



*Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,
Departmentul de Chimie*



Rezumatul tezei de doctorat

Elaborată de Lakatos Eszter

Derivați de terfenil, piren și dicetopirolopirol. Ciclofani, agregate supramoleculare de tip gazdă- oaspete și celule solare organice.

Conducător științific

Prof. Dr. Ion Grosu

Cluj-Napoca

2020



*Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică ,
Departmentul de Chimie*



Derivați de terfenil, piren și dicetopirolopirol. Ciclofani, agregate supramoleculare de tip gazdă- oaspete și celule solare organice.

Student Doctorand

Lakatos Eszter

Comisie:

Președinte:

Acad. Prof. Dr. Cristian Silvestru

Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca,

Îndrumator științific:

Prof. Dr. Ion Grosu

Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca,

Referenți:

Assoc.Prof. Dr. Nicolina D. Hădade

Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca,

Dr. Habil. Monica Toșa

Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca,

Prof. Dr. Mihail-Lucian Bîrsă

Alexandru Ioan Cuza University, Iași,

Dr. Attila Bende

INCTDIM, Cluj-Napoca.

Cluj-Napoca

Septembrie 2020

Cuvinte cheie: *m*-terfenil, piren, dicetopirolopirol, ciclofani, celule solare organice

Cuprins

Mulțumiri	
Lista de abrevieri.....	
Introducere generală.....	1
Partea A. Structuri supramoleculare bazate pe unități de <i>m</i> -terfenil	2
I. Introducere	2
1. Generalități despre chimie supramoleculară	2
2. Agregate supramoleculare pe bază de unități <i>m</i> -terfenilice	3
3. Macro cicluri rigide și semirigide	8
II. Contribuții originale	15
1. Obiective	15
2. Rezultate și discuții	15
3. Concluzii	24
III. Partea experimentală.	24
1. Indicații generale	24
2. Sinteza și caracterizarea compușilor	24
Partea B. 1,6-Pirenofani și molecule cușcă pe bază de piren.....	40
I. Introducere	40
1. Derivați de piren în construirea macromoleculelelor. 1,6-pirenofani.	41
II. Rezultate și discuții	46
1. Obiective	46
2. Sinteza derivaților pirenici mono-, di-, tri-, și tetrasubstituiți.....	46
3. Sinteza derivaților azidoalcanici și a derivaților diimidonaftalenici.....	57
4. Sinteza de ciclofani și molecule cușcă cu unități pirenice	59
5. Concluzii	65
III. Partea experimentală	65
1. Indicații generale	65
2. Sinteza și caracterizarea compușilor	66
Partea C. Materiale active unicomponente pe bază de dicetopirolopiroli pentru construirea celulelor solare organice.	84
I. Introducere	84
1. Introducere generală în celule solare.....	84

2.	Compuși de dicetopirolopirol. Sinteza, caracterizare și aplicații.	85
II.	Rezultate și discuții	90
1.	Obiective	90
2.	Sinteza materialelor unicomponente pe bază de DPP	90
3.	Asamblarea și testarea dispozitivelor	102
4.	Concluzii	106
III.	Partea experimentală	107
1.	Indicații generale	107
2.	Sinteza și caracterizarea compușilor	108
	Lista compușilor noi	116
	Partea A	116
	Partea B	118
	Partea C	120
	Conferințe	121
	Publicații	121

Introducere generală

Teza intitulată '*Terphenyl, pyrene and diketopyrrolopyrrole derivatives. Cyclophanes, host-guest supramolecular assemblies and organic solar cells*' este structurată în trei capitole mari și tratează subiecte din domeniul chimiei supramoleculare. Fiecare capitol conține o prezentare a datelor existente în literatura de specialitate, una de rezultate și discuții, respectiv partea experimentală.

