



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



PNCDI II - Program IDEI  
Proiect ID-993 Contract nr. 649/2009

*Materialle organice si hibride conductoare,  
nanostructurate, pentru aplicatii  
multifunctionale*

Director proiect: Dr. ing. Mircea Grigoras

Perioada de derulare: 2009-2011

Buget total: 1000000



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



- *Rezumat*
- *Echipa de cercetare*
- *Obiective*
- *Valoarea proiectului*
- *Etapa I 2009*
- *Lucrari publicate( sau trimise spre publicare)*
- *Participari la manifestari stiintifice*



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



## Rezumat

**Tema** propusa se incadreaza in domeniul materialelor polimere cu legaturi duble conjugate avand utilizari in electronica si optoelectronica. Obiectivele principale sunt sinteza unor materiale organice conductoare, solubile, astfel:

- A) Sinteza unor poliarilenevinilene ramificate, tip pieptene (ramificarile sunt lanturi scurte ale unui polimer saturat , de tip polistiren, politetrahidrofuran, polioxazolina sau policaprolactona), prin utilizarea in policondensare a unor dialdehide macromonomerice;
- B-1) Sinteza unor poliarilenevinilene hiperramificate prin policondensarea perechilor de monomeri bifunctionali/trifunctionali ( $A_2+B_3$ ). Parametrii: structura monomerilor, raportul molar, conditiile de reactie, sunt manipulate pentru a obtine structuri conjugate bidimensionale solubile. B-2) Dendrimeri arilenvinilenici, generatia 1 si 2 (G-1 si G-2) sintetizati ca modele structurale si aplicative pentru polimerii hiperramificati, prin metoda divergenta, folosind condensarea Wittig in prima etapa si cuplarea Heck in etapa urmatoare.



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



**c) Sinteza materialelor compozite:**

**(C-1)** Hibride organic/anorganic, prin polimerizarea derivatilor de anilina, pirol, si tiofen in spatiile intrerlamelare ale unor polimeri anorganici dublu lamelari,

**(C-2)** Materiale compozite organice prin polimerizarea monomerilor in polimeri organici (blenduri) sau

**(C-3)** Prin polimerizarea produsilor de incluziune in compusi macrociclici (rotaxani). Toate structurile macromoleculare sunt analizate prin metode spectroscopice (FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , UV-VIS, FLUORESCENTA), determinari de mase moleculare, metode termice (ATG, DSC, TERMO-MECANICE).

Structura supramoleculara va fi studiata prin difractie cu raze X si microscopie electronica (TEM, SEM, AFM). Proprietati peliculogene ale materialelor vor fi studiate prin depundere, prin evaporare in vid (oligomeri dendrimerici) sau din solutie (DIP- si SPIN-COATING), iar proprietatile electroluminiscente, de tranzistor si protectoare ale filmelor vor fi determinate.



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



## *Echipa de cercetare*

### *Director proiect*

**Dr. Mircea Grigoras**

- **Dr. Ioan Cianga**
- **Dr. Anca Dana Bendrea**

### *Tineri doctoranzi:*

- **Loredana Vacareanu (Stafie)**
- **Ana-Maria Catargiu**
- **Teofilia Ivan**



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



## Obiective

**Obiectivul principal** al acestui proiect este sinteza unor polimeri conductori cu solubilitate si prelucrabilitate imbunatatite care sa permita efectuarea unor studii aprofundate de structura moleculara si supramoleculara, de stabilire a unor corelatii intre structura si proprietati si a largi gama aplicatiilor posibile. Tematica propunerii va fi axata in principal pe doua structuri polimere : **poliarilenevinilene si polianiline**.

