprietati morfologice

Investigatiile AFM indica clar ca polirotaxanul cu **PMeβCD** prezinta o mai mare tendinta de a se organiza in fibre fapt ce demonstreaza utilizarea lor ca fire moleculare conductoare cu certe aplicatii in optoelectronica, Figura 11.

6.1.4. Proprietati de utilizare ca celule fotovoltaiice

Parametrii fotovoltaiici ale celulelor constituite din copolimerii PFBTh, PFBTh•PSβCD si PFBTh•PMeβCD cu Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester ([60] (PCBM) sub simulare AM 1.5G illumination la 100 mW cm⁻², sunt prezentate in Figura 12.

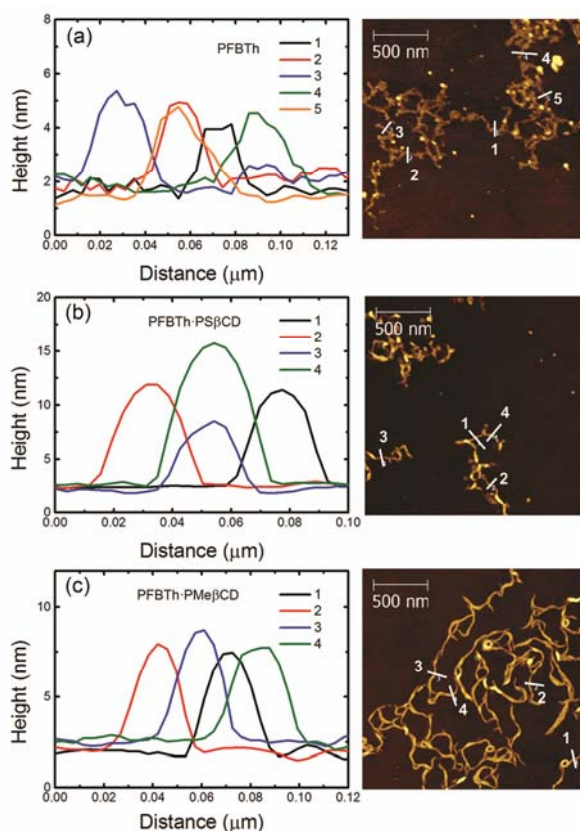
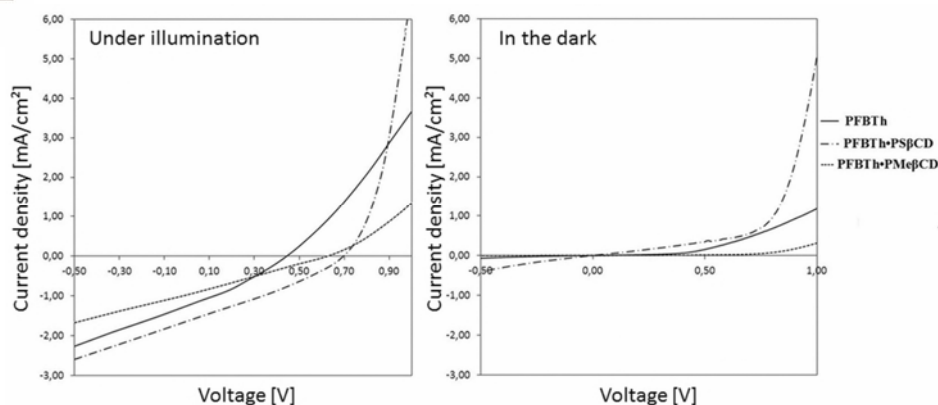


Figura 11. Imagini AFM ale filmelor copolimerilor **PFBTh** (a), **PFBTh•PSβCD** (b), si **PFBTh•PMeβCD** (c) depuse pe substrat de oxid de silicon

Figura 12. Parametrii fotovoltaiici ale celulelor constituite din copolimerii PFBTh, PFBTh•PSβCD si PFBTh•PMeβCD cu PCBM sub simulare AM 1.5G illumination la 100 mW cm⁻²



Proprietatile de utilizare ca celule fotovoltaice trebuie considerate ca rezultate preliminare, deoarece raportul de combinare dintre materialul acceptor si filmul polimeric a fost doar de 1/1, Figura 10. Investigatiile actuale se conduc la raport de combinare donor/material emisiv de 1/4.

