

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

Cluj-Napoca

Rezumat al Tezei de Abilitare

**CONTRIBUTIONS TO SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY AND ACTIVE
MATERIALS IN OPTOELECTRONICS**

Dr. Anamaria TERC

Teza prezintă o privire de ansamblu cuprinzătoare asupra activității de cercetare desfășurată după obținerea gradului de doctor în Chimie și a studiilor postdoctorale ulterioare. Tematicile de cercetare abordate sunt concentrate pe două domenii principale: Chimia Supramoleculară și dezvoltarea de materiale active pentru dispozitive optoelectronice. Cu un fundament solid în sinteza organică și stereochemie, sunt abordate provocări complexe în recunoașterea moleculară și materiale pentru tehnologii de energie regenerabilă. Cercetarea este structurată în două părți principale: o analiză concisă a rezultatelor științifice obținute în tematica ansamblurilor supramoleculare și materialelor optoelectronice, urmată de o expunere a perspectivelor științifice viitoare.

Cercetarea din domeniul Chimiei Supramoleculare este dedicată design-ului, sintezei și caracterizării macrociclurilor, criptanzilor și arhitecturilor supramoleculare complexe formate prin interacțiuni necovalente. Rezultatele obținute pe această temă sunt împărțite în trei subcapitole – contribuții privind macrociclurile și criptanzii obținuți, macrociclurile de tip „*Geländer*” cu chiralitate axială, respectiv structurile supramoleculare alcătuite prin legături de hidrogen și halogen.

O parte semnificativă a acestui prim subcapitol s-a concentrat pe sinteza criptanzilor utilizând drept capac unități cu simetrie C_3 , precum 1,3,5-benzen trisubstituit, acidul cianuric/izocianuric și triariltriazina simetrică. Au fost utilizate diverse strategii de sinteză, incluzând eterificare, esterificare, cicloadiția alchină-azidă catalizată de cupru (chimie „click”)

și cuplarea oxidativă acetilenică (Hay), obținându-se criptanzi cu dimensiuni variate ale cavității și grupări funcționale diverse. A fost investigat și rolul pre-organizării precursorilor tripodali (podanzi) asupra rezultatului macrociclizării, prin exploatarea proprietăților stereochemice impuse de unitățile 1,3-dioxanice introduse. A fost descrisă influența lungimii brațului de legătură asupra produsului de reacție în timpul sintezei criptanzilor pe bază de acid cianuric și izocianuric cu unități diină obținuți prin cuplare acetilenică, în care brațele mai scurte au favorizat formarea criptanzilor, în timp ce brațele mai lungi au condus la compuși bismacrociclici. În plus, pentru un criptand cu structură triazinică cu brațe piridinice s-a raportat formarea unor complecși gazdă-oaspete cu hidrocarburi aromatice policiclice, precum antracen și piren. Modelarea moleculară și titrările RMN au confirmat stoichiometria de legare 1:1, antracenul prezentând cea mai mare afinitate de legare datorită potrivirii geometrice optime și interacțiunilor de tip π - π stacking în cavitatea criptandului.

Următorul subcapitol descrie studiul unor macrocicluri de tip „*Geländer*” și capacitatea lor de complexare. Pentru studii de investigare a recunoașterii chirale, au fost sintetizați macrocicluri de tip „*Geländer*” (denumiți și „*bannister*”, balustradă) cu unități oximă. Specifică acestor structuri este încorporarea unităților rigide de bifenil substituite corespunzător cu lanțuri de oligoetilenoxid sau grupare *meta*-xililen, rezultând molecule cu chiralitate axială stabilă. Rezultatele au demonstrat că lungimea și rigiditatea punții influențează semnificativ bariera de racemizare, macrociclul rigid cu punte *meta*-xililen prezentând o barieră de racemizare semnificativ mai ridicată în comparație cu omologii săi cu lanț flexibil oligoetilenoxid. În plus, a fost investigată capacitatea de complexare a acestor macrocicluri față de cationi ai metalelor alcaline utilizând metode experimentale și computaționale. Rezultatele au arătat că dimensiunea cavității dictează preferința de legare, cavitățile mai mari favorizând captarea ionului Cs⁺. Notabil, s-a constatat că complexarea cu cationi metalici influențează barierele de racemizare; de exemplu, prezența ionului de sodiu a crescut semnificativ bariera pentru macrociclul cu unitate xililen, stabilizând conformația chirală prin interacțiuni cation- π și de coordinare în interiorul cavității.

În cel de-al treilea subcapitol sunt prezentate rezultatele obținute în studiul ansamblurilor supramoleculare complexe realizate prin legături cu hidrogen și halogen. În cadrul legăturilor cu hidrogen, izomerii de dioximă derivați din biciclo[3.3.1]nonan-3,7-dionă au prezentat o agregare supramoleculară specifică fiecărui izomer, formând astfel un trimer ciclic pentru izomerul *syn*, în timp ce izomerul chiral *anti* se autoasamblează în dimeri

homochirali. În mod similar, investigarea unei serii de podanzi trioli cu simetrie C_3 formează catemeri liniari prin legături cu hidrogen intermoleculare în stare solidă.