### Obiective derivate:

- Sinteze de poliarilenevinilene ramificate (de tip pieptene), ramificarile vor fi lanturi polimere saturate si scurte de tip polistirenice, politetrahidrofuranice, polioxazolinice si policaprolactonice. Nu exista in literatura referinte bibliografice despre aceasta cale folosita pentru poliarilenevinilene
- Sinteze de poliarilenevinilene hiperramificate prin policondensare de tip Wittig, Horner-Wadsworth-Emmons sau Knoevenagel a perechilor de monomeri  $A_2$  si  $B_3$ . Caracterizarea structurilor obtinute prin metode spectroscopice, termice si microscopice. Testarea filmelor polimere din punct de vedere al proprietatilor electroluminiscente.
- Sinteza unor dendrimeri arilenevinilenici (generatia G-1 si G-2) cu structura perfect cunoscuta pentru polimerii hiperramificati. Depunerea de filme prin evaporare in vid si studiul proprietatilor pentru aplicatii in celule solare, OLED si OFET.
- Elaborarea de materiale nanocompozite bazate pe interactiunile polimeri organici-polimeri anorganici dublu lamelari, polimeri conductori-polimeri izolatori si polimeri rotaxanici, toate sintetizate prin polimerizarea derivatilor de anilina, tiofen si pirol incapsulati in materiale anorganice stratificate, intr-un polimer organic izolator sau intr-un compus organic macrociclic
- Obtinerea unor materiale polimerice noi si studiul proprietatilor lor fizico-chimice in vederea utilizarii acestora in aplicatii practice: senzori si biosenzori, dispozitive emitatoare de lumina, tranzistori cu efect de camp, acoperiri electrostatice, anticorozive sau electromagnetice.



Academia Romana  
Institutul de chimie macromoleculara "Petru Poni" Iasi



# Buget

Nr.crt.	Denumire capitol buget	Total valoare (2009) Lei	Total valoare (2010) Lei	Total valoare (2011) Lei	Total valoare Lei
1.	<i>Cheltuieli de personal</i>	45000	285000	140000	470000
2.	<i>Cheltuieli indirecte</i>	25866,64	164133,36	76000	266000
3.	<i>Mobilitati</i>	6500	30000	10000	50000
4.	<i>Cheltuieli de logistica</i>	26099,93	141400,07	50000	214000
5.	<i>Total</i>	103466,57	620533,43	276000	1000000



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



## *Repartizarea cheltuielilor pentru 2009*

Denumire capitol buget	Cheltuieli de personal (Lei)	Cheltuieli indirecte (Lei)	Mobilitati (Lei)	Cheltuieli de logistica (Lei)	Total (Lei)
Etapă intermediară	18500	13810,44	6500	16431,32	55241,76
Etapă finală	26500	12056,20	0	9668,61	48224,81
<b>Total (Lei)</b>	<b>45000</b>	<b>25866,64</b>	<b>6500</b>	<b>26099,93</b>	<b>103466,57</b>





Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



## *Etapa I 2009*

### *Obiective realizate*

## Faza intermediara: 1.05-10.09.2009

- Sinteze de macromonomeri cu substituenti de tip polistiren, politetrahidrofuran, polioxazolina si policaprolactona, avind grupe fenilenice paraformilate
- Selectarea (sinteza) derivatilor aromatici bifunctionali si trifunctionali, a conditiilor de reactie pentru obtinerea polimerilor solubili
- Selectarea si sinteza polimerilor anorganici dublu lamelari. Incapsularea derivatilor de anilina, pirol si tiofen in LDHs si studii spectrale si de raze X



## Etapa finala: 11.09-04.12.2009

- **Poliarilenevinilene ramificate**

Caracterizarea macromonomerilor si monomerilor functionalizati

- **Poliarilenevinilene hiperramificate. Dendrimeri arilenvinilenici, G-1 si G-2**

Sinteza trialdehidelor aromatice pe baza de benzen, trifenilbenzen si trifenilamina. Policondensarea trialdehidelor cu derivati difosfonici arilici

- **Nanocompozite hibride polimer conductor/polimer anorganic si polimer conductor/polimer organic**

Studii structurale prin raze X, microscopie electronica, metode termice a materialelor compozite hibride



