

Rezumat

În această teză sunt prezentate rezultatele activității mele de cercetare științifică desfășurate după obținerea titlului de doctor în 2012 și o serie de direcții de cercetare viitoare care extind atât domeniile abordate până în prezent cât și abordarea unor noi tematici complementare care să crească potențialul de implementare în aplicații emergente din optoelectronică, medicale, energie și mediu. Teza conține 2 secțiuni, prima parte (I) în care este prezentată o selecție a rezultatelor obținute organizată în cinci capitole, respectiv partea a doua (II), structurată în 3 capitole în care sunt prezentate câteva dintre direcțiile de cercetare viitoare. În **Partea I, Capitolul 1** sunt prezentate rezultatele obținute în urma preparării unor noi complexi ai lantanidelor cu liganzi din clasa imidelor și triazol piridinei care prezintă o emisie fotoluminescentă intensă datorată peak-urilor specifice cationilor trivalenți ai lantanidelor sau ca urmare a tranzițiilor radiative rezultate ca urmare a influenței cationului central asupra stărilor excitate ale liganzilor. Sunt de asemenea prezentate rezultatele obținute în urma introducerii unor complexi fotoluminescenți în matrici de silice sau polimerice, obținându-se aerogeluri și compozite care permit menținerea/îmbunătățirea proprietăților fotoemiseive ale complexilor, pentru unele dintre materialele preparate constatându-se o creștere a eficienței proceselor radiative ca urmare a reconfigurării centrilor de luminescență.

Capitolul 2 detaliază studiile efectuate în vederea obținerii unor polimeri de coordinație prin fotopolimerizarea unor complexi ai 2-hidroxi-etil-metacrilatului cu o serie de cationi trivalenți de lantanide și din grupele tranziționale, caracterizați prin emisie fotoluminescentă intensă, procesabilitate în straturi subtiri/monoliți și transparență optică ridicată. Introducerea suplimentară prin reticulare a unor cicluri benzenice a condus atât la creșterea substanțială a intensității de emisie fotoluminescentă cât și la obținerea unor pelicule/monoliți cu o morfologie îmbunătățită care recomandă acești noi polimeri complexi pentru aplicații din domeniul dispozitivelor optoelectronice unde sunt necesare medii de conversie fonică. De asemenea au fost preparate aerogeluri polimerice fotoluminescente cu porozitate controlabilă și emisie intensă în cele trei culori fundamentale (R,G,B).

În **Capitolul 3** sunt prezentate studiile extensive asupra nanostructurilor de carbon de tip “Carbon Nano Dots” (CND) care pe lângă proprietățile specifice de fotoluminescență prezintă interes și din perspectiva aplicațiilor medicale. Astfel, au fost preparați prin procesarea termică controlată a unor precursori imidici CND care pot atinge în anumite medii de dispersie o eficiență cuantică a proceselor radiative de peste 75% și o emisie intensă în zona albastră a

spectrului vizibil. A fost de asemenea explorată posibilitatea obținerii CND din precursori naturali. Astfel, au fost preparați CND cu emisie fotoluminescentă în zona albastră a spectrului vizibil și caracteristici tipice de dependență a peak-urilor de emisie de lungimea de undă a radiației de excitare, din deșeuri ligno-celulozice și deșeuri rezultate în urma obținerii uleiului de argan. O direcție de cercetare explorată extensiv a fost obținerea CND dopați cu metale din grupele tranziționale în vederea obținerii unor caracteristici particulare de emisie luminescentă. Astfel, au fost preparați CND dopați cu Fe(III) care prezintă o emisie fotoluminescentă intensă și reversibilă albastră sau verde în funcție de gradul de hidratare a mediului de dispersie. Studiile efectuate privind utilizarea oxidului de deuteriu (apă grea) ca mediu de dispersie a CND au permis creșterea semnificativă a randamentelor cuantice de conversie fotonică. Investigațiile efectuate pentru fiecare tip de CND preparați au condus la o serie de contribuții privind atât configurația structurală a acestora cât și a comportamentului specific în diverse medii de dispersie. De asemenea, studiile efectuate au condus la contribuții privind elucidarea mecanismelor de fotoluminescență ale acestora, subiect care încă este intens dezbătut în studiile de specialitate.

