



Teză de doctorat

Rezumat

Andreea Petronela DIAC

Design-ul, Sinteza și Arhitecturile Supramoleculare ale unor noi Derivați Heterociclici cu Potențiale Aplicații în Chimia Materialelor și Conversia Fotovoltaică

Comisia:

Președinte : Prof. Dr. Cristian SILVESTRU (Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca)

Conducători Științifici: Prof. Dr. Ion GROSU (Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca)

D. R. Jean RONCALI (Universitatea Angers, Franța)

Raportori: Prof. Dr. Jean-Manuel RAIMUNDO (Universitatea Aix-Marseille, Franța)

Prof. Dr. Marius ANDRUH (Universitatea București)

D. R. Philippe BLANCHARD (Universitatea Angers, Franța)

Conf. Dr. Niculina Hădade (Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca)

Cuprins

Introducere Generală

Capitolul 1

Design-ul, sinteza și analiza structurală a unor noi derivați de ciclopenta[c]piran cu proprietăți fluorescente

Capitolul 2

Sinteza și analiza structurală a unor noi derivați de indenopironă

Capitolul 3

Design-ul, sinteza și analiza structurală a unor noi arhitecturi moleculare ce conțin unitatea de ciclopenta[c]piran ca și potențiale porți logice

Capitolul 4

Molecule donoare mici pentru celule solare organice

Capitolul 5

Carbon 'Quantum' Dots cu proprietăți electroluminescente: un nou concept către o altă generație de dispozitive optoelectronice

Concluzii Generale

Cuvinte cheie: Ciclopenta[c]pirani; Indenopirone; Fluorescență; Electronică moleculară; Electron-donor; Celule Solare Organice; Carbon 'quantum' Dots; Diodă emițătoare de lumină (LED).

Introducere generală

În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele cu privire la sinteza de noi: a) derivați de ciclopenta[c]piran; b) derivați de indenopironă cu proprietăți fluorescente; c) arhitecturi moleculare conținând unitatea de ciclopenta[c]piran ca și potențiale dispozitive ale electronicii moleculare; d) sisteme cu unități de N,N'-difenilhidrazonă și trifenilamină ca și donori moleculari pentru celule solare organice și e) carbon 'quantum' dots cu proprietăți de electroluminescență. Primele trei subiecte și ultimul au fost studiate la Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca în grupul domnului profesor Ion Grosu, în timp ce al patrulea subiect a fost studiat în grupul domnului profesor Jean Roncali, la Moltech-Anjou, Angers.

Primul subiect prezintă un studiu al derivaților pseudoazulenici ce conțin o unitate de ciclopenta[c]piran. Studiul cuprinde sinteza, analiza structurală și reactivitatea acestora în reacții de substituție electrofilă în vederea obținerii de compuși fluorescenți. Pornind de la 1,3,4-oxadiazin-6-one și urmând o strategie de sinteză în mai multe etape, șase serii de derivați de ciclopenta[c]piran au fost obținute și investigate utilizând spectroscopia RMN, UV-Vis și de fluorescență, spectrometria de masă, voltametria ciclică și difracția de raze X.

Al doilea subiect se referă la investigarea unor noi derivați de indenopironă, studiul incluzând separarea regio- și diastereoizomerilor, determinarea proprietăților și randamentului cuantic de fluorescență.

Al treilea subiect descrie sinteza unor noi arhitecturi cu unități ciclopenta[c]piranice ce pot fi modificate structural sub influența unor stimuli chimici sau electrochimici în vederea utilizării lor ca și potențiale dispozitive în electronica moleculară.

Al patrulea subiect descrie sinteza de noi sisteme Donor-Aceptor (D- π -A) obținute prin conectarea unității de difenilhidrazonă la gruparea acceptoare dicianovilin prin intermediul unor linkeri π -conjugăți pe bază de tiofen. În plus, noi sisteme ADDA și ADADA având la bază unitatea de trifenilamină au fost obținute ca și donori moleculari pentru celule solare organice. De asemenea, studiul cuprinde și caracterizarea proprietăților electronice ale acestor derivați, utilizând spectroscopia de absorbție UV-Vis și voltametria ciclică, dar și o evaluare preliminară a performanțelor acestora în celule solare.

Ultimul subiect se referă la acoperirea defectelor de suprafață a nanoparticulelor de carbon utilizând molecule organice mici sau polimeri în vederea obținerii de nanoparticule de carbon fotoluminescente, denumite ca și carbon 'quantum' dots. Mai mult decât atât au fost investigate atât proprietățile de electroluminescență ale carbon 'quantum' dots-urilor în dispozitive LED, cât și potențialul acestora de a funcționa ca și donori de energie prin atașarea covalentă a rodaminei B la grupările amino libere de pe suprafața nanoparticulelor acoperite cu PEG_{1500N}.

Capitolul 1: Design-ul, sinteza și analiza structurală a unor noi derivați de ciclopenta[c]piran cu proprietăți fluorescente

1.1. Introducere

Ciclopenta[c]piranii sunt compuși aromatici ce constau într-o unitate de ciclopentadienă legată la legatura *c* a unității de piran (**A1**, figura 1). Caracterul aromatic a acestor derivați este dat de numărul total de 10 electroni π -conjuțați, incluzând și perechea de electroni neparticipanți ai atomului de oxigen.¹ Compusul părinte **A1** aparține unei mari clase de compuși heterociclici, și anume pseudoazulene², care sunt analogi π -izoelectronici ai azulenelor aromatice non-benzenoidice. Formal, unitatea de ciclopenta[c]piran rezultă prin înlocuirea unității vinil din poziția C-5–C-6 a azulenei **A2** cu un atom de oxigen (figura 1).

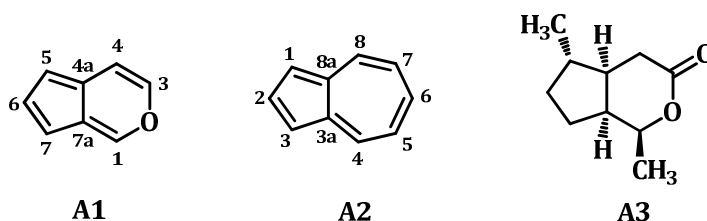


Figura 1

Unitatea de ciclopenta[c]piran apare ca și subunitate în foarte mulți compuși naturali cunoscuți sub denumirea de *Iridoide*.³ Numele de „iridoide” a fost dat după primul membru al seriei, derivatul de iridomirmecin **A3** care a fost izolat în 1949 de către Pavan⁴ din secreția furnicilor provenind din genul *Iridomyrmex*, specia *Iridomyrmex humilis*. Acesta pare a fi un bun insecticid și are activitate antibiotică. În plus, iridoidele sunt monoterpene întâlnite adesea ca și intermediari în biosinteza de alcaloide. Având o unitate de

¹ M. Țițaș, E. Bogdan, I. Grosu, *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, 48, 747.

² H.-J. Timpe, A.V. El'tsov, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1983**, 33, 185.

³ A. Nangia, G. Prasuna, P.B. Rao, *Tetrahedron* **1997**, 53, 14507.

⁴ M. Pavan, *Ric. Sci.* **1949**, 19, 101.

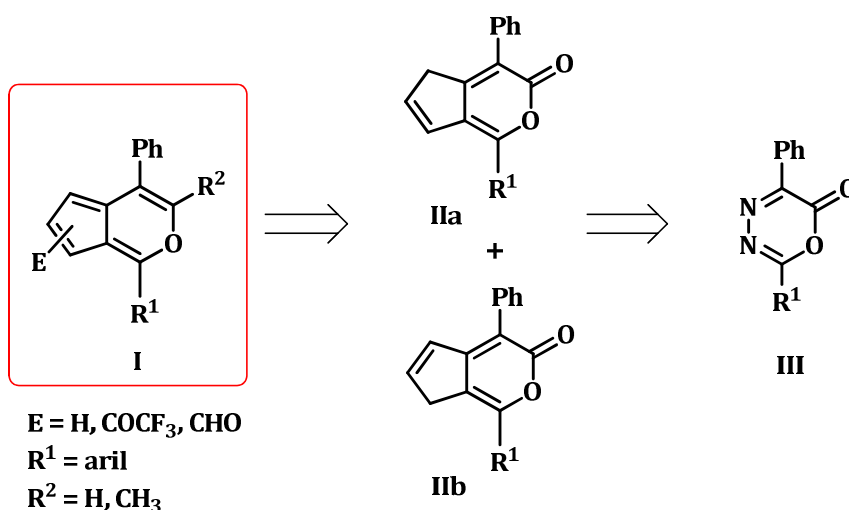
ciclopenta[*c*]piran parțial sau total hidrogenată, ei au atras atenția datorită diverselor și importantelor activități biologice.^{1,3,5,6,7,8,9}

1.2. Contribuții originale

Acest capitol prezintă un studiu al derivaților pseudoazulenici având o unitate de ciclopenta[*c*]piran. Studiul cuprinde sinteza, analiza structurală și reactivitatea acestora în reacții de substituție electrofilă aromatică în vederea obținerii de compuși cu proprietăți fluorescente.

De-a lungul timpului, diferite strategii de sinteză au fost investigate în vederea creșterii stabilității derivaților de ciclopenta[*c*]piran cu caracter aromatic, datorită sensibilității lor la aer, mediu puternic acid sau bazic.

Folosind metoda dezvoltată de Christl¹⁰, a fost realizată sinteza unei serii de noi derivați de ciclopenta[*c*]piran, așa cum este prezentată în schema retrosintetică 1.



Schema 1

⁵ S. Isoe, *Stud. Nat. Prod. Chem.* **1995**, *16*, 289.

⁶ X. Wei, H. Xie, X. Ge, F. Zhang, *Phytochemistry* **2000**, *53*, 837.

⁷ K. H. Shaker, M. H. A. Elgamel, K. Seifert, *Z. Naturforsch* **2001**, *56C*, 965.

⁸ H. Y. Hsu, J. J. Yang, C. C. Lin, *Cancer Lett.* **1997**, *113*, 31.

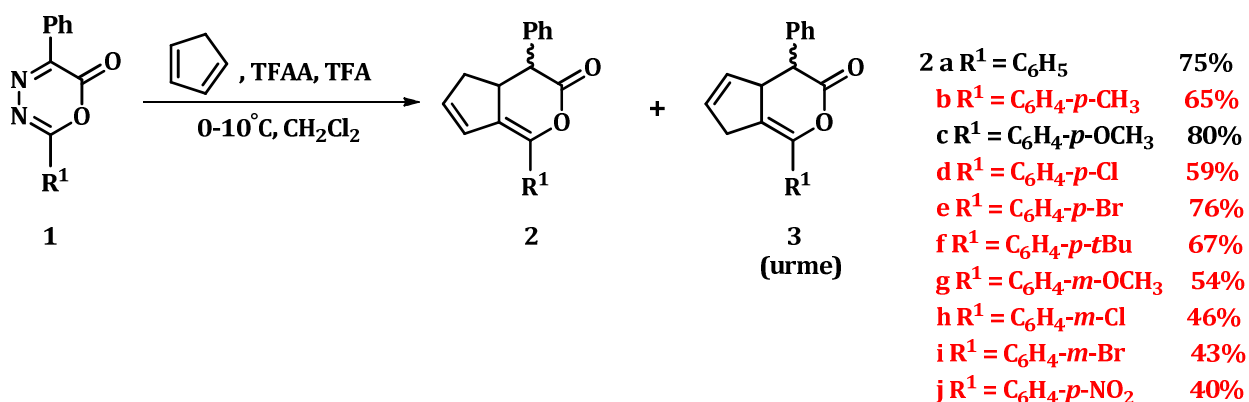
⁹ F. E. Koehn, S. P. Gunasekara, D. N. Niel, S. S. Cross, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 169.

¹⁰ M. Christl, N. Bien, G. Bodenschatz, E. Feineis, J. Hegmann, C. Hofmann, S. Mertelmeyer, J. Ostheimer, F. Sammtleben, S. Wehner, E.-M. Peters, K. Peters, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1998**, *21*, 2387.

Ciclopenta[*c*]piranii obținuți sunt compuși intens colorați, unii dintre ei prezentând fluorescență atât în soluție cât și în stare solidă.

1.2.1. Sinteza 3,4,4a,5-tetrahidrociclopenta[*c*]piran-3-onelor

Etapa cheie a strategiei propuse atunci când se formează scheletul de ciclopenta[*c*]piran,¹¹ este reacția de cicloadiție *inversă* Diels-Alder. Adiția ciclopentadienei monomer (componentul dienic) la derivații de oxadiazinonă **1**¹² (componentii filodienici) are loc în condiții acide, în prezență de acid trifluoroacetic (TFA) și anhidridă trifluoroacetică (TFAA), conducând la 3,4,4a,5-tetrahidrociclopenta[*c*]piran-3-onelor, sub forma unui amestec de izomeri **2** și **3** (schema 2, în roșu – derivații noi). Derivații de diazalactonă **1** au fost obținuți cu randamente bune utilizând o metodă descrisă în literatură.¹²



Schema 2

Spectrele ¹H RMN și analizele TLC au indicat formarea mai multor produși; prin urmare cicloadiția nu are loc stereoselectiv. Teoretic, doi regioizomeri se pot forma: izomerul **2**, care prezintă legătura dublă la C-6–C-7 și regioizomerul său **3** având legătura dublă la C-5–C-6. Fiecare regioizomer prezintă un set de diastereoizomeri (**2'**/**3'**) având

¹¹ E. Feineis, H. Schwarz, J. Hegmann, M. Christl, E.-M. Peters, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1743.

¹² M. L. Țîntăș, A. P. Diac, A. Soran, A. Terec, I. Grosu, E. Bogdan, *J. Molec. Struct.* **2014**, *1058*, 106.

atomii de hidrogen din pozițiile 4 și 4a într-o configurație *trans* și 2''/3'' având atomii de hidrogen într-o configurație *cis*) (figura 2).

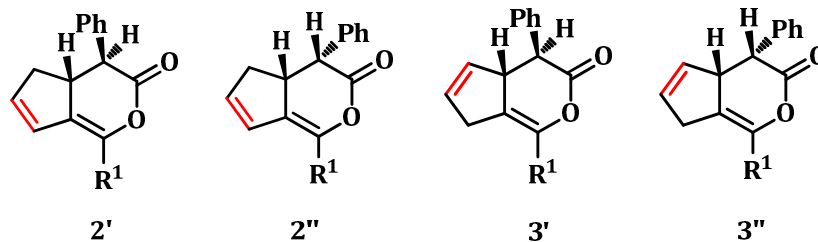
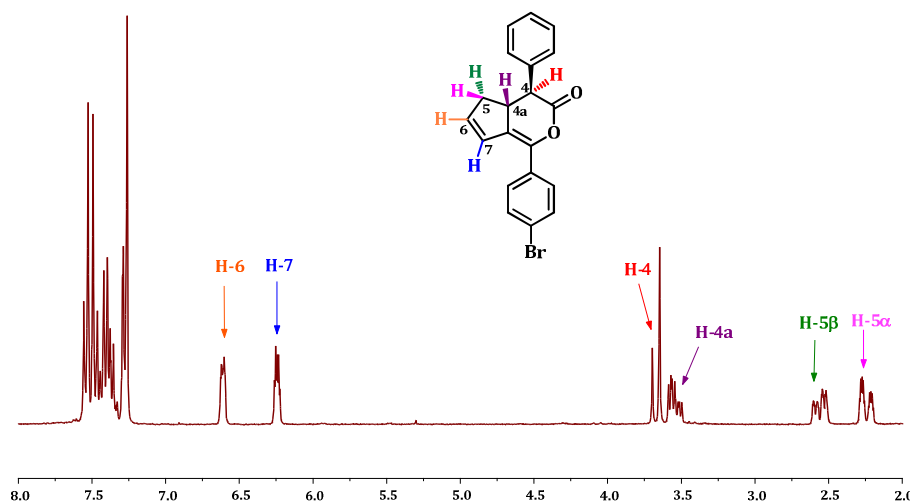


Figura 2. Izomerii posibili ai derivaților de enol-lactonă

În multe cazuri, formarea derivatului **3** nu a fost observată, regioizomerul **2** fiind produsul majoritar. Raportul între diastereoizomerii **2'**/**2''** depinde de natura substituenților.

Separarea diastereoizomerilor nu a fost posibilă prin cromatografie convențională (cu excepția derivaților **c**, **e** și **g**) deoarece ei prezintă valori foarte apropiate ale factorilor de retenție chiar și în solvenți foarte puțin polari. Cu toate acestea, în cazul tuturor substituenților s-a reușit izolarea diastereoizomerilor **2'** ca și izomeri unici (în cantități mici).



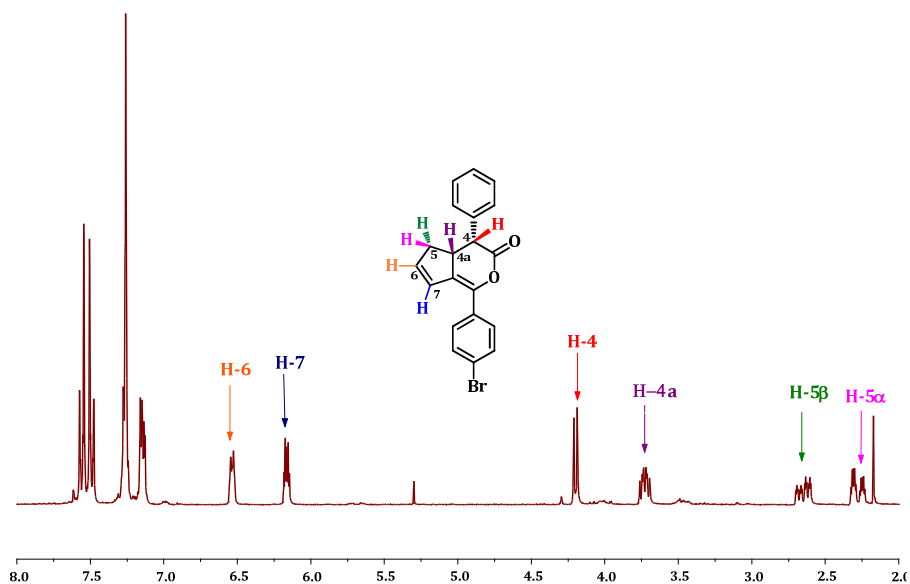


Figura 3. Fragmentele spectrelor ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) ale izomerului **2'e** (sus) și izomerului **2''e** (jos).

Configurația celor doi diastereoizomeri **2'e** și **2''e** ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Br}$) a fost determinată cu ajutorul spectroscopiei RMN (figura 3). În cazul izomerului **2'e**, constanta mare de cuplaj ($J_{4,4a} = 14.5$ Hz) indică dispoziția *trans* a protonului H-4 față de protonul H-4a, în timp ce în cazul izomerului **2''e** protonul H-4 prezintă un dublet mai dezecranat cu o constantă de cuplaj ($J_{4,4a} = 7.0$ Hz) caracteristică configurației *cis*.

Proprietățile electrochimice ale unor compuși au fost investigate prin voltametrie ciclică (CV) în diclorometan, folosind ca și electrolit o soluție de tetrabutilamoniu hexafluorofosfat (Bu_4NPF_6). În cazul tuturor derivaților, voltamogramele ciclice prezintă un pic de oxidare ireversibil cu un potențial de pic anodic E_{pa} ce descrește de la 1.56 V pentru **2'j** la 1.29 V pentru **2'b** (tabelul 1, figura 4). La o analiză mai atentă a voltamogramelor ciclice se poate observa că prezența grupărilor donoare de electroni, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, produce o deplasare negativă a potențialului de pic anodic de la 1.56 V pentru derivatul **2'j** având o grupare ($-\text{NO}_2$) puternic atrăgătoare de electroni la 1.29 V pentru compusul **2'b** cu o grupare ($-\text{CH}_3$) donoare de electroni (tabelul 1). De remarcat este faptul că nu există diferențe între stereoizomeri în ceea ce privește procesele de oxidare și de reducere.

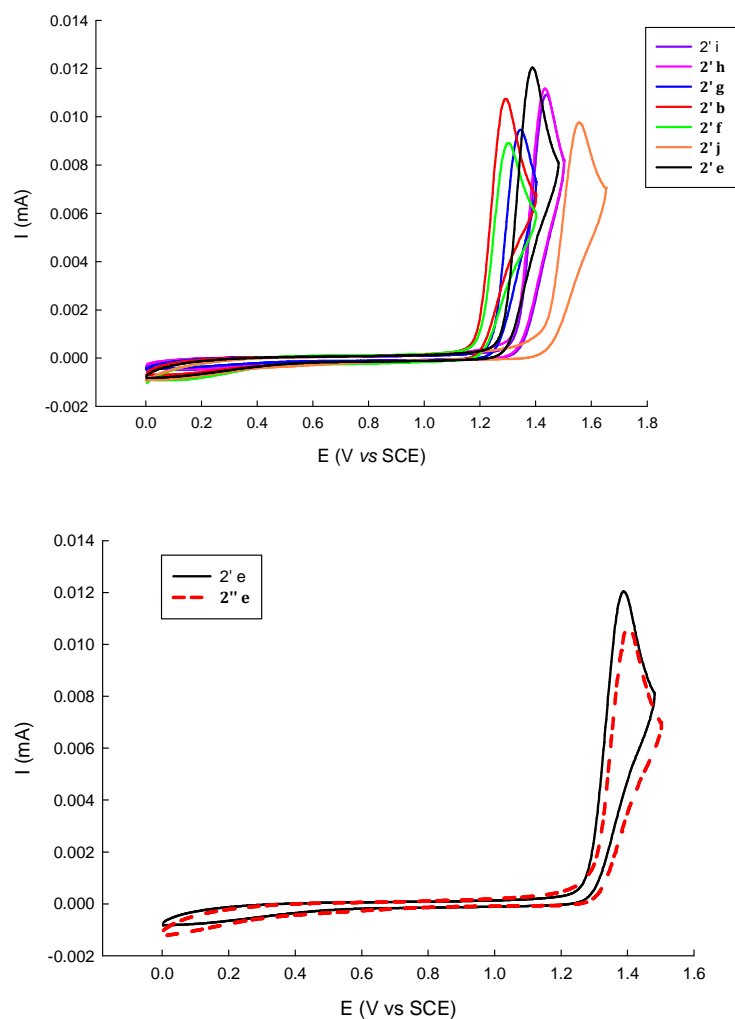


Figura 4. Voltamogramele ciclice corespunzătoare oxidării enol-lactonelor **2b, e-j** (sus) și **2'e** vs. **2''e** (jos) în 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂, electrozi de Pt, viteză de scanare 100 mVs⁻¹.

Voltamogramele ciclice înregistrate în regiunea potențialelor negative arată că toți compușii prezintă un pic de reducere ireversibil cu un potențial de pic catodic ce variază de la -1.25 V pentru derivatul **2'g** la -1.08 V pentru **2'f**. În cazul derivatului **2'j** potențialul de pic catodic (E_{pc}) este deplasat pozitiv cu *ca.* 100 mV și devine reversibil (tabelul 1). Prin urmare, gruparea NO₂, atrăgătoare de electroni, permite o mai bună delocalizare a sarcinilor negative în cazul compusului **2'j**.

Tabelul 1. Datele privind voltametria ciclică a compușilor 2b , 2e-j în 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ /CH ₂ Cl ₂ , viteză de scanare 100 mV/s, referință SCE					
Cmpd.	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	Cmpd.	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)
2'b	1.29	-1.10	2'g	1.35	-1.25
2'e	1.39	-1.24	2'h	1.43	-1.21
2''e	1.40	-1.18	2'i	1.43	-1.21
2'f	1.30	-1.08	2'j	1.56	-1.14

Proprietățile optoelectronice ale derivaților de enol-lactonă **2** au fost de asemenea investigate. Spectrele UV-Vis (figura 5) ale 3,4,4a,5-tetrahidrociclopenta[c]piran-3-onelor **2** realizate în diclorometan prezintă maxime de absorbție la aproximativ 230 și 290–305 nm (tabelul 2) în cazul tuturor derivaților, cu excepția compusului **2'j** (R = C₆H₄-*p*-NO₂). Pentru derivatul **2'j** a putut fi observată o notabilă deplasare batocromică (63 nm) a maximumului de absorbție la $\lambda_{\max} = 361$ nm. Acest comportament se poate datora extinderii conjugării sistemului datorită prezenței grupării -NO₂.

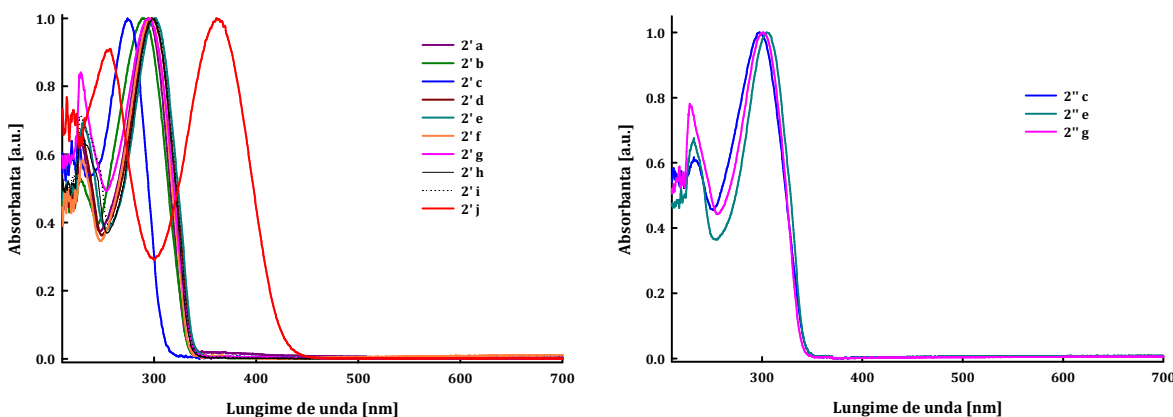


Figure 5. Spectrele de absorbție ale *trans*-derivaților **2** (stânga) și *cis*-derivaților **2** (dreapta) înregistrate în CH₂Cl₂ la temperatura camerei

Proprietățile de fotoluminescență ale compușilor **2** au fost analizate atât în soluție, cât și în stare solidă (pentru unii derivați). Toți derivații **2a-i** prezintă atât în soluție cât și în stare solidă o emisie albastră, în ambele cazuri lungimea de excitare fiind 370 nm (figura 6, tabelul 2). Prin excitare la lungimea maximumului de absorbție, enol-lactonele **2** nu prezintă nici o emisie. Este important de notat că compusul **2'j** prezintă o emisie galbenă la 547 nm în soluție, respectiv 533 nm în stare solidă.

