



CNCS



RAPORT STIINTIFIC / 2015

Denumirea proiectului:

"POLIROTAXANI PE BAZA DE POLIMERI CONJUGATI PENTRU APLICATII IN MICRO-OPTOELECTRONICA"

Proiect No. **ID-PCE-2011-3-0035**

Etapă IV/2015

Director proiect,

Dr. Aurica Farcas

Membri:

1. Dr. Ana-Maria Resmerita
2. Dr. Iuliana Stoica
3. Drd. Mihaela Balan

I. Obiectivele proiectului:

Proiectul "*Polirotaxani pe baza de polimeri conjugati pentru aplicatii in opto-electronica*", etapa IV/2015, a avut urmatoarele obiective:

- 1) **Testarea din punct de vedere aplicativ ale materiale hibride interpenetrare cu jonctiune *p-n* anorganica/organica, pentru a putea fi folosite ca substrat activ in dispozitive optoelectronice (LED si/sau senzori);**
- 2) **Studiul proprietatilor foto- si electrofizice, teste preliminare de utilizare in dispozitive electrooptice ale poliazometinelor conjugate cu ciclodextrina persililata si a polimerului de referinta;**
- 3) **Studiul proprietatilor electrofizice si de aplicabilitate ale polirotaxanului de tipul poli (9,9-dioctilfluorena-*alt*-2,7-fluorena/permetilata β - si γ -ciclodextrina) si a polimerului model.**

II. Rezultate obtinute - etapa IV/2015

In conformitate cu planul de realizare al proiectului "*Polirotaxani pe baza de polimeri conjugati pentru aplicatii in opto-electronica*", etapa IV/2015, a avut 3 principale activitati, dupa cum urmeaza:

II.1. Testarea din punct de vedere aplicativ ale materiale hibride interpenetrare cu jonctiune *p-n* anorganica/organica, pentru a putea fi folosite ca substrat activ in dispozitive optoelectronice (LED si/sau senzori)

Pentru realizarea acestui obiectiv s-au parcurs urmatoarele activitati:

II.1.1. Sinteza si caracterizarea poli(9,9-dioctilfluorena-*alt*-5,5'-bitiofen)

Poli(9,9-dioctilfluorena-*alt*-5,5'-bitiofen) (**PF-BT**) a fost sintetizat prin reactia de cuplare Suzuki pornind de la amestecul echimolecular dintre 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene si 9,9-dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(1,3-propanediol) ester, in toluen si folosind drept catalizator tetrakis(triphenylphosphine) palladium (0). Structura chimica a fost confirmata prin spectroscopia IR si RMN, Fig. 1.

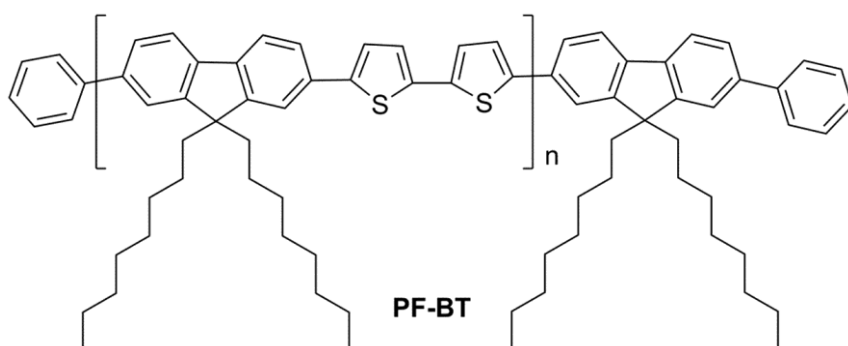


Fig. 1. Structura chimica a copolimerului poli(9,9-dioctilfluorena-*alt*-2,2'-bitiofen)

II.1.2. Investigarea proprietatilor fotofizice si morfologice ale poli(9,9-dioctilfluorena-*alt*-5,5'-bitiofen)

Investigarea proprietatilor foto-fizice si morfologice ale copolimerului **PF-BT** au evidentiat urmatoarele aspecte:

- (1) fluorescenta prezinta origini vibronice, iar timpul de viata este monoexponential si are valoarea $\tau = 630 \pm 30$ ps;
- (2) proprietatile redox investigate prin voltametrie ciclica, au indicat posibilitatea de dopare p si n , ceea ce corespunde scopului propus;
- (3) din valorile nivelelor energetice HOMO/LUMO, determinate prin voltametrie ciclica, cat si organizarea in fibre, investigata prin metoda AFM, s-a concluzionat ca polimerul sintetizat poate fi utilizat ca material emisiv in optoelectronica.

II.1.3. Obtinerea si studierea morfologiei a straturilor nanofibroase de ZnO (componenta anorganica)

Structura obtinuta de tip wurtzite, caracteristica grupului spatial $C_{6v}^4(P6_3mc)$ indica obtinerea de nanostraturi cristaline pentru ZnO. Datele privind compozitia chimica a ZnO obtinute din spectrul EDX, (Fig. 2a) indica 41.44 % zinc si 57.27 % oxigen. Imaginele obtinute prin microscopia electronica de baleiaj (SEM) indica ca straturile de ZnO sunt omogene si poroase pe intreaga suprafata (Fig. 2b and 2c).