O atenție deosebită a fost acordată investigării unor rețele organice cu legături de halogen (XBOFs). Unitățile alese ca acceptori de legături de halogen au fost 2,7-dipiridilfluoren (2,7-DPF), cu structură digonală ditopică, și 2,2',7,7'-tetrapiridilică spiro-9,9'-bifluoren (TPSBF) cu geometrie tetragonală tetratopică, studiate în co-cristalizarea lor cu donori precum izomeri ai diiodotetrafluorobenzen, printre alții. Analiza de difracție cu raze X a dezvăluit o diversitate structurală remarcabilă, variind de la catemeri 1D la rețele 2D și 3D, cu legături de halogen $N\cdots I$ prezente în întreg tot ansamblul. Geometria donoului (*orto*-, *meta*- sau *para*-) dictează topologia supramoleculară. De exemplu, structura 2,7-DPF digonală a format lanțuri zig-zag distincte cu donori *meta* și rețele 3D complexe cu donori *orto*, în timp ce sistemul TPSBF a format de fiecare dată rețele tip grilă în care donorii de halogen s-au autoorganizat în tetrameri sau catemeri prin contacte suplimentare $I\cdots F$ și $F\cdots F$ pentru a acomoda cerințele sterice ale acceptorului. Studii spectroscopice au confirmat persistența acestor legături de halogen $N\cdots I$ și în soluție.

Al doilea domeniu major de cercetare s-a axat pe design-ul și sinteza materialelor funcționale pentru aplicații optoelectronice, în special nanopunctele de carbon (Carbon nanoDots CDs) pentru diode electroluminescente (LED) și donori/acceptori cu moleculă mică pentru celule solare organice (OSC).

Cercetarea privind nanopunctele de carbon a avut ca obiectiv dezvoltarea unor nanopuncte de carbon fotoluminescente și netoxice cu potențial în înlocuire punctele cuantice (quantum dots, QD) tradiționale. Au fost dezvoltate strategii de pasivare a suprafeței utilizând diamine aromatice. Grefarea covalentă a *para*-fenilendiaminei pe nanoparticulele de carbon a dus la obținerea unor nanopuncte de carbon (PpPD-CDs) cu emisie verde, cu fotoluminescență independentă de excitație și randamente cuantice ridicate. În mod similar, pasivarea cu *orto*-fenilendiamină a dus la nanopuncte de carbon cu emisie roșie. Particulele PpPD-CDs au fost utilizate ca strat emisiv în diode electroluminescente cu lumină albă (WLEDs), obținând indici de redare a culorii ridicați și electroluminescență albă stabilă. Mai mult, hibrizi grafenă-nanopuncte de carbon au fost fabricați și testați ca straturi active în fotodetectori flexibili, demonstrând o fotosensibilitate semnificativă atribuită transferului de sarcină eficient la interfață. Într-o abordare ulterioară menită să investigheze mecanismele de

transfer de energie, au fost obținute materiale în care nanopuncte de carbon și Rodamină B sunt legate covalent. Studiile fotofizice au confirmat un proces de transfer de energie de rezonanță Förster (FRET), în care nanopunctele de carbon au acționat ca donori, iar colorantul ca acceptor.

Capitolul despre noi materiale active pentru celule solare organice detaliază sinteza și caracterizarea unor noi molecule mici, concepute să funcționeze ca strat activ în OSCs. Cercetarea a explorat diverse arhitecturi moleculare, inclusiv sistemele D- π -A și A-D-A (cu A – acceptor, D – donor), pentru a optimiza absorbția luminii și transportul sarcinii.

Studiul sistemelor simetrice (A-D-A) și nesimetrice (D-A) cu structură pe bază de 2,2'-bi[3,2-b]tietenotiofen dotate cu grupări terminale acceptoare precum malononitril și rodanina a relevat faptul că arhitectura A-D-A a oferit capacități mai bune de colectare a luminii. Un caz interesant a fost materialul obținut prin conectarea unui donor cu schelet de tertiofen și acceptor de indandionă, acesta prezentând solvatocromie, fenomen care susține un transfer de sarcină intramolecular. Cercetarea a investigat, de asemenea, impactul rigidizării unității de conectare cu conjugare π , prin compararea conectorilor bitiofenici simpli cu integrarea acestora în heterociclurile fuzionate (ciclopentaditiofen, ditienopiroi) în molecule pe bază pe hidrazonă. Deși rigidizarea a îmbunătățit absorbția luminii, nu a îmbunătățit neapărat performanța fotovoltaică, din cauza separării ineficiente a sarcinii.

În cele din urmă, a fost realizat un studiu cuprinzător pe molecule de tip „*push-pull*” bazate pe triarilamină pentru celule solare organice monocomponent cu homojuncțiune (HOSCs), unul dintre cele mai atractive tipuri de OSCs în acest moment. Prin varierea conectorului π (tiofen, bitiofen, tertiofen) și a blocului donor, a fost investigată relația structură-proprietate. S-a constatat că conectorii π mai scurți și modificările specifice ale donorului au îmbunătățit tensiunea de circuit deschis și factorul de umplere, factori care caracterizează performanța celulelor solare. Dispozitivele cu arhitectură inversată au demonstrat o stabilitate și eficiență superioare comparativ cu cele directe, cea mai performantă moleculă obținând o eficiență de conversie a puterii de aproximativ 0,8% într-un HOSC.

Teza se încheie cu o prezentare a direcțiilor viitoare de cercetare atât în chimia supramoleculară, cât și în domeniul materialelor active, care vizează conectarea chimiei fundamentale cu aplicații practice în energie sustenabilă și cataliză.