Partea **A** conține sinteza și caracterizarea unor noi compuși cu structură de m-terfenilică ce pot fi folosiți ca precursori în obținerea agregatelor supramoleculare prin formare de punți ionice de tip amidiniu-carboxilat. Studiul de literatură al acestui capitol este axat pe sinteza unității de m-terfenil și a unor macrocicluri existente în literatură cu accent pe etapa de macrociclizare. Datorită unor dificultăți întâmpinate în procesul de sinteză a unității terfenilice, cuplarea Hart a fost schimbată cu alte reacții cum sunt cuplările Suzuki și Sonogashira. Studiul a fost finalizat prin prepararea unui nou macrociclu semirigid realizat prin intermediul reacției de tip click azidă-alchină catalizată de Cu(I) (CuAAC).

Partea **B** prezintă sinteza și caracterizarea unor noi derivați pirenici funcționalizați în pozițiile uzuale 1,3,6,8. Acești intermediari au fost sintetizați pe baza unor strategii descrise în literatură cu scopul obținerii de 1,6-pirenofani, molecule cușcă și materiale active pentru celule solare organice. Toți compușii au fost identificați și caracterizați prin metode spectrale, în plus, proprietățile optoelectronice a derivaților de piren cu unități acceptoare de hexilcianoacetat au fost investigați și prin metode optice de absorbție (UV-Vis) și de emisie (fluorescență), solvatocromism și voltametrie ciclică.

În partea **C** este prezentată sinteza și valorificarea unei molecule de tip donor- π -acceptor dicetopirolopirolic (*1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole*, DPP). Studiul de literatură pentru acest capitol a avut ca obiect prezentarea chimiei miezului de DPP, la fel și exemplificarea aplicațiilor acestor derivați în celule solare organice clasice (OSC). Strategia de sinteză a urmărit proceduri sintetice descrise în literatură. Proprietățile optoelectronice ale compusului țintă au fost evaluate și testate în compoziția unor celule solare uni-, și dicomponente cu depuneri directe, respectiv inverse.

Part A. Structuri supramoleculare pe bază de *m*-terfenil

II. Contribuții originale

1. Obiective

Scopul acestui capitol a fost sinteza de noi compuși macrociclici cu precursori *m*-terfenilici având funcțiuni ce pot fi implicate în legături secundare, și anume punți ionice de tipul amidiniu-carboxilat sau alte legături noncovalente. În această privință, am proiectat macrocicluri cu grupări de tip carboxil și amidină orientate în afară și către centrul ciclului cum este ilustrat în Figura 10

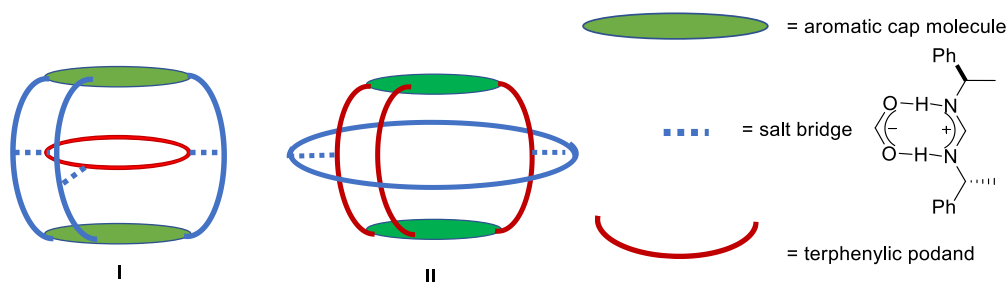


Figura 10-ilustrația structurilor țintă

2. Rezultate și discuții

Primul pas în obținerea moleculelelor țintă **I**, și **II** a fost selectarea și sinteza moleculelor de tip capac, urmat de sinteza unității adecvate de *m*-terfenil pentru asamblarea macrociclurilor și moleculelor cușcă. Strategia de sinteză a fost bazată pe reacții succesive ce duc la formarea macrociclurilor semirigide de tip **A** și rigide de tip **B** (Figura 11). În fiecare caz sunt necesare două procese pentru etapa finală de macrociclizare: o reacție de cuplare Sonogashira între **C** și **D**, și reacție click CuAAC între moleculele complementare de tip **C**. Pentru asigurarea solubilității macrociclului rigid, am incorporat în structură grupări alchil.