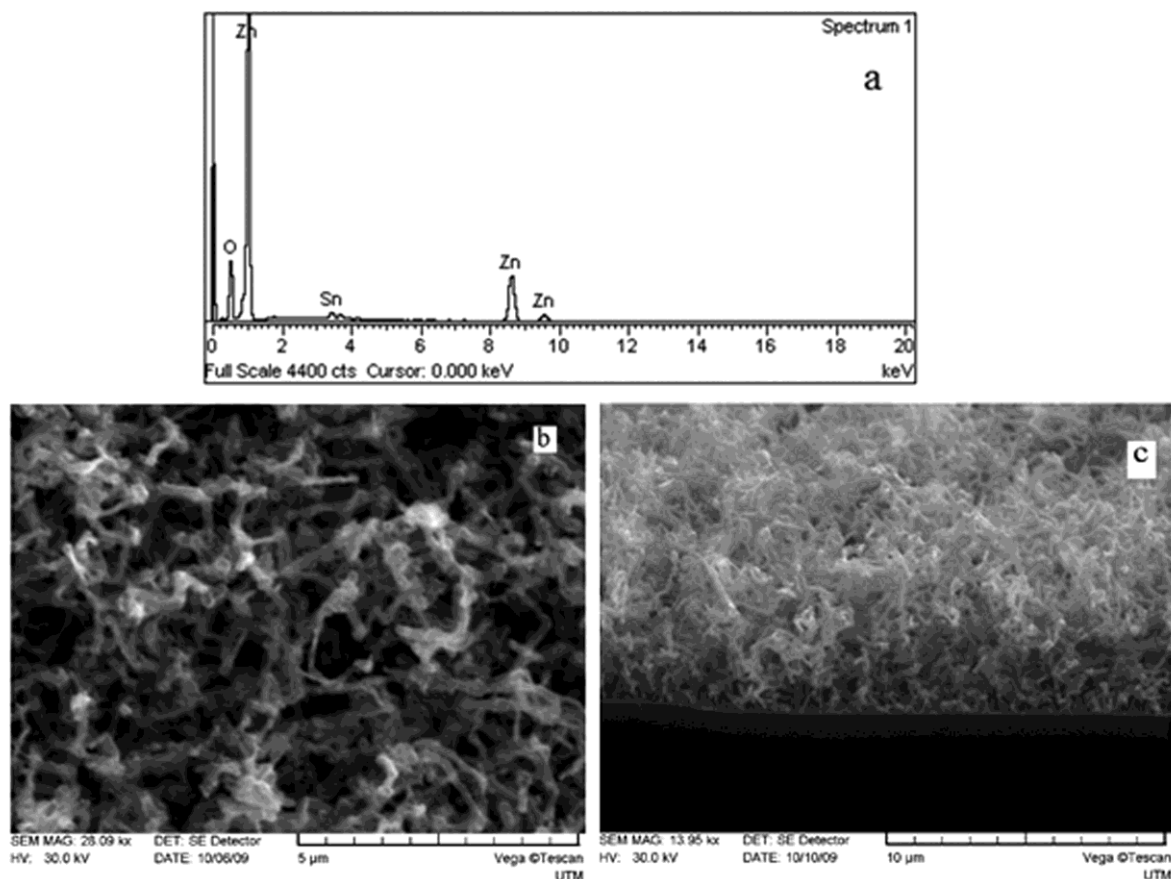


Fig. 2. Imaginea ZnO nanoporos obtinuta prin spectroscopia EDX (a); Imaginea de sus si in sectiune a ZnO nanoporos obtinut prin metoda pulverizarii magnetron obtinuta prin SEM (b,c).

II.1.4. Obținerea de materiale hibride de tipul sticlă/(TCO)/ZnO/poli(9,9- dioctylfluorene)-alt-(5,5'-bithiophene)/Ag si studierea morfologiei de suprafata prin SEM.

Sectiunea materialului hibrid de tipul ZnO/poli(9,9- dioctylfluorene)-alt-(5,5'-bithiophene) obtinut prin analiza SEM este redată in Fig. 3. Materialul hibrid organic/anorganic prezinta doua retele interpenetrate: faza soft (polimer) si faza dura (ZnO). Asa cum se poate observa din imaginea SEM, rețeaua anorganică este intrepătrunsă de matricea organică, fara separare de faze.

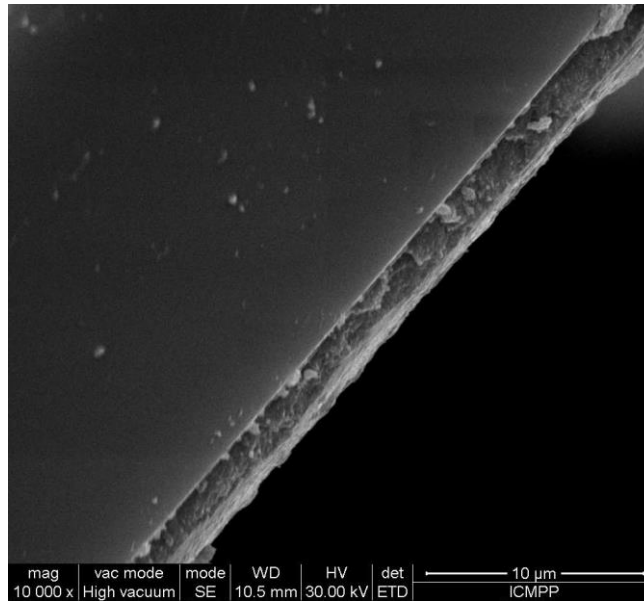


Fig. 3. Imagine SEM in sectiune a materialului hibrid multistrat organic/anorganic

II.1.5. Caracteristicile curent-tensiune (I-U) in intuneric ale structurilor hibride organice/anorganice de tipul sticla/(TCO)/ZnO/poli(9,9-dioctylfluorene)-alt-(5,5'-bithiophene)/Ag

Parametrii electrofizici (concentratia si mobilitatea purtatorilor de sarcina) ale semiconductorilor organici/anorganici depind de grosimea staturilor si de temperatura. Din acest motiv, s-a ales pentru investigarea caracteristicilor I-U straturi subtiri. Caracteristicile I-U in intuneric ale structurilor hibride de tip sticla/TCO/ZnO/PF-BT/Ag masurate pana la 110 °C, prin varierea cu 10 °C a intervalului de masurare, sunt illustrate in Fig.4. Este important de mentionat ca aceste caracteristici ale structurilor hibride investigate sunt asemanatoare cu cele ale jonctiunilor *p-n* caracteristice semiconductorilor anorganici (ecuatia 1) si stabile pana la 110 °C.

$$I = I_s \left(\exp \frac{eU}{nkT} - 1 \right) \quad (1)$$

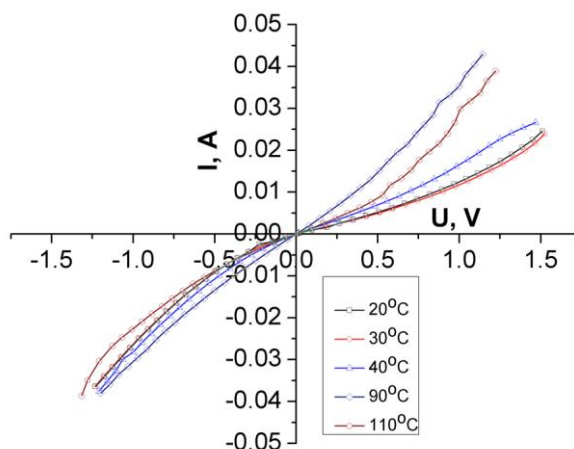


Fig. 4. Caracteristica I-U in intuneric a structurii hibride sticla/TCO/ZnO/PF-BT/Ag masurata in intervalul de temperatura de la 20 - 110 °C.

Se poate observa din Fig. 4, ca prin cresterea temperaturii de la 20 °C pana la 90 °C atat curentul direct cat si cel invers prezinta tendinta de crestere. Peste aceasta temperatura se observă o tendinta de scadere in ambele faze. Valorile inaltimilor benzilor energetice descresc de la 0.25 eV (20 °C) pana la 0.16 eV (90 °C). Peste temperatura de 90 °C se observa o crestere lenta a inaltimii benzii energetice.