Tabelul 2. Datele de absorbție și emisie ale 3,4,4a,5-tetrahidrociclopenta[c]piran-3-onelor 2					
Cmpd.	λ (nm) ^a	ϵ_{\max} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm) ^b	λ_{em} (nm) ^c	Φ_{FL} (%) ^d
2'a	229, 294	16806	416, 443 (sh), 530 (sh)	-	16
2'b	228, 290	26685	416, 439 (sh), 532 (sh)	-	3
2'c	229, 290	9826	416, 439 (sh), 532 (sh)	-	5
2''c	232, 297	22130	405, 540 (sh)	-	0.1
2'd	230, 298	19191	416, 439 (sh), 548 (sh)	-	9
2'e	230, 302	19858	416, 439 (sh), 544 (sh)	454	1
2''e	232, 305	16769	410, 430, 540 (sh)	470	5
2'f	230, 295	15818	416, 439 (sh), 538 (sh)	450	0.4
2'g	228, 294	16323	416, 432 (sh), 535 (sh)	-	3
2''g	228, 302	15049	452, 532 (sh)	-	6
2'h	228, 298	15796	416, 440 (sh), 540 (sh)	440	1
2'i	228, 299	19676	416, 440 (sh), 533 (sh)	445	0.3
2'j	257, 361	12770	496 (sh), 547	533	28 ^e

^a Lungimile de absorbție UV-Vis în diclorometan la temperatura camerei

^b Lungimile de emisie în diclorometan la temperatura camerei

^c Lungimile de emisie în stare solidă la temperatura camerei

^d Randamentele cuantice de fluorescență măsurate în CH₂Cl₂ utilizând o soluție de sulfat de chinină în 0.5 M H₂SO₄ ($\Phi_{FL} = 0.54$) ca și referință

^e Randamentul cuantic de fluorescență măsurat în CH₂Cl₂ utilizând o soluție de rodamină 123 în etanol ($\Phi_{FL} = 0.96$) ca și referință

Comparând spectrele de emisie în soluție și în stare solidă se poate observa o deplasare a maximelor de emisie spre lungimi de undă mai mari și o mai bună rezolvare vibrațională a spectrelor în cazul celor realizate în stare solidă (figura 6). Deplasarea batocromică a emisieii se poate datora forțelor intermoleculare Van der Waals care determină împachetarea moleculelor la densitate mare și formarea de *J*-agregate. Randamentele cuantice de fluorescență mici determinate folosind sulfatul de chinină ca și standard sugerează o cale de dezactivare non-radiativă a stării excitate.

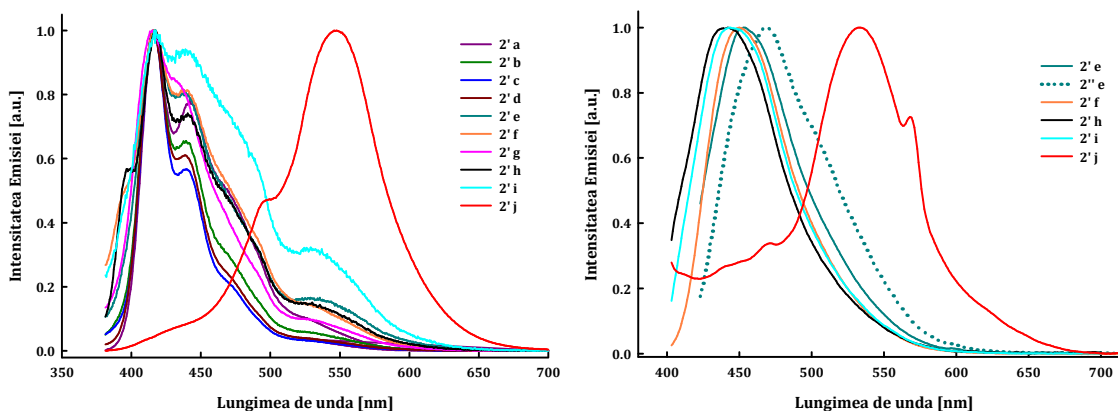


Figura 6. Spectrele de fluorescență ale enol-lactonelor 2 înregistrate în CH₂Cl₂ (stânga) și în stare solidă (dreapta) prin excitație la 370 nm, la temperatura camerei

Structura moleculară a patru enol-lactone (**2''c**, **2'd**, **2'e**, **2'h**) a fost confirmată cu ajutorul difracției de raze X. Cristale incolore au fost obținute prin evaporarea lentă a soluțiilor de cloroform.

După cum se poate observa în figura 7, atomii de hidrogen legați la stereocentrele C-7-C-8, respectiv C-6-C-7 în compușii **2'd**, **2'e** și **2'h** sunt dispuși într-o configurație *trans*, în timp ce în cazul derivatului **2''c** difracția de raze X confirmă orientarea *cis* a atomilor de hidrogen H-2-C-2-C-3-H-3.

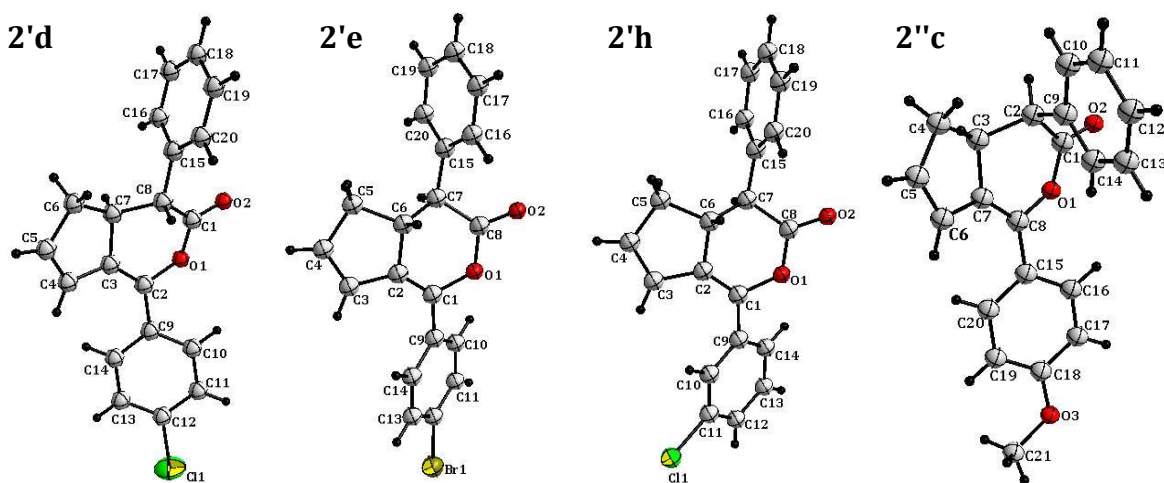
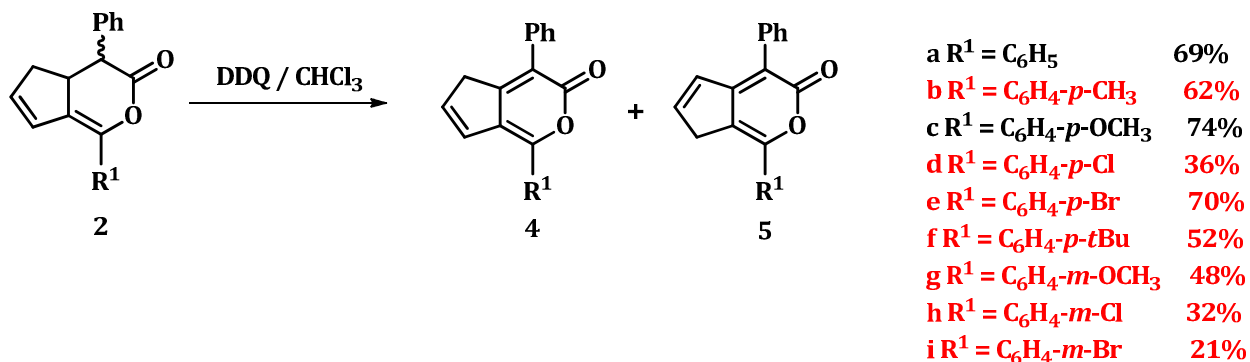


Figura 7. Structurile moleculare ale derivaților **2'd**, **2'e**, **2'h**, **2''c**

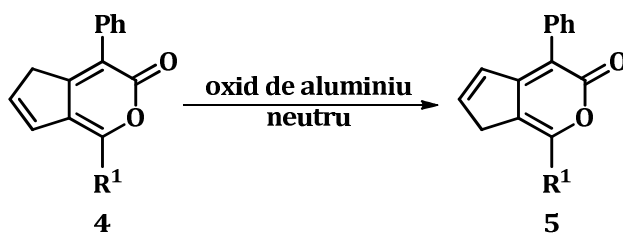
1.2.2. Sinteza 1,4-diaril-dihidrociclopenta[c]piranilor

Sinteza 1,4-diaril-dihidrociclopenta[c]piran derivaților **4** și **5** a fost realizată la reflux în cloroform prin dehidrogenarea amestecului izomeric de enol-lactone **2** în prezență de 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinonă (schema 3, în roșu – compușii noi).¹⁰ În urma reacției de oxidare a fost obținut un amestec de α -pirone regioizomere.



Schema 3

Purificarea α -pironelor pe coloană cromatografică folosind ca și fază staționară silica gel a condus la un amestec de izomeri **4** și **5**, în schimb utilizarea oxidului de aluminiu neutru ca și fază staționară a condus la procesul de izomerizare a derivaților **4** la derivații de tip **5** (schema 4). Această izomerizare a avut loc cu degradarea parțială a compusului, explicând astfel randamentele mici (în jur de 25%).



Schema 4

Structurile derivaților de α -pironă au fost investigate prin spectroscopie RMN, UV-Vis și de fluorescență, spectrometrie de masă și în unele cazuri difracție de raze X. Spectrele 1H RMN ale derivaților **4** și **5** prezintă semnale specifice pentru protonii aparținând unității vinilen în intervalul 6.3–7.0 ppm, cât și pentru protonii metilenici din pozițiile 5, respectiv 7. Atribuirea semnalelor s-a realizat pe baza spectrelor bidimensionale, iar cei doi regioizomeri au fost identificați pe baza semnalelor protonilor din pozițiile 5, 6 și 7 din unitatea ciclopenta[*c*]piranică, după cum este ilustrat în figura 8 pentru derivații **4g** și **5g** ($R^1 = C_6H_4-m-OCH_3$).

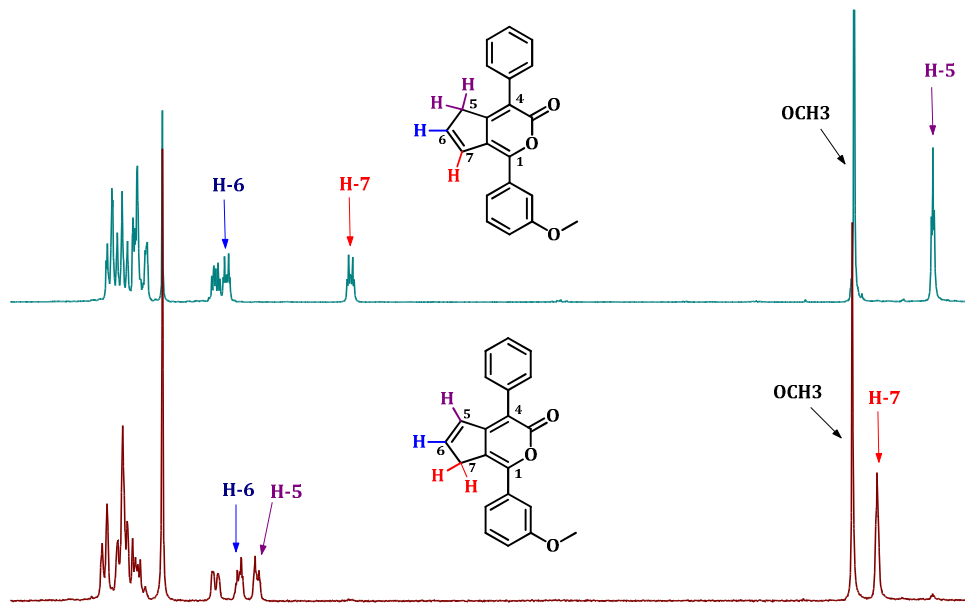


Figura 8. Fragmentele spectrelor ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) ale derivaților **4g** (sus) și **5g** (jos)

Dihidrociclopenta[*c*]piranii **4** și **5** sunt substanțe solide galbene, proprietate ilustrată în spectrele UV-Vis (figura 9) prin maxime de absorbție în intervalul 366–382 nm. Spectrele UV-Vis și de fluorescență au fost înregistrate în diclorometan la temperatura camerei.

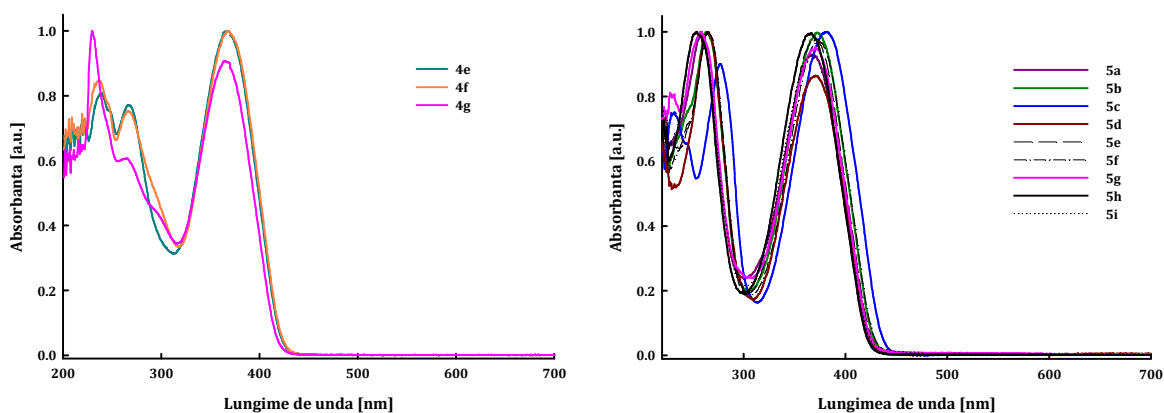


Figura 9. Spectrele de absorbție ale dihidrociclopenta[*c*]piranilor **4** și **5** în diclorometan

Toți compușii prezintă maxime de absorbție în regiunea 366–382 nm, domeniu ce poate fi atribuit tranzițiilor $\pi-\pi^*$. După cum se poate observa în figura 9, izomerii **4** prezintă o singură bandă intensă de absorbție cu două umere, în timp ce izomerii **5** prezintă două benzi intense de absorbție tipice pentru tranzițiile $n-\pi^*$ și $\pi-\pi^*$.

Proprietatea de fotoluminescență a unor α -pironone a fost investigată atât în soluție cât și în stare solidă (tabelul 3), acești derivați prezentând emisii bune în stare solidă și emisii slabe în soluții de diclorometan. Randamentele cuantice de fluorescență calculate față de sulfatul de chinină sunt foarte mici < 0.1% pentru izomerii **4**, în timp ce regioizomerii **5** prezintă o emisie mai bună, iar randamentele lor cuantice sunt puțin mai mari decât în cazul derivaților **4**, atingând valori de 0.3–0.5% (tabelul 3).

Tabelul 3. Datele privind emisia derivaților de α -pironă **4** și **5**

	4			Φ_{FL} (%) ^c	5			Φ_{FL} (%) ^c
	Absorbție		Emisie		Absorbție		Emisie	
	λ_{max} [nm] ^a	λ_{max} [nm] ^a	λ_{max} [nm] ^b		λ_{max} [nm] ^a	λ_{max} [nm] ^a	λ_{max} [nm] ^b	
a					367	460	468	0.3
b					373	464	505	0.4
c					382	472	490	0.4
d					370	462	484	0.4
e	368	462	484	0.08	372	463	-	0.4
f	368	462	502	0.05	372	464	478	0.5
g	368	449	470	0.03	371	461	479	0.5
h					366	460	495	0.5
i					368	460	490	0.5

^a Înregistrate în CH₂Cl₂

^b Înregistrate în stare solidă

^c Determinate în CH₂Cl₂ utilizând sulfatul de chinină ca și referință ($\Phi = 54\%$)

S-a observat că în stare solidă, prin iradiere la 365 nm (lampa UV), derivații de dihidrociclopenta[c]piran emit în regiunea verde a spectrului vizibil. Astfel, prin excitare la 370 nm ambii regioizomeri prezintă maxime de emisie în intervalul 449–472 nm în soluție și 468–505 nm în stare solidă (tabelul 3). Prin urmare, proprietatea de fotoluminescență nu este semnificativ influențată de natura și poziția substituenților.

Structurile moleculare monocristaline ale derivaților **4b**, **4c**, **4e** și **5f** au fost determinate prin difracție de raze X utilizând cristale obținute prin evaporarea lentă a soluțiilor de cloroform sau diclorometan. De exemplu, în cazul derivatului **5f** (figura 10), rețeaua cristalografică ilustrează o orientare antiparalelă a moleculelor, într-o dispoziție cap-coadă. În rețea au putut fi observate interacțiuni C-H \cdots π de 3.173 Å (linie albastră întreruptă) între un atom de hidrogen din gruparea fenil a unei molecule și centroidul unității fenil a moleculei vecine. Atomul de oxigen din gruparea carbonil formează legături de hidrogen (linie roșie întreruptă) cu atomul de hidrogen din gruparea fenil *para*-substituită, C-19-H-19 \cdots O-2 având lungimea de 2.547 Å, mai scurtă cu 0.173 Å decât suma razelor van der Waals, într-un unghi de 150.16°.

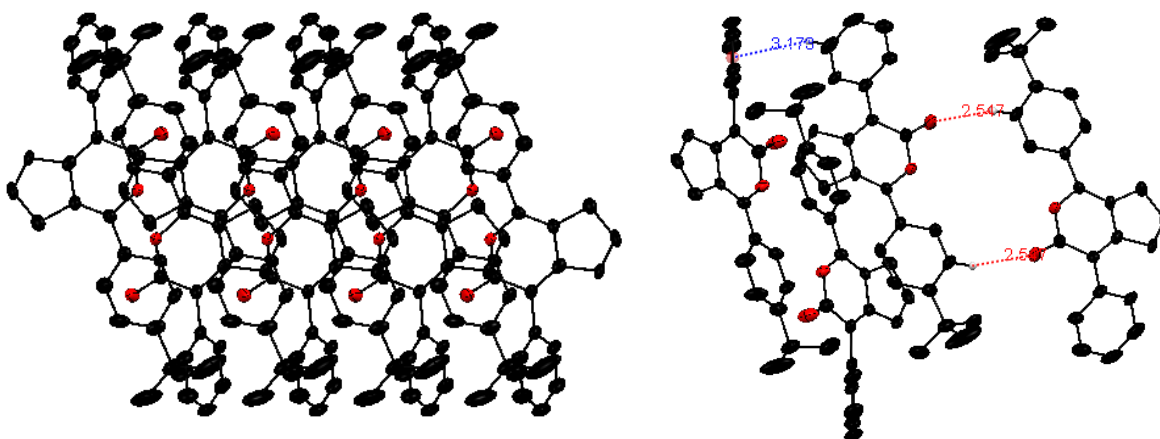


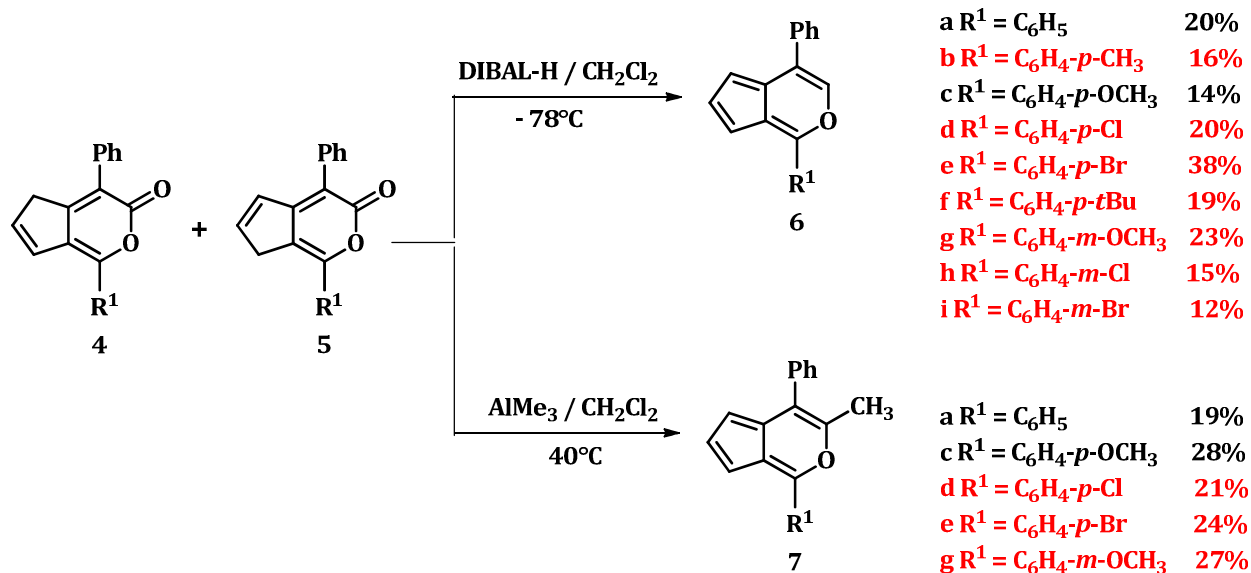
Figure 10. Reprezentarea MERCURY a rețelei compusului **5f** de-a lungul axei *b*

1.2.3. Sinteza ciclopenta[*c*]piranilor aromatici

În vederea obținerii derivaților de ciclopenta[*c*]piran cu caracter aromatic, două căi de sinteză pornind de la α -pirone¹⁰ au fost luate în considerare:

1. Reducerea selectivă cu DIBAL-H conducând la ciclopenta[*c*]pirani 1,4-disubstituiți.
2. Reacția cu trimetilaluminium conducând la derivați de ciclopenta[*c*]piran 1,3,4-trisubstituiți cu o grupare metil în poziția 3.

Sinteza derivaților de ciclopenta[*c*]piran 1,4-disubstituiți **6** a fost realizată cu randamente mici (12–38%), prin reducerea selectivă cu DIBAL-H a amestecului izomeric de α -pirone **4** și **5** (schema 5). Acești derivați de ciclopenta[*c*]piran **6** sunt pudre de culoare vișinie care se descompun rapid la temperatura camerei, în doar câteva ore, dar ei pot fi ținuți în congelator o perioadă îndelungată de timp.



Schema 5

Derivații de ciclopenta[*c*]piran 1,4-disubstituiți sunt foarte instabili la temperatura camerei. În vederea obținerii de ciclopenta[*c*]pirani cu stabilitate crescută, amestecul de α -pirone **4** și **5** a fost tratat cu trimetilaluminu, conducând la produșii **7** (schema 5). După purificarea cromatografică, cinci derivați de ciclopenta[*c*]piran 1,3,4-trisubstituiți au fost obținuți cu randamente bune, ca și substanțe solide amorfe de culoare roșie, puțin mai stabili decât derivații corespunzători 1,4-disubstituiți **6**. Structura tuturor derivaților a fost confirmată cu ajutorul spectroscopiei RMN și spectrometriei de masă.

1.2.4. Reacții de substituție electrofilă

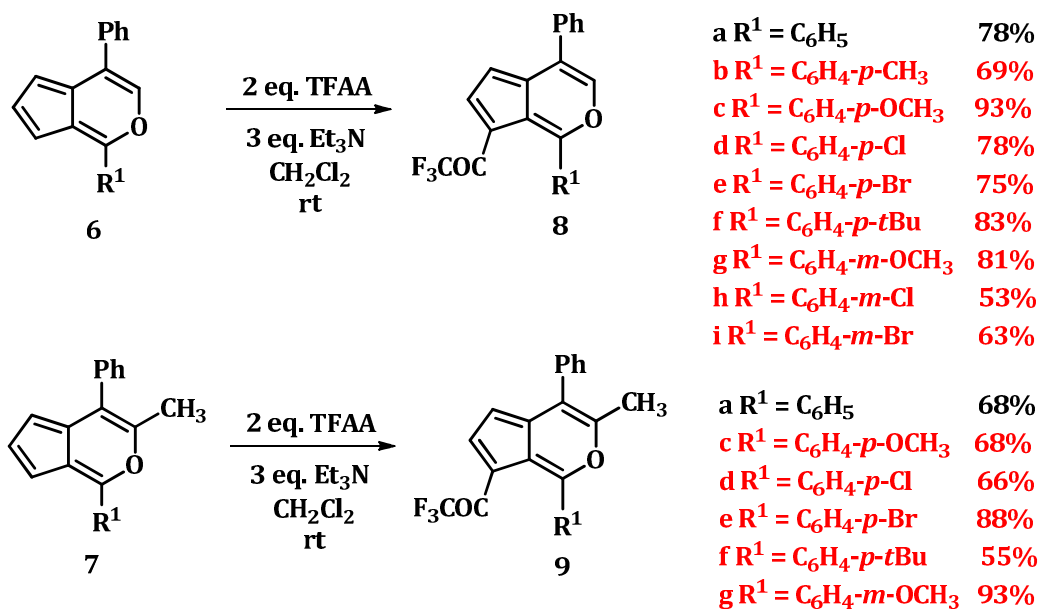
Scopul acestei activități de cercetare a fost obținerea de ciclopenta[*c*]pirani aromatici cu proprietăți fluorescente. Chiar dacă derivații **6** și **7** îndeplinesc această cerință,

sensibilitatea lor la aer, mediu puternic acid sau bazic reprezintă un real dezavantaj pentru potențialele aplicații. Prin urmare, s-a luat în considerare creșterea stabilității scheletului ciclopenta[*c*]piranic prin introducerea de substituenți atrăgători de electroni care ar putea eventual îmbunătăți și proprietățile de fluorescență ale acestora. Bazându-ne pe datele din literatură,^{2,10} am decis să exploatăm caracterul aromatic al ciclopenta[*c*]piranilor față de agenții electrofili. Astfel, derivații obținuți **6** și **7** au fost supuși reacțiilor de trifluoroacetilare și formilare.