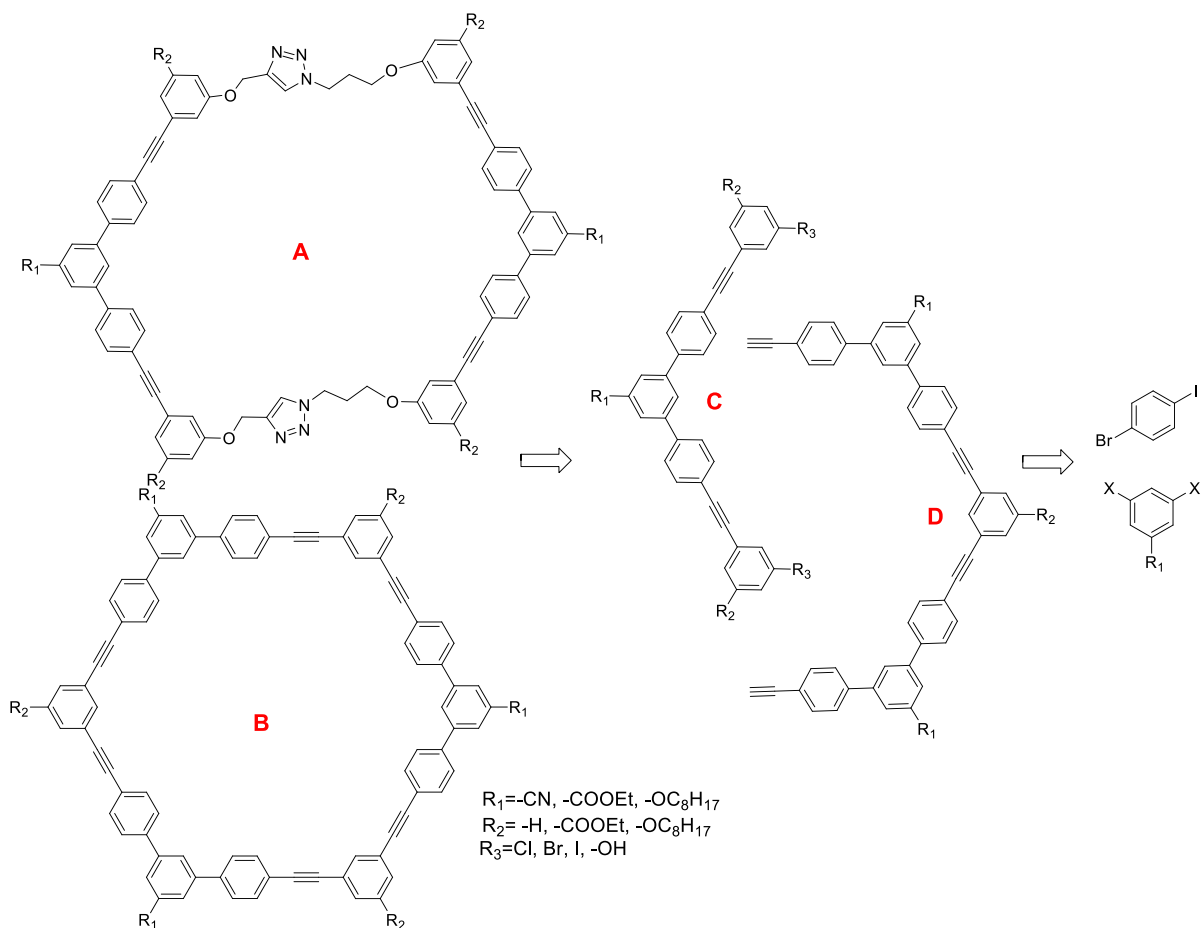


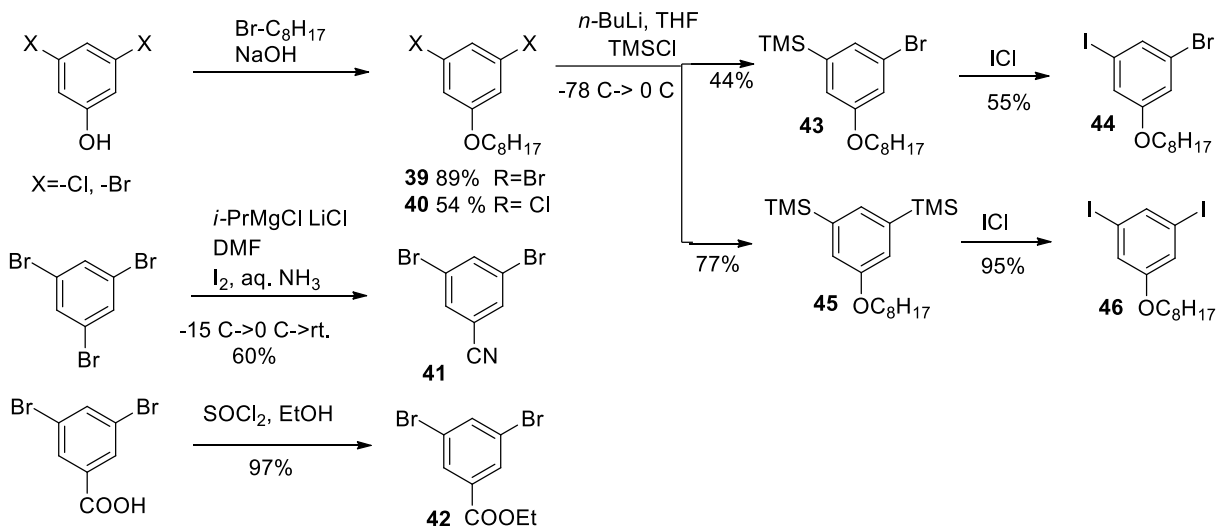
Figura 11-Schemă retrosintetică pentru moleculele țintă A și B

2.1. Sinteza de precursori

Pentru unitatea centrală din terfenil, o serie de derivați de 1,3-dihalogați ai benzenului au fost sintetizați adaptând procedurii descrise în literatură. (Schema 7). O-alkilarea 3,5-dibromofenolului cu 1-bromooctan a fost realizată fie în etanol, fie în DMF, ambele reacții furnizând randamente de peste 80%¹.

Pentru o mai bună reactivitate, atomii de brom au fost înlocuiți cu iod în două etape. Mai întâi a avut loc un schimb brom-litiu în THF uscat la -78 °C, apoi litiatul a fost tratat cu clorură de trimetilsilil. În etapa a doua, trimetilsilil clorurații **43** și **45** au fost supuse reacției de substituție cu monoclorură de iod (ICl) și rezultă derivatul nesimetric **44** în 55 %, și diiodobenzenul **46** în 95 %.

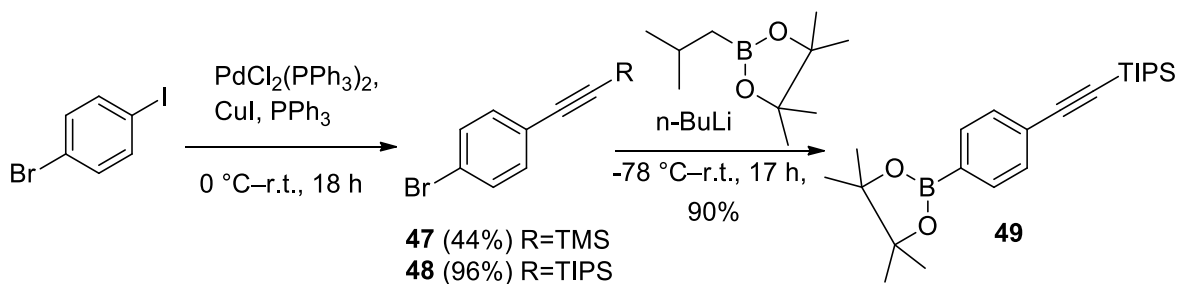
¹ Kandre, R., Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1661–1665



Schema 7- Sinteza derivaților de benzen 3,5-dihalogenati

În scopul eviterii dificultăților cauzate de gruparea carboxilică în succesiunea reacțiilor, am încercat două abordări diferite: una în care gruparea carboxilică e obținută dintr-o grupare ciano într-o etapă mai înaintată, iar cealaltă în care acidul benzoic e transformat în benzoatul de etil **42**². Precursorii au fost sintetizați cu randamente mari și identificați prin spectroscopie RMN.