II.1.6. Studiul privind construirea unui dispozitiv optoelectronic prototip al structurii hibride ZnO/PF-BT

Pentru determinarea parametrilor diodei am investigat si caracteristica I-U in format semi-logaritmic (Fig.5)

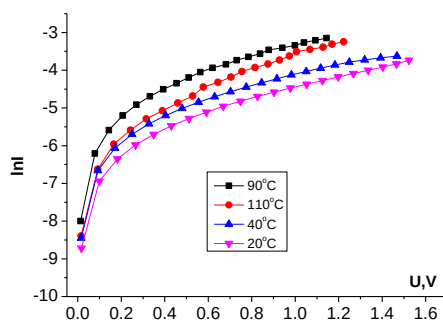


Fig. 5. Dependenta caracteristicii I-U directe a structurii hibride sticla/TCO/ZnO/PF-BT/Ag masurate la diferite temperaturi.

La tensiuni mai mici de 0.4 V valorile factorului de idealitate n variaza intre valorile 1 pana la 2. Curentul de saturatie obtinut prin extrapolarea curbelor la polarizare directa a curentului $\ln I = f(U)$,

corespunzator valorii de tensiune 0, a fost determinat prin variatia $1/T$ în intervalul de temperaturi, conform ecuatiei 2.

$$I_s(T) \approx I_{oo} \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \quad (2)$$

unde ΔE_A este energia de activare a purtătorilor de sarcina determinata din pantele corespunzatoare curbilor din Fig. 5.

Energia de activare, calculata din panta $\ln I_s$ impartita la panta corespunzatoare $1/T$ are valoarea de 0.828 eV, iar valoarea lui n variaza între 11 - 18 (ecuatie 1). Valorile lui n si ΔE_A indica faptul ca mecanismul de transport al curentului este de generare-recombinare. Rezultatele obtinute in intervalul de temperatura studiat, indica faptul ca aceasta structura hibrida prezinta modelul difuzie-drift de transport ale purtătorilor de sarcina.

In cadrul polarizarii inverse caracteristica I-U a fost calculata cu ecuatie 3:

$$I \approx U^m \quad (3)$$

Factorul de putere m determinat din curbele obtinute la temperatura camerei a prezentat valoarea de $3/2$. Prin cresterea temperaturii valoare lui m scade pana la valoarea 1 la temperatura de 110°C . Dependenta curentului invers de temperatura pe segmentul I-U prezinta caracter de activare iar valoarea sa este comparabila cu energia de activare, determinata din caracteristica I-U in polarizarea directa.

Rezultate livrate pe etapă: 1 lucrare publicata

1. L. Ghimpu, T. Potlog, A.-M. Resmerita, I. Tiginyanu, A. Farcas

Structure and morphology of nanoporous ZnO and dark current-voltage characteristics of the glass/(TCO)/ZnO/poly[2,7-(9,9 dioctylfluorene)-alt-(5,5'-bithiophene)]/Ag structure

Journal of Applied Polymer Science, 132 (33), **2015**, DOI: 10.1002/APP.42415

II.2. Studiul proprietatilor foto- si electrofizice si teste preliminare de utilizare in dispozitive electrooptice ale poliazometinelor conjugate cu ciclodextrina persililata si a polimerului de referinta

Pentru realizarea obiectivului 2, s-au parcurs urmatoarele activitati:

II.2.1. Sinteza poliazometinelor polirotaxanice si a polimerului de referinta

Sinteza de poliazometine polirotaxanice, a fost realizata prin parcurgerea urmatoarelor etape:

1) obtinerea in prima faza a unui compus de incluziune dintre o componenta macrociclica, α -ciclodextrina persililata (TMS- α CD) si un monomer aromatic (3,5-diaminotriazol) (DT);

2) sinteza de 2-rotaxan printr-o reactie de condensare intre aldehida pirenului (drept componenta voluminoasa) si compusul de incluziune DT/TMS- α CD;

3) sinteza polirotaxanului (**PA·TMS- α CD**) prin reactia oxidativa de cuplare a 2-rotaxanului, cunoscuta ca reactie Scholl, in prezenta catalizatorului RuCl_3 si utilizand DMF/toluene 1/1 v/v drept solvent. Structurile chimice ale polirotaxanilor si a polimerului de referinta, au fost confirmate prin spectroscopie IR si RMN, Fig. 6.

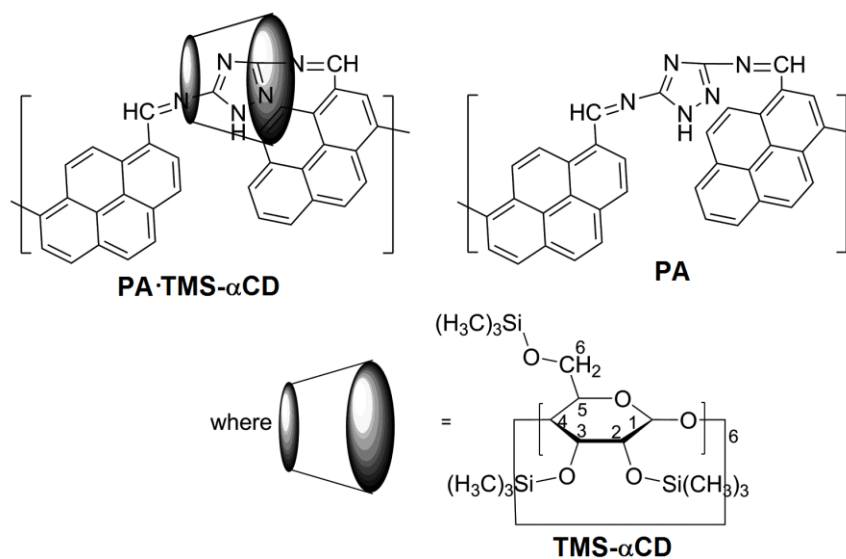


Fig. 6. Structurile chimice ale poliazometinelor polirotaxanice (**PA·TMS- α CD**) si a polimerului de referinta **PA**.

II.2.2. Determinarea proprietatilor optice: UV-Vis, eficienta fluorescentei in solutie si film precum si determinarea timpilor de viata ale filmelor polimere

Proprietatile optice ale monomerului de plecare (**DT·TMS- α CD**) cat si a polimerului polirotaxanic **PA·TMS- α CD** in solutie de DMF si in forma de film au fost investigate prin UV-Vis si fluorescenta, Figs. 7 si 8.