Calculule teoretice au arătat ca densitatea de electroni este mai mare în pozițiile 5 și 7, și mai mică în poziția 6. De asemenea, calculele de orbitali moleculari au arătat că în cazul pseudoazulenelor² densitatea cea mai mare de electroni este în poziția 7.

1.2.4.1. Reacții de trifluoroacetilare

Reacțiile de trifluoroacetilare au fost realizate în diclorometan anhidru, la temperatura camerei, prin reacția derivaților de ciclopenta[*c*]piran **6** și **7** cu anhidridă trifluoroacetică în prezență de trietilamină, când s-au obținut produșii de monosubstituție **8**, respectiv **9** (schema 6).



Schema 6

Așa cum s-a menționat anterior, pozițiile susceptibile unui atac electrofil sunt pozițiile 5 și 7, unde după cum au arătat calculele teoretice densitatea de electroni este mai mare.² În cazul reacției de trifluoroacetilare a putut fi observată doar formarea derivatului de monosubstituție 7, în timp ce produsul de monosubstituție 5 nu a fost detectat nici măcar în urme. Utilizând această procedură, 13 noi derivați de ciclopenta[c]piran trifluoroacetițați **8** și **9** au fost obținuți cu randamente foarte bune (63% la 93%), iar structurile lor au fost determinate cu ajutorul spectroscopiei RMN, spectrometriei de masă și, în unele cazuri și prin difracție de raze X.

Derivații trifluoroacetițați **8** și **9** sunt mult mai stabili decât ciclopenta[c]piranii corespunzători **6** și **7** fiind ușor de manevrat la temperatura camerei.

Toți derivații trifluoroacetițați **8** și **9** sunt solide de culoare roșie sau portocalie care prin iradiere la 365 nm la lampa UV prezintă o puternică fluorescență portocalie (figura 11).

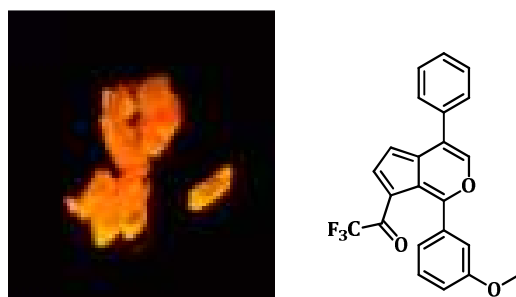


Figura 11. Fluorescența portocalie a compusului **8c** prin iradiere la 365 nm

Având două serii de derivați de ciclopenta[c]piran cu același cromofor, o grupare trifluoroacetil în poziția 7 și diferiți substituenți în poziția 3 (H sau Me), în următoarea etapă au fost investigate proprietățile lor optice în soluție prin spectroscopie de absorbție UV-Vis și de fotoluminescență. Figura 12 prezintă spectrele de absorbție ale derivaților **8** și **9** măsurate în CH₂Cl₂ la temperatura camerei; datele privind proprietățile lor fotofizice fiind prezentate în tabelul 4.

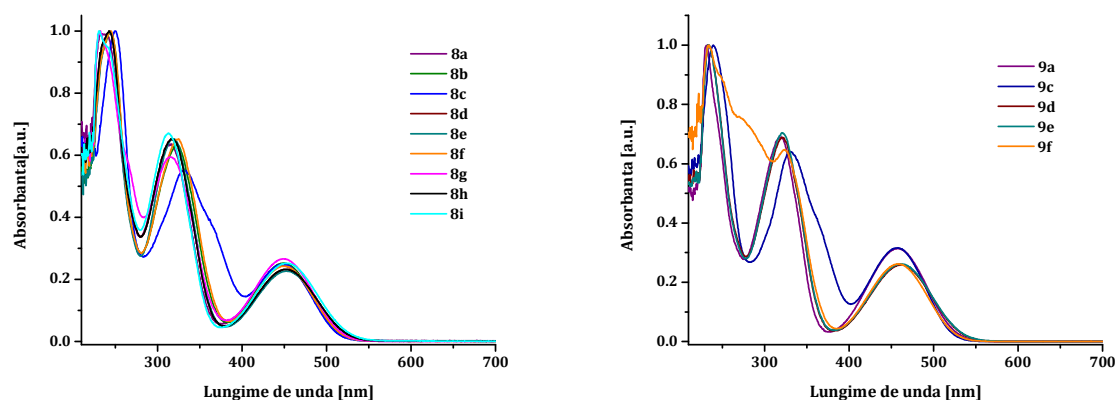


Figura 12. Spectrele de absorbție ale derivaților **8** și **9** înregistrate în CH₂Cl₂

Toți derivații prezintă trei benzi intense de absorbție în intervalul 230–460 nm, lungimea de undă cea mai mare (în jur de 450 nm) fiind atribuită tranzițiilor electronice din gruparea CF₃CO.

Tabelul 4. Date privind absorbția și fotoluminescența derivaților trifluoroacetați **8** și **9**

	8				9			
	Absorbția	Emisia	Deplasare Stokes	Φ_{FL}	Absorbția	Emisia	Deplasare Stokes	Φ_{FL}
	λ_{max} [nm] ^a	λ_{max} [nm] ^a	[cm ⁻¹]/(nm)	(%) ^b	λ_{max} [nm] ^a	λ_{max} [nm] ^a	[cm ⁻¹]/(nm)	(%) ^b
a	237, 315, 450	562	4429 / 112	0.1	230, 318, 458	570	4290 / 112	0.09
b	245, 323, 450	564	4492 / 114	0.2				
c	245, 333, 450	561	4397 / 111	0.3	238, 332, 458	563	4072 / 105	0.5
d	242, 318, 453	568	4469 / 115	0.05	233, 322, 463	572	4116 / 109	0.06
e	242, 318, 453	568	4469 / 115	0.05	233, 322, 463	576	4237 / 113	0.05
f	243, 323, 450	564	4492 / 114	0.1	233, 323, 458	567	4197 / 109	0.2
g	233, 315, 450	568	4616 / 118	0.07				
h	243, 318, 450	567	4586 / 117	0.04				
i	238, 313, 453	572	4593 / 119	0.02				

^a Măsurate în CH₂Cl₂

^b Determinate în CH₂Cl₂ folosind rodamina 6G ca și referință ($\Phi = 96\%$)

Proprietățile de fluorescență ale tuturor derivaților obținuți au fost măsurate în diclorometan, iar datele obținute sunt prezentate în tabelul 4. Derivații **8** și **9** prezintă fluorescență galben-portocalie datorită transferului de electroni de la grupările donoare la gruparea acceptoare, trifluoroacetil. Lungimile de undă de emisie și deplasările Stokes nu sunt semnificativ influențate de natura substituenților.

Randamentul cuantic de fluorescență al derivaților trifluoroacelați **8** și **9** a fost măsurat utilizând ca și referință rodamina 6G ($\Phi = 0.96$). S-a putut observa (tabelul 4) că compușii **8c** și **9c** au un randament cuantic de fluorescență mai mare decât ceilalți compuși, probabil datorită unui transfer mai bun de electroni de la gruparea *para-metoxi* la gruparea trifluoroacetil.

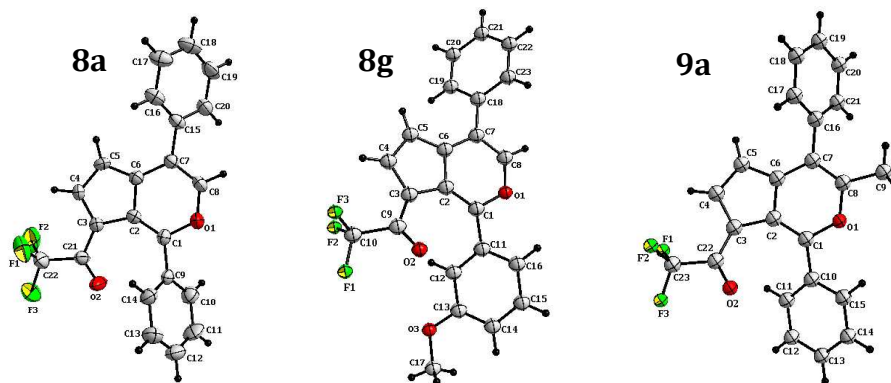


Figura 13. Structurile cristaline ale trifluoroacetil-ciclopenta[*c*]piranilor **8a**, **8g** și **9a**

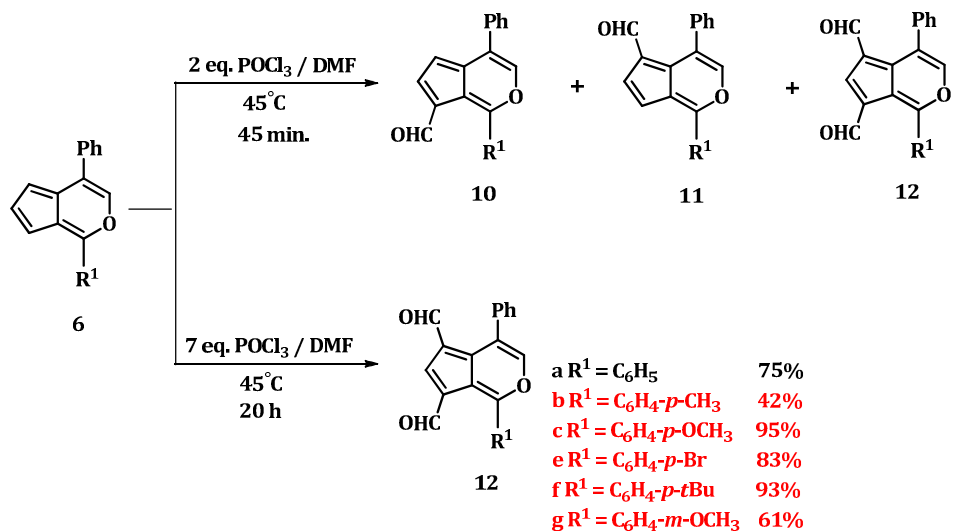
Structurile derivaților **8a**, **8g** și **9a** (figura 13) au fost confirmate cu ajutorul difracției de raze X pe monocristale obținute la temperatura camerei din CDCl_3 prin evaporarea lentă a solventului.

1.2.4.2. Reacții de formilare

În comparație cu reacția de trifluoroacelare, ciclopenta[*c*]piranii se comportă diferit când sunt supuși reacției de formilare. Prin urmare, în funcție de cantitatea de agent electrolil și timpul de reacție au putut fi obținuți produși de mono și/sau disubstituție.

Formilarea ciclopenta[*c*]piranilor **6** cu doi echivalenți de POCl_3 și exces de DMF (având rol dublu, de solvent și reactiv) la 45°C timp de 45 min. a dus la formarea unui amestec de derivați mono- și disubstituți, care nu au putut fi separați datorită diferențelor de polaritate foarte mici (schema 7). În ciuda acestor dezavantaje, utilizând un exces de agent electrolil (7 eq. POCl_3) și măbind timpul de reacție la 20 ore, s-a reușit doar obținerea

produșilor de disubstituție **12** cu randamente foarte bune, produși care au putut fi izolați și caracterizați.



Schema 7

Proprietățile de absorbție și fotoluminescență ale 5,7-diformilciclopenta[c]piranilor **12a-g** au fost studiate în soluție la temperatura camerei.

Spectrele de absorbție UV-Vis ale compușilor **12a-g** redată în figura 14 prezintă două benzi de absorbție: prima bandă în jur de 293–315 nm este mai intensă decât cea de a doua situată în regiunea 420–428 nm. Cea de a doua bandă poate fi atribuită unui transfer intern de electroni de la grupările donoare la cele acceptoare de electroni, *CHO*.

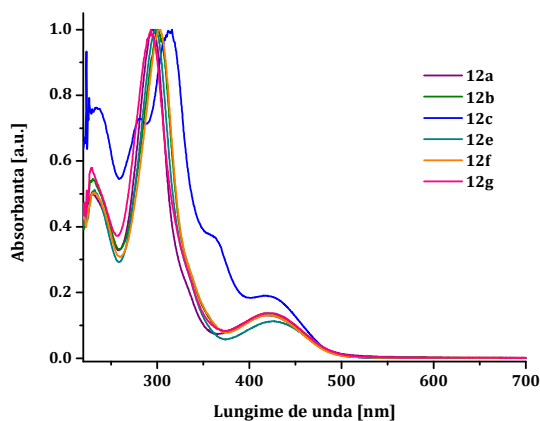


Figura 14. Spectrele UV-Vis ale derivaților **12** înregistrate în CH_2Cl_2 la temperatura camerei

Comparând spectrele de absorbție ale derivaților **12b-g** cu cel al derivatului **12a**, o ușoară deplasare batocromică (ca. 3–8 nm) a fost observată în cazul derivaților cu o grupare fenilen diferit substituită (tabelul 5). Toți derivații de diformil-ciclopenta[*c*]piran investigați prezintă maxime de emisie în regiunea galben-portocalie a spectrului vizibil (537–558 nm, tabelul 5).

La o primă vedere, emisia derivaților diformilați arată mai promițător decât cea a derivaților trifluoroacetițați, dar randamentul cuantic de fluorescență calculat relativ la rodamină 123 este de asemenea mic (tabelul 5).

Tabelul 5. Datele de absorbție și emisie ale derivaților 12

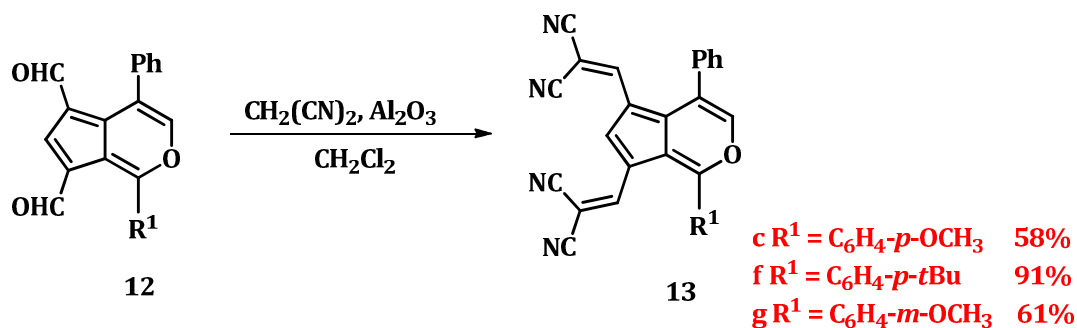
12				
	Absorbția	Emisia	Deplasare Stokes	Φ_{FL}
	λ_{max} [nm] ^a	λ_{max} [nm] ^a	[cm ⁻¹]/(nm)	(%) ^b
a	295, 420	545	5461 / 125	1.4
b	302, 423	558	5720 / 135	0.8
c	315, 364 (sh), 427	557	5466 / 130	1.3
e	297, 428	537	4743 / 109	2.4
f	302, 423	556	5655 / 133	0.8
g	293, 423	552	5525 / 129	0.9

^a Măsurate în CH₂Cl₂

^b Determinate în CH₂Cl₂ folosind rodamina 123 ca și referință ($\Phi = 90\%$)

1.2.5. Sinteza cromoforilor push-pull pe bază de ciclopenta[*c*]pirani

În interesul nostru continuu privind manipularea proprietăților electronice ale compușilor conținând unitatea de ciclopenta[*c*]piran, trei sisteme moleculare donator (D)–acceptor (A) au fost sintetizate prin condensarea Knoevenagel a aldehydelor **12** cu malononitril în prezență de oxid de aluminiu ca și bază (schema 8). Derivații **13** au fost obținuți cu randamente bune (58–91%), proprietățile lor fotofizice și electrochimice fiind de asemenea investigate.



Schema 8

Figura 15 prezintă spectrele de absorbție UV-Vis ale compușilor **13c**, **f**, **g** în soluție (diclorometan) și în stare solidă (filme subțiri obținute prin depunerea pe sticlă a soluțiilor compușilor în cloroform). Banda maximului de absorbție în jur de 450 nm pare să corespundă unui transfer intramolecular de electroni (ICT) între grupările electronodonoare și electronoatrăgătoare, în timp ce banda de absorbție în jur de 360 nm este datorată cel mai probabil unor tranziții $\pi\text{-}\pi^*$.

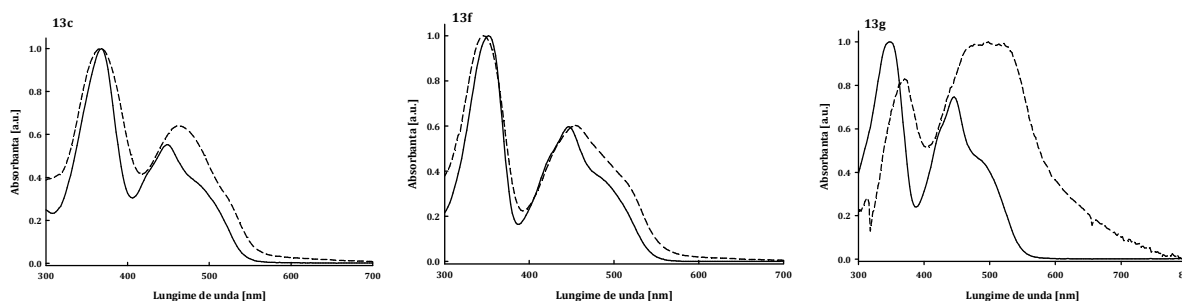


Figura 15. Spectrele de absorbție UV-Vis ale compușilor **13c**, **f**, **g**. Linie continuă: în CH_2Cl_2 . Linie întreruptă: film subțire depus pe sticlă din soluțiile compușilor în cloroform

Așa cum s-a putut observa în general pentru sistemele π -conjugate, spectrele de absorbție ale filmelor prezintă o deplasare batocromică a λ_{max} și o lărgire a benzii de absorbție, ceea ce reflectă interacțiuni intermoleculare în stare solidă. O altă comparație a spectrelor în soluție și în stare solidă indică faptul că cea mai mică diferență între cele două stări este observată în cazul compusului **13f** și cea mai mare pentru compusul **13g**, sugerând diferențe în interacțiunile intermoleculare (tabelul 10).

Intersecția dintre tangenta la banda maximului de absorbție din spectrele filmelor cu axa orizontală oferă estimativ informații privind diferența dintre orbitalii moleculari

HOMO-LUMO (band gap), care este de 2.22 eV pentru compusul **13f** și 2.09 eV pentru derivatul **13g**. Aceste rezultate confirmă că natura și poziția substituenților grupării fenilen poate afecta semnificativ împachetarea moleculei în stare solidă .

Tabelul 6. Datele spectroscopiei de absorbție UV-Vis și voltametriei ciclice (0.1 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂, electrozi de Pt, ref SCE) pentru derivații **13c, f, g**

Cmpd.	λ_{\max}^a [nm]	ϵ_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max}^b [nm]	E_{pa}^1, E_{pa}^2 [V]	E_{pc}^1, E_{pc}^2 [V]	E_g [eV]
13c	450	23990	467	1.60, 1.99	-1.02, -1.11	2.19
13f	446	24865	456	1.62, 1.94	-1.02, -1.11	2.22
13g	445	22482	502	1.62, 1.94	-0.99, -1.5	2.09

^a În CH₂Cl₂.

^b În stare solidă.

Voltamogramele ciclice ale derivaților **13c, f, g** sunt similare, prezentând două picuri de oxidare ireversibile cu primul potențial de pic anodic E_{pa}^1 în jur de 1.60 eV și al doilea E_{pa}^2 în jur de 1.95 eV (tabelul 6). În regiunea potențialelor negative, voltamogramele ciclice ale tuturor compușilor prezintă două picuri de reducere ireversibile, indicând formarea de anioni-radical instabili. Ținând cont de faptul ca tensiunea de circuit deschis (V_{oc}) în cazul celulelor solare organice depinde de diferența dintre orbitalul LUMO al acceptorului și orbitalul HOMO al donorului¹³, acest gap optic mare apare neinteresant și prin urmare derivații **13** nu au fost testați ca și donori în celule solare.

1.3. Concluzii

În acest prim capitol al tezei au fost prezentate un studiu de literatură cu privire la sistemele heterociclice pseudoazulenice constând în derivați de ciclopenta[c]piran cu schelet aromatic, precum și rezultatele originale privind sinteza de noi derivați de ciclopenta[c]piran.

Pornind de la 1,3,4-oxadiazin-6-one și urmând o strategie de sinteză în mai multe etape, șase serii de ciclopenta[c]piran au fost sintetizate: 8 derivați noi de enol-lactonă, 7

¹³ C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftici, T. Fromhertz, M. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374.

de α -pironă, 10 derivați de ciclopenta[c]piran cu caracter aromatic, 13 derivați noi trifluoroacilați, 5 diformil-ciclopenta[c]pirani și 3 sisteme donor-acceptor.

Analiza structurală a noilor compuși s-a bazat pe investigații complexe precum 1D și 2D RMN, spectroscopie UV-Vis/fluorescență, spectrometrie de masă și difracție de raze X.

Tetra- (**2**) și dihidrociclopenta[c]piranii (**4** și **5**) au fost investigați prin analize fotofizice și electrochimice. Ambele serii, enol-lactone (**2**) și α -pirone (**4** și **5**) prin iradiere la 365 nm prezintă o puternică fluorescență albastră, respectiv verde în stare solidă și emisii mai slabe în soluții de diclorometan. Comparând fluorescența în stare solidă și în soluție o ușoară deplasare batocromică a maximului de emisie a putut fi observată, probabil datorită interacțiunilor intermoleculare ce au loc în stare solidă.

S-a observat că ciclopenta[c]piranii **6** și **7** prezintă fluorescență slabă atât în soluție, cât și în stare solidă. Cu toate acestea, introducerea de grupări atrăgătoare de electroni, precum trifluoroacetyl sau formil, determină ca derivații de ciclopenta[c]piran **8**, **9** și **12** să prezinte proprietăți de fluorescență. În plus, grupările electronoatrăgătoare stabilizează unitatea ciclopenta[c]piranică.

În cazul unor derivați, analizele de raze X au indicat puternice interacțiuni intra- și intermoleculare, precum legături de hidrogen (C-H...O), contacte C-H... π , C-X...X și C-H...X.

În încercarea de a obține cromofori push-pull cu un band gap mic, trei sisteme donor-acceptor ce au la bază unitatea ciclopenta[c]piranică au fost sintetizate, dar acești derivați s-au dovedit a fi nepotrivii pentru dispozitive optoelectronice din cauza gap-ului optic ridicat.

În viitor se are în vedere determinarea randamentului cuantic de fluorescență în stare solidă pentru toate seriile de derivați de ciclopenta[c]piran.

Capitolul 2: Sinteza și analiza structurală a unor noi derivați de indenopironă

2.1. Introducere

Dihidroindenopironele sunt compuși heterociclici constând structural într-o unitate inden legată la legătura *c* a unei unități de pironă. Derivații heterociclici conținând atomi de oxigen au un rol foarte important în chimia medicinală, și în acest context, derivații indenopiranicici sunt "schelete medicinale privilegiate" utilizate în dezvoltarea de agenți farmaceutici cu numeroase aplicații¹⁴. Indenopiraniile reprezintă o nouă clasă de derivați utilizați ca și intermediari în dezvoltarea de agenți anticancer Top I, ca de ex. derivații de indenoizochinolină.

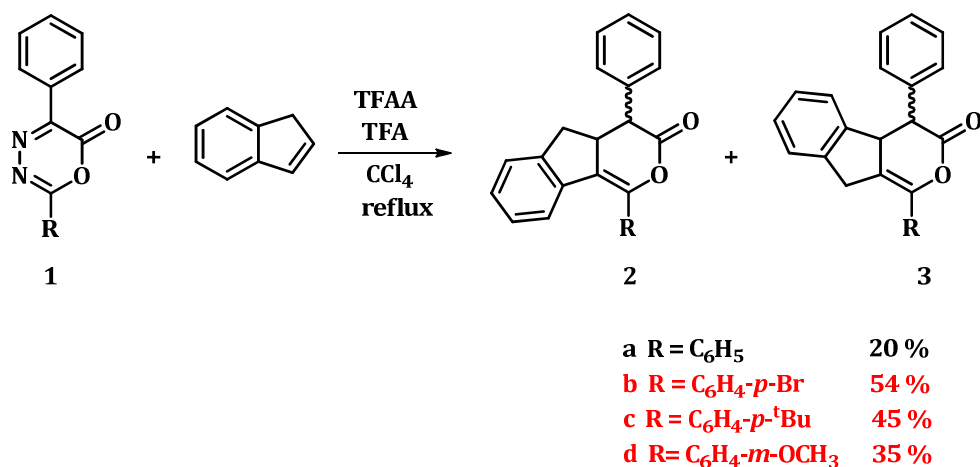
Importantele lor funcții biologice în natură și potențialul sintetic al α -pironelor pentru construcția de noi arene și heteroarene ne-a determinat să obținem și să investigăm noi derivați de indenopironă.

În acest capitol sunt descrise sinteza și studiul proprietăților optoelectronice ale unor compuși indenopiranicici diferit substituiți.

2.2. Contribuții originale

Luând în considerare potențialul diazalactonelor de a participa ca și componente filodienice în reacții Diels-Alder cu cerere *inversă* de electroni, o serie de noi derivați de tetrahidroindeno[1,2-*c*]piran a fost sintetizată. Adăugarea de inden proaspăt distilat (componentă dienică) la oxadiazinonele **1** (filodiene) în condiții acide, acid trifluoroacetic (TFA) și anhidridă trifluoroacetică (TFAA), a condus la formarea de tetrahidroindeno[1,2-*c*]piran-3-one ca și amestec de regioizomeri (schema 1).

¹⁴ (a) A. V. Karnik, A. M. Kulkarni, N. J. Malviya, B. R. Mourya, B. L. Jadhav, *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 2615; (b) J. P. Suryavanshi, N. R. Pai Indian, *J. Chem., Sect. B* **2006**, *45*, 1227; (c) T.-S. Jin, J.-S. Zhang, L.-B. Liu, A.-Q. Wang, T.-S. Li, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 2009.



Schema 1

Monitorizarea TLC a reacției și spectrele RMN au indicat formarea mai multor produși; prin urmare, cicloadiția nu are loc nici stereoselectiv, nici regioselectiv. În teorie se pot forma doi regioizomeri: izomerul **2** care prezintă inelul benzenic condensat în poziția C-5a-C-9a și regioizomerul său **3** având inelul benzenic condensat în poziția C-4b-C-8a. Datorită centrelor asimetrice din pozițiile 4 și 4a, fiecare regioizomer poate fi exprimat ca un set de diastereoizomeri (**2'**/**3'** având atomii de hidrogen din pozițiile 4 și 4a într-o configurație *trans* și **2''**/**3''** având atomii de hidrogen într-o configurație *cis*, figura 1).