Benzenul ‘decorat’ cu gruparea etinil a fost preparat printr-o reacție regioselectivă Sonogashira-Hagihara la temperatura camerei.³ Bromul din 1-iodo-4-bromobenzen a fost convertit în esterul boronic **49** în două etape prezentate în Schema 8.



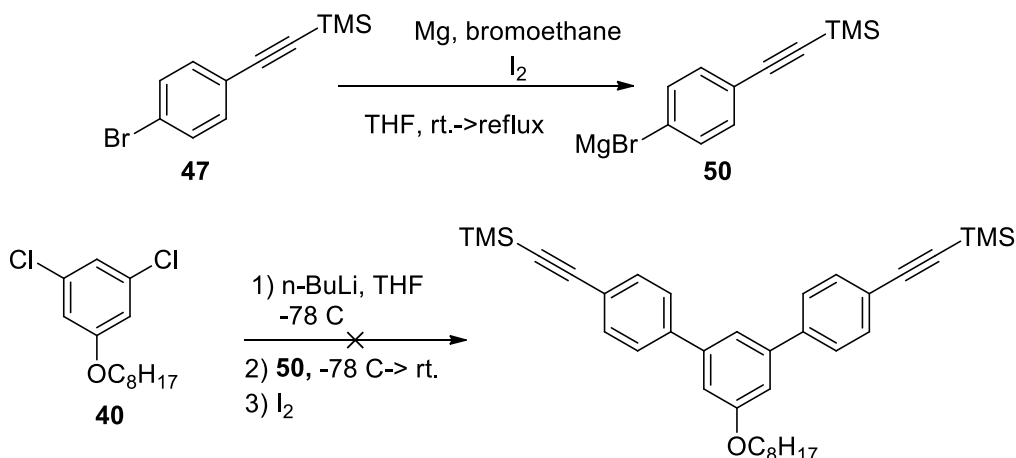
Scheme 8- Sinteza esterului boronic **49**

² Zalas, M., Gierczyk, B., Cegłowski, M., Schroeder, G. *Chem. Pap.* **2012**, 66, 733–740

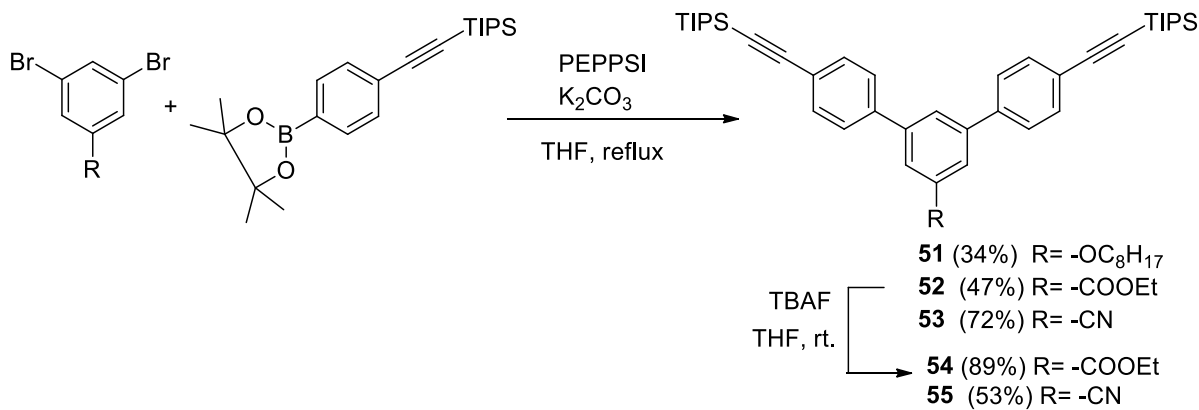
³ Lei, S., Ver Heyen, A., De Feyter, S., Surin, M., Lazzaroni, R., Rosenfeldt, S., Ballauff, M., Lindner, P., Mçssinger, D., Hçger, S. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2518 – 2535