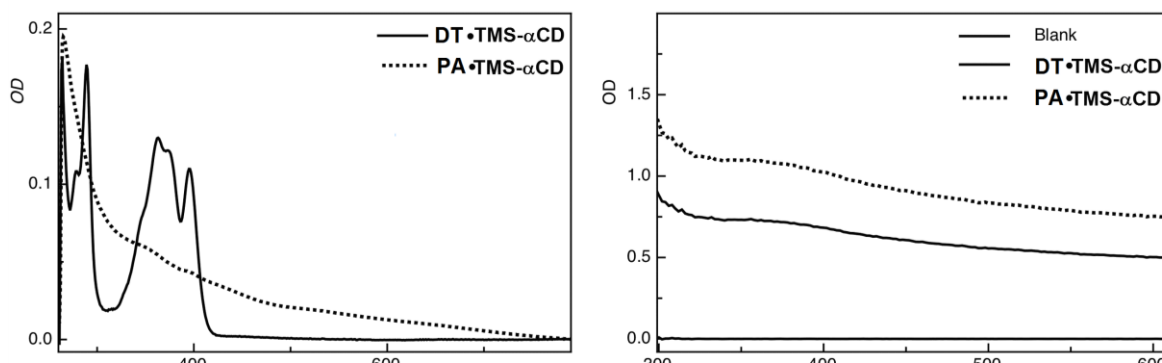


Fig.7. Spectrele de absorbtie ale monomerului **DT•TMS- α CD** si polimerului **PA•TMS- α CD** in DMF (stanga) and in film depus pe sticla (dreapta).

Spectrul de absorbtie a monomerului **DT•TMS- α CD** prezinta 2 maxime de absorbtie la 364 si 396 nm, in timp ce polimerul corespunzator **PA•TMS- α CD** nu prezinta nici un maxim datorat structurii sale inalt conjugate, Fig. 7 stanga. Spectrele de absorbtie ale filmelor investigate indica o banda larga in domeniul 320–430 nm, cu un maxim la aproximativ 382 nm. Polirotaxanul **PA•TMS- α CD** prezinta deasemenea o banda larga de absorbtie dar blue-shifted cu aproximativ 5 nm, comparativ cu monomerul de plecare **DT•TMS- α CD**, Fig. 7 dreapta. Aceste rezultate au fost in concordanta cu spectrele de emisie precum si cu timpul de viata, Fig. 8.

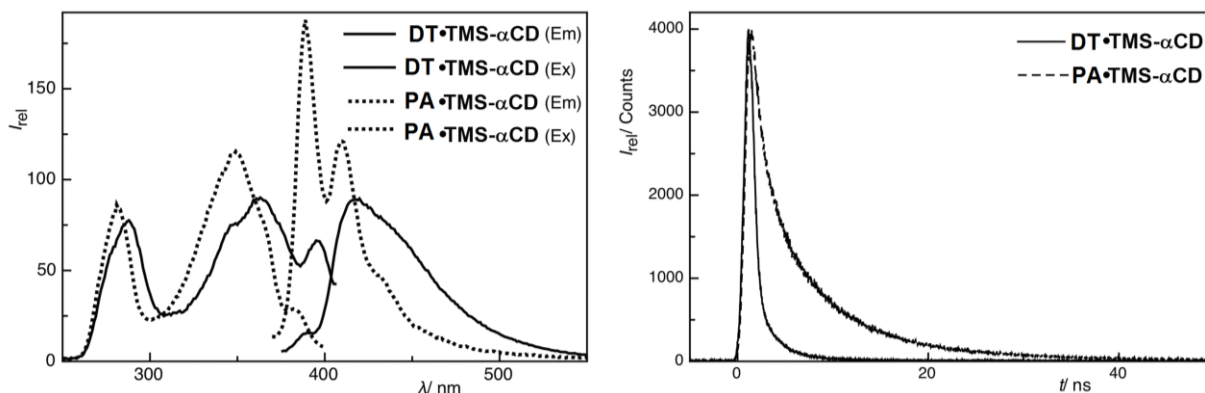


Fig. 8. Spectrele de emisie si excitatie ale monomerului **DT•TMS- α CD** si polirotaxanului **PA•TMS- α CD** in DMF (stanga). Timpul de viata (τ_F) determinat pentru $\lambda_{ex} = 373$ nm si $\lambda_{em} = 446$ nm ale monomerului **DT•TMS- α CD** si polirotaxanului **PA•TMS- α CD** (dreapta).

Randamentul emisiei (Φ_{PL}) determinat in solutia de DMF a indicat o imbunatatire de la 11.0 corespunzator monomerului de plecare **DT•TMS- α CD** la 34 % pentru polimerul corespunzator **PA•TMS- α CD**. Acest aspect a fost confirmat si prin imbunatatirea timpilor de viata de la $\tau_F = 0.89$ si 7.8 ns, Fig. 8 dreapta.

II.2.3. Determinarea conductivitatii electrice in stare dopata sau nedopata

Valorile conductivitaticilor electrice (σ) ale monomerilor cat si a polimerilor determinate prin metoda celor 4 puncte, atat in forma dopata cat si in forma nedopata sunt prezentate in Tabel 1. Formele non-rotaxanice **MA** si **PA** in stare nedopata sunt semiconductoare, comparativ cu structurile rotaxanice care prezinta valori scazute ale conductivitaticilor.

Tabel 1. Valorile conductivitaticilor electrice ale monomerilor **MA**, **DT•TMS- α CD** si polimerilor corespunzatori **PA** si **PA•TMS- α CD**.

	σ (S cm ⁻¹) ^{a)}	σ (S cm ⁻¹) ^{b)}
MA	1.2x10 ⁻⁹	1.8x10 ⁻⁷
DT•TMS-αCD	1.4x10 ⁻¹⁰	9.1x10 ⁻¹⁰
PA	2.6x10 ⁻⁶	1.4x10 ⁻⁵
PA•TMS-αCD	1.1x10 ⁻⁹	9.4x10 ⁻⁹

^{a)}Conductivitatea in stare nedopata ^{b)}Conductivitatea dupa doparea cu iod.

II.2.4. Studiul proprietatilor electrochimice

Din voltametria ciclica s-au determinat valorile energiei de banda precum si cele ale nivelelor energetice HOMO si LUMO, care au fost mai mici pentru polimerul polirotaxanic **PA•TMS- α CD** comparativ cu polimerul de referinta **PA**, Tabel 2.