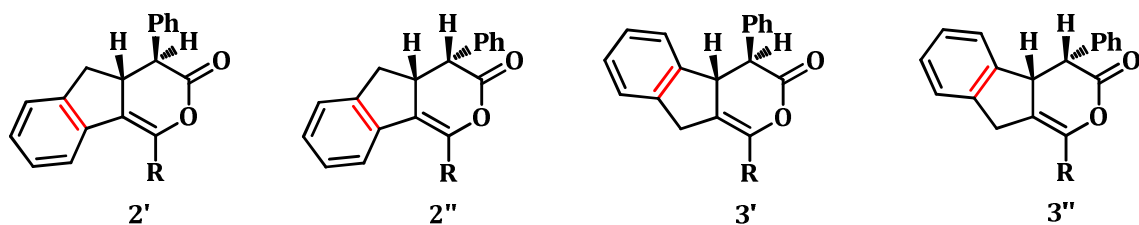


Figura 1. Izomerii posibili ai 3,4,4a,5-tetrahidroindeno[1,2-*c*]piran-3-onelor **2** și 3,4,4a,9-tetrahidroindeno[1,2-*c*]piran-3-onelor **3**

În cele mai multe cazuri regioizomerul **2** este majoritar, uneori formarea derivatului **3** nefiind observată (cazul derivatului **3d**). Natura substituenților influențează raportul între regio- și diastereoizomeri (tabelul 1).

Tabelul 1. Raporturile între regio- și diastereoizomerii **2** și **3**.

Condiții:

TFAA 1.5 eq.; TFA 1.55 eq.; inden 6 eq.; 9 zile reflux, CCl₄

	Raport			
	2'	2''	3'	3''
a R = C ₆ H ₅	1	-	-	0.2
b R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Br	1	1	-	0.25
c R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> - <i>t</i> Bu	1	1	0.2	-
d R = C ₆ H ₄ - <i>m</i> -OCH ₃	1.2	1	-	-

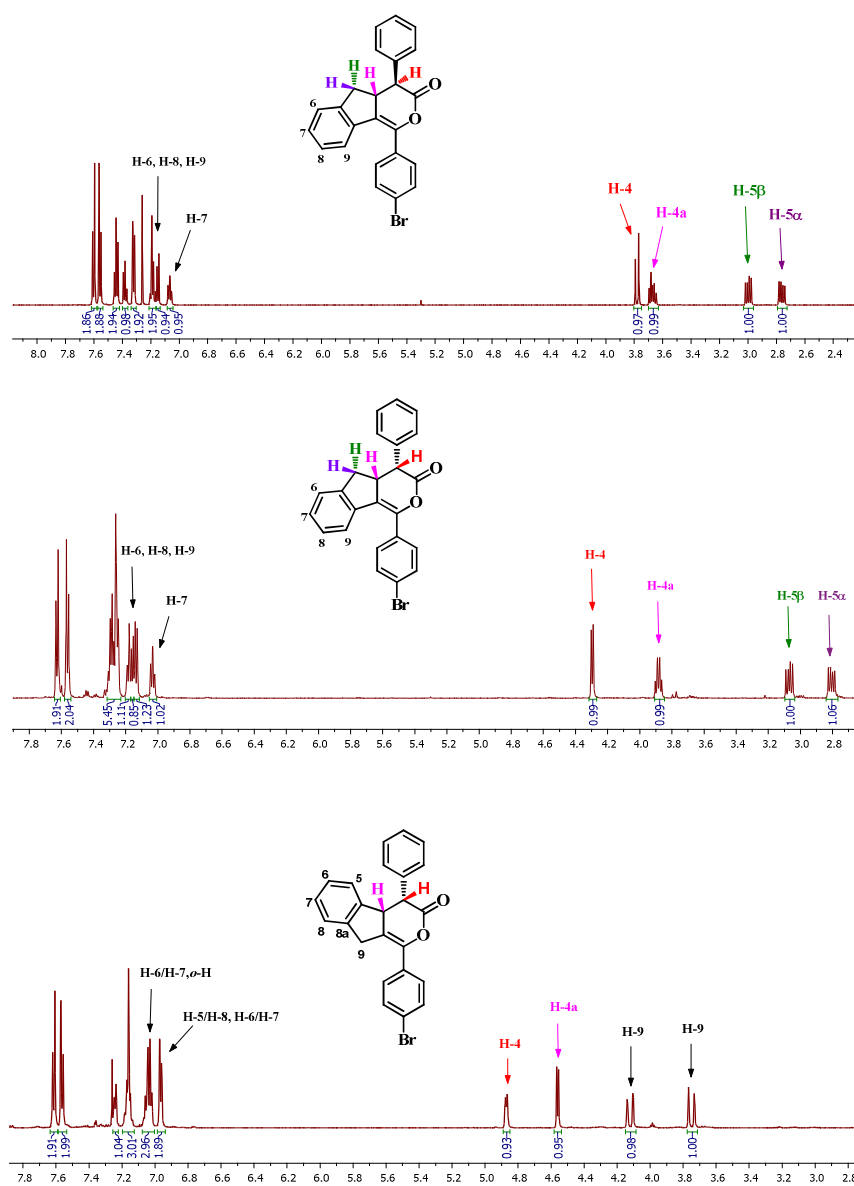


Figura 2. Spectrele ¹H RMN (600 MHz, CDCl₃) ale izomerilor **2'***b* (sus), **2''***b* (mijloc) și **3''***b* (jos)

Configurația diastereoizomerilor a fost determinată cu ajutorul spectroscopiei ^1H RMN. Analizând spectrele (figura 2) izomerilor **2''b**, **2''b** și **3''b** au fost observate diferențe semnificative, în special pentru atomul de hidrogen din poziția C-4. În cazul izomerului **2''b** constanta de cuplaj mare ($J_{4,4a} = 14.3$ Hz) indică orientarea *trans* a H-4 față de H-4a, în timp ce în cazul izomerului **2''b** protonul din poziția H-4 apare ca un dublet mult mai dezecranat, cu o constantă de cuplaj caracteristică unei configurații *cis* ($J_{4,4a} = 7.1$ Hz). Pe de altă parte, spectrul ^1H RMN confirmă formarea *cis* diastereoizomerului **3''b** ($J_{4,4a} = 6.7$ Hz). În cazul izomerului **3''b** protonii specifici unității de enol-lactonă apar mult mai dezecranați decât în cazul izomerului **2''b** (figura 2).

Proprietățile fotofizice ale derivaților de indenopironă 1,4-disubstituiți au fost investigate; spectrele de absorbție măsurate în acetonitril și diclorometan fiind prezentate în figurile 3 și 4. Spectrele de absorbție sugerează mici diferențe în structurile benzilor electronice ale derivaților **2a-d** în acetonitril, respectiv diclorometan. Benzile de absorbție prezente în regiunile 275-282 nm și 307-317 nm sunt tipice unor tranziții $\pi-\pi^*$ și $n-\pi^*$.

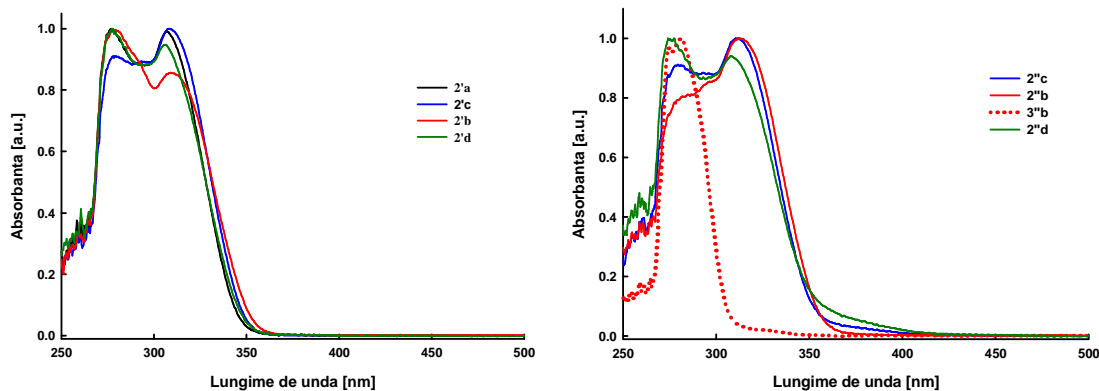


Figura 3. Spectrele de absorbție ale dihidroindenopironelor **2'** (stânga) și **2''** (dreapta) în acetonitril (298 K)

Analiza spectrelor de absorbție (figura 4) a indicat câteva diferențe atât între diastereoizomerii **2'** și **2''**, cât și între regioizomerii **2''b** și **3''b**. De exemplu, dacă se compară izomerii *trans* **2'** cu izomerii *cis* **2''** corespunzători a putut fi observată o mică deplasare a maximului de absorbție. O deplasare batocromică semnificativă (35 nm) a fost de asemenea observată când regioizomerul **2''b** ($\lambda_{\text{max}} = 317$ nm) a fost comparat cu

derivatul corespunzător **3''b** ($\lambda_{\max} = 282$ nm). Acest comportament poate fi explicat prin extinderea delocalizării electronilor în sistemul conjugat **2''b**.

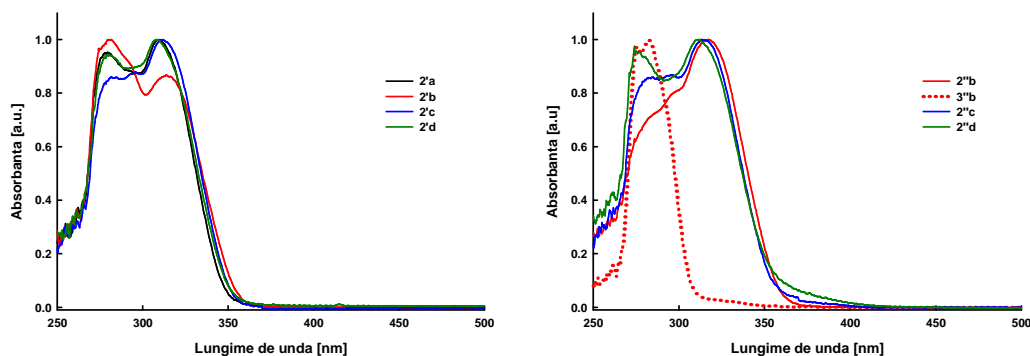


Figure 4. Spectrele de absorbție ale diastereoizomerilor **2'** (stânga) și **2''** (dreapta) în diclorometan (298 K)

Proprietățile de fluorescență ale derivaților de indeno-pironă au fost de asemenea investigate; detaliile privind maximele de emisie și randamentul cuantic sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Datele de absorbție și emisie ale derivaților dihidro-indenopironici

Compus	Absorbție λ_{\max} [nm] ^a	Emisie λ_{\max} [nm] ^a	Emisie λ_{\max} [nm] ^b	Deplasare Stokes [nm] ^a	Φ^c
2'a	307	382	423	75	7.2 %
2'b	310	389	445	79	18.1 %
2''b	313	393	432	80	5.4 %
3''b	282	392	-	110	0.3 %
2'c	308	384	-	76	12.6 %
2''c	312	338; 354; 370	475	58	7.2 %
2'd	307	386	461	79	10.8 %
2''d	309	391	491	88	3.6 %

^a Măsurate în acetonitril. ^b În stare solidă. ^c Determinate în acetonitril folosind ca și referință 9,10-difenilantracenu ($\Phi = 90\%$)¹⁵

În cazul compușilor **2a-d**, benzile maximului de emisie situate în intervalul 370–393 nm sugerează ca toți indeno-derivații investigați sunt emițători albaștri. Remarcabil este faptul că randamentul cuantic de fluorescență calculat față de 9,10-difenilantracenu este

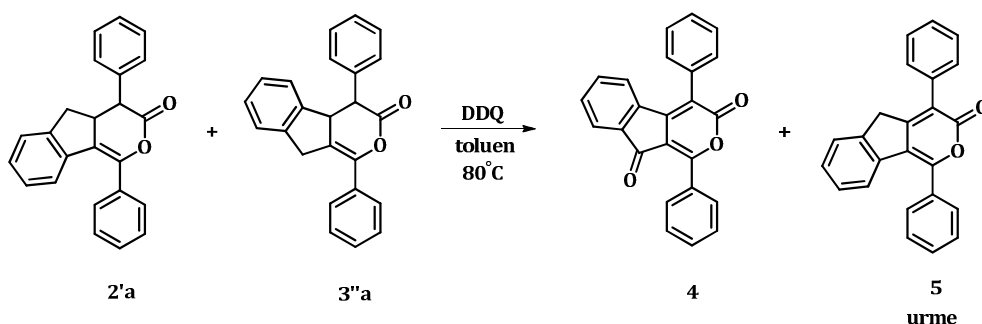
¹⁵ A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 12, 2213.

semnificativ mai mare în cazul izomerilor *trans* **2'** în comparație cu izomerii *cis* **2''** corespunzători (tabelul 2). Proprietățile de fotoluminescență ale unor dihidroindenopirone au fost investigate de asemenea și în stare solidă, acești derivați prezentând maxime de emisie în intervalul 423–491 nm prin excitare la 310 nm (tabelul 2).

În 1998, Christl și al.¹⁶ au raportat sinteza de indeno- α -pirone într-o singură etapă pornind de la derivați de 6*H*-1,3,4-oxadiazin-6-onă.

O procedură descrisă în literatură¹⁰ pentru oxidarea 3,4,4a,5-tetrahidrociclopenta[*c*]piran-3-onelor în prezență de DDQ a fost adaptată pentru sinteza α -pironelor **4**, **6** și **6'** (schemele 2 și 3). Amestecul izomeric de enol-lactone a fost supus dehidrogenării și în aceste condiții au fost obținute trei α -pirone (**4**, **6** și **6'**) cu randamente mici.

Dehidrogenarea amestecului izomeric **2'a/3'a** a fost realizată în toluen la 80°C timp de 6 zile în prezență de DDQ (schema 2). Investigațiile realizate după purificarea brutului de reacție au arătat că izomerul **3'a** a fost complet oxidat la derivatul **4** (cu un randament de 15%), în timp ce izomerul **2'a** a fost recuperat aproape nereacționat și doar urme ale derivatului parțial oxidat **5** au putut fi detectate în spectrul RMN.



Schema 2

Utilizând aceeași procedură, amestecul izomeric de enol-lactone **2'c/3'c** a fost supus dehidrogenării și în acest caz un amestec de regioizomeri **6** și **6'** a fost obținut cu un randament de 17% (schema 3). Spectrul ¹H RMN a arătat formarea derivatului complet

¹⁶ T. T. Tidwell, F. Samtleben, M. Christl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2031.

2.3. Concluzii

Noi derivați de indenopironă au fost obținuți și caracterizați complet prin spectroscopie RMN, UV-Vis și de fluorescență, spectrometrie de masă și difracție de raze X.

Separarea diastereoizomerilor a fost posibilă în cantități foarte mici în cazul tuturor derivaților.

Toți derivații obținuți sunt emițători albaștri, indenopironele având o emisie mult mai slabă decât dihidroindenopironele corespunzătoare.

S-a observat că randamentul cuantic de fluorescență calculat față de 9,10-difenilantracen este semnificativ mai mare în cazul izomerilor *trans* în comparație cu izomerii *cis* corespunzători.

O comparație generală a spectrelor de fluorescență în soluție și în stare solidă, a ilustrat o importantă deplasare batocromică a λ_{\max} și o lărgire a benzii de emisie datorită interacțiunilor intermoleculare din stare solidă.

Capitolul 3: Design-ul, sinteza și analiza structurală a unor noi arhitecturi moleculare conținând unitatea de ciclopenta[c]piran, ca și potențiale porți logice

3.1. Introducere

Datorită cerințelor tot mai mari de miniaturizare în tehnologia informatică (IT), chimia joacă un rol esențial prin dezvoltarea de sisteme supramoleculare care se pot comporta similar semiconductorilor și care ar putea fi utilizate în construcția de calculatoare (memorii, porți logice etc.)¹⁷. Pentru implementarea acestor funcții, sistemele moleculare și supramoleculare trebuie să fie capabile să răspundă unor stimuli chimici

¹⁷ (a) A. P. de Silva, N. D. McClenaghan and C. P. McCoy, *Molecular-Level Electronics, Imaging and Information, Energy and Environment, in Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH **2001**, Vol. 5; (b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, **2003**, 235; (c) A. P. de Silva, N.D.McClenaghan, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 574; (d) F. M. Raymo, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 401; (e) G. J. Brown, A. P. de Silva, S. Pagliari, *Chem. Commun.* **2002**, *21*, 2461.

și/sau fizici (**input**: complexări, modificări de pH, reacții redox sau alte reacții chimice, iradiere la diferite lungimi de undă etc.) și să genereze unul sau mai multe semnale de răspuns (**output**: fluorescență, modificări ale proprietăților electrochimice etc.). Recent, un progres important a fost făcut în dezvoltarea de porți logice moleculare care utilizează proprietatea de fluorescență ca și **output**, în cele mai multe cazuri această proprietate fiind indusă prin modificări de pH, complexare cu ioni metalici sau prin iradiere.^{18,19,20,21,22,23,24,25,26,27}

3.2. Contribuții originale

Scopul acestui capitol este de a descrie design-ul și sinteza de ansambluri moleculare având la bază unități de ciclopenta[c]piran, sisteme capabile să imite funcțiile unei porți logice. Aceste sisteme ar trebui să poată fi modificate structural sub influența unor stimuli chimici sau electrochimici în vederea funcționării ca și potențiale dispozitive în electronica moleculară. Figura 1 ilustrează condițiile minime necesare pentru a obține o **poartă logică**. Sistemul molecular trebuie să fie interconvertit reversibil între cel puțin două stări stabile prin utilizarea unui stimul extern. În cele două stări acești compuși trebuie să prezinte valori diferite a cel puțin unei proprietăți care este considerată a fi răspunsul.

¹⁸ A. P. de Silva, N.D. McClenagh, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 574.

¹⁹ U. Pischel, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2007**, *46*, 4026.

²⁰ G. Zong, L. Xian, G. Lu, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3891.

²¹ H. N. Lee, N. J. Singh, S. K. Kim, J. Y. Kwon, Y. Y. Kim, K. S. Kim, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 169.

²² H. Okamoto, M. Kohno, K. Satake, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **2005**, *78*, 2180.

²³ G. McSkimming, J. H. R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J.P. Desvergne, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2000**, *39*, 2167.

²⁴ C.-J.Fang, Z. Zhu, W. Sun, C.-H. Xu, C.-H. Yan, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 580.

²⁵ S. Uchiyama, G. McClean, K. Iwai, A. P. de Silva, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8920.

²⁶ Y. Shiraishi, Y. Tokitoh, T. Hirai, *Chem. Comm.* **2005**, *42*, 5316.

²⁷ D.C. Magri, G. D. Coen, R.L. Boyd, A. P. de Silva, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568*, 156.

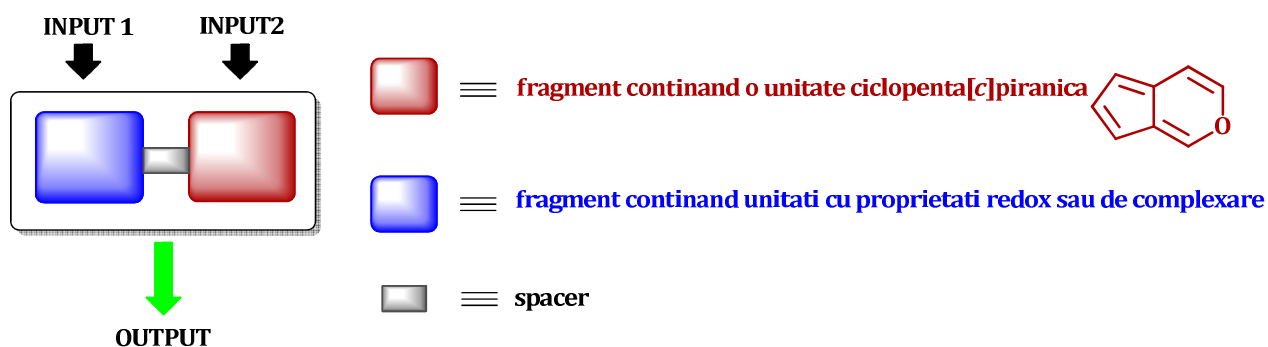
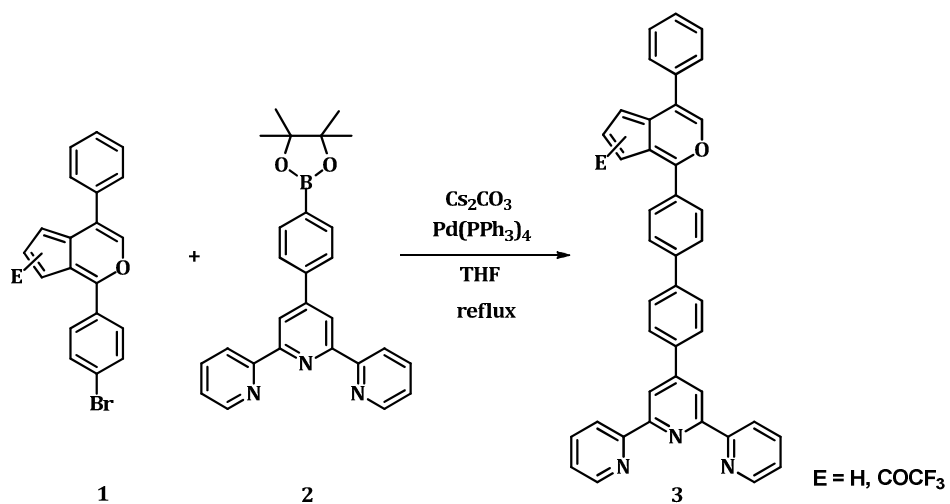


Figura 1

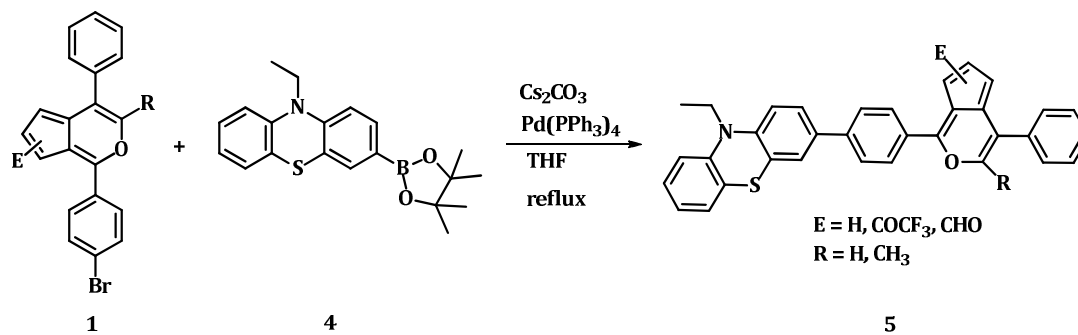
Compușii țintă conțin o unitate de ciclopenta[*c*]piran legată print-un spacer de un fragment de terpiridină sau fenotiazină, fragmente capabile să realizeze o reacție reversibilă de complexare-decomplexare sau redox. Stimulii externi, în cazul de față procesul de complexare-decomplexare sau redox, determină interconversia moleculei între cel puțin două stări stabile. Acești stimuli vor fi utilizați ca și **INPUT 1** și **INPUT 2** (care este **1** când semnalul este pozitiv și **0** când semnalul lipsește). În funcție de combinația celor două semnale (**input 1** și **input 2**), molecula prezintă sau nu fluorescență, care determină răspunsul = **OUTPUT** (care este **1** când molecula prezintă fluorescență și **0** când fluorescența lipsește).

Având în vedere cerințele pentru proiectarea unei porți logice, au fost sintetizate două serii de derivați, de tip **3** (schema 2) și **5** (schema 3), una conținând o unitate terpiridinică (datorită proprietăților ei de complexare) și cealaltă o unitate fenotiazinică (pentru proprietățile ei redox).



Cmpd.	E	Randament (%)
3a	H	69
3b	COCF ₃	43

Schema 2



Cmpd.	E	R	Randament (%)
5a	H	H	54
5b	CHO	H	53
5c	COCF ₃	CH ₃	56

Schema 3

Proprietățile de absorbție și de fotoluminescență ale tuturor derivaților au fost de asemenea investigate, tabelul 1 prezentând datele lor fotofizice.

Tabelul 1. Datele de absorbție și emisie ale derivaților **3a-b**, **5a-c**

Compus	Absorbție λ_{\max} [nm] ^a	Emisie λ_{\max} [nm] ^a	Deplasare Stokes [cm ⁻¹]
3a	333	390	4389
3b	455	570	4482
5a	375	473; 530 (sh)	5525
5b	400	550	6818
5c	425	570	5985

^a Măsurate în diclorometan la temperatura camerei.

Privind proprietățile de fluorescență s-a putut observa că unii compuși prezintă emisii în regiunea albastră-verde (**3a**, **5a**), iar alții în regiunea galben-portocalie (**3b**, **5b-c**, tabelul 1) a spectrului vizibil. Derivații **5a-c**, având o unitate de fenotiazină, prezintă emisii mai slabe decât cei cu unități terpiridinice (**3a-b**). În plus, maximul de emisie este semnificativ deplasat (*ca.* 100 nm) în cazul derivaților cu grupări atrăgătoare de electroni, precum CHO și COCF₃.

În următoarea etapă, derivații **3a-b** au fost testați ca și potențiale porți logice. În acest context, având sisteme moleculare care conțin un situs gazdă (unitatea de terpiridină) și un situs de interacțiune al fotonului (unitatea de ciclopenta[c]piran) ca și componente, un mecanism de transfer fotoindus de electroni poate trece luminescența pe "on" prin mijloace chimice, ca de exemplu reacții de complexare.

Spectrul UV-Vis al derivatului **3a** prezintă două maxime de absorbție înainte de 300 nm, atribuite tranzițiilor electronice π - π^* din inelele piridinice și o bandă de absorbție la 330 nm atribuită tranzițiilor electronice n - π^* din unitatea ciclopenta[c]piranică (figura 2, linia neagră). Spectrul de absorbție înregistrat în condiții acide indică o schimbare conformațională a unității terpiridinice de la conformația *trans*, *trans* la conformația planară *cis*, *cis* (bandă de absorbție la 418 nm, linia roșie). Spectrul UV-Vis al complexului de Fe (II) indică banda caracteristică conformației planare *cis*, *cis* și o bandă la 575 nm atribuită transferului metal-ligand, MLCT (figura 2, linia verde).

