

ACADEMIA ROMÂNĂ

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași

**DERIVAȚI PE BAZĂ DE
TRIARILAMINĂ
PENTRU MATERIALE AVANSATE**

– Rezumatul tezei de doctorat –

Conducător științific:

Dr. habil Mariana-Dana DĂMĂCEANU

Cercetător științific gradul II

Doctorand:

Chim. Andra-Elena STROIA (căs. BEJAN)

IAȘI

2019

Academia Română
Școala de Studii Avansate a Academiei Române
Departamentul Filiala Iași
Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași

Nr. 6791/04. IX. 2019

Doamnei/Domnului _____

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de 30 octombrie 2019, ora 12:00, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul: **"Derivați pe bază de triarilamină pentru materiale avansate"**, autor **Andra-Elena Stroia (căs. Bejan)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Dr. Anton Airinei, Director al Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

Conducător de doctorat:

Dr. habil Mariana-Dana Dămăceanu, Cercetător științific gradul II, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

Referenți:

Dr. Mihai Mihăilă, Cercetător științific gradul I, m.c. al Academiei Române, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie din București

Conf. dr. Ramona-Antoaneta Dănac, Facultatea de Chimie, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Dr. habil Corneliu Hamciuc, Cercetător științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

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

În elaborarea acestei teze de doctorat am fost îndrumată și sprijinită de către persoane care mi-au fost alături asemenea unei familii pe plan profesional. Acestor oameni deosebiți, care mi-au oferit în mod constant informații și atenție, le sunt profund recunoscătoare.

*Deosebit respect și recunoștință doamnei **Dr. habil Mariana-Dana Dămăceanu** pentru încrederea, instruirea, bunăvoința și sprijinul acordat, precum și pentru profesionalismul cu care m-a îndrumat în elaborarea și finalizarea acestei teze de doctorat.*

*Întreaga mea recunoștință și prietenie colegului **Cătălin-Paul Constantin** pentru îndrumarea, sfaturile, încrederea și răbdarea dovedită în acești ani privind realizarea tezei, precum și pentru contribuția adusă la formarea mea ca cercetător.*

*Sincere mulțumiri colegilor din cadrul **Laboratorului Policondensare și Polimeri Termostabili** pentru susținerea acordată pe durata realizării acestei lucrări.*

*Calde mulțumiri tuturor colegilor din **Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** pentru sprijinul acordat în realizarea investigării compușilor prezentați în cadrul tezei de doctorat. Gânduri alese sunt îndreptate către grupul de caracterizare structurală prin RMN pentru colaborare.*

*Alese mulțumiri le adresez domnului **Dr. Mihai Mihăilă, m.c. al Academiei Române** și colaboratorilor pentru investigarea compușilor în celule solare, precum și domnului **Dr. Cristian Diaconu** pentru studiile de simulare moleculară prin DFT.*

*Sincere mulțumiri sunt îndreptate și către membrii comisiei de îndrumare, **Dr. Cătălin-Paul Constantin, Dr. Alina Nicolescu și Dr. Tăchiță Vlad-Bubulac** pentru sfaturile, instruirea și sprijinul acordat pe parcursul stagiului de doctorat.*

*Suportul financiar obținut pe parcursul stagiului de pregătire a tezei de doctorat (2016 – 2019) a provenit de la **Academia Română și UEFISCDI** prin proiectele PN-III-P2-2.1-PED-2016-0510 și PN-III-P4-ID-PCE-2016-0708, pentru care adresez calde mulțumiri.*

Mulțumiri deosebite sunt îndreptate către familie și prieteni pentru susținerea, înțelegerea și sprijinul acordat pe tot parcursul acestor ani.

Vă mulțumesc!

Cuprins

Introducere	5
PARTEA I	
CAPITOLUL 1. Date de literatură privind trifenilamina și derivații de trifenilamină/triarilamină	10
1.1. Trifenilamină și derivați. Structură, metode de sinteză și proprietăți	10
1.1.1. Reacția de condensare Ullmann condusă în condiții eterogene	12
1.1.2. Reacția de condensare Ullmann care nu utilizează niciun solvent ca mediu de reacție	13
1.1.3. Reacția de condensare Ullmann condusă în prezență de săruri de cupru și complecși	14
1.1.4. Reacția de condensare Ullmann condusă în prezență de cupru, săruri de cupru și complecși, în combinație cu un catalizator cu transfer de fază	14
1.1.5. Reacția de condensare Ullmann condusă în prezență de săruri de cupru și un ligand adecvat	15
1.1.6. Reacția de condensare Ullmann condusă în prezență de paladiu sau nichel cu liganzi adecvați	16
1.2. Compuși mic-moleculari pe bază de triarilamină	17
1.3. Polimeri pe bază de trifenilamină. Sinteză și proprietăți	20
1.3.1. Poliarilene	20
1.3.2. Polifenilen-vinilene	23
1.3.3. Poliamide	26
1.3.4. Poliesteri	28
1.3.5. Poli(hidrazide) și poli(1,3,4-oxadiazoli)	29
1.3.6. Poliazometine	31
1.3.7. Poliimide	36
1.4. Aplicații ale derivaților pe bază de trifenilamină/triarilamină	42
1.4.1. Dispozitive electrocrome	42
1.4.2. Celule fotovoltaice	46
1.4.3. Diode organice emițătoare de lumină	51
1.4.4. Tranzistori organici cu efect de câmp (OFET)	53
1.4.5. Dispozitive de memorie	57
1.4.6. Chemosenzori	59

PARTEA A II-A. CONTRIBUȚIA AUTORULUI

CAPITOLUL 2. Derivați pe bază de trifenilamină pentru aplicații în celule solare de tip Grätzel (DSSC)	63
2.1. Introducere	63
2.2. <i>Arhitectura moleculară și sinteza cromoforilor</i>	65
2.3. <i>Confirmarea structurală</i>	68
2.4. <i>Comportarea electrochimică și structura electronică</i>	70
2.5. <i>Caracterizarea foto-optică</i>	76
2.6. <i>Calcul teoretice de chimie cuantică</i>	84
2.7. <i>Realizarea celulelor fotovoltice și performanțele lor</i>	86
2.8. <i>Concluzii</i>	90
 CAPITOLUL 3. Noi oligo(eter-imine) pe bază de trifenilamină funcționalizate cu unități cromofore cu proprietăți de senzor de acid	92
3.1. Introducere	92
3.2. <i>Sinteza și caracterizarea structurală</i>	94
3.3. <i>Proprietăți termice</i>	99
3.4. <i>Morfologia și calitatea filmelor</i>	101
3.5. <i>Proprietăți optice</i>	102
3.6. <i>Proprietăți electrochimice</i>	107
3.7. <i>Comportamentul sensibil la pH</i>	110
3.8. <i>Concluzii</i>	118
 CAPITOLUL 4. Azometine heterociclice de natură oligomerică conținând unități de trifenilamină cu capacitate de recunoaștere a vaporilor de iod și a acizilor	119
4.1. Introducere	119
4.2. <i>Sinteza și caracterizarea structurală a oligoazometinelor</i>	120
4.3. <i>Proprietăți optice</i>	123
4.4. <i>Activitatea electrochimică</i>	128
4.5. <i>Proprietăți termice</i>	131
4.6. <i>Studii de difracție cu raze X</i>	133
4.7. <i>Capacitatea de recunoaștere a iodului și a acizilor</i>	134
4.7.1. <i>Sensibilitatea față de acizi</i>	134
4.7.2. <i>Sensibilitatea față de vaporii de iod</i>	143
4.8. <i>Concluzii</i>	148

CAPITOLUL 5. Poliimide pentaatomice pe bază de trifenilamină substituieă cu cicluri 1,3,4-oxadiazolice pentru utilizare ca materiale de tip n	150
5.1. Introducere	150
5.2. Sinteza monomerului diaminic și a poliimidelor pe bază de trifenilamină	152
5.3. Caracteristicile termice ale poliimidelor pentataomice	160
5.4. Morfologia și cristalinitatea poliimidelor pentaatomice	162
5.5. Proprietăți optice	164
5.6. Proprietăți electrochimice	173
5.7. Evaluarea caracteristicilor electrice	178
5.8. Concluzii	181
CAPITOLUL 6. Poliimide hexaatomice cu unități de triarilamină pentru dispozitive electrocrome	182
6.1. Introducere	182
6.2. Sinteza și caracterizarea structurală a poliimidelor hexaatomice	184
6.3. Proprietățile termice ale poliimidelor hexaatomice	189
6.4. Morfologia filmelor obținute din poliimidele hexaatomice	191
6.5. Studii de difracție cu raze X	193
6.6. Proprietăți optice	194
6.7. Proprietăți redox	200
6.8. Dispozitive electrocrome	203
6.9. Concluzii	207
CAPITOLUL 7. Partea experimentală	209
7.1. Materiale de plecare	209
7.2. Sinteza compușilor investigați pe bază de triarilamină	210
7.2.1. Sinteza monomerilor și a intermediarilor	210
7.2.2. Sinteza cromoforilor utilizați în celule solare	215
7.2.3. Sinteza oligomerilor azometinici	223
7.2.4. Sinteza poliimidelor pe bază de trifenilamină	227
7.3. Obținerea filmelor de oligomeri/polimeri	230
7.4. Construcția de dispozitive	231
7.5. Simulări moleculare prin DFT	232
7.6. Echipamente folosite pentru studiul derivaților de triarilamină	233
Concluzii generale	236
Listă de abrevieri	243
ANEXA 1. Bibliografie	
ANEXA 2. Activitatea științifică	
ANEXA 3. Copii ale articolelor științifice	