Tabel 2. Proprietati electrochimice ale polimerului de referinta **PA** si a polirotaxanului **PA•TMS- α CD**

	(E _{ox, onset}) ^{a)} (V)	(E _{red, onset}) ^{a)} (V)	HOMO ^{b)} (eV)	LUMO ^{c)} (eV)	$\Delta E \sim E_g$ ^{d)} (eV)
PA	1.58	-2.14	-5.95	-2.22	3.73
PA•TMS-αCD	1.66	-1.98	-5.99	-2.38	3.61

^{a)} Valoarile onset al potentialului de oxidare si reducere. ^{b)} Valorile nivelelor energetice HOMO.

^{c)} Valorile nivelelor energetice LUMO. ^{d)} Valorile energiei de banda (LUMO-HOMO).

Din Tabelul 2, se poate concluziona ca prezenta macrociclului TMS- α CD in arhitecturile rotaxanice afecteaza mai mult energia LUMO decat HOMO, conducand astfel la o valoare mai mica a energiei de banda a polirotaxanului comparativ cu polimerul de referinta.

II.2.5. Studiul morfologic de suprafata a filmelor polimere

Din punct de vedere morfologic, monomerul cat si polimerul de referinta **MA** and **PA** prezinta formatiuni globulare cu o tendinta accentuata de aglomerare, Fig. 9 a,c. Formele rotaxanice **DT•TMS- α CD** si **PA•TMS- α CD** au prezentat o suprafata mult mai uniforma, Fig. 9 b,d.

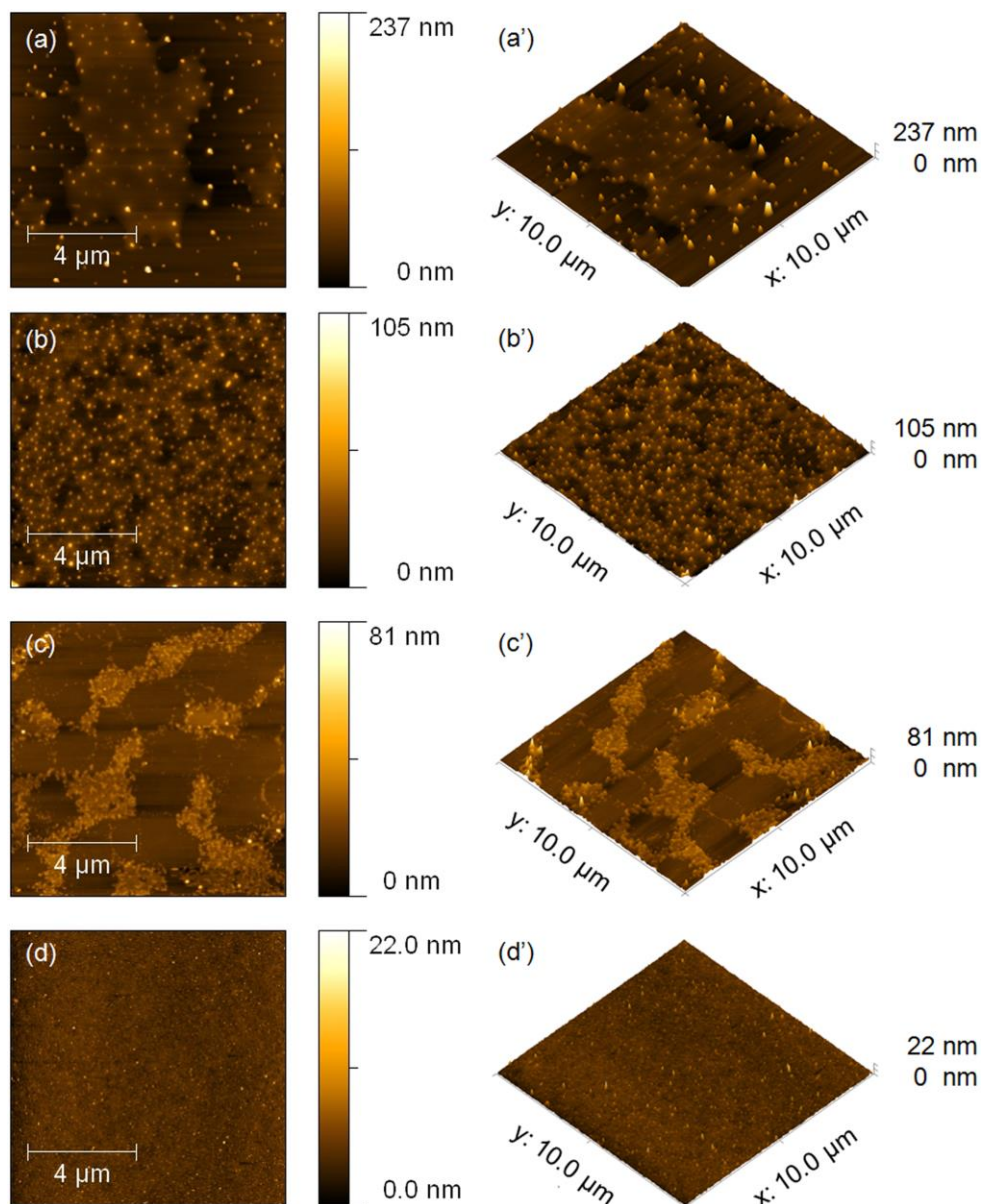


Fig. 9. 2D si 3D imagini AFM ale **MA** (a, a'), **DT•TMS- α CD** (b, b'), **PA** (c, c') and **PA•TMS- α CD** (d, d').

II.2.6. Teste preliminare privind aplicabilitatea ca dispozitive electrooptice

Diagrama energetica HOMO/LUMO a filmelor polimere interpuse intre indium tin oxide (ITO) drept anod si Al drept catod, indica clar posibilitatea de utilizare a acestor materiale in celule fotovoltaice, Fig. 10.

In plus, poliazometina polirotaxanica a facilitat obtinerea de filme mult mai transparente si cu buna adeziune pe substraturile investigate.