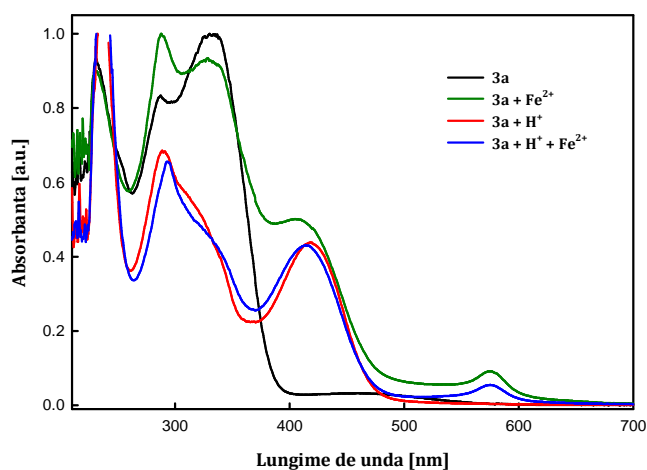


Figure 2. Spectrele de absorbție ale derivatului **3a** înregistrate în diferite condiții (input-uri)

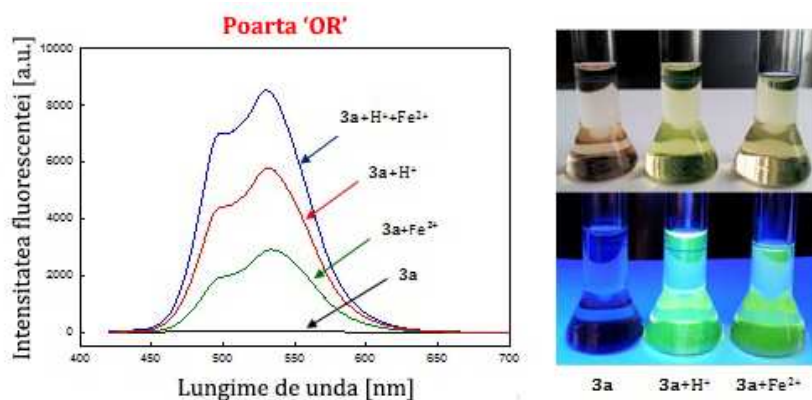


Tabela de adevăr a derivatului **3a**

Input ₁ H ⁺	Input ₂ Fe ²⁺	Output Luminescența ^a
Scazut (0 M)	Scazut (0 M)	Scazut (0.08)
Scazut (0 M)	Ridicat (1.3x10 ⁻² M)	Ridicat (0.27)
Ridicat (0.05 M)	Scazut (0 M)	Ridicat (0.56)
Ridicat (0.05 M)	Ridicat (1.3x10 ⁻² M)	Ridicat (0.83)

^aRandamentele cuantice măsurate în CH₂Cl₂ folosind rodamina 6G ca și referința (0.96);
λ_{exc} = 400 nm; λ_{em} = 530 nm.

Figure 3. Spectrele de fluorescență ale compusului **3a** și tabela de adevăr pentru poarta logică **OR**

Porțile logice clasice au două porturi de intrare (input-uri) și una de ieșire (output). Experimentele efectuate au demonstrat că derivatul **3a** îndeplinește condițiile unei porți logice. Astfel, folosind lumina ultraviolet ca și sursă de alimentare, H⁺ și Fe²⁺ ca și input-uri

și lumina verde ca și output (figura 3), s-a putut observa că derivatul **3a** imită o poartă logică de tip 'OR'. Luminescența sistemului este "on" atunci când receptorul terpiridină complexează oricare dintre cei doi analiți, H^+ și Fe^{2+} .

Compusul **3b**, care are o puternică grupare atrăgătoare de electroni, $COCF_3$, atașată la fluorofor (ciclopenta[c]piran) nu îndeplinește condițiile unei porți logice (figura 4). Aceasta se datorează cel mai probabil faptului că procesul PET nu a mai fost "arestat" la sosirea analitului la situsul receptor. Arestarea nu are loc datorită unei competiții continue între gruparea trifluoroacetil și ionii utilizați pentru complexare.

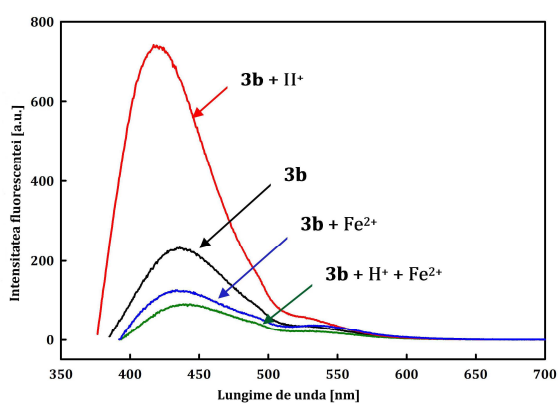


Tabela de adevăr a derivatului **3b**

Input ₁ H⁺	Input ₂ Fe²⁺	Output Luminescența^a
Scăzut (0 M)	Scăzut (0 M)	Scăzut (0.006)
Scăzut (0 M)	Ridicat (0.03M)	Scăzut (0.004)
Ridicat (0.04 M)	Scăzut (0 M)	Scăzut (0.015)
Ridicat (0.04 M)	Ridicat (0.03 M)	Scăzut (0.003)

^aRandamentele cuantice măsurate în CH_2Cl_2 folosind sulfatul de chinină ca și referință (0.54); $\lambda_{exc} = 300$ nm; $\lambda_{em} = 420$ nm.

Figura 4. Spectrele de fluorescență și tabela de adevăr ale derivatului **3b** în diferite condiții (input-uri)

3.3. Concluzii

Două serii de sisteme moleculare cu structuri de terpiridină și fenotiazină au fost sintetizate și caracterizate complet prin spectroscopie RMN, UV-Vis, de fluorescență și spectrometrie de masă.

Au fost realizate încercări în vederea utilizării acestor sisteme ca și posibile porți logice.

S-a demonstrat că compusul **3a** este capabil să imite funcțiile unei porți logice "OR", fiind observate importante diferențe în intensitatea fluorescenței speciilor complexate și necomplexate.

În viitor se are în vedere analiza derivaților **5a-c**, punând accent pe posibilitatea utilizării lor ca și potențiale porți logice utilizând de această dată stimuli electrochimici ca și input-uri.

Capitolul 4: Molecule donoare mici pentru celule solare organice

4.1. Introducere

Design-ul unei celule solare organice (OSC) implică crearea unei heterojoncțiuni prin întrepătrunderea unui material donor cu un material acceptor de electroni.²⁸

În general, o celulă solară organică este compusă din cinci componente: a) un suport de sticlă acoperit cu un oxid conductiv transparent, ITO; b) un strat subțire de poli(3,4-etilendioxitiofen):poli(stirensulfonat) (PEDOT:PSS) ca și strat de injectare a golurilor; c) un strat activ conținând materialul donor; d) un strat conținând materialul acceptor și e) un electrod metalic, de ex. Al, ca și catod (figura 1).

Aproape toate celulele solare organice (OSC) au o structură plan-stratificată, în care stratul organic ce absoarbe lumina este prins între doi electrozi diferiți. Unul dintre electrozi trebuie să fie transparent, adesea oxid de staniu și indiu (ITO), iar celălalt electrod cel mai des utilizat este aluminiu.

Figura 1 ilustrează structurile dispozitivelor corespunzătoare heterojoncțiunii bistrat (bilayer) (a) și heterojoncțiunii în masă (bulk) (b) precum și etapele fundamentale ce au loc la heterojoncțiunea donor-acceptor a celulei solare (c). Transformarea fotonilor în purtători de sarcină liberă are loc în patru etape:

1. Absorbția luminii de către donor duce la formarea de excitoni (un electron este promovat din orbitalul HOMO al donorului în orbitalul său LUMO).
2. Difuzia excitonilor prin stratul activ la interfața donor-acceptor.
3. Disocierea excitonului de pe orbitalul LUMO al donorului pe orbitalul LUMO al acceptorului pentru crearea de transportori de sarcină liberă care ajung la electrozi.
4. Colectarea sarcinilor libere la electrozi (goluri la anod și electroni la catod).

²⁸ C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.

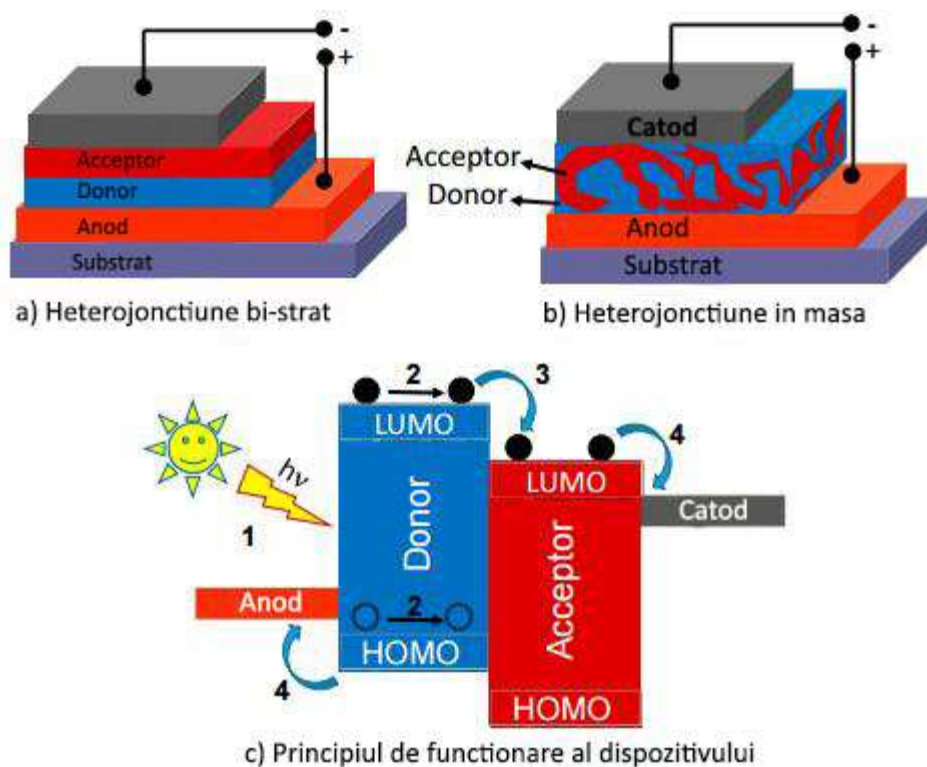


Figura 1. Structurile dispozitivelor cu heterojonctiune (a) bistrat și (b) în masă și (c) principiul funcționării dispozitivului de la absorbția luminii la colectarea sarcinilor

4.2. Contribuții originale

Scopul acestei activități este de a dezvolta noi molecule donoare mici având un band gap scăzut cu posibile aplicații în celule solare, cu accent pe:

1. Dezvoltarea de noi molecule donoare de tip D-A în care o unitate de difenilhidrazonă este conectată la o unitate dicianovinil acceptoare prin diferiți linkeri π -conjuțați;
2. Obținerea de sisteme ADDA și ADADA având la bază o unitate de trifenilamină ca și donori moleculari pentru celule organice solare.

În ambele cazuri, evaluarea utilizării acestora ca și materiale donoare a fost realizată în dispozitive cu structură simplă de tip bistrat (PHJ).

4.2.1. Sinteza și caracterizarea de noi sisteme D-A

Primul obiectiv al activității de cercetare realizată în timpul stagiului doctoral la Universitatea din Angers (MOLTECH-ANJOU) a fost obținerea de noi molecule D-A, în care unitatea donoare de *N,N'*-difenilhidrazonă este legată la gruparea acceptoare dicianovinil prin linkeri π -conjugați pe bază de: tiofen (**1**), bitiofen (**2**), tieno[3,4*b*]tiofen (**3**), 3,4-etilendioxitiofen (EDOT, **4**), bis-EDOT (**5**), ciclopentaditiofen (**6**) și ditenopirol (**7**, figura 2). Acești derivați combină avantajele unei sinteze simple, curate și eficiente cu proprietățile fizice permițând astfel implementarea lor în dispozitive utilizând ambele procese de depunere: în soluție și evaporare sub vid.

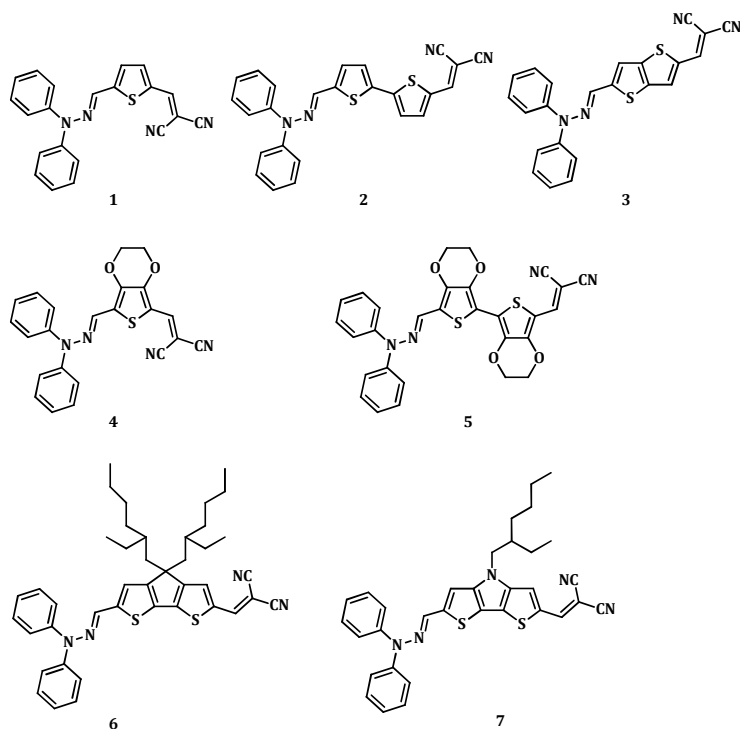


Figura 2. Structurile chimice ale moleculelor D-A țintă

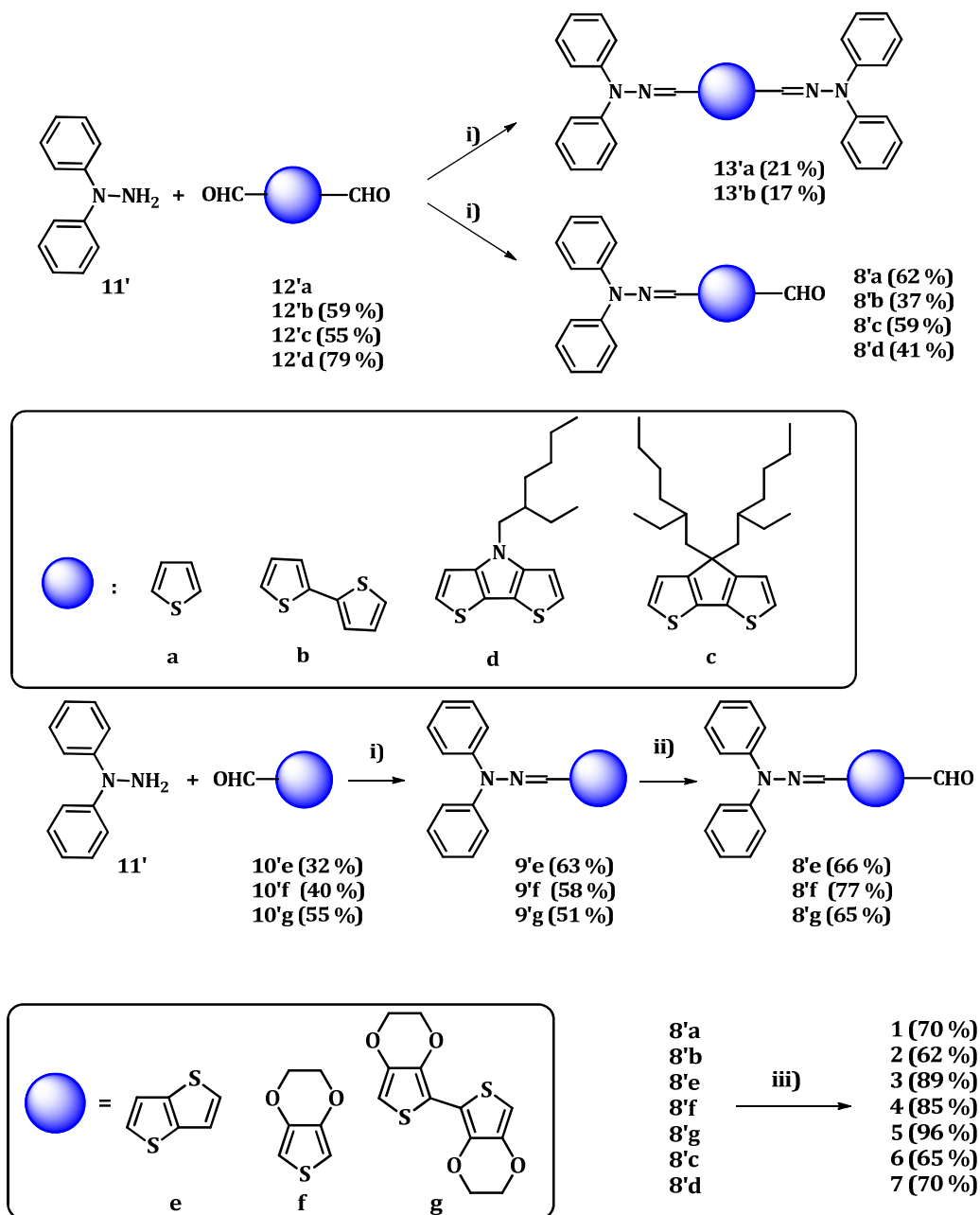
Sinteza compușilor țintă este redată în schema 1. Derivații **1**, **2**, **6** și **7** au fost obținuți utilizând o procedură similară de sinteză. În prima etapă, 0.5 echivalenți *N,N'*-difenilhidrazină **11'** reacționează cu un echivalent de dicarboxaldehidă corespunzătoare **12'** în THF/CH₃OH, în prezență de acetat de sodiu conducând la obținerea hidrazonelor **8'a-d** cu randamente bune. În aceste condiții, aldehida **8'a** a fost obținută cu un randament

de 62% (raportat la **11'**) împreună cu 21% derivat **13'a**, în timp ce 18% din materia primă **12'a** a fost recuperată.²⁹ În cazul diformilbitiofenului **12'b** a fost observată formarea aldehidei **8'b** împreună cu a bis-eductului **13'b** cu randamente de 37 și 17%³⁰, în timp ce în cazul derivaților **12'c** și **12'd** nu a fost observată formarea bis-eductului. Derivații **3**, **4** și **5** au fost obținuți utilizând proceduri similare, în acest caz pornind de la monoaldehidele corespunzătoare **10'e-g**. Condensarea *N,N'*-difenilhidrazinei **11'** cu monoaldehidele tienotiofenului (**10'e**), EDOT-ului (**10'f**) și bis-EDOT-ului (**10'g**) a condus la obținerea compușilor **9'e-g** cu randamente de 51 până la 63%. În următoarea etapă derivații **9'e-g** au fost supuși reacției de formilare Vilsmeier–Haack, în prezență de POCl₃ și DMF. În final, o condensare Knoevenagel a aldehidelor **8'a-g** cu malonitril în cloroform, în prezență de trietilamină ca și bază a condus la obținerea compușilor **1–7** cu randamente de 62 până la 96%. Mono- și dialdehidele corespunzătoare au fost obținute cu randamente bune, conform unor proceduri descrise în literatură.³¹ Toți compușii obținuți au fost caracterizați complet prin spectroscopie RMN și UV-Vis, spectrometrie de masă, voltametrie ciclică și difracție de raze X.

²⁹D. Demeter, S. Mohamed, A. Diac, I. Grosu, J. Roncali, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1046.

³⁰A. Diac, D. Demeter, M. Allain, I. Grosu, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1598.

³¹ a) J. Roncali, L. Rasmussen, C. Thobie-Gautier, P. Frère, M. Sallé, H. Brisset, A. Gorgues, M. Jubault, J. Becher, J. Orduna, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 841; b) J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 205; c) K.C. Li, Y.C. Hsu, J.T. Lin, C.C. Yang, K.H. Wei, H.C. Lin, *J. Polym. Sci. A*, **2009**, *47*, 2073; d) P. Leriche, J.-M. Raimundo, M. Turbiez, V. Monroche, M. Allain, F.-X. Sauvage, J. Roncali, P. Frère, P. J. Skabara, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1324.



Schema 1. Sinteza compușilor țintă **1-7**. i) AcONa, MeOH/THF; ii) POCl₃, DMF, 1,2-dicloroetan; iii) CH₂(CN)₂, Et₃N, CHCl₃

Proprietățile optice

Datele corespunzătoare spectrelor de absorbție UV-Vis ale compușilor **1-7** înregistrate în soluție (diclorometan) și stare solidă (filme subțiri depuse pe sticlă) sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Datele spectroscopiei UV-Vis ((s): $\sim 1 \times 10^{-5}$ M în CH_2Cl_2); (f): filme depuse pe sticlă), și voltametriei ciclice (în 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, viteza de scanare 100 mV s^{-1} , electrozi de Pt, ref. SCE).

Donor	$\lambda_{\text{max}}(\text{s})$ [nm]	ΔE [eV]	ϵ_{max} [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\text{max}}(\text{f})$ [nm]	E_g [eV]	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	E_{HOMO} [eV] ^[a]	E_{LUMO} [eV] ^[b]
1	507	2.44	39000	520	2.00	1.32	-0.91	-6.01	-3.57
2	533	2.32	32000	542	1.86	1.02	-1.02	-5.71	-3.39
3	518	2.39	29000	532	1.92	1.15	-1.02	-5.84	-3.45
4	525	2.35	36000	520	2.01	1.11	-1.11	-5.80	-3.45
5	574	2.15	47000	560	1.75	0.79	-1.17	-5.48	-3.33
6	565	2.19	61000	585	1.84	0.90	-1.14	-5.76	-3.57
7	552	2.25	63000	562	1.88	0.93	-1.15	-5.79	-3.54

^[a] utilizând E_{ox}^0 cu un offset de -4.99 eV pentru SCE vs vid.³²

^[b] determinate prin $E_{\text{HOMO}} - \Delta E$.

Se poate observa că (tabelul 1) extinderea conjugării și/sau tăria caracterului donor al spacer-ului produce atât o deplasare batocromică a maximului de absorbție (λ_{max}) a benzii ICT de la 507 nm pentru compusul **1** la 574 nm pentru compusul **5**, cât și o creștere a coeficientului de absorptivitate molară (ϵ). În cazul derivaților **1-3**, **6** și **7**, spectrele de absorbție UV-Vis ale filmelor obținute prin depunerea pe sticlă a soluțiilor compușilor în cloroform indică o deplasare batocromică a λ_{max} și o lărgire a benzii de absorbție datorită interacțiunilor intermoleculare din stare solidă. În schimb, spectrele în stare solidă ale compușilor conținând EDOT, **4** și **5**, prezintă o îngustare a benzilor de absorbție cu o deplasare hipsocromică a λ_{max} , în principal în cazul compusului **5** (14 nm) (tabelul 1).

Intersecția dintre tangenta la banda maximului de absorbție și axa orizontală oferă valori estimative ale band gap-ului, E_g , în intervalul 1.75–2.00 eV (tabelul 1).

³² D. Baran, A. Balan, S. Celebi, B. Meana Esteban, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, L. Toppare, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2978.

Proprietățile electrochimice

Proprietățile electrochimice ale compușilor au fost analizate prin voltametrie ciclică (CV) în diclorometan, în prezență de 0.1M tetrabutilamoniu hexafluorofosfat ca și electrolit. În conformitate cu datele de absorbție UV-Vis, potențialul de pic anodic (E_{pa}) descrește de la 1.32 V pentru compusul **1** la 0.79 V pentru compusul **5** (tabelul 1), reflectând creșterea caracterului donor al spacer-elor π -conjugate. În regiunea potențialelor negative (E_{pc}), voltamogramele ciclice ale compușilor prezintă un pic de reducere ireversibil cu un potențial de pic catodic variind de la -0.91 V pentru compusul **1** la -1.17 V pentru compusul **5** (tabelul 1).

Evaluarea proprietăților fotovoltaice

Potențialul acestor compuși ca și materiale donoare în celule solare organice a fost evaluat în dispozitive cu structură de tip bistrat (PHJ) cu suprafața activă de 0.28 cm² și folosind C₆₀ ca și material acceptor.

O caracteristică interesantă a acestor donori moleculari constă în faptul că solubilitatea lor, temperaturile de topire și descompunere sunt compatibile atât cu procesul de depunere în soluție cât și cu tehnica evaporării sub vid. De remarcat că, deși compusul **3** prezintă o solubilitate foarte bună în cloroform, încercări de a fabrica celule PHJ pornind de la soluția acestui derivat au eșuat datorită neomogenității filmelor obținute. În cazul materialelor donoare **6** și **7**, datorită cantității foarte mici obținute, filmele acestor compuși au fost obținute doar prin metoda spin-coating.

Utilizând tehnica evaporării sub vid, potențialele compușilor **1, 2, 4, 5** ca și materiale donoare în celule solare organice au fost evaluate în două serii de dispozitive. Pentru prima serie de dispozitive, un film subțire de material donor de *ca.* 15 nm a fost depus prin evaporare termică sub vid, în timp ce pentru cea de a doua serie *ca.* 20 nm de film a fost depus. În toate cazurile, rezultatele cele mai bune au fost obținute cu filme subțiri (15 nm) și după aplicarea unui tratament termic timp de 10 minute.

Figura 3 prezintă curbele densitate de curent vs tensiune pentru celulele solare ce utilizează ca și materiale donoare compuşii **2** și **5**, parametrii fotovoltaici corespunzători tuturor derivaţilor **1–7** fiind prezentaţi în tabelul 2.