Introducere

Derivații de triarilamină, atât compuși mic-moleculari cât și cei macromoleculari, sunt bine cunoscuți pentru proprietățile lor foto- și electroactive, motiv pentru care și-au găsit numeroase aplicații în optoelectronică. Datorită ușurinței de oxidare la atomul de azot central și a capacității de transport a sarcinii pozitive prin intermediul speciilor de radical cationic [1], unitatea de trifenilamină (TPA) are numeroase funcții utile, cum ar fi activitatea redox, fluorescența sau feromagnetismul. Introducerea în derivații de triarilamină a unor grupe funcționale ca vinil, ester, imidă, amidă, azometină, etc. a condus la noi materiale avansate care au la bază efectele lor sinergice. Pe de altă parte, introducerea în compuși macromoleculari a unității voluminoase de triarilamină a împiedicat agregarea, reducând tendința de cristalizare și a îmbunătățit capacitatea de transport a sarcinilor pozitive. Prin urmare, triarilamina și derivații săi au fost exploatați într-o gamă largă de aplicații opto-electronice, printre care se numără dispozitivele electrocrome [2] sau de memorie [3], diodele organice emițătoare de lumină [4], celulele solare [5] sau tranzistorii organici cu efect de câmp [6], pentru obținerea unor medicamente, cum ar fi analgezicele sau sulfonamidele sau în realizarea de chemosenzori sau biosenzori [7]. Având în vedere caracteristicile și aplicațiile derivaților de TPA în tehnologiile contemporane, prezenta teză de doctorat a avut drept scop proiectarea, sinteza, studiul proprietăților și a posibilelor utilizări ale unor derivați pe bază de triarilamină, atât compuși mic-moleculari cât și oligomeri sau polimeri, care să fie ușor de prelucrat și să dețină funcții specifice pentru aplicații avansate, cum ar fi celule solare, senzori, diode sau dispozitive electrocrome.

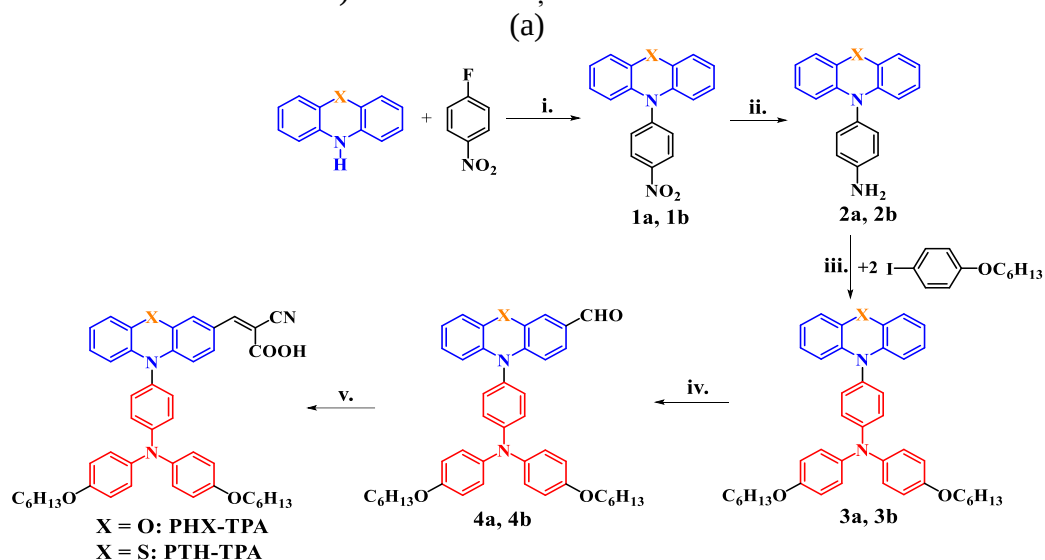
Teza de doctorat este structurată în două părți și conține șapte capitole. Prima parte este reprezentată de **Capitolul 1** și realizează o trecere în revistă a principalelor date de literatură referitoare la metodele de sinteză și proprietățile derivaților de triarilamină, atât compuși mic-moleculari, cât și oligomeri sau polimeri, cu accent deosebit pe aplicațiile din cele mai importante arii tehnologice ce au la bază astfel de compuși. **Capitolele 2-6** descriu contribuția autorului la domeniul prezentat și conțin informații despre proiectarea, sinteza, caracterizarea structurală și investigarea unor noi compuși mic-moleculari și macromoleculari care încorporează unitatea de triarilamină, după cum urmează: cromofori cu masă moleculară mică pentru aplicații în celule solare de tip Grätzel (DSSC), oligo(eter-imine) cu proprietăți de sezoar de acid, derivați azometinici heterociclici de natură oligomerică sensibili la vapori de iod și variația pH-ului, polimeri cu cicluri imidice pentaatomice cu proprietăți superioare de transport a electronilor (de tip n) și polimeri cu cicluri imidice hexaatomice pentru dispozitive electrocrome. **Capitolul 7** cuprinde datele experimentale referitoare la sinteza și metodele de caracterizare ale monomerilor, oligomerilor, polimerilor și compușilor intermediari sintetizați în cadrul acestei teze de doctorat.

PARTEA A II-A: CONTRIBUȚIA AUTORULUI.

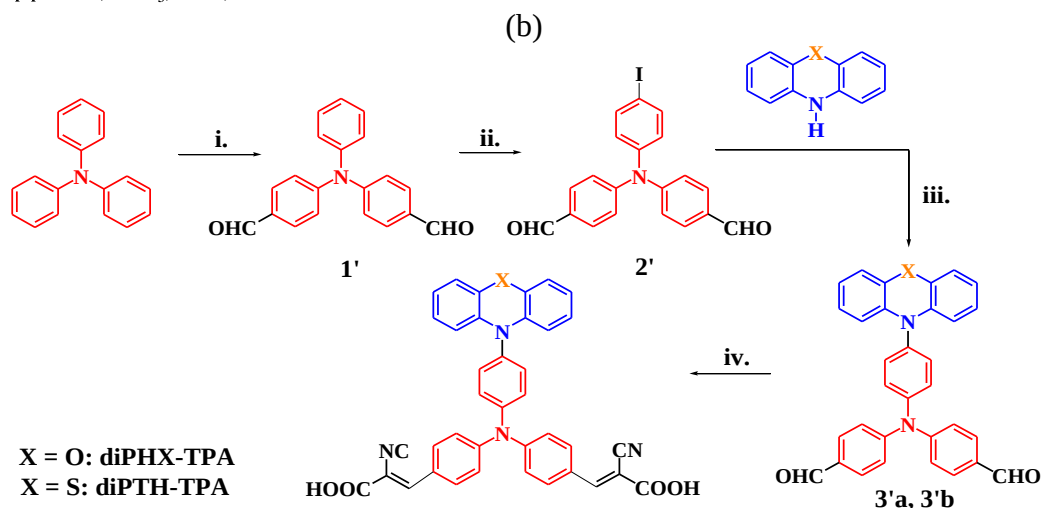
CAPITOLUL 2. Derivați pe bază de trifenilamină pentru aplicații în celule solare de tip Grätzel (DSSC)

În capitolul de față s-a raportat sinteza și caracterizarea a patru noi cromofori mono- sau diancoră, ce încorporează trifenilamină și fenoxazină sau fenotiazină, într-o configurație de tip DD- π -A sau DD- π -AA (**Schema 1**) [8].

Schema 1. Etapele de sinteză ale cromoforilor a) PHX-TPA și PTH-TPA și b) diPHX-TPA și diPTH-TPA



i. K_2CO_3 , DMSO, 120°C , 20 ore; ii. Fe, EtOH/ H_2O 20:1 v/v, CaCl_2 sau Pd/C, $\text{H}_2\text{N-NH}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, EtOH, 78°C , 24 ore; iii. CuI, fenantrolină, KOH, toluen, reflux, 24 ore; iv. 1) POCl_3 , DMF, 0°C , 1,2-diclorețan, 2 ore 2) reflux, 24h; v. acid cianoacetic, piperidină, CHCl_3 , reflux, 24 ore.



i. 1) POCl_3 , DMF, 1,2-diclorețan, 0°C , 2 ore 2) reflux, 24 ore; ii. KI, KIO_3 , acid acetic, 78°C , 3 ore; iii. Cu, K_2CO_3 , eter [18]-coroană-6, diclorbenzen, reflux, 48 ore; iv. a) acid cianoacetic, acetat de amoniu, acid acetic, reflux, 3 ore;

Relația dintre structurile cromoforilor, caracteristicile foto-fizice și activitatea redox a fost investigată în detaliu cu scopul de a prezice performanța fotovoltaică. Benzile corespunzătoare transferului intramolecular de sarcină dintre fragmentul dublu donor de electroni fenoxazină/fenotiazină-trifenilamină și unitatea de acid cianoacrilic acceptoare de electroni au fost înregistrate la 492 nm pentru cromoforul monoancoră pe bază de fenoxazină (**Figura 1**) și la 478 nm pentru cel pe bază de fenotiazină, în timp ce cromoforii diancoră au prezentat benzi ICT deplasate hipsocrom, localizate la 451 și 455 nm pentru cel pe bază de fenoxazină și respectiv, fenotiazină. Aceste valori au evidențiat interacțiuni donor-acceptor îmbunătățite comparativ cu alte molecule cu structură în formă de „T” [9]. Calculele teoretice obținute prin tehnica DFT pe compușii monoancoră au demonstrat că nivelul HOMO este localizat în mod predominant pe fragmentul de fenoxazină pentru compusul fenoxazinic, în timp ce în cazul compusului fenotiazinic nivelul HOMO este localizat pe unitatea de trifenilamină (**Figura 2**), sugerând un transfer mai rapid de electroni pentru această moleculă, și prin urmare, o performanță fotovoltaică mai bună.