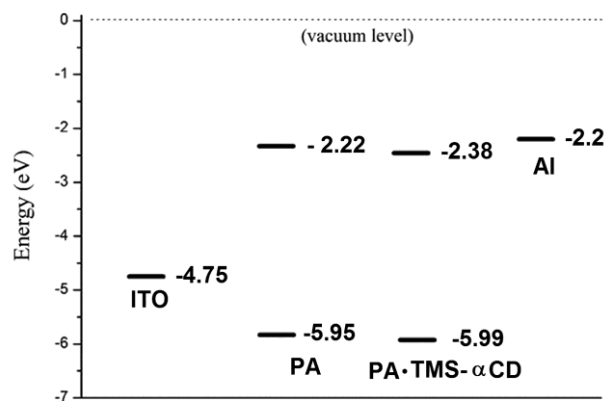


Fig. 10. Diagrama energetica HOMO/LUMO a polimerului de referinta **PA** si a polirotaxanului **PA•TMS-αCD**

Rezultate livrate pe etapă: 1 lucrare publicata

A. Farcas, A.-M. Resmerita, P.-H. Aubert, I. Ghosh, S. Cantin , W. M. Nau

Synthesis, photophysical, and morphological properties of azomethine-persilylated α -cyclodextrin main-chain polyrotaxane

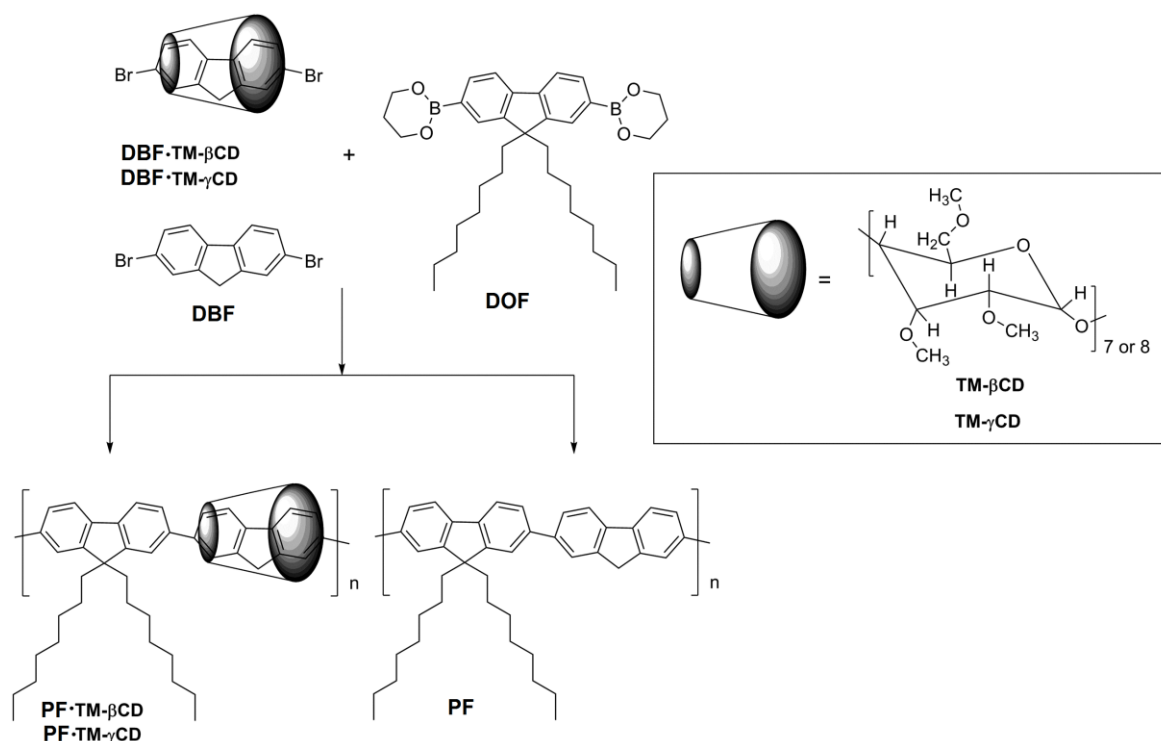
Macromolecular Chemistry and Physics, 216, 662–670, 2015

III. Studiul proprietatilor electrofizice si de aplicabilitate ale polirotaxanului de tipul poli (9,9-dioctilfluorena-alt-2,7-fluorena/permetilata β - sau γ -ciclodextrina) si a polimerului de referinta

Pentru realizarea obiectivului 3, s-au parcurs urmatoarele activitati:

III.1. Sinteza poli (9,9-dioctilfluorena-alt-2,7-fluorena/permetilata β - sau γ -ciclodextrina) si a polimerului de referinta

Sinteza s-a realizat prin reactia de condensare Suzuki dintre 2,7-dibromofluorena (DBF) inclusa in cavitatile de permetilata β - sau γ -ciclodextrina (TM- β CD sau TM- γ CD) (DBF•TM- β CD sau DBF•TM- γ CD) with 9,9-dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(1,3-propanediol) ester (DOF), ca molecula voluminoasa, Schema 1.



Scheme 1. Sinteza polirotaxanilor **PF·TM-βCD** sau **PF·TM-γCD** si a polimerului de referinta **PF**. Structurile chimice ale polimerilor sintetizati au fost confirmate prin spectroscopia IR si RMN.

Caracteristicile fizico-chimice ale polirotaxanilor **PF·TM-βCD**, **PF·TM-γCD** si a polimerului de referinta **PF**, sunt prezentate in Tabel 3.

Table 3. Caracteristicile fizico-chimice ale polirotaxanilor **PF·TM-βCD**, **PF·TM-γCD** si a polimerului de referinta **PF**

	M_n^a	M_w/M_n^b	Coverage ^c (%)	T_g^d (°C)
PF	27900	1.83	-	88
PF·TM-βCD	24300	1.94	26	104
PF·TM-γCD	20100	2.24	11	96

III.2. Proprietati optice

Spectrele de absorbtie ale polimerilor cu si fara arhitectura rotaxanica in solutie de cloroform au indicat o deplasare hipsocromica pentru polirotaxanul **PF·TM-βCD**, in timp ce pentru **PF·TM-γCD** o deplasare batocromica comparativ cu polimerul de referinta **PF**. Spectrele de emisie ale polimerului de referinta **PF** au prezentat origini vibronice cu 3 emisii la 418, 435 and 460 nm. Emisia benzii de la 435 nm caracteristica tranzitiei 0-1 prezinta cea mai mare intensitate. La aceeasi concentratie polirotaxanul **PF·TM-βCD** indica ca intensitatea tranzitiei 0-0 este mai mare decat cea 0-1 intalnita la polimerul de referinta. Surprinzator, la fel ca si polimerul model, polirotaxanul **PF·TM-γCD** a prezentat

deasemenea tranzitia 0-1 mult mai intensa decat cea 0-0. Eficienta fluorescentei prezinta urmatoarele valori: $66 \pm 7\%$ pentru **PF·TM- γ CD**, $56 \pm 6\%$ pentru **PF·TM- β CD** and $46 \pm 5\%$ pentru polimerul de referinta **PF**.

III.3. Proprietati electrochimice

Proprietatile electrochimice au fost studiate prin voltametrie ciclica, Fig. 11.