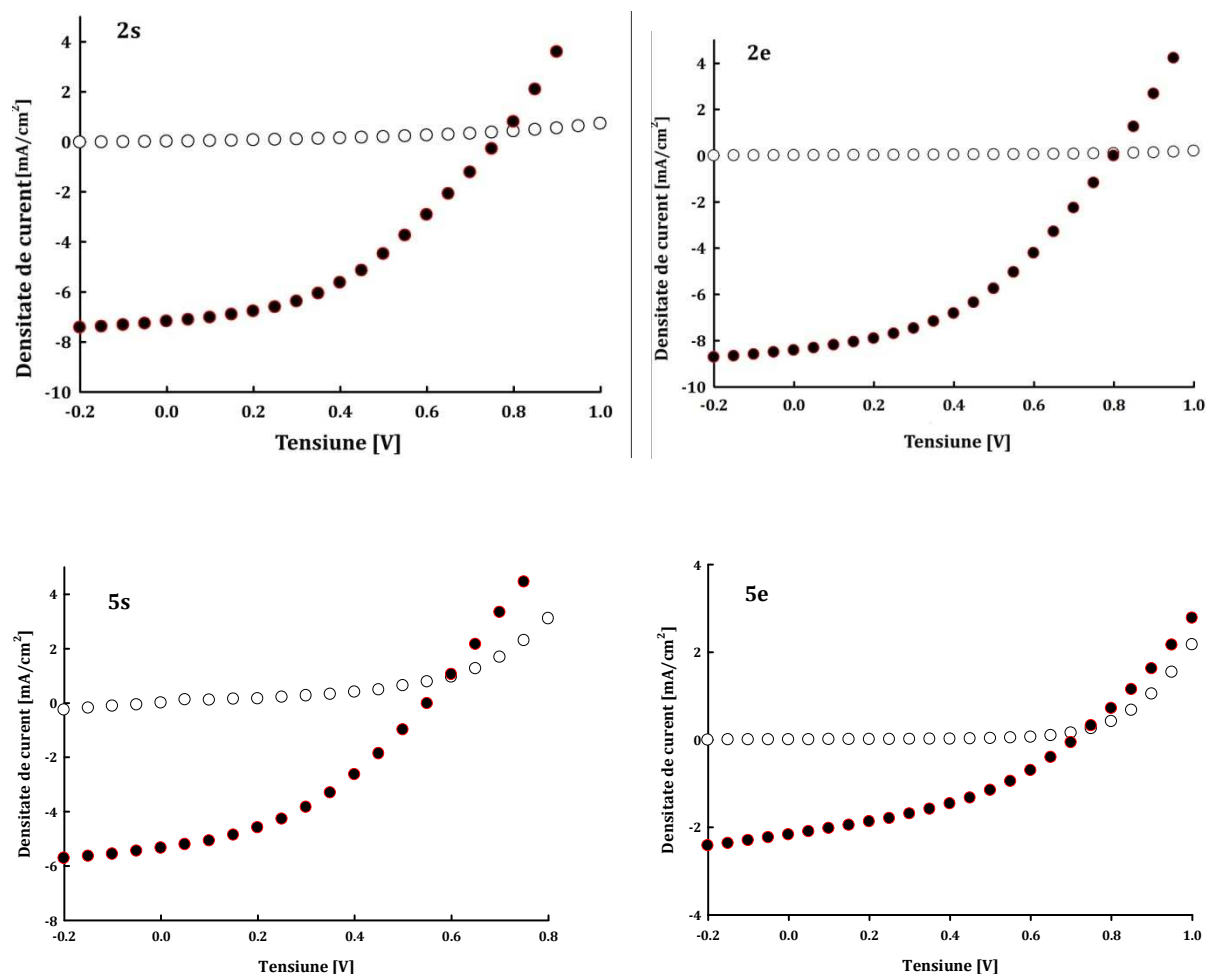


Figura 3. Curbele densitate de curent vs tensiune pentru celule solare de tip bistrat (ITO/PEDOT:PSS/**D**/C₆₀/aluminium). În întuneric (cerculețe albe) și în condiții de iluminare cu o putere incidentă a luminii de 90 mW cm⁻² (cerculețe negre).

Compararea rezultatelor obținute prin cele două procedee de obținere a filmelor materialului donator (depunere în soluție și evaporare termică) au indicat două comportamente diferite. Pentru compuşii **1** și **2**, evaporarea termică a dus la o îmbunătățire a densității de curent J_{sc} în timp ce în cazul materialele donoare conținând unități EDOT, în special pentru derivatul **5**, această tehnică a dus la deteriorarea considerabilă a performanțelor fotovoltaice.

Tabelul 2. Caracteristicile fotovoltaice ale celulelor de tip bi-strat (PHJ) ITO/PEDOT:PSS/D/C₆₀/Al în condiții de iluminare solară; puterea luminii incidente este de 90 mW cm⁻². Datele în italic reprezintă media celor 6-8 celule, datele boldate reprezintă cele mai bune rezultate obținute în cazul fiecărei serii.

Compus	An. Temp [°C]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
1s	110	<i>6.40</i>	<i>0.75</i>	<i>33</i>	<i>1.76</i>
1s	110	6.32	0.79	37	2.07
1e	110	<i>6.83</i>	<i>0.68</i>	<i>32</i>	<i>1.64</i>
1e	110	6.87	0.69	32	1.68
2s	120	<i>7.32</i>	<i>0.74</i>	<i>40</i>	<i>2.41</i>
2s	120	7.14	0.76	42	2.55
2e	120	<i>8.73</i>	<i>0.77</i>	<i>40</i>	<i>3.06</i>
2e	120	8.42	0.80	43	3.22
3e	140	<i>7.71</i>	<i>0.61</i>	<i>41</i>	<i>2.15</i>
3e	140	8.53	0.60	40	2.28
4s	150	<i>5.68</i>	<i>0.66</i>	<i>29</i>	<i>1.28</i>
4s	150	6.19	0.63	35	1.47
4e	160	<i>4.78</i>	<i>0.69</i>	<i>29</i>	<i>1.05</i>
4e	160	5.25	0.69	30	1.20
5s	160	<i>5.65</i>	<i>0.63</i>	<i>32</i>	<i>1.22</i>
5s	160	5.30	0.54	41	1.30
5e	160	<i>2.12</i>	<i>0.66</i>	<i>39</i>	<i>0.63</i>
5e	160	2.17	0.70	39	0.65
6e	85	<i>2.92</i>	<i>0.67</i>	<i>22</i>	<i>0.47</i>
6e	85	3.11	0.64	20	0.56
7e	130	<i>5.47</i>	<i>0.52</i>	<i>29</i>	<i>0.92</i>
7e	130	5.88	0.53	28	1.00

În vederea completării acestor observații, au fost înregistrate spectrele de eficiență cuantică externă (*EQE*) ale celulelor sub iradiere monocromatică. În cazul tuturor dispozitivelor, spectrele prezintă un pic ascuțit la 370-380 nm care poate fi atribuit contribuției acceptorului C₆₀ la fotocurent. Spectrul celulelor obținute utilizând donatorul **2** prezintă o prelungire a fotorăspunsului și o deplasare batocromică a fotocurentului la ~650 nm. Spectrele *EQE* ale celulelor obținute prin ambele tehnici (depunere în soluție și evaporare termică) sunt similare, cu excepția unei ușoare intensități mai mari în cazul evaporării termice a donatorului (figura 4).

După cum se poate observa în figura 4, tehnica de depunere are un efect mult mai puternic în cazul donatorilor conținând EDOT. Pentru compusul **5**, spectrele obținute prin

depunerea și evaporarea termică a donorului, prezintă o extindere a fotorăspunsului către lungimi de undă mai mari. Cu toate acestea, o remarcabilă descreștere a *EQE* este observată în regiunea 500-700 nm în cazul evaporării termice a donorului. Aceste spectre *EQE* sunt în concordanță cu rezultatele obținute în condiții de iluminare și confirmă pe de altă parte influența negativă a spacer-ului bis-EDOT în ceea ce privește eficiența fotovoltaică a moleculei donoare.

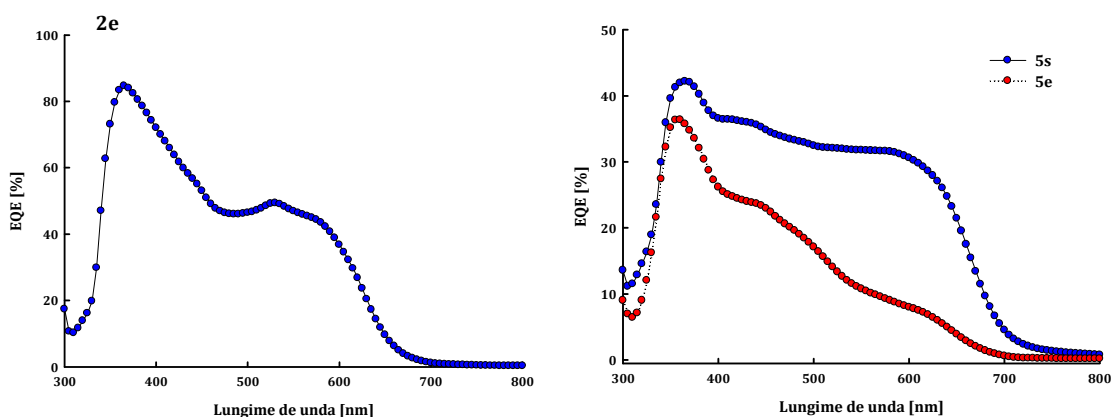


Figura 4. Spectrele de eficiență cuantică externă ale celulelor donurilor **2** și **5** obținute sub iradiere monocromatică. (**s**) Depunerea în soluție a stratului donor; (**e**) Evaporarea termică a donorului.

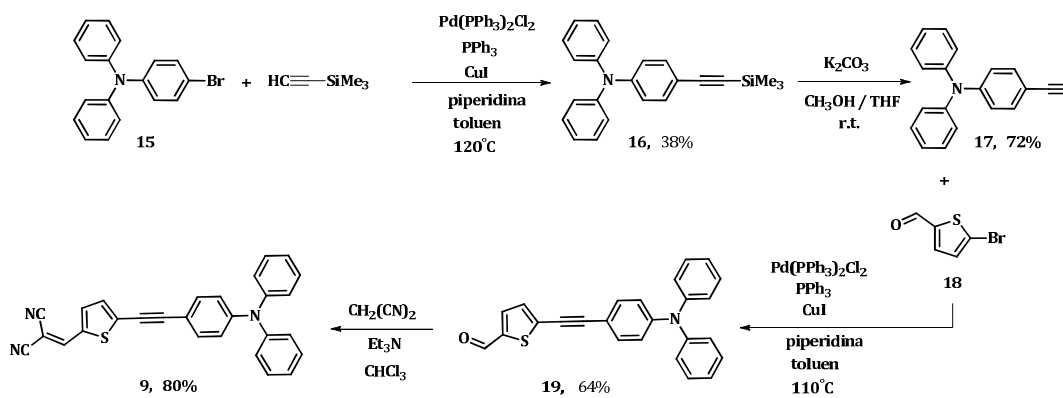
Rezultatele obținute confirmă că în funcție de structura moleculară a materialului donor, tehnica de depunere are o contribuție semnificativă asupra parametrilor fotovoltaici. Astfel, în timp ce pentru compusul **1** ambele metode conduc la rezultate similare, pentru compusul **2** evaporarea termică conduce la o creștere a eficienței (*PCE*) cu ca 25% datorită creșterii densității de curent de scurt circuit. În schimb, pentru compușii **4** și **5** evaporarea termică pare să aibă o influență negativă asupra performanțelor fotovoltaice.

4.2.2. Sinteza și caracterizarea de noi sisteme ADA, ADDA și ADADA având o unitate de trifenilamină

Interesul continuu privind manipularea proprietăților electronice ale derivaților de tip **8**, ne-a determinat să obținem o serie de sisteme donor-acceptor obținute fie prin

introducerea unui spacer, de exemplu unitatea etinil, între donor și acceptor (compusul **9**), fie prin dimerizare conducând la compusul de tip A-D-D-A **10** sau prin introducerea unei grupări acceptoare mediane precum carbonil, dicianometilen sau cianovinil pentru a forma structuri de tip A-D-A-D-A **11-13** sau A-D-A de tip **14** (figura 5).

Compusul de referință **8** a fost obținut după o metodă descrisă în literatură.³³ Compusul **9** a fost obținut pornind de la materia primă comercială 4-bromo-difenilamină **15** printr-o procedură de sinteză în mai multe etape (schema 2). În prima etapă, o reacție de cuplare Sonogashira urmată de deprotecția grupării trimetilsilil a condus la obținerea derivatului **17** care a fost supus în continuare unei alte reacții de cuplare Sonogashira cu 5-bromotiofen-2-carbaldehida **18** obținându-se astfel derivatul **19** cu un randament de 64%. În final, condensarea Knoevenagel a aldehidei **19** cu malononitril a dus la obținerea compusului țintă **9** cu un randament de 80% (schema 2).



Schema 2. Sinteza derivatului **9**

³³ A. Leliège, C.-H. Le Régent, M. Allain, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8907.

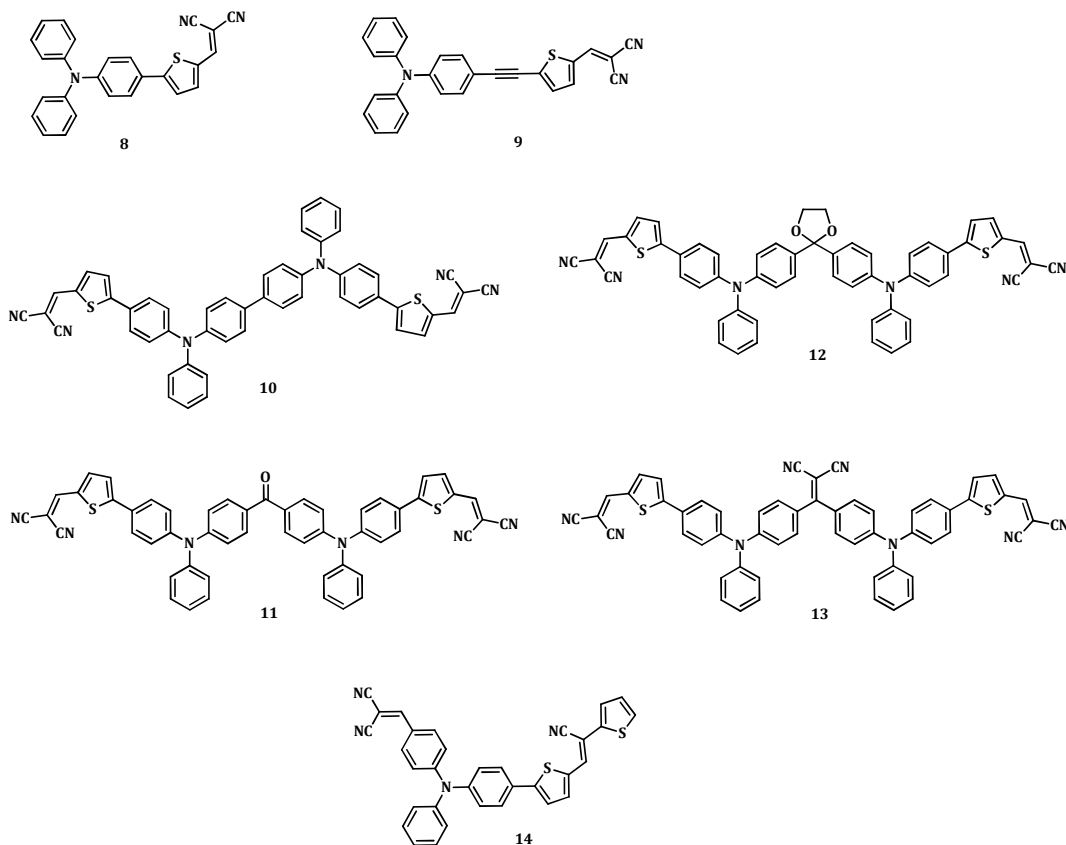
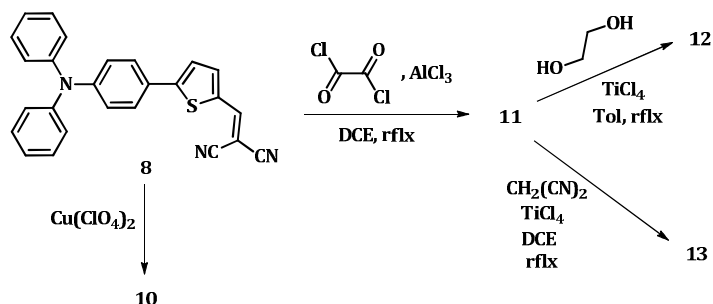


Figura 5. Structurile chimice ale compușilor țintă

Compusul **10** a fost obținut prin cuplarea oxidativă a derivatului **8** cu perclorat de cupru în acetonitril, la temperatura camerei.³⁴ O reacție Friedel-Craft între compusul **8** și clorura de oxalil a dus la obținerea cetonei **11** cu un randament de 68% (schema 3). Reacția derivatului **11** la reflux cu etilen glicol în prezență de acid *para*-toluen sulfonic utilizând o trapă Dean-Stark a dus la obținerea compusului **12** cu un randament de 46%. Reacția Knoevenagel a cetonei **11** cu malononitril în prezență de TiCl_4 a condus la derivatul dicianovinil **13** cu un randament de 45%.³⁵

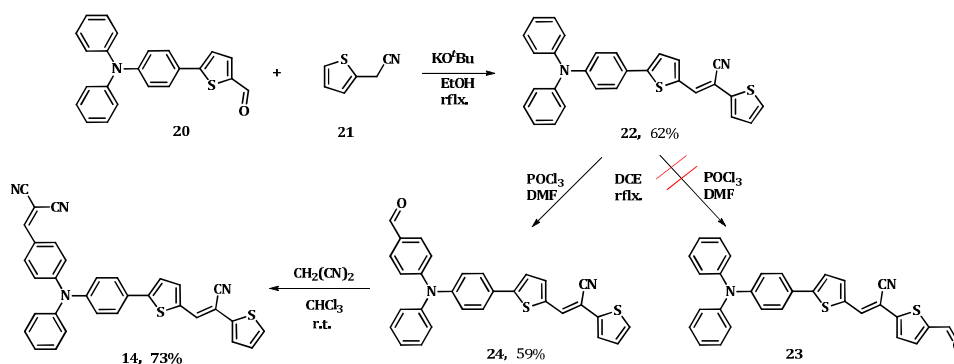
³⁴ K. Sreenath, C. V. Suneesh, V. K. R. Kumar, K. R. Gopidas, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3245.

³⁵ A. Diac, D. Demeter, S. Jungstittiwong, I. Grosu, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4607.



Schema 3

Introducerea unei grupări cianovinil între unitățile donor și acceptor ajută la îmbunătățirea transferului intramolecular de electroni și totodată reduce band gap-ul optic al moleculei.³⁶ Astfel, obținerea unui sistem D-A-A de tip **23** (schema 4) nu a fost posibilă deoarece în a doua etapă de sinteză, formilarea Vilsmeier-Haack a avut loc la poziția *para* a grupării fenil în loc de poziția α liberă a unității tiofen. Prin urmare s-a obținut un sistem A-D-A în loc de un sistem D-A-A. Analizele de raze X ale compusului **14** confirmă structura propusă (figura 6).



Schema 4

³⁶ (a) Y.-A. Duan, Y. Geng, H.-B. Li, X.-D. Tang, J.-L. Jin, Z.-M. Su, *Org. Electronics* **2012**, *13*, 1213; (b) S. Zeng, L. Yin, C. Ji, X. Jiang, K. Li, Y. Li, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10627.

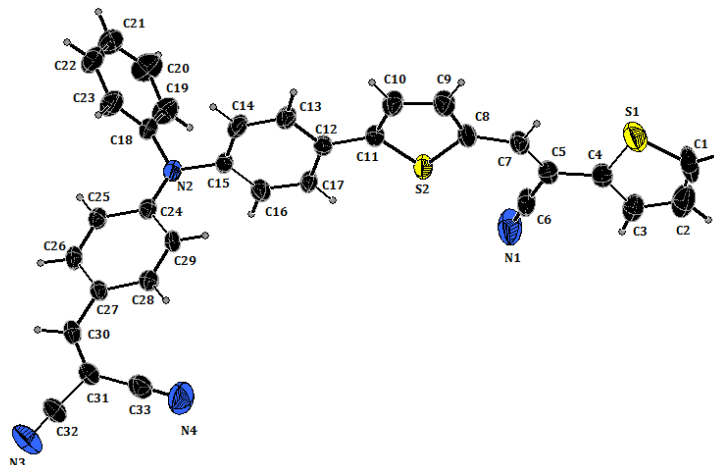


Figura 6. Structura monocristalină a derivatului **14**

Proprietățile optice

Analizele spectroscopice ale moleculelor obținute au fost investigate atât în soluție (diclorometan) cât și în stare solidă (filme subțiri obținute prin depunerea pe sticlă a soluțiilor compușilor în cloroform). Spectrele tuturor compușilor prezintă o primă tranziție în intervalul 350-400 nm, urmată de o bandă de absorbție cu maximum (λ_{\max}) la ~500 nm atribuită unui transfer intern de sarcină (ICT). Comparația cu compusul **8** arată că, cu excepția derivatului **10** pentru care a fost observată o ușoară deplasare batocromică, toți ceilalți compuși prezintă o deplasare hipsocromică a λ_{\max} împreună cu o creștere a coeficientului de absorbțivitate molară (ϵ) (tabelul 3). Spectrele UV-Vis ale filmelor indică o deplasare batocromică a λ_{\max} și o lărgire a benzii de absorbție reflectând interacțiunile intermoleculare ce au loc în stare solidă.

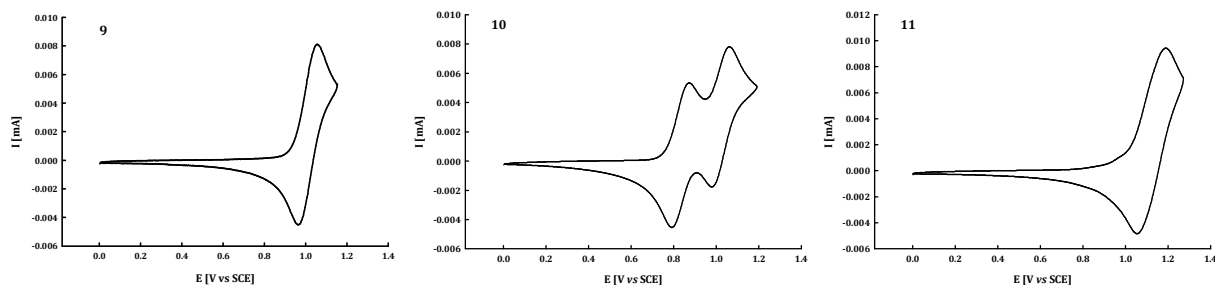
Proprietățile electrochimice

Tabelul 3. Datele spectroscopiei de absorbție UV-Vis: (*s*: în CH₂Cl₂; *f*: filme subțiri depuse pe sticlă) și voltametriei ciclice (0.10 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂, viteză de scanare 100 mVs⁻¹, electrozi de Pt, ref SCE) pentru compușii **8-14**.

Donor	λ_{\max}^s [nm]	ϵ_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max}^f [nm]	E_g (eV)	E_{pa1}, E_{pa2} [V]	E_{pc} [V]	E_{HOMO} (eV) ^a	E_{LUMO} (eV) ^b	E_{HOMO} (eV) ^c	E_{LUMO} (eV) ^c
8	502	36300	520	2.00	1.04	-1.10	-5.83	-3.36	-5.23	-2.80
9	493	44500	508	2.05	1.06	-1.03	-5.90	-3.38	-	-
10	510	63000	529	1.97	0.86, 1.05	-1.10	-5.74	-3.31	-5.10	-2.83
11	487	54000	492	2.10	1.19	-1.16	-5.96	-3.42	-5.35	-2.88
12	501	54000	515	2.12	1.04, 1.18	-1.12	-5.89	-3.42	-5.20	-2.82
13	489	78000	524	1.92	1.21	-1.31	-6.01	-3.48	-5.45	-2.94
14	496	50400	512	2.07	1.09, 1.38	-1.26	-5.92	-3.42	-	-

^aUtilizând E_{ox}^0 cu un offset de -4.99 eV pentru SCE vs vid. ^bDeterminate prin $E_{HOMO}-\Delta E$. ^cValori calculate

Proprietățile electrochimice ale compușilor finali au fost analizate în diclorometan prin voltametrie ciclică folosind ca și electrolit o soluție 0.1M de tetra-*n*-butilamoniu hexafluorofosfat (*n*-Bu₄NPF₆). Voltamograma ciclică a derivatului **9** (figura 7) indică un proces de oxidare reversibil corespunzător formării unui radical-cation stabil cu un potențial de pic anodic E_{pa} la 1.06 V care este deplasat pozitiv cu *ca.* 20 mV în comparație cu compusul de referință **8**.



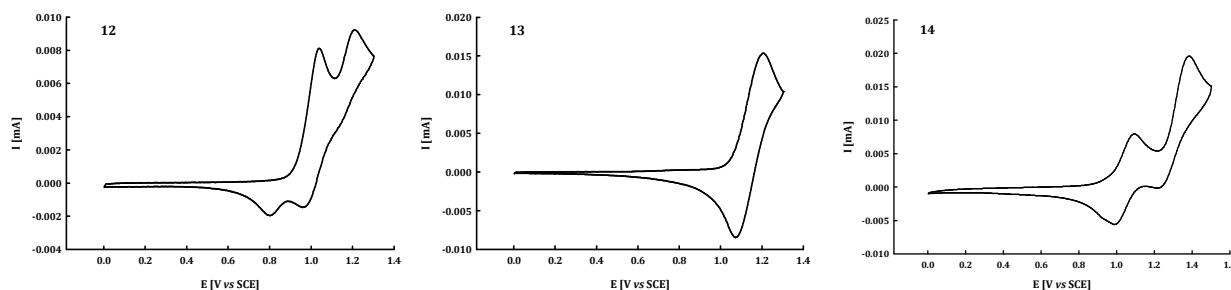


Figura 7. Voltamogramele ciclice ale compușilor **9-14** în 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, electrozi de Pt, viteză de scanare = 100 mV s^{-1} .