Capitolul 4 descrie rezultatele obținute în urma studiilor privind utilizarea CND ca agenți anti-tumorali și/sau de contrast în investigările RMN medicale. În urma unor cercetări preliminare, a fost evidențiat efectul anti-tumoral remarcabil al CND preparați din N-hidroxiftalimidă. Studiile *in vitro/in vivo* efectuate pe o serie de linii celulare tumorale au demonstrat eficacitatea acestor tip de CND care se pot astfel constitui într-o alternativă promițătoare la soluțiile clasice de tratament, toxicitatea redusă a acestor nanostructuri de carbon fiind un argument suplimentar în favoarea aprofundării cercetărilor. A fost studiată utilizarea CND dopate cu Mn(II) ca agent de contrast în investigările medicale RMN. Astfel, au fost preparați CND prin procesarea termică a unui complex N-Hidroxiftalimidă-mangan obținându-se platforme teranostice de tratament anti-tumoral și agent contrast RMN. A fost evidențiată performanța acestor CND dopați cu Mn(II) comparabilă cu cea a substanțelor de contrast clasice bazate pe complecși ai gadoliniului, având suplimentar avantajul unei toxicități reduse. Au fost preparați CND dopați cu Mn(II) prin utilizarea unui complex 5,5-Difenilhidantoină -Mn(II) care vizează utilizarea ca agent de contrast pentru imagistica RMN și fluorescență.

Capitolul 5 detaliază rezultatele privind obținerea unor medii de conversie fotonice cu aplicații în domeniul dispozitivelor optoelectronice, cu precădere pentru creșterea randamentelor de conversie a panourilor solare fotovoltaice (PV). Mediile de conversie fotonice au fost obținute

prin introducerea CND în matrici polimerice selectate, procesate în straturi subțiri cu transparență optică ridicată și rezistență sporită la expunerea la factorii de mediu. Au fost utilizați CND prezentați în cadrul Capitolului 3 și matrici polimerice pe bază de acilați, metacilați și ciclo-olefine. Studiile efectuate au evidențiat creșterea eficienței de conversie a celulelor solare PV prin valorificarea componentei UV din radiația solară, fotonii UV fiind convertiți în zona vizibilă, unde panourile solare utilizate pe scară largă prezintă o sensibilitate redusă. Materialele de tip nanocompozit rezultate în urma studiilor efectuate prezintă și avantajele unor costuri de fabricație scăzute și implementarea facilă în procesele de fabricație actuale ale panourilor PV solare.

Partea a II-a prezintă direcții de cercetare viitoare și de dezvoltare a unor noi materiale care să poată fi rapid implementabile în produse inovative prin colaborarea cu mediul industrial. O direcție de cercetare (**P1**) explorează o nouă abordare privind obținerea unor materiale poroase capabile de retenție sporită a hidrogenului și eliberarea “on demand”. Astfel, sunt vizate studii privind micro-interacțiile fizice dintre hidrogenul molecular și centri de masă cu densitate foarte ridicată constituiți din specii atomice selectate (iridiu, platină, bismut, plumb etc) care să fie introduși în aerogeluri de carbon cu grad de porozitate ridicată. Studiile vor viza obținerea în prealabil a unor CND dopați cu speciile atomice enumerate mai sus care sunt ulterior introduse în matricea de aerogel de carbon. A doua direcție de cercetare (**P2**) vizează extinderea studiilor privind structura și proprietățile CND, creșterea randamentelor de conversie fonică, obținerea unei emisii fotoluminescente intense în zona roșie a spectrului vizibil și implementarea în celule de electroluminescență multistrat capabile să declanșeze emisia luminescentă cu ajutorul purtătorilor de sarcină electrică. Pentru atingerea acestor obiective sunt vizate deuterarea precursorilor de sinteză și/sau a mediilor de dispersie, modificarea structurală a CND, funcționalizarea grupelor chimice atașate de suprafața miezului grafitic, doparea cu elemente care să modifice procesele de relaxare radiativă etc. O altă direcție de cercetare vizată (**P3**) pune accentul pe aplicabilitatea noilor materiale obținute, vizând obținerea unor produse inovative care să aibă un potențial ridicat de transfer către agenți economici cu capacități de fabricație și comercializare ale noilor produse. Astfel, o primă abordare va fi implementarea CND în produse topice cosmetice pentru protecția la expunere la radiația UV solară și/sau prevenirea cancerelor de piele. Alte direcții de cercetare vizează obținerea unor formulări de CND dopate cu Mn(II) pentru utilizarea ca agenți de contrast RMN și implementarea straturilor subțiri de nanocompozite polimerice ca medii de conversie fonică la fabricarea panourilor solare PV.