7. Concluzii si directii viitoare de cercetare

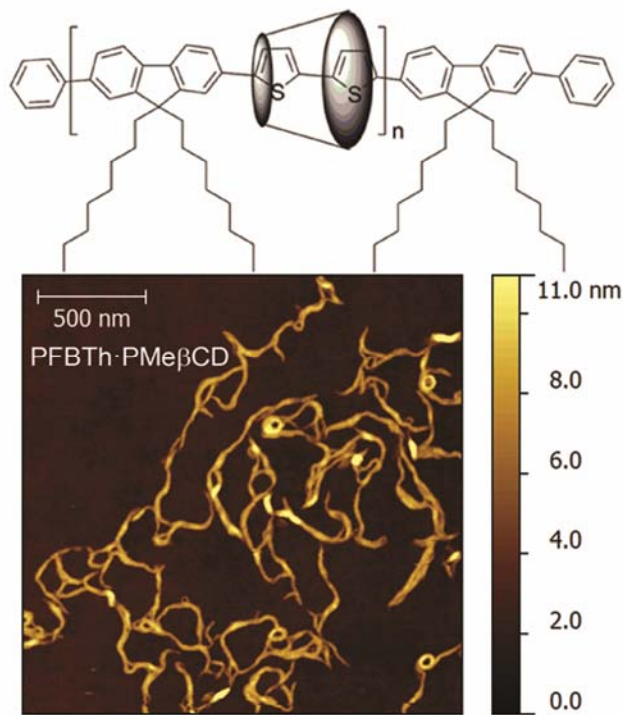
In etapa 2012 si 2013 a proiectului **ID-PCE-2011-3-0035** au fost sintetizate, caracterizate si investigate din punct de vedere ale proprietatile optice si electronice, 4 clase de compusi macromoleculari, si anume: oligoazometine aromatice cu α CD nativa, copolimerilor pe baza de derivati de fluorena cu unitati donoare si acceptoare distribuite statistic pe lantul de poli(9,9-dioctilfluorena) nativa γ CD, copolimeri pe baza de fluorena/bitiofen cu PS- β CD sau PMe- β CD si poliazometinelor aromatice pe baza de 3,5-diamino-1,2,4-triazol si aldehida tereftalica inclusa in permetilata α -ciclodextrina (PMe- α CD). Rezultatele obtinute indica bune proprietati de utilizare a copolimerilor rotaxanici comparativ cu cei non-rotaxanici. Pentru clasele de copolimeri polirotaxanici studiati, s-a demonstrat eficacitatea includerii lanturilor conjugate in cavitatile interioare ale ciclodextrinelor native sau derivatii lor permodificati, dupa cum urmeaza:

*Imbunatatirea eficientei fluorescentei, o suprafata uniforma fara rugozitati, cu forte de adeziune slabe si o temperatura de tranzitie sticloasa ridicata, demonstrand rolul incapsularii macrociclice in diminuarea interactiunilor intermoleculare;

*Din spectrele de emisie in solutie sau in film s-a observat ca raportul dintre intensitatea de absorbtie I_{413} pentru banda tranzitiei fundamentale 0-0 si intensitatea de absorbtie I_{437} , pentru banda 0-1 este mai ridicat la polirotaxan decat la copolimerul pur, ceea ce reflecta faptul ca incapsularea imbunatateste emisia;

*Investigatiile AFM pentru copolimeri pe baza de fluorena/bitiofen cu PMe- β CD, a demonstrat asocierea in fire moleculare conductoare, Fig. 5, cu perspective deosebit de interesante pentru aplicatii in optoelectronica;

*Rezultatelor obtinute in cele 2 etape de desfasurare a proiectului, ne-au furnizat informatii importante in vederea investigarii proprietatilor electro-optice si morfologice a noilor clase de polimerilor conjugati polirotaxanici din punct de vedere a scopului propus.



Prin rezultatele obtinute pana in acest moment, proiectul se aliniaza la scopul Programului „IDEI” si abordeaza tema unor noi materiale conductoare cu structuri supramoleculare complexe din punct de vedere aplicativ, cu toate mijloacele de investigare existente, atat in tara cat si cu sprijinul colaboratorilor externi. Astfel, copolimeri pe baza de fluorena/bitiofen cu PS- β CD sau PMe- β CD si poliazometinele cu si fara arhitecturi rotaxanice, sunt testati din punct de vedere aplicativ, ca materiale emise in celulele fotovoltaice la Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (EA 2528), Institut des Matériaux, Université de Cergy-Pontoise, Franta. Copolimerii pe baza de derivati de fluorena cu unitati donoare si acceptoare distribuite statistic, sunt testati la London Centre for Nanotechnology de la University College London, ca materiale emise in PLED-uri. Rezultatele cercetarilor efectuate pana in prezent, ne-a permis sa

dezvoltam cunoasterea intr-un domeniu interdisciplinar, de mare actualitate si sa promovam o cercetare colaborativa cu specialisti din domeniul polimerilor conjugati, interesati la fel ca si noi de posibilitatea de aplicare in micro-optoelectronica.

Rezultate Diseminate in cele 2 etape (2012/2013) de derulare a proiectului:

- 6 Articole ISI publicate, si 1 in curs de publicare.

- 3 Comunicari si un poster la Conferinte Internationale si 1 comunicare la Conferinta Nationala.

Grup de lucru:

Post doc. Ana-Maria Resmerita/2012/2013

Post doc. Iuliana Stoica/2013

Drd. Mihaela Balan/2012/2013

Drd. Stefanache Andreea/2012/2013

Tehn. Andra Butnariu/2012

Director proiect,

Dr. Aurica Farcas