Voltamograma ciclică (CV) a compusului **10** prezintă două picuri de oxidare reversibile cu potențialele de pic anodic E_{pa^1} și E_{pa^2} la 0.86 și 1.05 V (figura 7). Comparația cu compusul **8** a arătat o deplasare negativă a E_{pa^1} cu *ca.* 190 mV indicând extinderea conjugării sistemului, în concordanță cu datele UV-Vis. Al doilea proces de oxidare poate fi atribuit fie formării unui dication corespunzător sistemului extins sau formării unui radical-cation pe fiecare parte a moleculei. Voltamograma ciclică a derivatului **11** prezintă o deplasare pozitivă a E_{pa} la 1.19 V datorită efectului atrăgător de electroni al grupării carbonil. Un efect similar a fost observat și în cazul derivatului **13**, E_{pa} crescând la 1.21 V. Voltamograma ciclică a compusului **12** prezintă câteva similarități cu cea a compusului **10**, în particular prezența a două procese de oxidare reversibile cu E_{pa^1} și E_{pa^2} la 1.04 și 1.18 V. În regiunea potențialelor pozitive, compusul **14** prezintă două picuri de oxidare reversibile la 1.09 V și 1.38 V, atribuite formării de radicali cation și dication stabili.

În regiunea potențialelor negative, voltamogramele ciclice ale compușilor indică procese ireversibile de reducere cu potențiale de pic catodic (E_{pc}) în intervalul -1.03V–(-1.31V) indicând formarea de radicali anion instabili.

Calculule teoretice

Pentru o mai bună înțelegere a structurilor electronice, geometria derivaților **10-13** a fost optimizată utilizând metoda de calcul DFT.

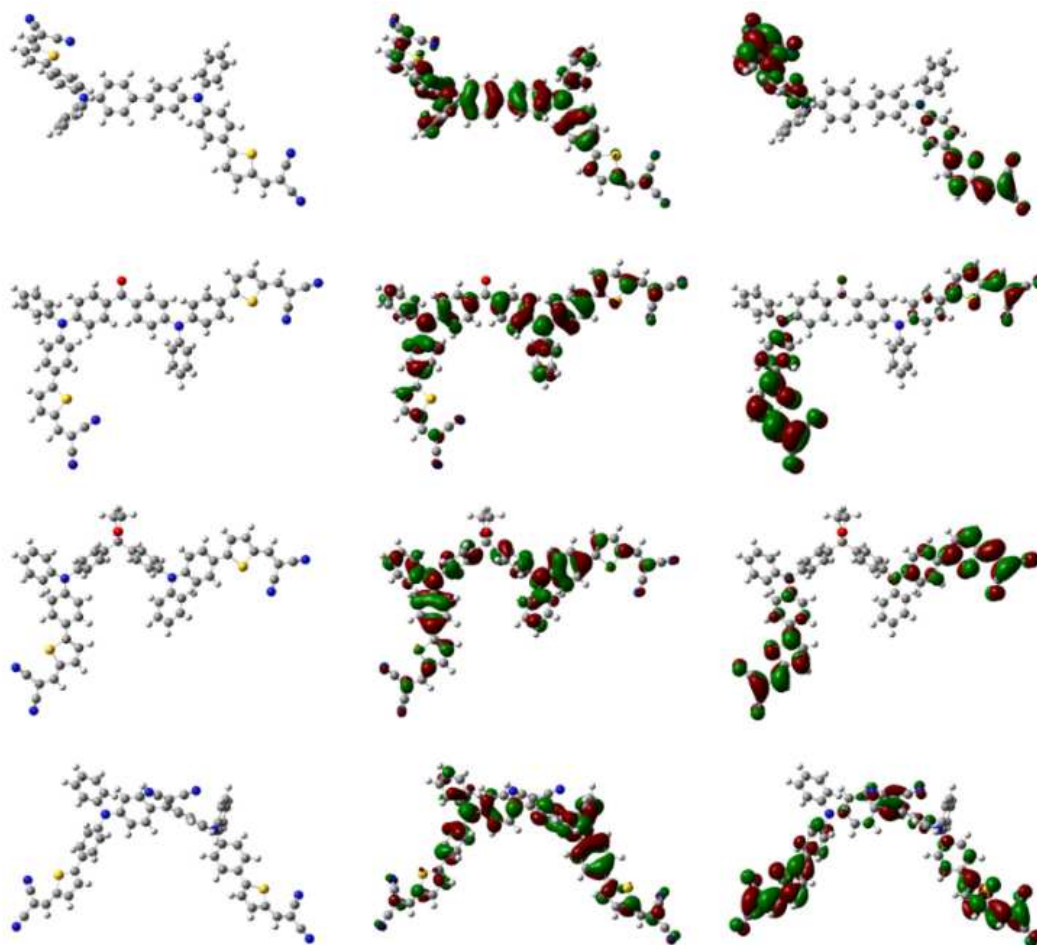


Figura 8. Suprafața orbitalilor moleculari corespunzători derivaților **10-13** (de sus în jos) calculate cu DFT/B3LYP/6-31G(d,p) cu CH_2Cl_2 ca și solvent (model C-PCM). Stânga: geometria optimizată, mijloc: HOMO, dreapta: LUMO.

După cum era de așteptat, HOMO este distribuit în mod esențial pe unitățile de trifenilamină (TPA), în timp ce LUMO pe grupările acceptoare dicianovinil. Introducerea unei grupări acceptoare mediane de legătură nu modifică semnificativ distribuția, cu

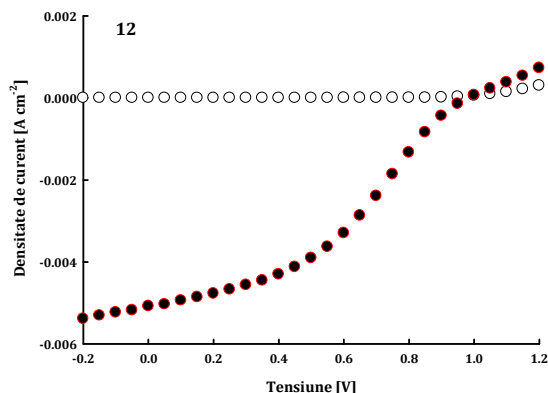
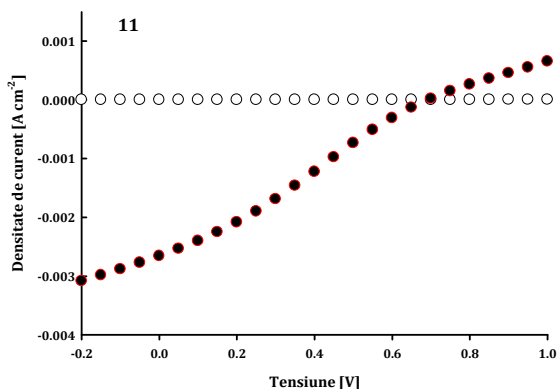
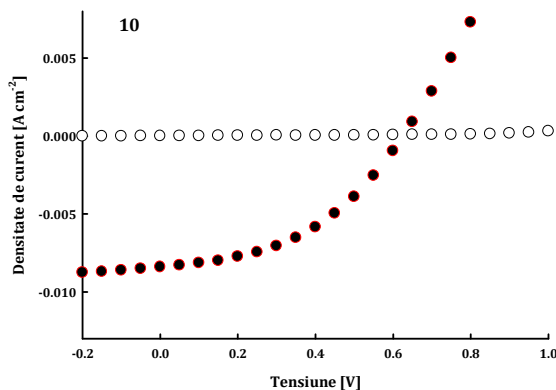
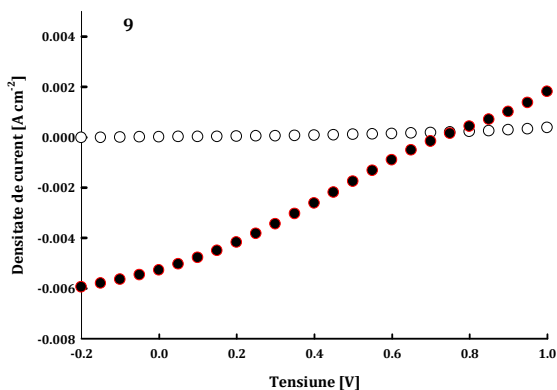
.....
excepția compusului **13** pentru care unii coeficienți LUMO apar de asemenea distribuiți și pe gruparea dicianometilen.

Valorile calculate ale nivelelor energetice corespunzătoare orbitalilor de frontieră, precum și gap-ul HOMO-LUMO sunt în concordanță cu valorile experimentale și confirmă o ușoară creștere a nivelului HOMO în cazul derivaților **10** și **12** și o mică scădere a nivelelor HOMO și LUMO pentru derivații **11** și **13** (tabelul 3).

Evaluarea proprietăților fotovoltaice

Testarea noilor compuși ca și materiale donoare pentru OSC a fost realizată în dispozitive cu arhitectură de tip bistrat, având suprafața activă de 28 mm².

Caracteristicile fotovoltaice ale celulelor bi-strat corespunzătoare materialelor donoare obținute (**9-14**) sunt redată în figura 9, iar datele corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 4, compusul **8** fiind utilizat ca și referință.



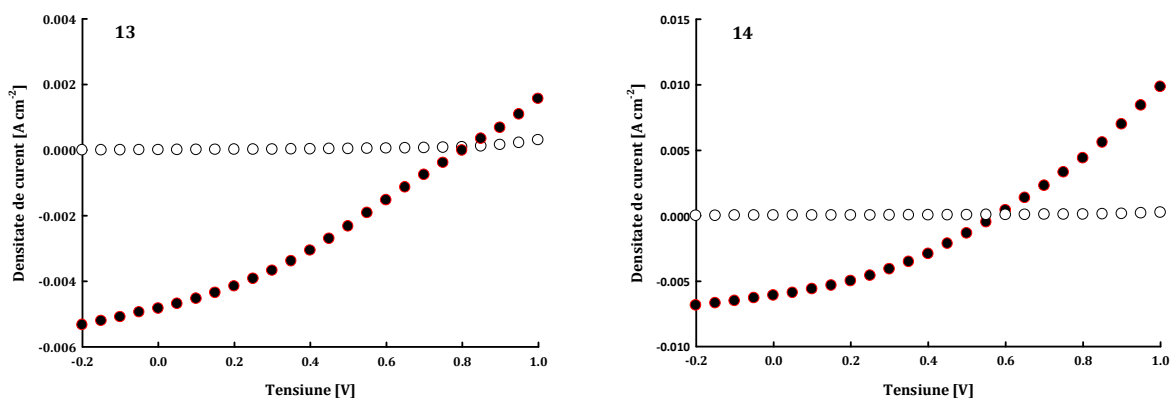


Figura 9. Curbele densitate de curent vs tensiune ale celulelor bi-strat ITO/PEDOT:PSS/donor/C₆₀/Al. În întuneric (cerculețe albe) și în condiții de iluminare(90 mW cm⁻²) (cerculețe negru cu roșu)

În cazul derivatului **9** curbele densitate de curent vs tensiune indică în mod clar că introducerea unei grupări etinil între unitatea donoare și acceptoare are un efect “vătămător” asupra performanțelor fotovoltaice. Astfel, eficiența conversiei scade de la 2.50% pentru compusul de referință **8** la 1.28% pentru compusul **9**.

Tabelul 4. Caracteristicile fotovoltaice ale celulelor bi-strat PHJ (ITO/PEDOT:PSS/D/C₆₀/Al) obținute în condiții de iluminare solară (90 mW cm⁻²). Datele în italic reprezintă media a 6-8 celule, datele boldate reprezintă cele mai bune rezultate obținute pentru fiecare serie.

Donor	<i>J_{sc}</i> [mA/cm ²]	<i>V_{oc}</i> [V]	FF [%]	PCE [%]
8	5.77	0.92	52	2.50
9	4.80	0.73	29	1.16
9	5.52	0.73	30	1.28
10	8.04	0.66	41	2.44
10	8.41	0.63	44	2.62
11	2.14	0.71	23	0.49
11	2.66	0.69	28	0.55
12	4.81	0.97	38	1.96
12	5.10	0.98	40	2.16
13	4.55	0.79	32	1.26
13	4.88	0.79	33	1.38
14	6.00	0.62	32	1.34
14	6.18	0.58	34	1.38

Datele prezentate în tabelul 4 arată că introducerea unei grupări acceptoare mediane, precum carbonil sau dicianometilen între cele două unități de TPA conduce la o scădere netă a eficienței conversiei de la 2.50% pentru **8** la 0.55 și 1.38% pentru **11**, respectiv **13**. Acest efect se datorează în principal scăderii densității de scurt circuit (J_{sc}) și totodată a factorilor de formă, FF . O ușoară creștere a PCE a fost observată în cazul compusului **12**, dar cu toate acestea este mai puțin eficient decât compusul de referință **8**. Pe de altă parte o îmbunătățire semnificativă a J_{sc} de la 5.77 la 8.41 mA cm⁻² a fost observată pentru donatorul **10** ceea ce determină o ușoară creștere a PCE în ciuda scăderii dramatice a tensiunii de circuit deschis (V_{oc}). Această reducere a tensiunii este corelată cu creșterea nivelului HOMO datorită extinderii conjugării.

Rezultatele obținute pentru compusul **14** arată că introducerea a două grupări acceptoare de o parte și de alta a unității TPA conduce la o ușoară îmbunătățire a J_{sc} de la 5.77 la 6.18 mA cm⁻², dar la o scădere a V_{oc} și FF ceea ce are ca și rezultat net o scădere a PCE la ca. 1.38%.

4.3. Concluzii

Pornind de la derivați de mono- și dialdehidă, au fost obținute printr-o procedură de sinteză simplă și "curată" molecule donor-acceptor (**1-7**) (D- π -A) construite prin conectarea unității de difenilhidrazonă la unitatea acceptoare, dicianovinil, prin intermediul unor spaceri π -conjugăți pe bază de tiofen.

Voltametria ciclică și spectroscopia de absorbție UV-Vis au arătat că extinderea conjugării și/sau tăria caracterului donor al spacer-ului produce o scădere a nivelelor energetice HOMO și LUMO, o deplasare batocromică a maximului de absorbție și o creștere a coeficientului de absorbțivitate molară. În schimb, spectrul de absorbție în stare solidă a compușilor **1-3**, **6**, **7** a indicat o lărgire și o deplasare batocromică a benzilor de absorbție în concordanță cu formarea de aggregate de tip J . În schimb, deplasarea hipsocromică observată în cazul compușilor conținând unități EDOT, **4** și **5**, sugerează prezența de agregate de tip H .

O primă evaluare a acestor compuși ca și materiale donoare în celule de tip bistrat a confirmat rolul determinant al spacer-ului în ceea ce privește eficiența conversiei fotovoltaice. Rezultatele obținute în cazul moleculelor conținând EDOT au confirmat dificultatea prezicerii efectelor acestei unități în organizarea materialului și prin urmare asupra performanțelor fotovoltaice și proprietăților electronice. Pe de altă parte, rezultatele obținute cu donori conținând ca și spacer derivați de tiofen, în principal o unitate bitiofen sugerează că aceste materiale pot reprezenta o alternativă interesantă dacă se are în vedere balanța privind costul, simplitatea, randamentul, scalabilitatea sintezei și eficiența conversiei. În plus, o altă caracteristică interesantă a acestor materiale constă în posibilitatea procesării lor atât prin tehnica depunerii în soluție, cât și prin evaporare termică.

Șase sisteme moleculare donor (D)-acceptor (A) cu structură de tip D- π -A (**9**), A-D-A-D-A (**11-13**), A-D-D-A (**10**) și A-D-A (**14**) au fost obținute prin extinderea spațială a sistemului de referință D-A (**8**). Spectroscopia de absorbție UV-Vis, voltametria ciclică și calculele teoretice au arătat că prezența grupării acceptoare mediane limitează transferul intern de sarcină în timp ce dimerizarea conduce la extinderea conjugării. Testarea noilor compuși ca și materiale donoare în celule de tip bi-strat folosind fulerena C₆₀ ca și acceptor au arătat că prezența grupării mediane are un efect negativ asupra eficienței conversiei, în timp ce dimerizarea moleculei conduce la îmbunătățirea densității de curent de sarcină și la o ușoară creștere a eficienței conversiei.

Capitolul 5: Carbon ‘quantum’ dots cu proprietăți electroluminescente: un nou concept către o nouă generație de dispozitive optoelectronice

5.1. Introducere

Carbon quantum dots (CDs) au apărut ca și o alternativă a nanomaterialelor fluorescente datorită disponibilității, stabilității termice și naturii relativ non-citotoxice a

acestora.^{37,38} Diversele aplicații ale CDs incluzând bioimagică,³⁹ cataliză,⁴⁰ și fotoreducerea metalelor,⁴¹ se datorează abilității acestora de a funcționa ca și donor și acceptor de electroni.

5.2. Contribuții originale

Unul dintre obiectivele acestei activități de cercetare constă în sinteza și caracterizarea de nanoparticule de carbon învelite atât cu molecule organice mici, precum 1,3-propandiamină (CDs-PD) și *para*-fenilendiamină (CDs-PPD), cât și cu polimeri, cum ar fi PEG_{1500N} (CDs-PEG_{1500N}).

Un alt obiectiv constă pe de o parte în investigarea proprietăților de electroluminescență ale CDs în dispozitive LED, cât și a acestora de a funcționa ca și donori prin atașarea covalentă a rodaminei B (RhB) la grupările amino libere ale CDs-PEG_{1500N}.

Este cunoscut faptul că randamentul cuantic de fluorescență al nanoparticulelor de carbon este îmbunătățit semnificativ prin funcționalizarea acestora cu oligomeri sau polimeri. În acest sens, defectele de suprafață ale nanoparticulelor de carbon au fost acoperite atât cu molecule mici, cât și cu oligomeri.

Nanoparticulele de carbon comerciale au fost refluxate într-o soluție de acid azotic (2.6M) în vederea oxidării unor atomi de carbon de la suprafață în acizi carboxilici. Nanoparticulele rezultate au fost supuse procesului de dializă utilizând apă ultrapură și fracționare gravimetric pentru separarea celor mai mici nanoparticule. Probele astfel obținute nu prezintă fotoluminescență.

Cu toate acestea, după acoperirea suprafeței particulelor prin atașarea de specii organice simple la grupările carboxil (schema 1) s-a putut observa că prin iradiere la 365 nm materialele obținute prezintă emisii intense în zona albastră a spectrului vizibil (figura 1).

³⁷ S. T. Yang, X.Wang, H. Wang, F. Lu, P. G.Luo, L. Cao, M. J. Mezziani, J. H. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang, Y. P. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18110.

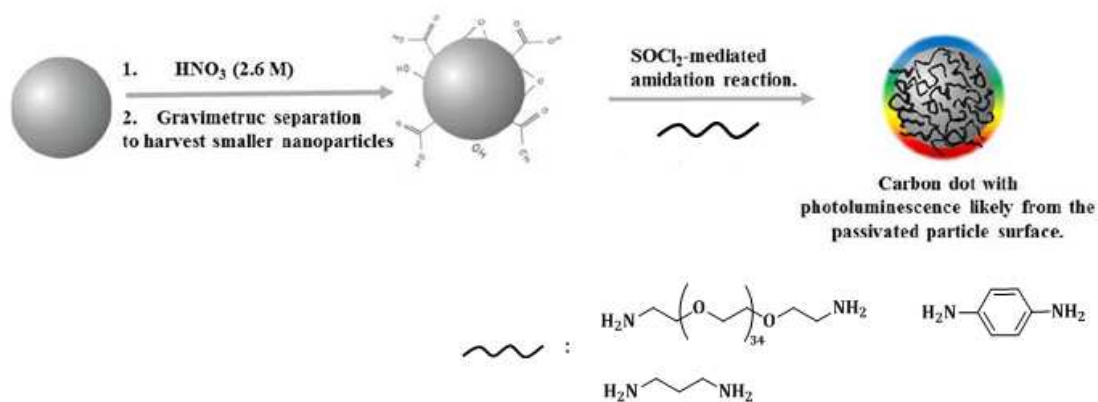
³⁸ S. C. Ray, A. Saha, N. R. Jana, R. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18546.

³⁹ C.Liu, P. Zhang, F. Tian, W.Li, F.Li, W.Liu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13163.

⁴⁰ S. Mitra, S. Chandra, P. Patra, P. Pramanik, A. Goswami, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17638.

⁴¹ X. Wang, L. Cao, F. S. Lu, M. J.Mezziani, H. Li, G. Qi, B. Zhou, B. A. Harruff, F. Kermarrec, Y. P. Sun, *Chem. Commun.* **2009**, *25*, 3774.

În acest sens, după ce au fost recuperate din soluția apoasă, nanoparticulele au fost refluxate în clorură de tionil și apoi supuse reacției de amidare cu diamine alifatiche mici (1,3-propandiamină), diamine aromatice (*p*-fenilendiamină), precum și oligomeri cu grupări amino terminale, poli(etilen glicol)diamină (PEG_{1500N}). După terminarea reacției, amestecul a fost răcit la temperatura camerei, dispersat în apă ultrapură și centrifugat la 25000g pentru reținerea supernatantului. Soluția a fost din nou supusă dializei în vederea eliminării unităților funcționale libere și în final probele astfel obținute au fost fracționate pe o coloană cu gel (Sephadex™ G-100) în vederea separării fracțiilor care prezintă cea mai intensă fluorescență. CDs-PD, CDs-PPD și CDs-PEG_{1500N} au fost obținute ca și soluții apoase colorate.



Schema 1. Reprezentarea schematică a etapelor procesului de obținere a carbon ‘quantum’ dots-urilor



Figura 1. Soluțiile apoase ale CDs-PEG_{1500N} și CDs-PD la lumina camerei (stânga) și prin iradiere la 365 nm (dreapta)

Spectrele de absorbție ale materialelor obținute sunt redată în figura 2, putând fi observate tranzițiile tipice π -plasmon din miezul nanoparticulei de carbon. Spectrele de fluorescență ilustrează de asemenea comportamentul caracteristic CDs-urilor, în care maximele de emisie sunt deplasate progresiv spre lungimi de undă mai mari, banda spectrală devenind mai îngustă și mai redusă în intensitate odată cu creșterea lungimii de excitare (figura 2). Cu toate acestea, spectrele de emisie corespunzătoare mai multor lungimi de excitare acoperă întregul domeniu spectral vizibil (figura 2). Randamentele cuantice de fotoluminescență ale soluțiilor apoase de CDs-PD, CDs-PPD și CDs-PEG_{1500N} sunt în jur de 9%, 14% și respectiv 10% (domeniu de excitare 375–425 nm, utilizând sulfatul de chinină ca și standard).

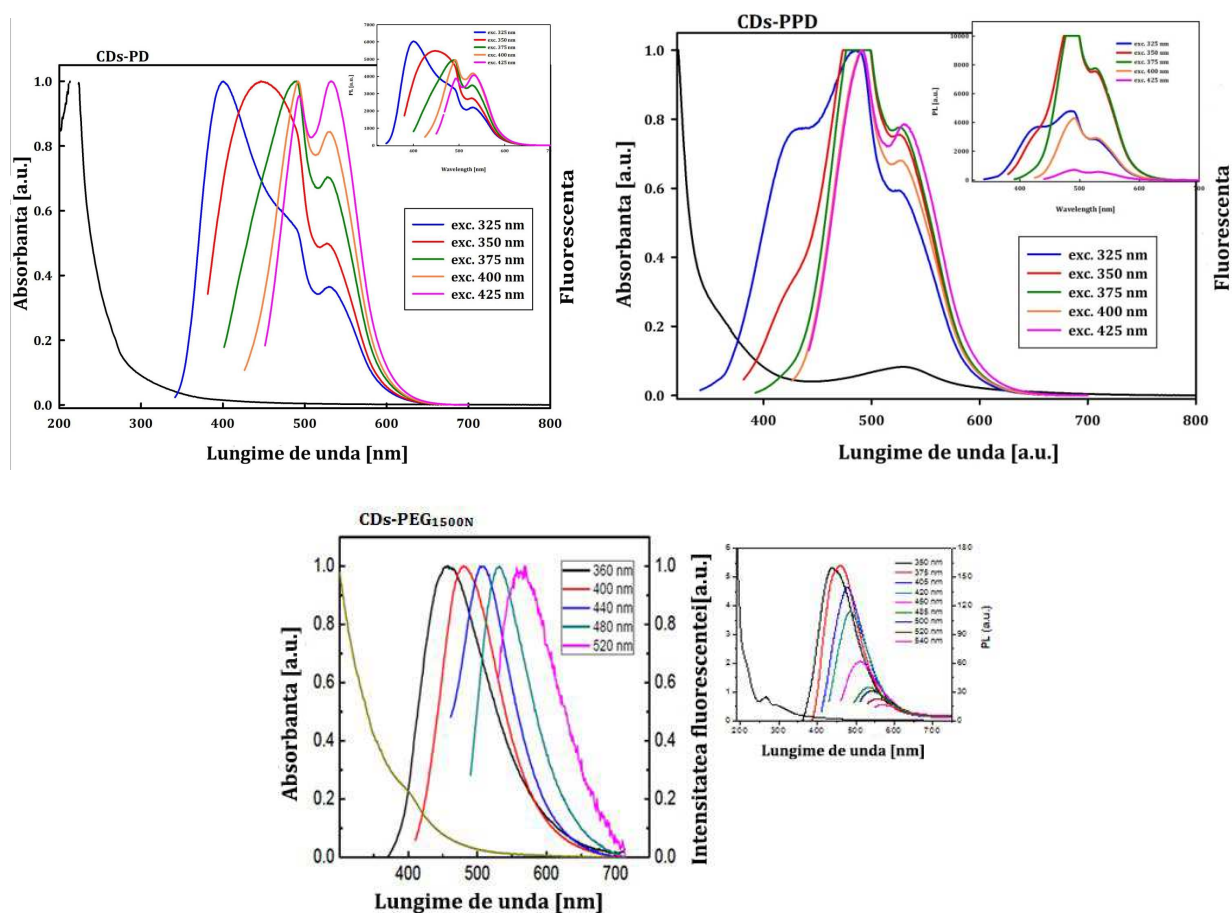


Figura 2. Spectrele de absorbție și fluorescență (la diferite lungimi de excitare) ale soluțiilor apoase de CDs-PD (stânga), CDs-PPD (dreapta) și CDs-PEG_{1500N} (jos)

Morfologia nanoparticulelor de carbon pasivate cu PEG_{1500N} a fost stabilită utilizând microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HR-TEM), care a indicat o structură cristalină cu un diametru mediu de 3.5 nm (figura 3).