2.2. Sinteza *m*-terfenililor

În Schema 9 este prezentată secvența de reacții inspirată din strategia sintetică folosită de Yashima și colaboratorii. **Error! Bookmark not defined.** Bromura de 4-trimetilsiletinilfenilmagneziu **50** a fost introdusă în reacție cu litiatul **40** urmat de stingerea reacției cu iod molecular. Din nefericire, tentativele de adaptare a reacției de cuplare Hart pe substratele noastre au eșuat. Investigațiile de spectroscopie RMN și de spectrometrie de masă nu au indicat formarea *m*-terfenilului dorit. În final, am decis schimbarea strategiei la o reacție mai puțin sensibilă, și anume la cuplarea Suzuki între 3,5-dibromo(octiloxi)benzene **39** și esterul boronic **49** folosind carbonatul de potasiu ca bază și catalizatorul de PEPPSI [*1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene*](3-chloropyridyl)palladium(II) dichloride (Schema 10).



Schema 9-Sinteza de terfenil prin cuplare Hart



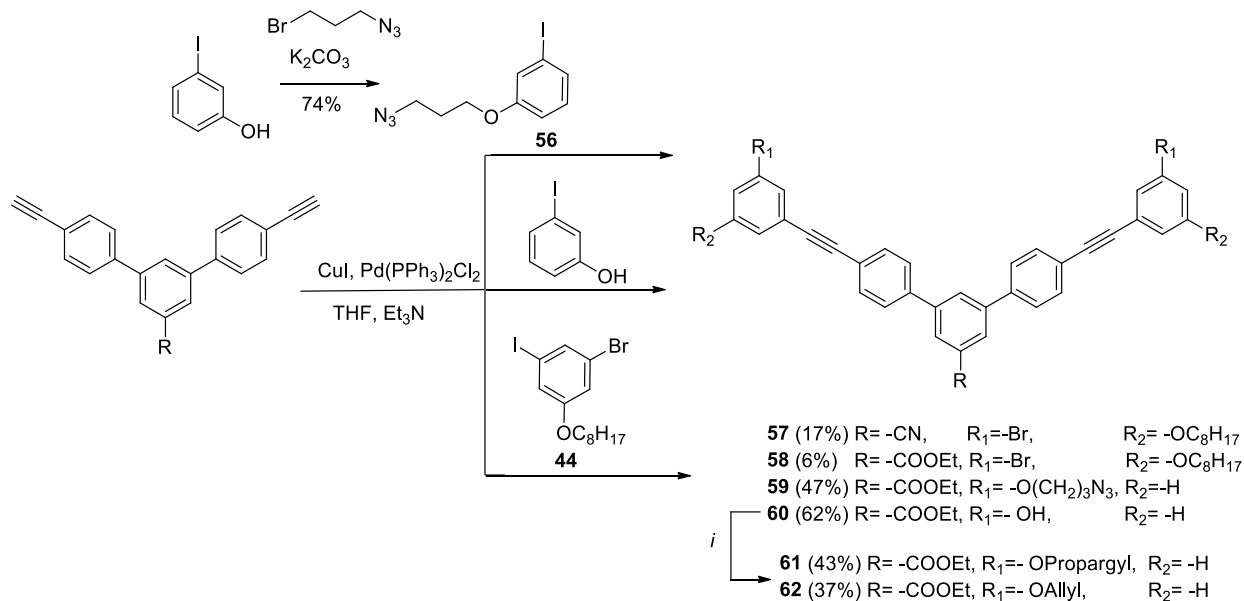
Schema 10-Sinteza compușilor **51-55**

În vederea optimizării condițiilor de reacție pentru cuplarea Suzuki, am încercat diferite combinații de solvenți și baze. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2. Randamentul maxim de 77% a fost obținut în 1,2-dimethoxyethane (DME), cu hidroxid de potasiu și catalizatorul PEPPSI.