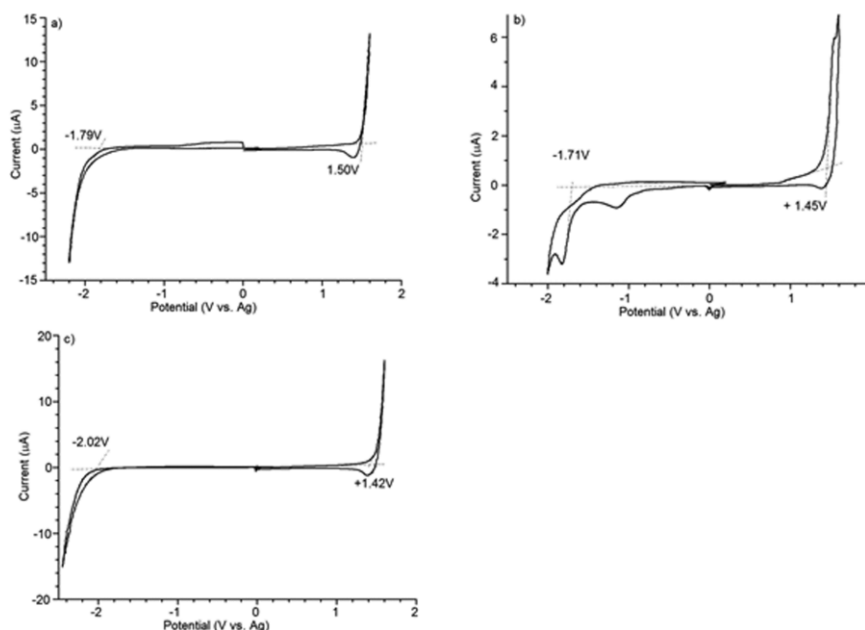


Fig. 11. CV of **PF** (a), **PF·TM- β CD** (b) and **PF·TM- γ CD** (c) in 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate (TBAClO₄)/ACN solution at scan rate 20 mV·s⁻¹.

Dupa cum se poate observa din Fig. 11 toti copolimerii prezinta proprietati semiconductoare. Datele electrochimice sunt prezentate in Tabel 4.

Tabel 4. Datele electrochimice ale copolimerilor **PF**, **PF·TM- β CD** si **PF·TM- γ CD**

	PF	PF·TM-βCD	PF·TM-γCD
Oxidation ^a (V)	1.5	1.45	1.42
Reduction ^b (V)	-1.79	-1.71	-2.02
E_{HOMO} ^c (eV)	-5.86	-5.81	-5.78
E_{LUMO} ^d (eV)	-2.41	-2.65	-2.34
ΔE_g ^e (eV)	3.45	3.16	3.44

^a Onset potential de oxidare. ^b Onset potential de reducere. ^c $E_{HOMO} = -e (E_{ox,onset} - 0.44) - 4.80$. ^d $E_{LUMO} = -e (E_{red,onset} - 0.44) - 4.80$ (eV). ^e Energia electrochimica de banda ($\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$).

Dupa cum se poate vedea din Tabel 4, incapsularea in cavitatea TM- β CD afecteaza mai mult energia LUMO decat HOMO, si ca rezultat **PF·TM- β CD** a prezentat cea mai mica valoare pentru energia de banda. Morfologia filmelor polimere, precum si valorile parametrilor de suprafata, au indicat formarea de structuri globulare asociate cu valori mai mici ale exponentului de rugozitate ale structurilor polirotaxanice.

Rezultate livrate pe etapă: 1 lucrare acceptata spre publicare

A. Farcas, G. Tregnago, A.-M. Resmerita, P.-H. Aubert, and F. Cacialli

Synthesis and photophysical characteristics of polyfluorene polyrotaxanes

Beilstein Journal of Organic Chemistry, Manuscript ID 8230212

IV. Concluzii

In etapa IV/2015 de desfasurare a proiectului **ID-PCE-2011-3-0035** au fost investigate din punct de vedere al proprietatilor optice, electrochimice si morfologice, trei clase de polirotaxani cu polimeri conjugati precum si polimerii de referinta corespunzatori. Proprietatile fotofizice investigate, au demonstrat urmatoarele:

1. imbunatatirea solubilitatii polimerilor conjugati in solventi organici uzuali si formarea de filme transparente cu buna adezitate pe suporturi, *ex.* poliazometinele aromate;
2. cresterea temperaturii de tranzitie sticloasa;
3. imbunatatirea emisiei de fluorescenta si a timpilor de viata;
4. obtinerea de filme uniforme cu forte de adeziune slabe, argumentand astfel rolul incapsularii in diminuarea interactiunilor intermoleculare.

Ca urmare a rezultatelor de investigare privind posibilitatea de aplicabilitate in dispozitive electrooptice, trebuie mentionat faptul ca in aceasta etapa am reusit sa punem la punct studiile teoretice privind curentul produs de aceste structuri complexe. Abordarea materialelor hibride interpenetrare cu jonctiune *p-n* anorganica/organica, ca structuri noi si de actualitate in literatura de specialitate, a permis testarea din punct de vedere aplicativ in dispozitive optoelectronice (LED si/sau senzori), Fig. 12.

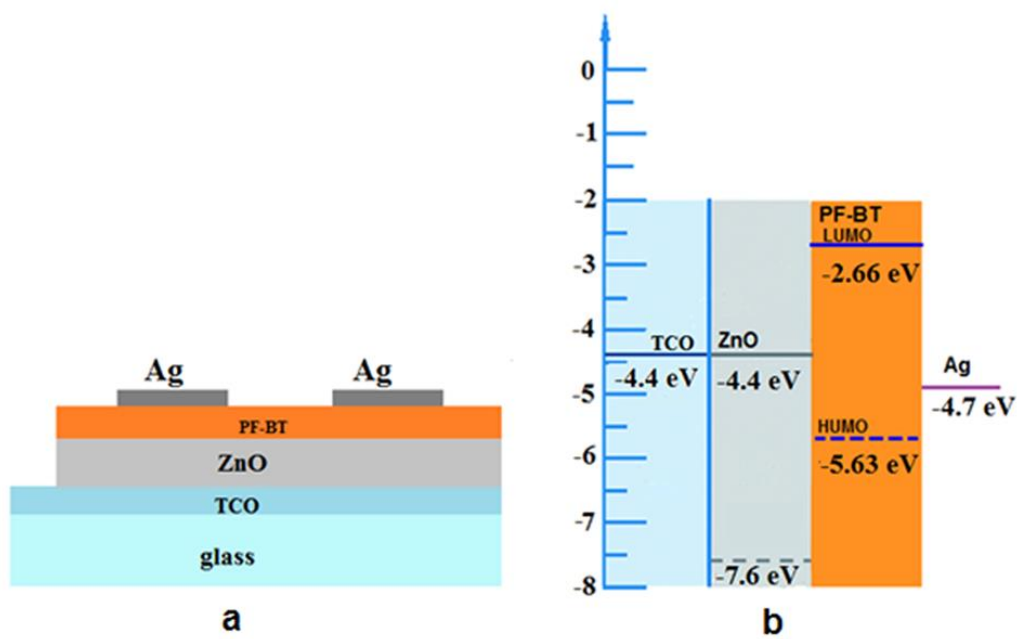


Fig. 12. a) Reprezentarea schematica a structurii hibride organic/anorganic; (b) Nivelele energetice (HOMO/LUMO) ale structurilor hibride ZnO/PF-BT investigate.