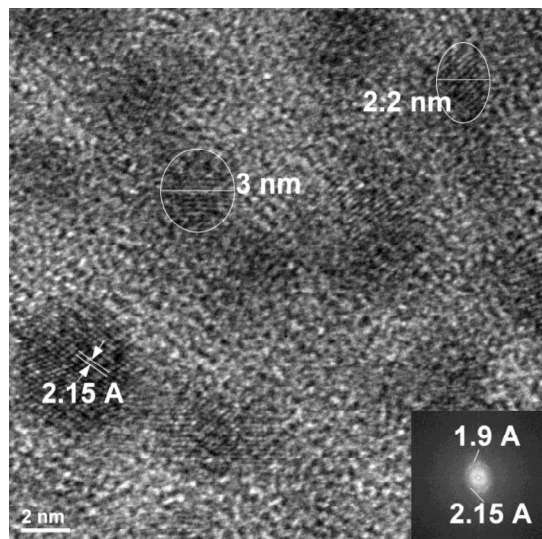


Figura 3. Imaginea HR-TEM a CDs-PEG_{1500N}

În etapa următoare, s-a investigat potențialul CDs-urilor de a acționa ca și donori de energie într-un transfer FRET prin atașarea covalentă a rodaminei B la grupările amino libere ale polimerului utilizat pentru pasivare în CDs-PEG_{1500N}. O condiție necesară pentru obținerea unei eficiențe ridicate a transferului de energie constă în suprapunerea spectrală a emisiei donorului cu absorbția acceptorului.

În acest sens, s-a utilizat CDs-PEG_{1500N} ca și donor în prezență de rodamină B ca și acceptor, luând în considerare suprapunerea spectrală foarte bună a emisiei CDs cu absorbția rodaminei B. Figura 4 ilustrează relația spectrală dintre banda de absorbție a rodaminei B și emisia CDs-PEG_{1500N} la diferite lungimi de undă.

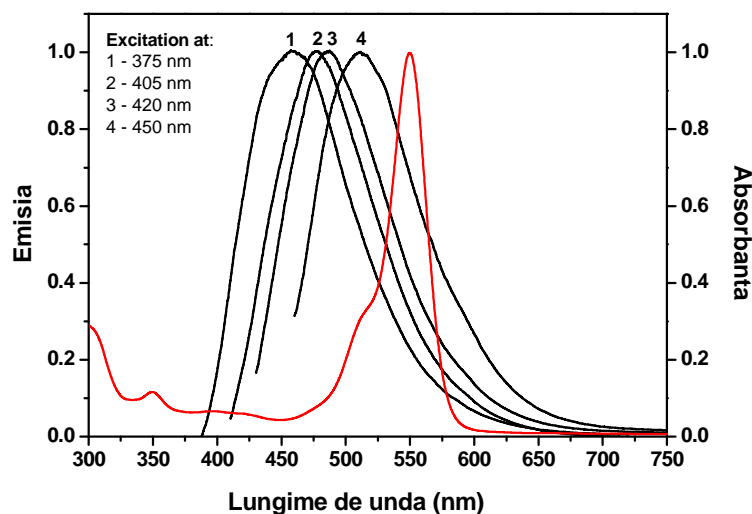
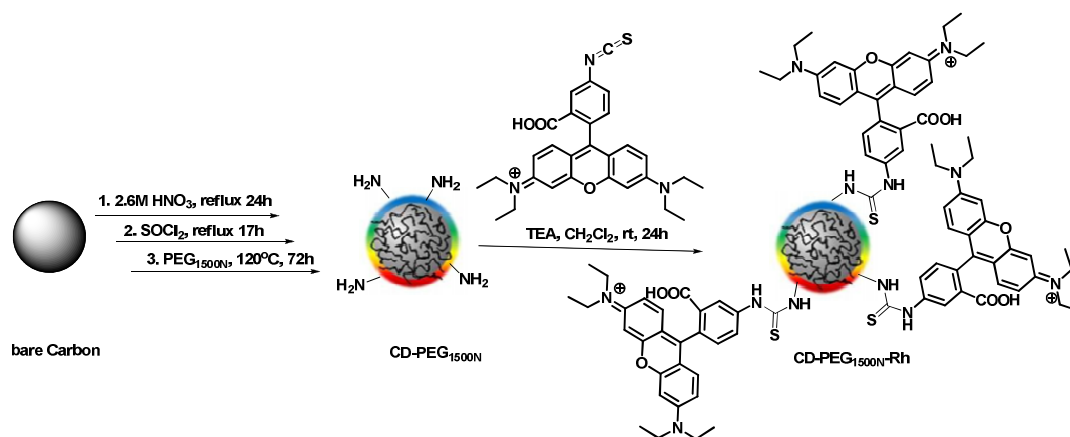


Figura 4. Suprapunerea spectrală a absorbției RhB și a emisiei CDs-PEG_{1500N}

Legarea covalentă a RhB la suprafața CDs-PEG_{1500N} a fost realizată printr-o serie succesivă de reacții redată ilustrativ în schema 2. Primele trei etape privind pasivarea defectelor de suprafață a nanoparticulelor de carbon a fost descrisă mai sus. Etapa finală corespunde atașării izotiocianatului de rodamină B la grupările amino primare ale CDs-PEG_{1500N} în condiții alcaline anhidre.



Schema 2. Ilustrarea schematică a procesului de legare a RhB la CDs-PEG_{1500N}

Atașarea covalentă a RhB a fost confirmată utilizând spectroscopia FT-IR care arată că unitatea izotiocianat a fost convertită în tiouree prin reacția cu grupările amino terminale din CDs-PEG_{1500N} (figura 5). Spectrul FT-IR al conjugatului CD-PEG_{1500N}-RhB

.....
indică dispariția benzii de la 2150 cm^{-1} corespunzătoare grupării $-\text{N}=\text{C}=\text{S}^{42}$, indicând astfel legarea covalentă a RhB la grupările amino terminale.

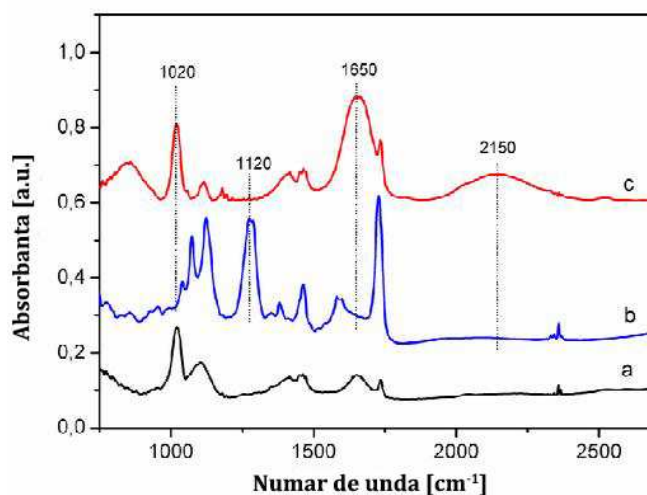


Figura 5. Spectrele FT-IR ale (a) CDs-PEG_{1500N}; (b) CD-PEG_{1500N}-Rh și (c) RhB

Comparând spectrele de absorbție UV-Vis ale RhB și conjugatului CD-PEG_{1500N}-Rh, o ușoară deplasare hipsocromică (2 nm) a putut fi observată în cazul conjugatului, cel mai probabil datorită unor modificări structurale (figura 6).

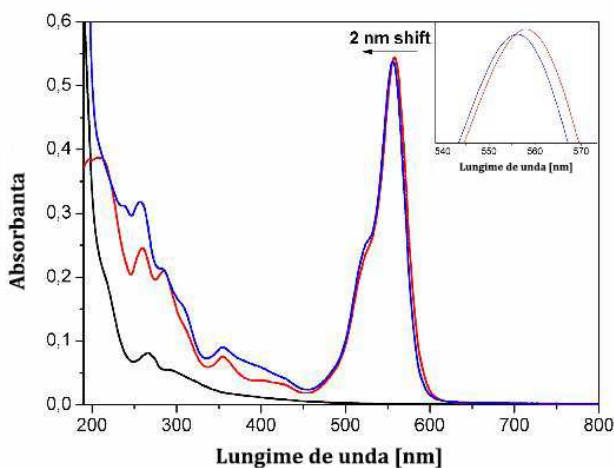


Figura 6. Spectrele de absorbție UV-Vis ale CDs-PEG_{1500N} (negru), RhB (roșu) și CD-PEG_{1500N}-Rh (albastru) înregistrate în apă

⁴² M. K. Murali, V. Balachandranb, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2012**, 50, 19.

Proprietățile de fotoluminescență ale conjugatului CD-PEG_{1500N}-Rh au fost investigate prin determinarea timpului de viață și prin măsurători de tipul steady-state. Figura 7 ilustrează spectrele de fotoluminescență ale conjugatului CD-PEG_{1500N}-Rh, precum și ale RhB și CDs-PEG_{1500N}, înregistrate la concentrații identice, utilizând valorile de 375 nm, 405 nm, 420 nm și 450 nm ca și lungimi de excitare.

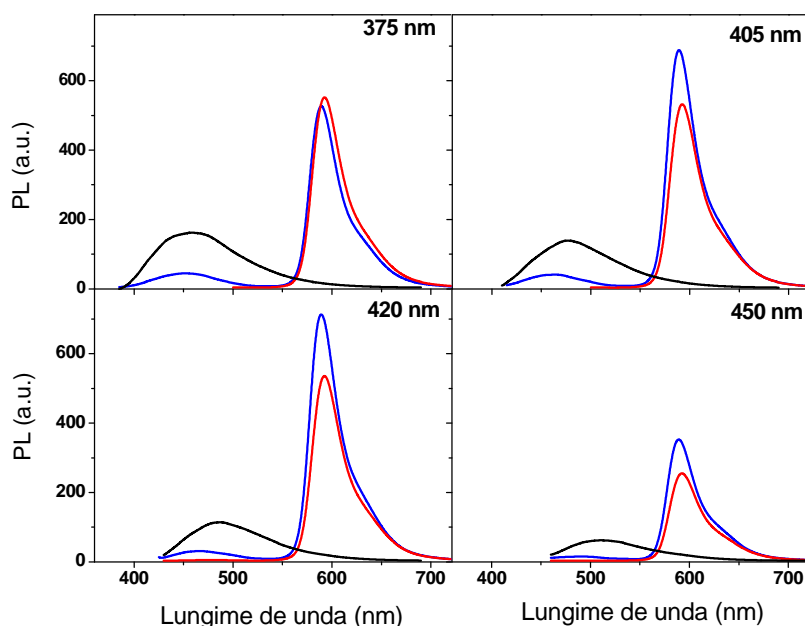


Figura 7. Compararea spectrelor de fotoluminescență corespunzătoare CDs-PEG_{1500N} (negru), CD-PEG_{1500N}-Rh (albastru) și RhB (roșu) la lungimile de excitare indicate

Se poate observa că CD-PEG_{1500N}-Rh prezintă două benzi de emisie: prima la 450 nm atribuită CDs-PEG_{1500N} și a doua la 593 nm caracteristică RhB. Similar cu spectrele de absorbție UV-Vis discutate anterior, și în cazul celor de emisie se poate observa o deplasare hipsocromică de la 593 nm la 589 nm, indicând astfel formarea conjugatului CD-PEG_{1500N}-Rh.

De remarcat că intensitatea benzii de fotoluminescență a CDs-PEG_{1500N} descrește invers proporțional cu intensitatea benzii de emisie a RhB la lungimile de excitare selectate (figura 7). Acest comportament indică clar un mecanism de transfer FRET între donorul CDs-PEG_{1500N} și acceptorul RhB. Cea mai mare eficiență FRET are loc la o excitare de 450 nm unde suprapunerea benzii de absorbție a RhB și a emisie CDs-PEG_{1500N} este maximă (figura 4).

O metodă alternativă de cuantificare a eficienței transferului de energie dintre CDs și Rh în CD-PEG_{1500N}-Rh constă în determinarea timpului de viață a ambelor specii emise.

Tabelul 1. Parametrii curbelor de fluorescență ale soluțiilor de CDs-PEG_{1500N} și CD-PEG_{1500N}-Rh.

Proba	τ_1 (ns)	A_1 (%)	τ_2 (ns)	A_2 (%)	τ_{avg} (ns)	χ^2
CDs – PEG _{1500N}	6.5	66.5	1.8	33.5	4.9	1.05
CD – PEG _{1500N} – Rh	5.4	60.3	1.3	39.7	3.8	0.99

τ_n și A_n reprezintă timpul de viață și amplitudinea; τ_{avg} reprezintă durata medie ponderată a amplitudinii calculată cu: $\tau_{avg} = \frac{\sum \tau_i * A_i}{\sum A_i}$; χ^2 - indică gradul de potrivire (1 potrivire perfectă).

În cazul CD-PEG_{1500N}-Rh, măsurătorile realizate au confirmat faptul că atât emisia excitonului cât și defectele de suprafață existente în CDs-PEG_{1500N} sunt afectate de prezența RhB. S-a observat o scădere a timpului de viață a componentelor de la 6.5 ns la 1.8 ns și de la 5.4 ns la 1.3 ns după conjugarea cu moleculele acceptoare de RhB (tabelul 1). Scurtarea timpului de viață a CDs-PEG_{1500N} confirmă un transfer de energie eficient în sistemul donor-acceptor, în concordanță cu măsurătorile de fluorescență steady-state.

De asemenea s-au calculat eficiența și viteza de transfer în FRET la 405 nm. Rezultatele obținute precum și distanța Förster (obținută și estimată) dintre donor și acceptor sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Parametrii calculați pentru CD – PEG_{1500N} – Rh prin excitare la 405 nm.

Lungimea de excitare (nm)	Distanța Förster R_0 (Å)	τ_D (ns)	τ_{DA} (ns)	Eficiența FRET	Distanța D-A r (Å)	Viteza transferului de energie k_{DA} (ns ⁻¹)	Donor QY
405	43.34	4.9	3.8	0.22	53.7	0.056	0.17

Procesele redox de excitare responsabile pentru emisiile de luminescență ale CDs-urilor au fost de asemenea investigate prin integrarea materialului CDs-PEG_{1500N} în dispozitive multistrat emițătoare de lumină (LED).⁴³

Dispozitivul LED cu structură multistrat (ITO/PEDOT:PSS/PVK/carbon dots/Al, figura 8) a fost realizat de către partenerii noștri de la IMT București prin depunerea secvențială a fiecărui strat deasupra stratului de ITO, folosind drept catod Al în stratul final.

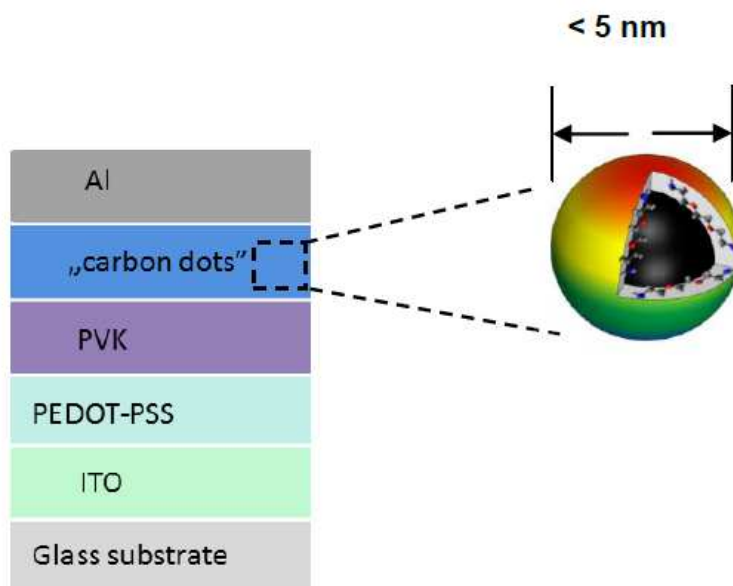


Figura 8. Arhitectura dispozitivului: ITO (anod), PEDOT:PSS (HIL), PVK (HTL), CDs (EL), Al (catod)

Electroluminescența produsă de dispozitiv a fost vizibilă cu ochiul liber, ca și o lumină albă cu o ușoară colorație albastră (figura 9). După cum se poate observa în figura 9a, spectrul de electroluminescență este larg și acoperă un interval mare a regiunii spectral vizibile. Pe de altă parte, spectrele de electroluminescență nu sunt sensibile la variații ale tensiunii aplicate în intervalul 11–15 V (figura 9a). Coordonatele de cromaticitate au fost calculate (0.25, 0.24) pe baza spectrului de electroluminescență la o tensiune aplicată de 15 V (figura 9b).

⁴³ L. M. Veca, A. Diac, I. Mihalache, P. Wang, G. E. LeCroy, E. M. Pavelescu, R. Gavrilă, E. Vașile, A. Terec, Y.-P. Sun, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *613*, 40.

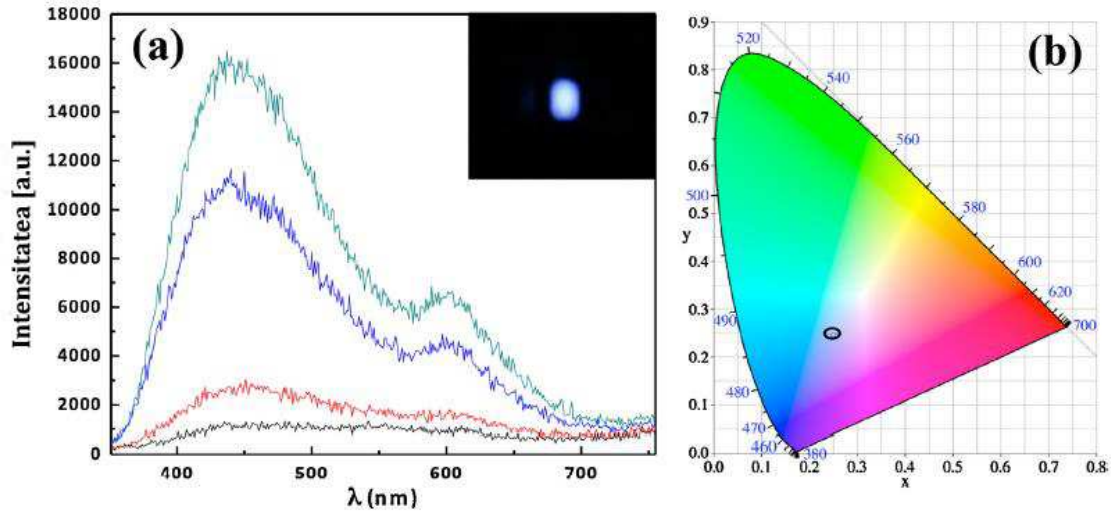


Figure 9. (a) Spectrele de electroluminescență ale dispozitivului descris în fig. 8 prin aplicarea unei tensiuni de 10 V, 11 V, 13 V, și 15 V și (b) coordonatele CIE ale LED-ului, operat la 15 V și 5 mA.

Suprapunerea spectrului de electroluminescență cu spectrele de fotoluminescență obținute prin excitare la multiple lungimi de undă pare să sugereze că zona de recombinare a sarcinilor este în stratul de carbon dots, stratul de PVK având doar rolul de transportor de goli (figura 10).

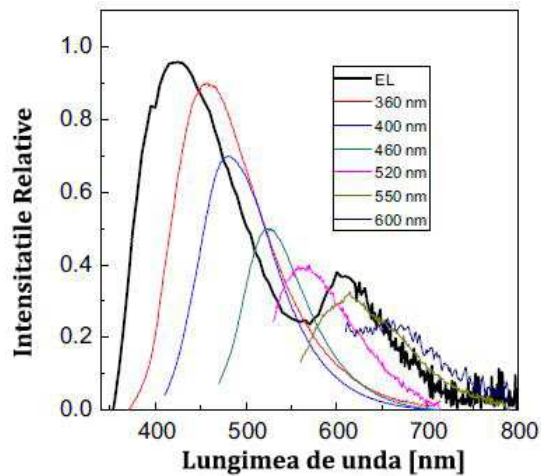


Figura 10. Comparație între spectrul de electroluminescență (EL) al LED-ului și spectrele de fotoluminescență corespunzătoare CDs-PEG₁₅₀₀N la diferite lungimi de undă.

Dispozitivul LED a fost testat la 15 V (curent de 5 mA), iar puterea înregistrată la 440 nm a fost de 130 nW. Astfel, 'eficiența la priză' a dispozitivului a fost estimată (ca fiind raportul între puterea măsurată și puterea de intrare) a fi 1.73×10^{-6} .

5.3. Concluzii

Au fost obținute trei materiale carbon quantum dots fluorescente prin simpla pasivare a suprafeței nanoparticulelor de carbon cu amine alifatice și aromatice mici, ex. *p*-fenilendiamină și 1,3-propandiamină, precum și cu oligomeri cu grupări amino terminale, poli(etilen glicol)diamină (PEG_{1500N}).

Carbon dots funcționalizate cu rodamină B (CD-PEG_{1500N}-Rh) au fost obținute prin atașarea covalentă a rodaminei B la grupările amino terminale ale polimerului utilizat pentru pasivare în cazul CDs-PEG_{1500N}. Legarea covalentă a rodaminei B la suprafața CDs-urilor a condus la un transfer non-radiativ de energie (FRET) de la CDs la molecula de RhB. Eficiența FRET a fost cuantificată atât prin realizarea de măsurători de fluorescență steady-state, cât și prin determinarea timpului de viață a ambelor specii emisivă. Accesibilitatea și eficiența de transfer a acestor conjugate subliniază posibilitatea utilizării acestora ca și materiale fluorescente cu posibile aplicații în detecție și celule solare.

Proprietățile electroluminescente ale carbon dots-urilor au fost investigate în dispozitive multistrat emițătoare de lumină (LED) care utilizează ca și strat activ CDs. Dispozitivele emit o lumină albă cu o ușoară tentă albastruie, vizibilă cu ochiul liber, sugerând astfel că CDs pot fi considerate a fi o nouă platformă pentru nanomateriale electroluminescente.

Concluzii generale

Teza intitulată “Design-ul, Sinteza și Arhitecturile Supramoleculare ale unor Noi Compuși Heterociclici cu Potențiale Aplicații în Chimia Materialelor și Conversia Fotovoltaică” este structurată în cinci capitole cu referire la: a) ciclopenta[c]pirani heterociclici; b) derivați de indenopironă cu proprietăți fluorescente; c) arhitecturi conținând unitatea ciclopenta[c]piranică ca și potențiale dispozitive în electronica moleculară; d) sisteme conținând unități de *N,N'*-difenilhidrazonă sau trifenilamină ca și donori moleculari pentru conversia fotovoltaică și e) carbon ‘quantum’ dots cu proprietăți de electroluminescență.

Diferitele teme abordate în această lucrare au în comun dorința de a dezvolta noi sisteme π -conjugate ca și potențiale materiale active în electronica moleculară, celule solare și LED-uri.

Primul capitol prezintă un studiu al derivaților pseudoazulenici ce conțin unitatea ciclopenta[c]piranică. Studiul cuprinde sinteza, analiza structurală și reactivitatea acestora în reacții de substituție electrofilă în vederea obținerii de compuși fluorescenți. Pornind de la 1,3,4-oxadiazin-6-one și urmând o strategie de sinteză în mai multe etape, au fost obținute șase serii de derivați de ciclopenta[c]piran care au fost investigate utilizând spectroscopia RMN, UV-Vis și de fluorescență, spectrometria de masă, voltametria ciclică și difracția de raze X.

Al doilea subiect se referă la investigarea unor noi derivați de indenopironă, incluzând separarea regio- și diastereoizomerilor, studiul proprietăților de fluorescență și determinarea randamentului cuantic de fluorescență.

Două serii de sisteme moleculare conținând unități de terpiridină și fenotiazină au fost sintetizate și investigate prin spectroscopie RMN, UV-Vis, de fluorescență și spectrometrie de masă. Au fost făcute încercări pentru a determina aplicabilitatea acestor sisteme în electronica moleculară ca și potențiale porți logice. A fost obținut un sistem capabil să imite funcțiile unei porți logice de tip ‘OR’.

Pornind de la mono- și dialdehide au fost obținute printr-o procedură de sinteză simplă și curată molecule donor-acceptor (D- π -A) construite prin conectarea unității de

difenilhidrazonă la unitatea acceptoare dicianovinil prin intermediul unor spaceri π -conjugăți pe bază de tiofen. Voltametria ciclică și spectroscopia de absorbție UV-Vis au arătat că extinderea conjugării și/sau tăria caracterului donor al spacer-ului produce o scădere a nivelelor energetice HOMO și LUMO, o deplasare batocromică a maximumului de absorbție și o creștere a coeficientului de absorbțivitate molară. O primă evaluare a potențialelor aplicații ale acestor compuși ca și materiale donoare în celule de tip bi-strat a confirmat rolul determinant al spacer-ului în eficiența conversiei. În plus, noi sisteme D- π -A A-D-A-D-A, A-D-D-A și A-D-A pe bază de trifenilamină au fost obținute ca și donori moleculari pentru celule solare. Spectroscopia de absorbție UV-Vis, voltametria ciclică și calculele teoretice au arătat că prezența grupării acceptoare mediane limitează transferul intern de sarcină, în timp ce dimerizarea conduce la extinderea efectivă a conjugării. Testarea noilor compuși ca și materiale donoare în celule de tip bi-strat folosind fullerena C₆₀ ca și acceptor a arătat că prezența grupării mediane are un efect negativ asupra eficienței conversiei, în timp ce dimerizarea moleculei conduce la îmbunătățirea densității de curent de sarcină și la o ușoară creștere a eficienței de conversie.

În ultimul capitol au fost obținute trei materiale carbon quantum dots fluorescente prin simpla acoperire a suprafeței nanoparticulelor de carbon cu amine alifatică și aromatice mici, ex. *p*-fenilendiamină și 1,3-propandiamină, precum și cu oligomeri cu grupări amino terminale, poli(etilen glicol)diamină (PEG_{1500N}).

Carbon dots funcționalizate cu rodamină B (CD-PEG_{1500N}-Rh) au fost obținute prin atașarea covalentă a rodaminei B la grupările amino terminale ale polimerului utilizat pentru pasivare în cazul CDs-PEG_{1500N}. Legarea covalentă a rodaminei B la suprafața CDs-urilor a condus la un transfer non-radiativ de energie (FRET) de la CDs la molecula de RhB. Proprietățile de electroluminescență ale carbon dots-urilor au fost investigate în dispozitive multistrat emițătoare de lumină (LED) care utilizează ca și strat activ CDs. Dispozitivele emit o lumină albă cu o ușoară tentă albastruie, vizibilă cu ochiul liber, sugerând astfel că CDs pot fi considerate a fi o nouă platformă pentru nanomateriale electroluminescente.