Figura 1. Spectrele UV-Vis ale PHX-TPA

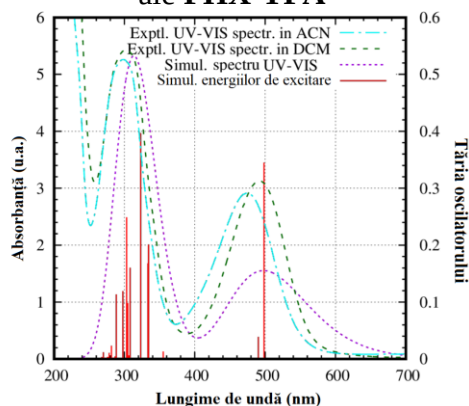
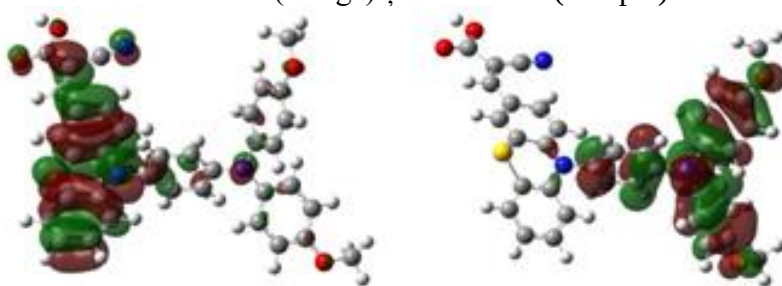
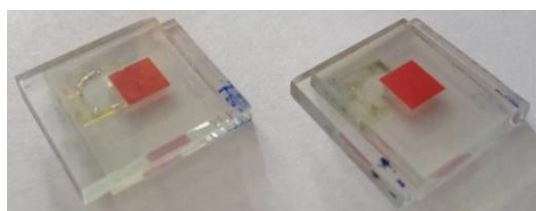


Figura 2. Orbitalii HOMO ai compușilor PHX-TPA (stânga) și PTH-TPA (dreapta)



În urma măsurătorilor caracteristicilor electrice ale celulelor fotovoltaice (**Tabelul 1**) s-a constatat că tensiunea în circuit deschis (V_{OC}) pentru celulele pe bază de cromofor fenoxazinic este mai mică decât în cazul celor construite cu omologul fenotiazinic. Mai mult, s-a observat că V_{OC} se degradează la creșterea concentrației de electrolit în cazul cromoforului fenoxazinic, în timp ce cromoforul cu fenotiazină rămâne destul de stabil. Această comportare a fost pusă pe seama interceptării mai puternice a electronilor de către electrolit mediată de către cromoforul fenoxazinic. Această observație a fost confirmată prin măsurători de curent la întuneric și susținută atât de rezistența de recombinare la interfața TiO_2 -electrolit, determinată prin spectroscopie de impedanță, cât și de spectrele IPCE ale celulelor. Creșterea concentrației de electrolit a fost benefică pentru celulele realizate cu cromofor fenotiazinic, observându-se o regenerare mai bună a acestuia. Rezultatele obținute au demonstrat că prezența heteroatomului de oxigen în aceste structuri promovează interacțiuni dintre electronii din TiO_2 și cuplul redox I^-/I_3^- , în timp ce atomul de sulf este mai benefic pentru performanța celulei.



Tabelul 1. Parametrii tehnologici și electrice ale celulelor fotovoltaice fabricate

Celulă	TimP de imersare (ore)	Cromofor	Electrolit	TimP (min)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)	R_r (Ω)
1	4	PHX-TPA	HI30	2	6,02	0,689	0,68	2,83	16,36
9	4	PTH-TPA	HI30	2	7,361	0,684	0,60	3,02	12,62
24	6	PHX-TPA	HI30	3	8,02	0,675	0,66	3,597	9,85
25	6	PTH-TPA	HI30	3	9,02	0,695	0,65	4,13	13,78
32	6	PHX-TPA	AN50	3	6,93	0,625	0,69	3	15
21	6	PTH-TPA	AN50	3	10,22	0,702	0,58	4,21	6,98

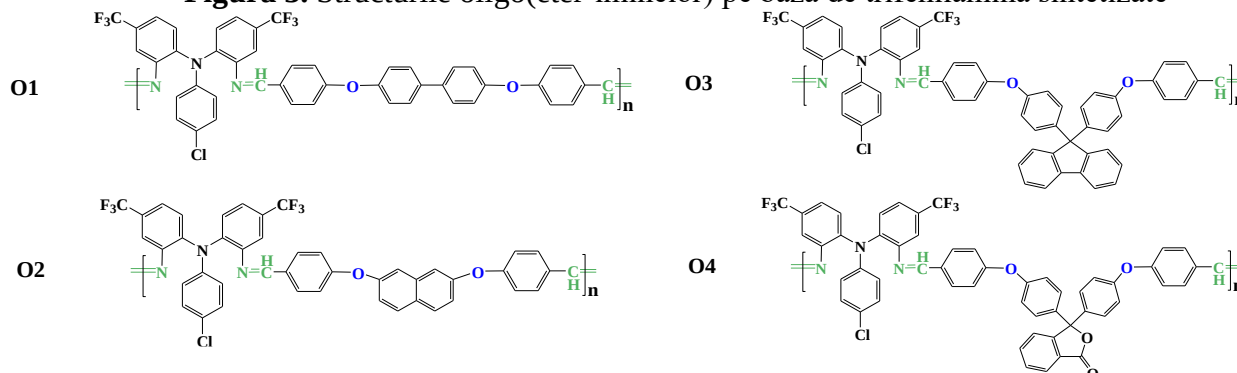
J_{SC} - curent de scurtcircuit; V_{OC} - tensiune în circuit deschis; FF – factor de umplere; η - eficiența conversiei; R_r - factor de redresare.

Cu toate că cea mai bună eficiență fotovoltaică obținută cu cromoforii studiați a fost de 4,21%, în momentul de față performanța încă poate fi îmbunătățită, fie prin încorporarea unui spațiator π mai extins între fenoxazină/fenotiazină și gruparea de ancorare, fie prin găsirea unor condiții mai adecvate de funcționalizare și inginerie de celulă fotovoltaică. Ca urmare, studiile pe acești cromofori vor fi continuate, atât pentru evaluarea proprietăților fotovoltaice ale derivaților diancoră, cât și pentru îmbunătățirea performanțelor cromoforilor monoancoră.

CAPITOLUL 3. Noi oligo(eter-imine) pe bază de trifenilamină funcționalizate cu unități cromofore cu proprietăți de senzor de acid

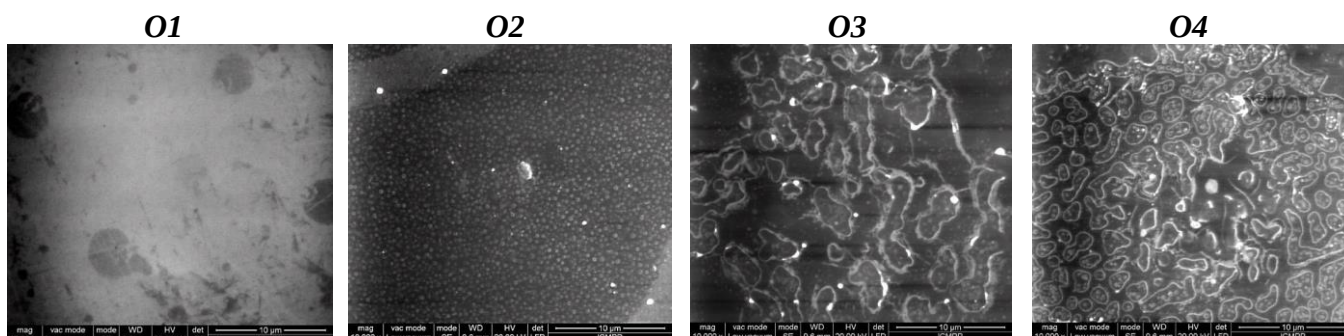
În capitolul 3 al acestei teze de doctorat s-a prezentat sinteza și caracterizarea a patru oligo(eter-imine) ce conțin unitatea de trifenilamină încatenată în poziția *orto* în segmentul diaminic și diferite grupări cromofore în segmentul dialdehidic. Drept unități cromofore au fost folosite bifenilul, naftilul, difenilfluorenil sau fenolftaleina, cu scopul de a modula gradul de conjugare, proprietățile optice și capacitatea de autoasamblare în stare solidă [10]. Structurile acestor oligo(eter-imine) sunt prezentate în **Figura 3**.