Proiectul a decurs conform obiectivelor propuse, si nu s-au intampinat dificultati majore. Singurele probleme aparute au fost in prelungirea termenului de investigare privind aplicabilitatea acestor structuri, deoarece acest investigatii le facem cu sprijinul colaboratorilor externi si sunt functie de timpul lor disponibil.

Oricum, 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, interesati la fel ca si noi de posibilitatea de aplicare in micro-optoelectronica a structurilor polirotaxanice. Prin rezultatele obtinute in aceste 4 etape de desfasurare a proiectului, cu toate mijloacele de investigare existente, atat in tara cat si cu sprijinul colaboratorilor externi, s-a demonstrat, dupa cum era de asteptat ca, proiectul se inscrie intr-o directie de actualitate, cea a chimiei supramoleculare si abordeaza noi clase de structuri supramoleculare complexe de tip polirotaxanic cu polimeri conjugati, ca materiale emise cu aplicatii certe in optoelectronica.

V. Diseminarea rezultatelor etapa IV/2015

Rezultatele obtinute in cadrul cercetarilor efectuate in acest proiect in etapa IV/2015 au fost diseminate in:

3 lucrari publicate, 1 lucrare acceptata spre publicare in reviste **cotate de Web of Science**, 1 carte, 2 capitole de carte in John Willey & Sons. Inc, 2 conferinte si 1 poster la manifestari internationale.

V.1. Articole publicate in reviste cotate de Web of Science (Thomson Reuters)

1. A. Farcas, P.-H. Aubert, J. Mohanty, A. I. Lazar, S. Cantin, W. M. Nau

Molecular wire formation from poly[2,7(9,9-dioctylfluorene-alt (5,5' - bithiophene/cucurbit[7]uril)] polyrotaxane copolymer

European Polymer Journal, 62, 124–129, 2015

2. A. Farcas, A.-M. Resmerita, P.-H. Aubert, I. Ghosh, S. Cantin, W. M. Nau

Synthesis, photophysical, and morphological properties of azomethine-persilylated α -cyclodextrin main-chain polyrotaxane

Macromolecular Chemistry and Physics, 216, 662–670, 2015

3. L. Ghimpu, T. Potlog, A.-M. Resmerita, I. Tiginyanu, A. Farcas

Structure and morphology of nanoporous ZnO and dark current-voltage characteristics of the glass/(TCO)/ZnO/poly[2,7-(9,9 dioctylfluorene)-alt-(5,5'-bithiophene)/Ag structure

Journal of Applied Polymer Science, 132 (33), 2015, DOI: 10.1002/APP.42415

4. A. Farcas, G. Tregnago, A.-M. Resmerita, P.-H. Aubert, and F. Cacialli

Synthesis and photophysical characteristics of polyfluorene polyrotaxanes

Beilstein Journal of Organic Chemistry, Manuscript ID 8230212, accepted for publication

V.2. Carte publicata

Aurica Farcas

Conjugated polyrotaxanes for optoelectronic applications

LAMBERT Academic Publishing, OmniScriptum GmbH@Co.KG

ISBN: 978-3-659-77427

IV.3. Capitole carte invitate si trimise spre publicare

1. Aurica Farcas, Pierre-Henri Aubert

Electrochemical studies of conjugated polyrotaxanes and their unthreaded analogues

Encyclopedia of Physical Organic Chemistry, chapter 24, Edited by Wang, Zerong

John Wiley & Sons Inc (18 Nov. 2016)

ISBN-10: 1118470451

ISBN-13: 9781118470459

2. Aurica Farcas, Ana-Maria Resmerita

Supramolecular chemistry: synthesis and photophysical characteristics of conjugated polyrotaxanes

Encyclopedia of Physical Organic Chemistry, chapter 25, Edited by Wang, Zerong

John Wiley & Sons Inc (18 Nov. 2016)

ISBN-10: 1118470451

ISBN-13: 9781118470459

V.4. Conferinte prezentate la manifestari stiintifice internationale

1. A. Farcas

Molecular wire formation from poly[2,7(9,9-dioctylfluorene-alt(5,5' - bithiophene/cucurbit[7]uril)] polyrotaxane copolymer

Europolymer Conference (EUPOC 2015), Conducting polymeric materials, 24-28 mai 2015, Gargano-Italia

2. A. Farcaș, A.-M. Resmerita, P.-H. Aubert

Effect of permodified cyclodextrin encapsulations on the photophysical properties of conjugated polyrotaxanes

European Conference on Cyclodextrins (Euro CD 2015), 6-9 octombrie 2015, Lille, Franta

V.5. Poster la manifestare internationala

1. A.-M. Resmerita, A. Farcas

Synthesis, photophysical and morphological properties of azomethine persilylated α -cyclodextrin main-chain polyrotaxane

Europolymer Conference (EUPOC 2015), Conducting polymeric materials, 24-28 mai 2015, Gargano, Italia

VI. Rezultate preconizate in etapa V/2016

VI.1. Continuarea cercetarilor conform temei program etapa V/2016

- Studiul de aplicabilitate ale polirotaxanilor statistici pe baza de fluorena cu grupe donoare si acceptoare;
- Sinteza polirotaxanului poli (9,9-dioctilfluorena-*alt*-2,7-fluorena/ persililata β - sau γ -ciclodextrina;

- Investigatiile caracteristicilor curent-voltaj in intuneric ale structurilor hibride pe baza de sticla/(TCO)/ZnO/polirotaxani conjugati/Ag pentru construirea de celule solare;
- continuarea investigatiilor privind aplicabilitatea in celule fotovoltice si (sau) OLED-uri/PLED-uri a polimerilor si polirotaxanilor conjugati

VI.2. Articole ce vor fi publicate

- Publicarea a cel putin 2 articole in reviste cotate ISI

VI.3. Sustinerea publica a unei teze de doctorat in sem I/2016

- Mihaela Balan, *"Tehnici RMN pentru caracterizarea ciclodextrinelor si a complexilor de incluziune ai acestora"*