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



## *Lucrari publicate (sau trimise spre publicare)*

### *Etapa 2009*

- Synthesis of triphenylamine-based rhombimine macrocycle by [2+2] cyclocondensation reaction between (1R,2R)-diaminocyclohexane and 4,4'-diformyl triphenylamine, autori, M. Grigoras, L. Stafie, V. Barboiu, D. Timpu. *Chemistry Journal of Moldavia* 4(1), 97-102 (2009).
- Hybrid organic-inorganic composites for application in chemical sensors, autori: A. D. Bendrea, A. M. Catargiu, M. Grigoras., *Chemistry Journal of Moldavia*, trimisa la publicare.
- Preparation and characterization of novel hybrid materials formed from Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and polyaniline, autori: A. D. Bendrea, M. Grigoras, A. M. Catargiu, F. Tudorachi, *Journal of Optoelectronic Advanced Materials*, trimisa la publicare.
- Carboxymethyl pullulan/polyaniline blends: Synthesis and characterization, autori: A. M. Catargiu, A. Bendrea, M. Grigoras, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, acceptata la publicare.



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



## *Lucrari publicate (sau trimise spre publicare)*

### *Etapa II/2009*

- Electrochemical characterization of arylene vinylene oligomers containing triphenylamine and carbazole units, autori, L. Vacareanu, M. Grigoras, trimisa la publicare la *Journal of Applied Electrochemistry*.
- Synthesis and characterization of a new mesoporous material type: SBA-15/polythiophene, A.D. Bendrea, M. Grigoras, eXPRESS *Polymer Letters*, trimisa in sept. 2009
- Synthesis, characterization and (electro)chemical polymerization of triphenylamine-end functionalized poly( $\epsilon$ -caprolactone); A.D. Bendrea, L. (Stafie) Vacareanu, M. Grigoras; *Polym. Int.* acceptata (2009)
- Electrically insulated molecular wires; M. Grigoras, L. (Stafie) Vacareanu; *Supramolecular Chemistry*, acceptata (2009)
- Synthesis and characterization of new cyanovinyl-substituted branched copolymers having TPB units as core, L. Vacareanu (Stafie), M. Grigoras; *Anal. Chim. Univ. «A.I.Cuza» Iasi* (sept. 2009)



Academia Romana  
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iasi



## *Prezentari la manifestari stintifice*

- **Zilele Universitatii "Al. I. Cuza" Iasi, 30-31 octombrie 2009**

Synthesis and characterization of new cyanovinyl-substituted branched copolymers having TPB units as core, autori: Loredana Vacareanu (Stafie), M. Grigoras

- **Zilele Academice Iesene, 8-10 octombrie 2009 «Progrese in stiinta compusilor organici si macromoleculari.**

Macro cicluri rombimince: Monomeri in sinteza polirombiminelor; L.Vacareanu (Stafie), M. Grigoras

Polimerizarea chimica a 3-anilin-1-propan sulfonic acid. Sinteza si caracterizarea noului polimer hidrosolubil obtinut; A.-D. Bendrea, A.M. Catargiu, M. Grigoras

- **Workshop de Reologie, 22 septembrie 2009, Iasi**

Exploring properties of polyaniline: a rheological approach, autori: Ana-Maria Catargiu, Anca-Dana Bendrea, M. Grigoras

- **International Conference dedicated to the 50-th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Moldavian Academy of Science, May 26-28, 2009, Chisinau, Moldavia.**

Hybrid organic-inorganic composites for application in chemical sensors, autori: A. D. Bendrea, A. M. Catargiu, M. Grigoras.

Synthesis of triphenylamine-based rhombimine macrocycle by [2+2] cyclocondensation reaction between (1R,2R)-diaminocyclohexane and 4,4'-diformyl triphenylamine, autori, M.L. Stafie, V. Barboiu, D. Timpu, M. Grigoras.

- **International Conference on Materials Science and Engineering, February 26-28, 2009, Brasov, Romania**

Preparation and characterization of novel hybrid materials formed from Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and polyaniline, autori: A.-D. Bendrea, M. Grigoras, A. M. Catargiu, F. Tudorachi.

Carboxymethyl pullulan/polyaniline blends. Synthesis and characterization, autori: A. M. Catargiu, M. Grigoras, A.