Figura 3. Structurile oligo(eter-iminelor) pe bază de trifenilamină sintetizate



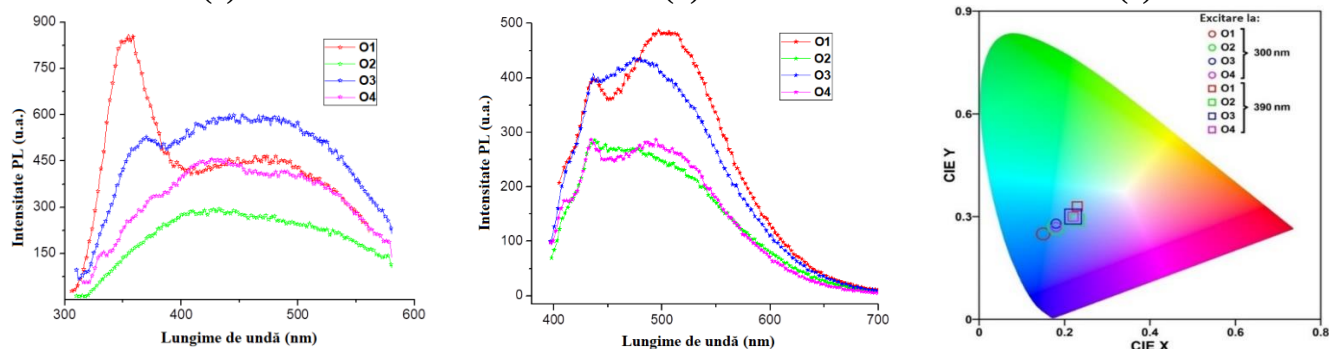
Pentru obținerea oligoiminilor au fost sintetizate în prealabil patru dialdehide aromatice noi, cu punți eterice, care au fost confirmate structural prin spectre ^1H - și ^{13}C -RMN. Oligoiminele **O1-O4** au fost obținute prin reacția de policondensare a diaminei pe bază de TPA cu una din cele patru dialdehide sintetizate. Valorile mici ale maselor moleculare medii numerice, între 1030 și 2650 Dalton, au demonstrat natura lor oligomerică. Toți oligomerii au prezentat în spectrele FTIR benzi de absorbție caracteristice unității iminice noi formate în intervalul $1629\text{--}1624\text{ cm}^{-1}$, în timp ce în spectrele de ^1H -RMN protonii din gruparea iminică au fost identificați prin semnalele din intervalul 8,32-8,22 ppm. Aceste modificări structurale au condus la îmbunătățirea substanțială a solubilității comparativ cu alte oligo- și poliimine pe bază de TPA raportate anterior [11], care a permis prelucrarea în filme ce au prezentat o morfologie granulară (**O1** și **O2**) sau veziculară (**O3** și **O4**), aceasta din urmă fiind o caracteristică încă neîntâlnită la astfel de compuși (**Figura 4**).

Figura 4. Imagini SEM ale filmelor de oligo(eter-imine)



Oligomerii au prezentat o bună stabilitate termică, între 237 și 340 °C, fără o tranziție sticloasă clară. Proprietățile optice au fost determinate atât de structura specială a unității de TPA, cât și de variația structurală din segmentul dialdehidic. Conform spectrelor de fluorescență și a diagramei de cromaticitate (**Figura 5**), toți oligomerii au prezentat emisie de lumină în regiunea spectrală albastru-verde, între 478 și 504 nm.

Figura 5. Spectrele de fluorescență ale oligo(eter-iminelor) **O1-O4** în DMF (10^{-5} M) obținute în urma excitării la aprox. 300 nm (a), aprox. 390 nm (b) și diagrama de cromaticitate corespunzătoare (c)

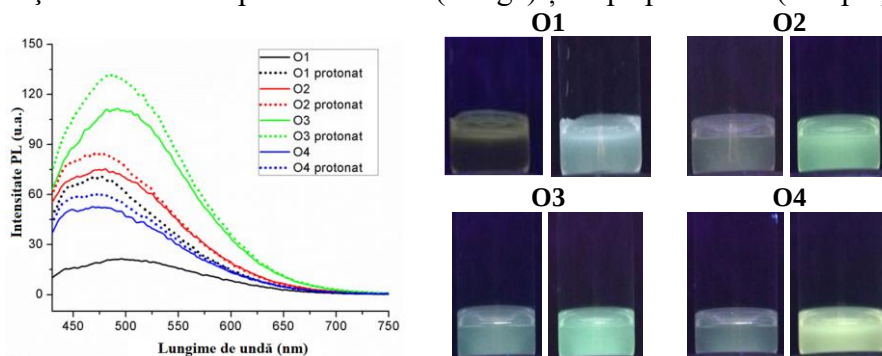


Introducerea de diverși cromofori în segmentul dialdehidic a jucat un rol semnificativ și în modularea structurii electronice a oligo(eter-iminelor) investigate, mai ales datorită rigidității și planarității induse de aceste unități. Astfel, maximele de oxidare ale unității de TPA la forma de radical cationic au variat între 1,14 și 1,30 V vs. Ag/Ag⁺, iar cele de reducere ale grupării iminice la forma de radical anionic între -1,43 și -1,66 V vs. Ag/Ag⁺.

Pentru a studia efectul protonării asupra proprietăților fizice ale acestor oligomeri s-au utilizat diferite tehnici de caracterizare, precum FTIR, UV-Vis, PL, CV și SEM. Toate rezultatele au indicat faptul că protonarea cu HCl induce modificări în conformația moleculelor, evidențiate prin deplasări hipsocrome ale benzilor de absorbție, intensificarea emisiei de lumină și doparea favorabilă de tip *n* la stări conductoare. În prezență de acid, fluorescența stinsă a oligoiminelor a fost activată (**Figura 6**), fapt confirmat prin măsurători de randament cuantic al fluorescenței.

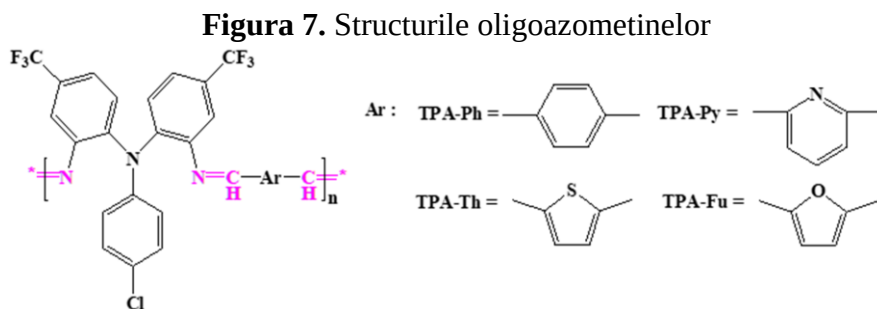
Această modulare a proprietăților cu variația de pH a mediului înconjurător a demonstrat comportamentul de senzor molecular al acestor materiale cu structură iminică. Studiul de față poate deschide noi direcții în proiectarea de materiale multifuncționale care ar putea fi utilizate în viitorul apropiat pentru transportul ambipolar de sarcină, în obținerea de senzori chimici, dispozitive electroluminescente sau celule fotovoltaice.

Figura 6. Spectrele PL ale oligoiminelor **O1-O4** în DMF (5×10^{-6} M) înainte și după protonare cu 10 μ l HCl și imaginile corespunzătoare obținute sub o lampă UV: înainte (stânga) și după protonare (dreapta)



CAPITOLUL 4. Azometine heterociclice de natură oligomerică conținând unități de trifenilamină cu capacitate de recunoaștere a vaporilor de iod și a acizilor

În scopul obținerii unor materiale multifuncționale noi au fost sintetizate și caracterizate noi azometine heterociclice de natură oligomerică ce se deosebesc de cele cunoscute în literatură prin încatenarea unității de TPA în poziția *orto* (**Figura 7**) [12]. Azometinele rezultate au prezentat o excelentă organo-solubilitate și o bună capacitate de formare de filme prin orice metodă de prelucrare din soluție, în timp ce și-au menținut o bună stabilitate termică, de până la 307°C.



Caracteristica de bază a acestui studiu a constatat în găsirea unei strategii pentru modularea proprietăților optice și electronice ale azometinelor prin variația structurală a segmentului de dialdehidă cu unități

aromate sau heteroaromate. S-a observat că atât în soluție cât și în stare solidă heterociclul induce o capacitate mai redusă de delocalizare a electronilor π în comparație cu benzenul și, în consecință, scade tăria transferului intramolecular de sarcină care are loc între trifenilamina donoare de electroni și unitatea azometinică acceptoare de electroni (**Figura 8**). Azometinele au prezentat emisie de lumină albastră sau albastru-verde, sugerând că fluorescența lor inerentă nu a fost suprimată prin transferul intramolecular de sarcină sau prin conversie internă (**Figura 9**).

Figura 8. Spectrele de absorbție UV-Vis în stare solidă

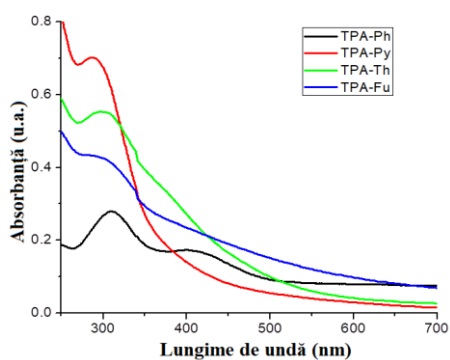
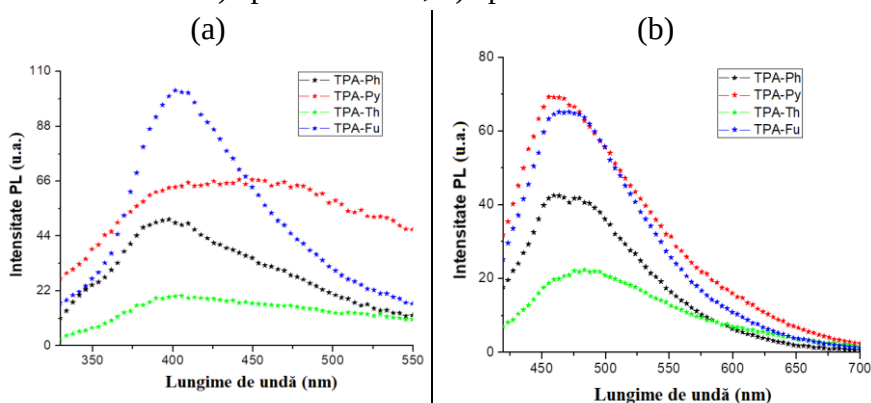


Figura 9. Spectrele PL în soluții de NMP în urma excitării la: a) aprox. 300 nm; b) aprox. 400 nm



Cel mai important aspect evidențiat pentru aceste azometine a constatat în modularea structurii electronice prin reglarea planarității moleculare ca urmare a complexării cu iod sau acid clorhidric (**Figura 10**)/acid trifluoracetic (**Figura 11**) sau a formării de legături de hidrogen cu agentul dopant, pe lângă cea promovată de variația arhitecturii moleculare.