Tabel 2- Condițiile de reacție și randamentele obținute pentru cuplarea Suzuki

Nr. Reaction	Base	Solvent	Yield
1	Cs ₂ CO ₃	THF	29%
2	KOH	THF	56%
3	Cs ₂ CO ₃	DME	45%
4	KOH	DME	77%

În etapa următoare alchina a fost deprotejată prin tratare cu fluorură de tetrabutilammoniu (TBAF) în THF, după care alchina terminală a fost implicată într-o reacție Sonogashira cu trei derivați diferiți de iodobenzen: 3-iodo-5-bromo-octiloxibenezen **44**, azido-iodofenolul **56** sau 3-iodofenol simplu, a cărui grupare hidroxil a fost ulterior transformată în propargil, respectiv alil (Schema 11).



Scheme 11- Sinteza precursorilor macrociclici **57-62**

Structura compușilor **57-62** a fost confirmată prin spectroscopie RMN și spectrometria de masă. Comparând spectrele de proton (¹H RMN, Figura 12) înregistrate în CDCl₃ pentru compușii **59** vs.

61, putem observa că semnalele corespunzătoare unității terfenil apar cu aceeași deplasare chimică și multiplicitate, și anume un triplet **a** și un dublet **b** aparținând fenilului central și un sistem AB pentru protonii din pozițiile **c** și **d**. Chiar și fenilul substituit în meta arată o distribuție asemănătoare cu o mică dezecranare în cazul compusului **61**. Doi tripleți **i**, **k** și un multiplet **j** sunt atribuiți lanțului azidoalcan, iar gruparea propargil din compusul **61** apare ca un dublet **i** la 4.73 ppm și un triplet **j** la 2.56 ppm.