Figura 10. Evoluția spectrelor de absorbție și fluorescență observată în timpul titrării TPA-Ph cu HCl în soluție de DMF

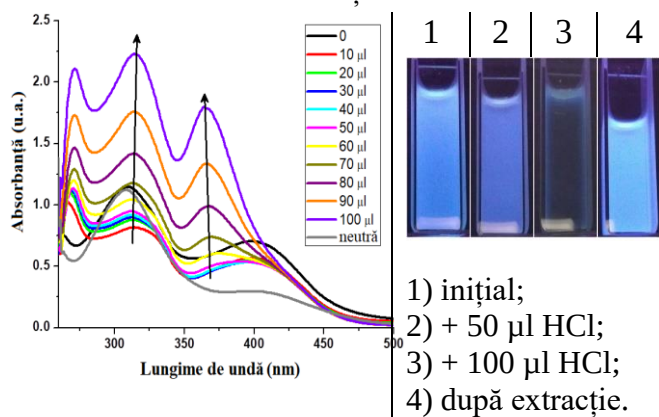


Figura 11. Evoluția spectrelor de absorbție și fluorescență observată în timpul titrării TPA-Ph cu TFA în soluție de CHCl₃

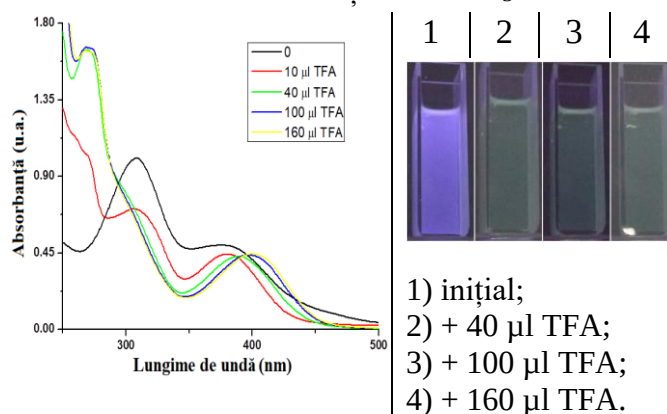
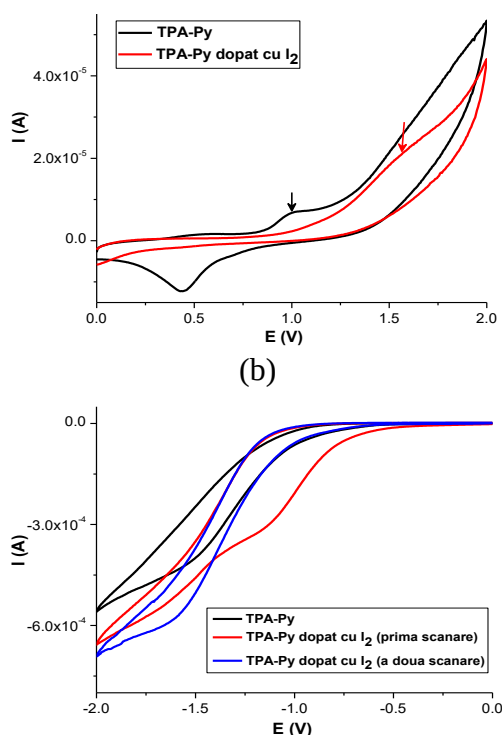


Figura 12. Curbe CV ale **TPA-Py** (film) înainte și după dopare cu iod - regiunea (a) anodică, (b) catodică

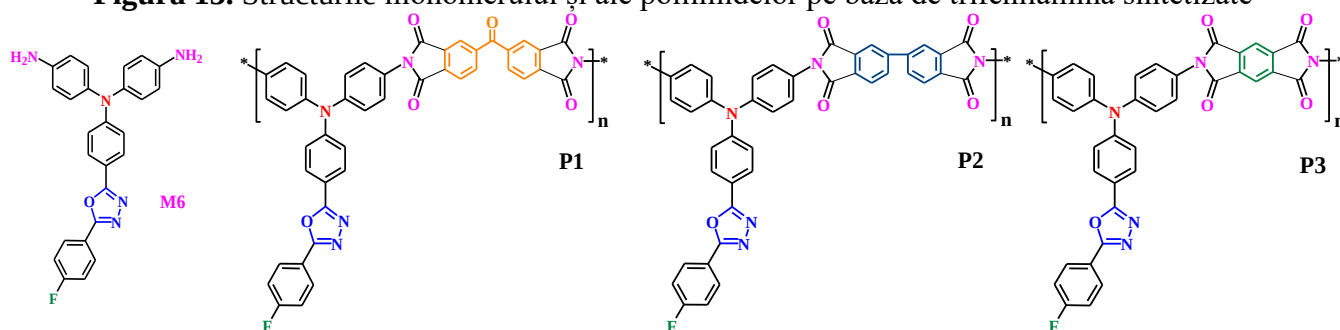


Pe baza curbelor de voltametrie ciclică (**Figura 12**) s-au calculat energiile corespunzătoare benzii de energie interzisă și nivelelor HOMO și LUMO, constatându-se că doparea cu iod a determinat pentru toți oligomerii, cu excepția **TPA-Fu**, o creștere semnificativă a afinității electronice și o ușoară reducere a benzilor de energie interzisă, de la 1,79-1,83 eV la 1,68-1,71 eV. Răspunsurile spectrale și electrochimice ale unităților azometinice au fost corelate cu proprietățile macroscopice ale mediului ce înconjoară această unitate. Astfel, s-a demonstrat că mecanismul de recunoaștere a acizilor sau a iodului de către unitățile azometinice depinde atât de bazicitatea atomului de N și de aciditatea dopantului, cât și de structura sterică a dopantului și accesibilitatea sa la atomul de N iminic. De remarcat este faptul că fluorescența azometinelor investigate poate fi controlată de pH-ul mediului înconjurător, ceea ce face ca oligoazometinele studiate să fie extrem de atractive pentru utilizare în senzori chimici.

CAPITOLUL 5. Poliimide pentaatomice pe bază de trifenilamină substituită cu cicluri 1,3,4-oxadiazolice pentru utilizare ca materiale de tip *n*

În capitolul 5 al tezei de doctorat s-a prezentat o nouă abordare structurală în ceea ce privește proiectarea de poliimide aromatice de tip donor-acceptor, urmărindu-se atribuirea unui caracter complet atrăgător de electroni catenei laterale care este constituită din difenil-1,3,4-oxadiazol și un atom de fluor grefat pe inelul fenilic în poziția *para* față de oxadiazol (**Figura 13**) [13].

Figura 13. Structurile monomerului și ale poliimidelor pe bază de trifenilamină sintetizate



Diamina aromatică pe bază de TPA și oxadiazol (**M6**) a fost obținută printr-o succesiune de șase etape de sinteză, structura acestuia fiind confirmată prin spectre FTIR (benzi caracteristice grupărilor amino: 3459 și 3344 cm^{-1}) și ^1H -RMN (semnal corespunzător protonilor aminici: 5,14 ppm). Poliimidele **P1-P3** au fost obținute prin reacția de policondensare în soluție a diaminei **M6** cu trei dianhidride aromatice, ciclizarea completă la structura imidică fiind dovedită prin spectre FTIR (benzi caracteristice grupării imidice: 1779-1774 cm^{-1} , 1721-1715 cm^{-1} și 738-724 cm^{-1}).

Datorită structurii voluminoase în formă de elice a TPA din segmentul de diamină, polimerii au prezentat o bună solubilitate în NMP care a permis prelucrarea lor în filme subțiri cu morfologie granulară. Efectul competitiv dintre flexibilitate și interacțiile π - π a influențat împachetarea lanțurilor polimere în stare solidă și stabilitatea termică. Temperaturile de tranziție sticloasă a poliimidelor **P1** și **P2** au fost de 252°C și respectiv, 270°C, în timp ce pentru **P3** nu a fost identificată nicio tranziție sticloasă până la 350 °C. Degradarea acestora a început la temperaturi de peste 325°C, demonstrând o stabilitate termică relativ ridicată (**Figura 14**).

Prin măsurători UV-Vis s-a demonstrat că acești polimeri formează complexul cu transfer intramolecular de sarcină atât în catena laterală, între unitatea de trifenilamină și ciclul 1,3,4-oxadiazolic, cât și în catena principală, între unitatea de trifenilamină și ftalimidă. Această afirmație s-a făcut în urma evaluării proprietăților optice ale monomerului în solvenți cu polarități diferite. Atașarea inelului 1,3,4-oxadiazolic puternic acceptor de electroni pe unitatea TPA a promovat efecte optice interesante în ceea ce privește emisia de lumină. Aceasta a provenit atât din tranzițiile hibride locale și cu transfer de sarcină (HLCT) din lanțul lateral, cât și din tranzițiile cu transfer intramolecular de sarcină din lanțul principal (**Figura 15**). Toate poliimidele au suferit procese de oxidare îngreunate; în schimb cele de reducere au avut loc ușor, la valori de potențial mai puțin negative, demonstrând capacitatea acestora pentru transport de electroni și dopare de tip *n* (**Figura 16**).

Figura 14. Curbele (a) DSC și (b) ATG și DTG (inset) ale poliimidelor

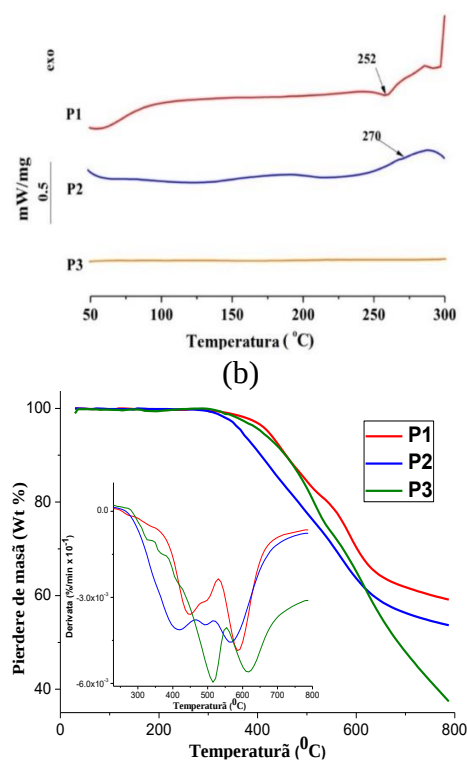


Figura 15. Spectrele de emisie ale polimerilor **P1 – P3** și monomerului **M6** în NMP

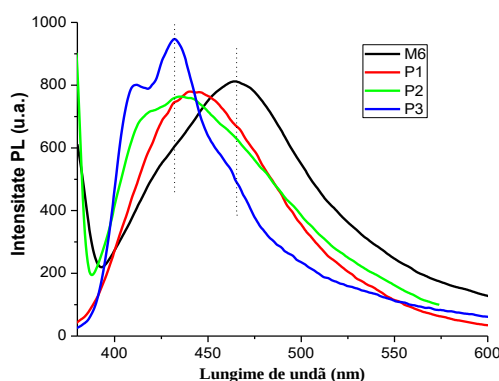
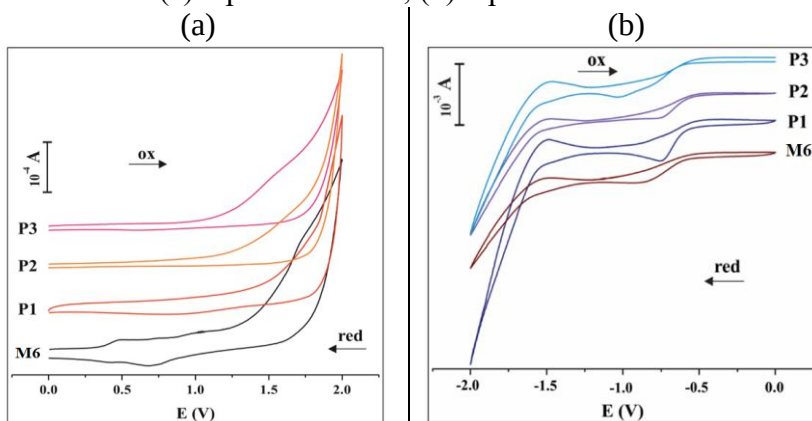


Figura 16. Curbele de voltametrie ciclică ale monomerului **M6** și polimerilor **P1-P3** evaluate în soluție de TBAP/acetonitril: (a) – proces anodic, (b) – proces catodic



Măsurătorile electrice au evidențiat caracteristici *I-V* asimetrice și neliniare ale poliimidelor în dispozitive prototip cu structura ITO/PEDOT:PSS/poliimidă/eGaIn, când s-au obținut curenți mai mari în condițiile de polarizare directă, fiind un comportament tipic pentru o diodă (**Figura 17**).

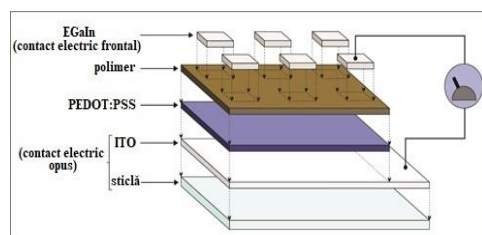
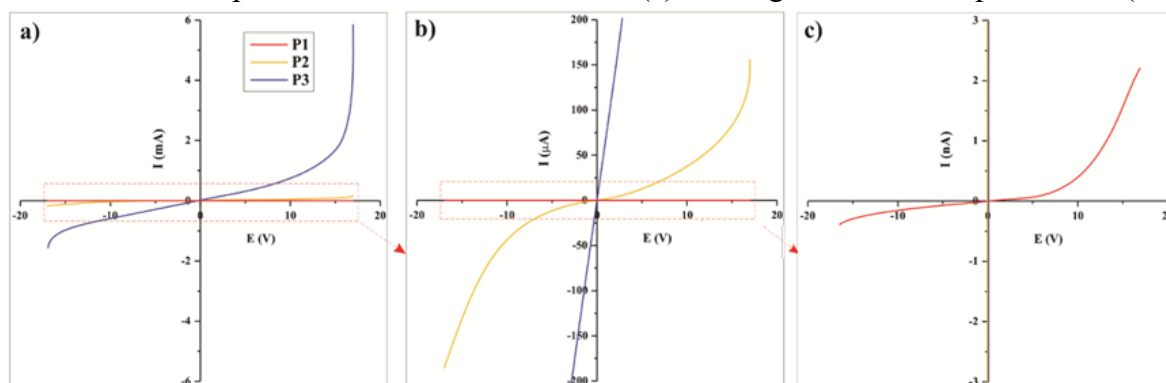


Figura 17. Curbele curent-tensiune (I - V) pentru joncțiunea ITO/PEDOT:PSS/poliimidă **P1**, **P2** sau **P3**/eGaIn (a), cu magnificările corespunzătoare (b, c)

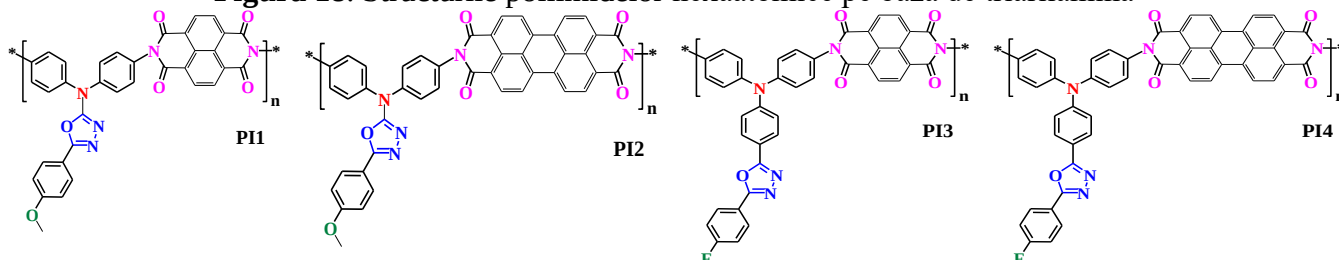


Curenții înregistrați au scos în evidență o capacitate de conducție electrică ce variază în funcție de tăria conjugării poliimidelor testate, cele mai bune rezultate fiind obținute pentru poliimida pe bază de PMDA. Datorită efectului puternic atrăgător de electroni al ciclului 1,3,4-oxadiazolic care modulează energia HOMO-LUMO către valori scăzute, acești polimeri pot fi considerați materiale conductoare de tip n ce pot fi utilizate în celule solare sau alte aplicații optoelectronice.

CAPITOLUL 6. Poliimide hexaatomice cu unități de triarilamină pentru dispozitive electrocrome

Principalul obiectiv al acestui capitol de teză a constat în sinteza, caracterizarea și testarea în dispozitive electrocrome a unor poliimide hexaatomice noi care încorporează în același lanț polimeric unități de naftalen sau perilen împreună cu unități de triarilamină substituită, în care ciclul de 1,3,4-oxadiazol este grefat pe unitatea de difenilamină sau trifenilamină (**Figura 18**) [14].

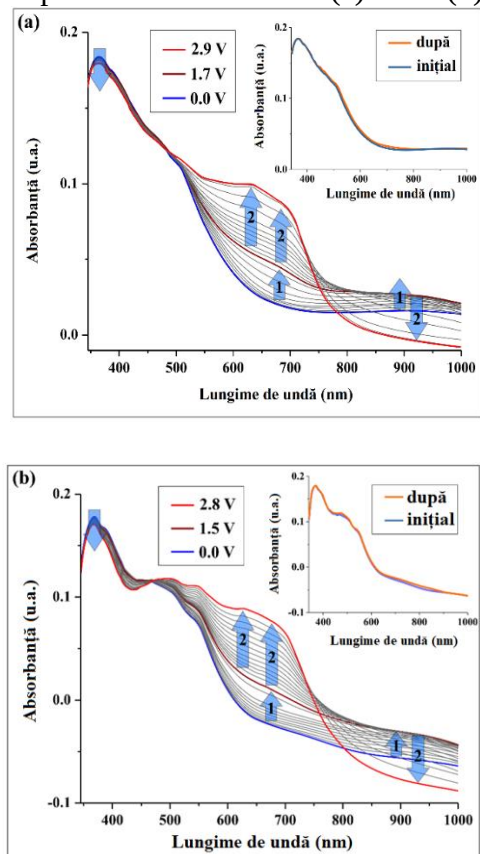
Figura 18. Structurile poliimidelor hexaatomice pe bază de triarilamină



Pe lângă caracterizarea structurală a monomerilor și polimerilor, s-a efectuat un studiu amănunțit cu privire la relația dintre variația structurală din arhitectura polimerică și proprietățile obținute pentru a anticipa performanțele electrocrome. Chiar dacă poliimidele sintetizate au fost solubile doar în solvenți aprotici polari la concentrații mici, a fost posibilă prelucrarea lor în filme subțiri care au prezentat diferite morfologii. Aceste poliimide au fost caracterizate de o stabilitate termică excelentă, de până la 432°C, dar fără o tranziție sticloasă clară până la 300°C.

Variația structurală între difenilamină și trifenilamină, fluor și metoxi sau naftalen și perilen a generat proprietăți foto-fizice deosebite. Evaluarea spectrelor de absorbție UV-Vis a evidențiat apariția unui complex dual cu transfer intramolecular de sarcină între unitatea de di-/trifenilamină și inelul 1,3,4-oxadiazolic, pe de o parte, și naftilimidă sau perilenimidă, pe de altă parte. Asemănător poliimidelor prezentate în capitolul anterior, prezența în lanțul lateral a inelului 1,3,4-oxadiazolic puternic acceptor de electroni a promovat proprietăți fotoluminescente interesante.

Figura 19. Diagramele spectroelectrochimice ale dispozitivelor EC cu **PI2** (a) / **PI4** (b)



Chiar dacă în lanțul lateral au loc tranziții hibridizate (HLCT), iar în lanțul principal tranziții cu transfer intramolecular de sarcină, fluorescența intrinsecă nu a fost suprimată, fiind generată prin diferite mecanisme radiative. Experimentele de voltametrie ciclică au evidențiat că energia HOMO-LUMO este tipică materialelor de tip *n*, poliimidele fiind susceptibile la procesele de reducere.

Deoarece poliimidele pe bază de perilen au prezentat comportament electrocrom la aplicarea de potențial pe domeniul anodic, acestea au fost testate în dispozitive electrocrome. Măsurătorile spectroelectrochimice au evidențiat evoluția unor benzi de absorbție UV-Vis odată cu creșterea potențialului, benzi ce au fost asociate atât cu formarea de polaroni/bipolaroni datorită defectelor de structură, cât și cu generarea de cationi radicalici (**Figura 19**). Dispozitivele electrocrome au prezentat o schimbare a culorii între formele neutre și oxidate ale polimerilor (**Figura 20**). Studiile de comutare a culorii au evidențiat un timp de răspuns la colorare mai mare pentru **PI4** (3,3 s) comparativ cu **PI2** (1,8 s), în timp ce timpul de răspuns la decolorare a fost aproape la fel pentru ambele poliimide, de 3,2 s pentru **PI2** și de 3,4 s pentru **PI4** (**figura 21**).

Recuperarea caracteristicilor dispozitivelor electrocrome după 30 de cicluri de comutare a culorii a fost de 90%, demonstrând stabilitatea lor excelentă care a fost pusă în mare parte pe seama conjugării extinse existente în sistemele perilenimidice.

Figura 20. Curbele *I-V* ale dispozitivelor realizate cu **PI2** (a) și **PI4** (b) și variația culorii lor la modificarea de potențial

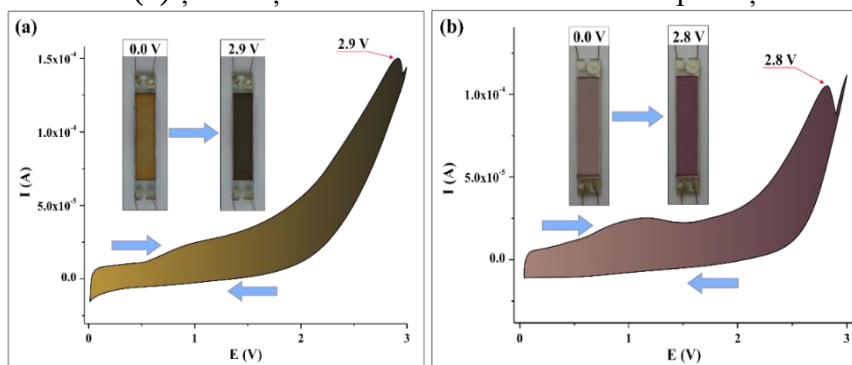
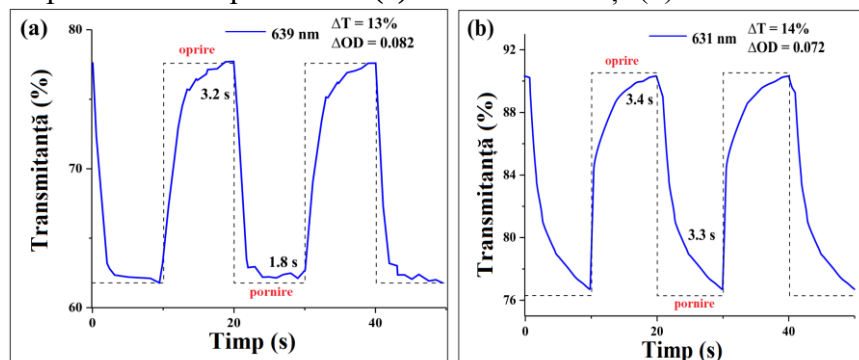


Figura 21. Variația transmitanței funcție de timp pentru dispozitivele EC pe bază de (a) **PI2** la 639 nm și (b) **PI4** la 631 nm



Studiile efectuate în acest capitol pot constitui un ghid pentru proiectarea de noi materiale care pot sta la baza obținerii de dispozitive electrocrome de înaltă performanță realizate cu poliimide de tip *n*, active din punct de vedere electrochimic.

Concluzii generale

Din analiza materialului prezentat în această teză de doctorat se pot desprinde următoarele concluzii:

1. Au fost sintetizate **cinci clase de derivați pe bază de triarilamină**, după cum urmează: patru noi cromofori mono- sau diancoră, cu o configurație de tip DD- π -A sau DD- π -AA pentru utilizare în celule fotovoltaice de tip Grätzel (DSSC); patru oligo(eter-imine) cu diferite grupări cromofore pentru aplicații ca senzori de acid; patru oligoazometine cu unități aromatice sau heteroaromatice pentru utilizare ca chemosenzori pentru detecția acizilor sau a vaporilor de iod; trei poliimide pentaatomice în care unitatea de trifenilamină este substituită cu ciclul 1,3,4-oxadiazolic pentru utilizare ca materiale de tip *n*; patru poliimide hexaatomice cu unități de triarilamină pentru utilizare în dispozitive electrocrome.

2. Structurile monomerilor, cromoforilor, oligomerilor și polimerilor pe bază de triarilamină au fost confirmate prin **spectroscopie ^1H - și ^{13}C -RMN**, atribuirea semnalelor fiind realizată în baza spectrelor bidimensionale H,C-HSQC și H,C-HMBC, și **spectroscopie FTIR** care a evidențiat benzi de absorbție caracteristice diferitelor funcțiuni, cum ar fi CN, COOH, imină sau imidă penta- sau hexaatomică.

3. Toți oligomerii au prezentat o **bună stabilitate termică** ce a variat de la 237°C la 353°C, fără a fi observată o tranziție sticloasă clară pentru **TPA-Fu** și seria **O1-O4**. Pentru ceilalți oligomeri, valorile T_g au fost găsite în intervalul 181-212°C. Poliimidele **P1-P3** și **PI1-PI4** au prezentat o stabilitate termică de peste 333°C, dar fără o tranziție sticloasă vizibilă până la 300°C, exceptând poliimidele **P1** și **P2** pentru care s-au înregistrat valori T_g de 252°C și respectiv, 270°C.

4. Morfologia filmelor de oligomeri și polimeri a constat în principal din granule izolate sau aglomerate în micro-particule, dispersate omogen în volumul filmului sau una specifică, de tip vezicular. **Studiile de difracție cu raze X** au evidențiat pentru majoritatea derivaților o structură amorfă, cu excepția **PI2** care a prezentat cel mai mare grad de cristalinitate, și ca urmare, o bună capacitate de autoasamblare.

5. În spectrele UV-Vis ale derivaților studiați s-au evidențiat tranziții π - π^* din inelele benzenice sau din cromoforii individuali, tranziții π - π^* localizate, provenite din scheletul conjugat și tranziții π - π^* corespunzătoare transferului intramolecular de sarcină dintre TPA/TAA donoare de electroni și unitățile acceptoare de electroni (acid cianoacrilic, unitatea azometinică, ciclul imidic, inelul 1,3,4-oxadiazolic). Poliimidele, atât cele pentaatomice, cât și cele hexaatomice, au prezentat benzi HLCT (tranziții hibride locale și cu transfer de sarcină) între unitatea de di-/trifenilamină și inelul 1,3,4-oxadiazolic și benzi ICT datorită interacțiunilor donor-acceptor dintre TPA/TAA și ciclul imidic, intensitatea acestor tranziții fiind determinată de capacitatea acceptoare de electroni a unităților de imidă și oxadiazol.

6. Evaluarea proprietăților fotoluminescente ale compușilor studiați în urma excitării cu lungimea de undă corespunzătoare maximelor UV-Vis a evidențiat emisia de lumină albastră sau albastru-verde pentru majoritatea compușilor studiați în soluție, în timp ce în stare solidă s-a constatat stingerea fluorescenței.

7. Activitatea redox specifică derivaților sintetizați studiată prin voltametrie ciclică a evidențiat procesele de oxidare ale unității de TPA/TAA la valori de potențial ce variază între 0,89 și 1,65 V, maxime care au fost determinate de efectul electronoacceptor al unităților vecine.

- 8. Cromoforii monoancoră au fost supuși unor teste fotovoltaice în celule solare de tip DSSC**, iar cea mai bună eficiență fotovoltaică de 4,21% fiind obținută în favoarea cromoforului fenotiazinic față de cel fenoxazinic.
- 9. Variația proprietăților oligomerilor la schimbarea pH-ului** mediului înconjurător sau prin **complexare cu iod** a demonstrat comportamentul de **senzor molecular**. Astfel s-a constatat atât modificarea proprietăților de absorbție și fluorescență, cât și a celor redox.
- 10. Poliimidele P1-P3** au fost utilizate în construcția unor **dispozitive prototip** cu structura **ITO/PEDOT:PSS/poliimidă/eGaIn** care au prezentat un comportament specific unei **diode**, evidențiind caracterul **de tip n** al acestor polimeri.
- 11. Poliimidele PI2 și PI4** au fost testate în **dispozitive electrocrome**, care au prezentat o schimbare clară a culorii între formele neutre și oxidate ale poliimidelor, o stabilitate bună la comutarea ciclică a culorii și timpi mici de răspuns.
- 12. Rezultatele obținute** în această teză de doctorat pot constitui un **ghid în proiectarea materialelor multifuncționale pe bază de TPA/TAA** care pot fi utilizate în viitorul apropiat în aplicații avansate, cum ar fi materiale cu transport ambipolar de sarcină, senzori chimici, dispozitive electroluminescente sau electrocrome, celule fotovoltaice sau alte dispozitive performante în optoelectronică sau domenii conexe.

Bibliografie selectivă

- [1]. Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **107**, 953, (2007).
- [2]. S. H. Hsiao, W. K. Liao, G. S. Liou, *Polymers*, **9**, 511 (2017).
- [3]. H. J. Yen, C. L. Tsai, S. H. Chen, G. S. Liou, *Macromol. Rapid Commun.*, **38**, 1600715 (2017).
- [4]. G. L. Tu, C. Y. Mei, Q. G. Zhou, Y. X. Cheng, Y. H. Geng, L. X. Wang, D. G. Ma, X. B. Jing, F. S. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 101 (2006).
- [5]. M. D. Damaceanu, M. Mihaila, C. P. Constantin, S. Chisca, B. C. Serban, C. Diaconu, O. Buiu, E. M. Pavelescu, M. Kusko, *RSC Adv.*, **5**, 53687 (2015).
- [6]. J. Lee, S. Cho, C. Yang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8528 (2011).
- [7]. J. Feng, Y. Li, M. Yang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 222 (2009).
- [8]. M. D. Damaceanu, C. P. Constantin, A. E. Bejan, M. Mihaila, M. Kusko, C. Diaconu, I. Mihalache, R. Pascu, *Dyes Pigm.*, **166**, 15 (2019).
- [9]. A. Baheti, K. R. J. Thomas, C. T. Li, C. P. Lee, K. C. Ho, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 2249 (2015).
- [10]. A. E. Bejan, M. D. Damaceanu, *J. Photochem. Photobiol. A*, **378**, 24 (2019).
- [11]. D. Sek, A. Iwan, B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, Z. Mazurak, M. Domanski, K. Karon, M. Lapkowski, *Macromolecules*, **41**, 6653 (2008).
- [12]. M. D. Damaceanu, A. E. Bejan, Heterocyclic azomethines containing triphenylamine units – insight into the acid and iodine recognition capability, *J. Ind. Eng. Chem*, in press.
- [13]. A. E. Bejan, C. P. Constantin, M. D. Damaceanu, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 15908 (2019).
- [14]. C. P. Constantin, A. E. Bejan, M. D. Damaceanu, *Macromolecules* (2019), <http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01576>.

Activitatea științifică

a. Lucrări științifice publicate:

1. **A. E. BEJAN**, C. P. CONSTANTIN, M. D. DAMACEANU, n-Type Polyimides with 1,3,4-Oxadiazole-Substituted Triphenylamine Units - An Innovative Structural Approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 15908-15923, (2019) **FI = 4.309**.
2. **A. E. BEJAN**, M. D. DAMACEANU, Acid-responsive behavior promoted by imine units in novel triphenylamine-based oligomers functionalized with chromophoric moieties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **378**, 24-37, (2019) **FI = 3.261**.
3. M. D. DAMACEANU, C. P. CONSTANTIN, **A. E. BEJAN**, M. MIHAILA, M. KUSKO, C. DIACONU, I. MIHALACHE, R. PASCU, Heteroatom-mediated performance of dye-sensitized solar cells based on T-shaped molecules, *Dyes and Pigments*, **166**, 15-31, (2019) **FI = 4.018**.
4. C. P. CONSTANTIN, **A. E. BEJAN**, M. D. DAMACEANU, Synergetic Effect between Structural Manipulation and Physical Properties towards Perspective Electrochromic n-Type Polyimides, *Macromolecules*, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01576>, (2019) **FI = 5.997**.
5. C. P. CONSTANTIN, **A. E. BEJAN**, M. D. DAMACEANU, The chromic response to environment of some imine-based oligomers, *Key Engineering Materials*, **826**, 91-101, (2019) **FI = 0** (indexată în Scopus).

b. Lucrări științifice trimise la publicat:

6. M. D. DAMACEANU, **A. E. BEJAN**, Heterocyclic azomethines containing triphenylamine units – insight into the acid and iodine recognition capability, trimisă la *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **FI = 4.978**.
7. B. JARZABEK, P. NITSCHKE, M. D. DAMACEANU, **A. E. BEJAN**, A. WANIC, Optical and electrochemical properties of polyazomethines with alkoxy side groups towards photovoltaic applications, trimisă la *Current Organic Chemistry*, **FI = 2.029**.

c. Comunicări prezentate la manifestări științifice:

1. **A. E. BEJAN**, M. D. DAMACEANU, Derivați azometinici heterociclici cu unități de trifenilamină sensibili la dopare cu acizi și iod, PROGRESE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI, a 27-a Sesiune de Comunicări Științifice, Iași, 2-4 octombrie 2019, program p. 14, Co30.
2. **A. E. BEJAN**, C. P. CONSTANTIN, M. D. DAMACEANU, Poliimide heterociclice cu unități de trifenilamină, A XXXV-a CONFERINȚĂ NAȚIONALĂ DE CHIMIE, Călimănești– Căciulata, Vâlcea, 2-5 octombrie 2018, program ID: C.S.III – 5.

3. C. P. CONSTANTIN, A. E. BEJAN, M. D. DAMACEANU, Noi poliimide pe bază de trifenilamină pentru aplicații electrocrome, A XXXV-a CONFERINȚĂ NAȚIONALĂ DE CHIMIE, Călimănești– Căciulata, Vâlcea, 2-5 octombrie 2018, program ID: C.S.V – 5.
4. C. P. CONSTANTIN, A. E. BEJAN, M. D. DAMACEANU, Novel triphenylamine-based polyimides for electrochromic applications, 7th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers (IC-MAST 2018), Bratislava, Slovakia, 24-27 septembrie 2018, Program ID - Oral session C: Bio-Applications and Electrochromics, No. 2.
5. A. E. STROIA, M. D. DAMACEANU, "Novel triphenylamine-based conjugated systems for photovoltaic applications", The International Conference of Materials and Energy (ICOME 18), San Sebastian, Spania, 30 Aprilie – 4 Mai 2018, program p. 34, CO304.
6. C. P. CONSTANTIN, A. E. STROIA, M. D. DAMACEANU, M. MIHAILA, M. KUSKO, R. PASCU, "Phenoxazine versus phenothiazine in the DSSC performance of new structurally designed sensitizers", The International Conference of Materials and Energy (ICOME 18), San Sebastian, Spania, 30 Aprilie – 4 Mai 2018, program p. 34, CO306.
7. A. E. STROIA, C. P. CONSTANTIN, M. D. DAMACEANU, M. MIHAILA, M. KUSKO, R. PASCU (O14 si O15 in Program), "Rational Design of a Double Donor Core-based Dye for DSSC", ANCON 2017: International Congress on Chemistry and Materials Science, 5-7 octombrie 2017, Ankara, Turcia, program p.77, O15.
8. C. P. CONSTANTIN, M. D. DAMACEANU, A. E. STROIA, M. MIHAILA, M. KUSKO, R. PASCU, "Molecular Design and DSSC Performance of a Novel D-D- π -A dye", ANCON 2017: International Congress on Chemistry and Materials Science, 5-7 octombrie 2017, Ankara, Turcia, program p. 76, O14.
9. A. E. STROIA, C. P. CONSTANTIN, M. BRUMA, M. D. DAMACEANU, "Novel triphenylamine-based polymers for optoelectronic applications: synthesis and characterization", ROCAM 2017: The 9th International Conference on Advanced Materials, 11-15 iulie 2017, Bucuresti, Romania, program p. 34, CO304.

d. Proiecte de cercetare (membru în echipă)

1. Dye-sensitized solar cells by molecular engineering of phenoxazine - or phenothiazine - based sensitizers (EngDSSC), PN-III-P2-2.1-PED-2016-0510, 03.01.2017 – 30.06.2018.
2. "Smart materials with versatile chromic response to external stimuli developed by macromolecular engineering" (SMARTCrom), PN-III-P4-ID-PCE-2016-0708, 13.07.2017 – 30.12.2019.