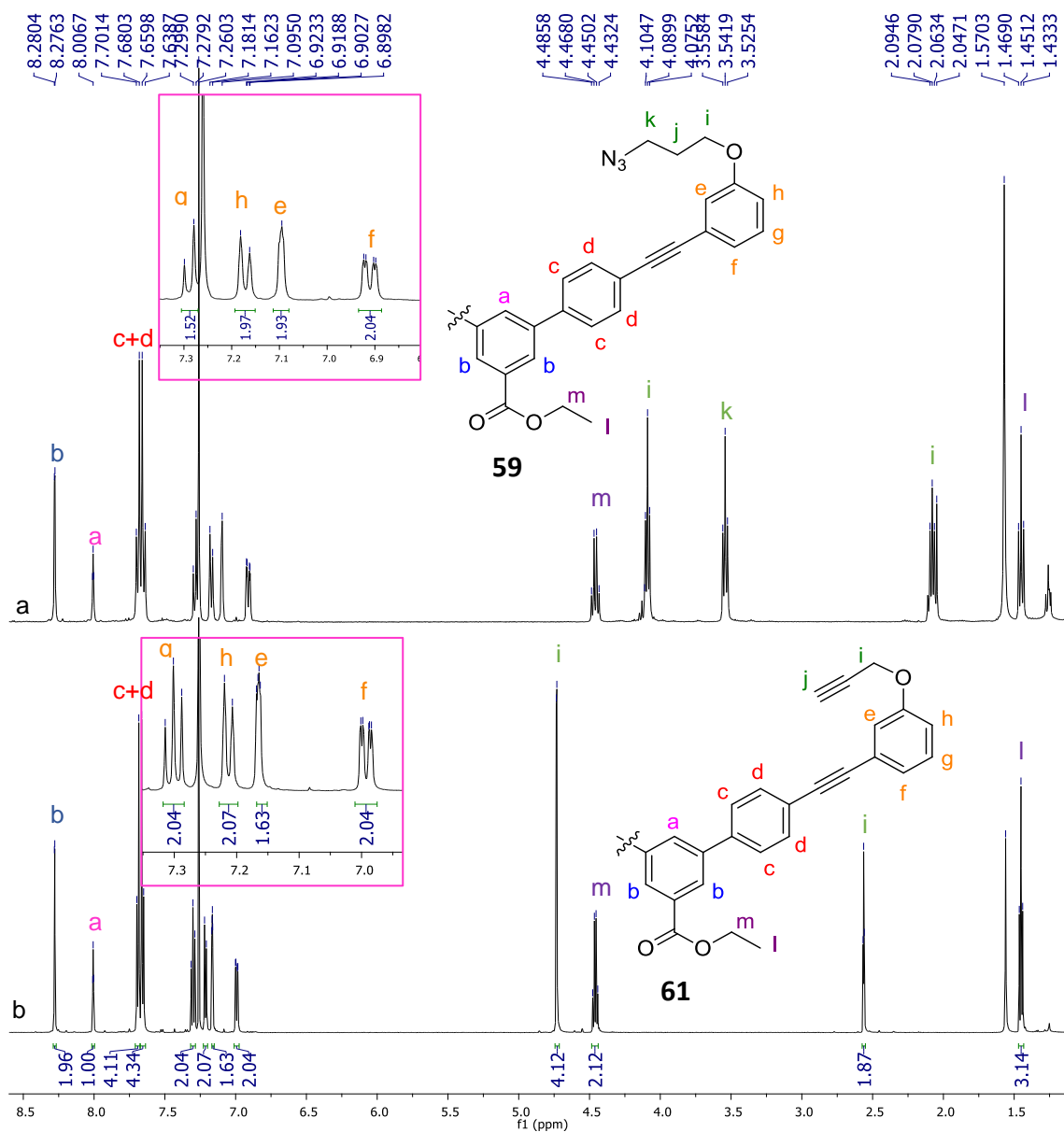


Figura 11- Spectrele de ^1H NMR pentru compusul **59** (a) și compusul **61** (b) înregistrate în CDCl_3 , 600 MHz

2.3. Sinteza de macrocicluri

Așa cum s-a prezentat în studiul de literatură, un anumit grad de flexibilitate în structură conferă macrociclurilor abilități de complexare. În cadrul grupului nostru de cercetare au fost deja sintetizate macrocicluri flexibile (Figura 13). Aceste macrocicluri având unități de fenotiazină și tiofen au fost obținute prin reacții de cuplare Suzuki-Miyaura, iar flexibilitatea era asigurată de lanțuri etilenoxid de diferite lungimi.⁴⁵

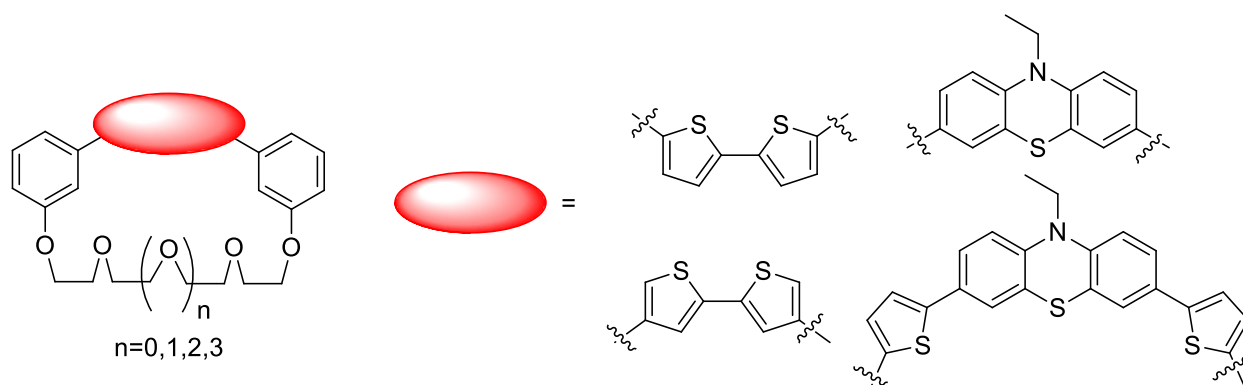


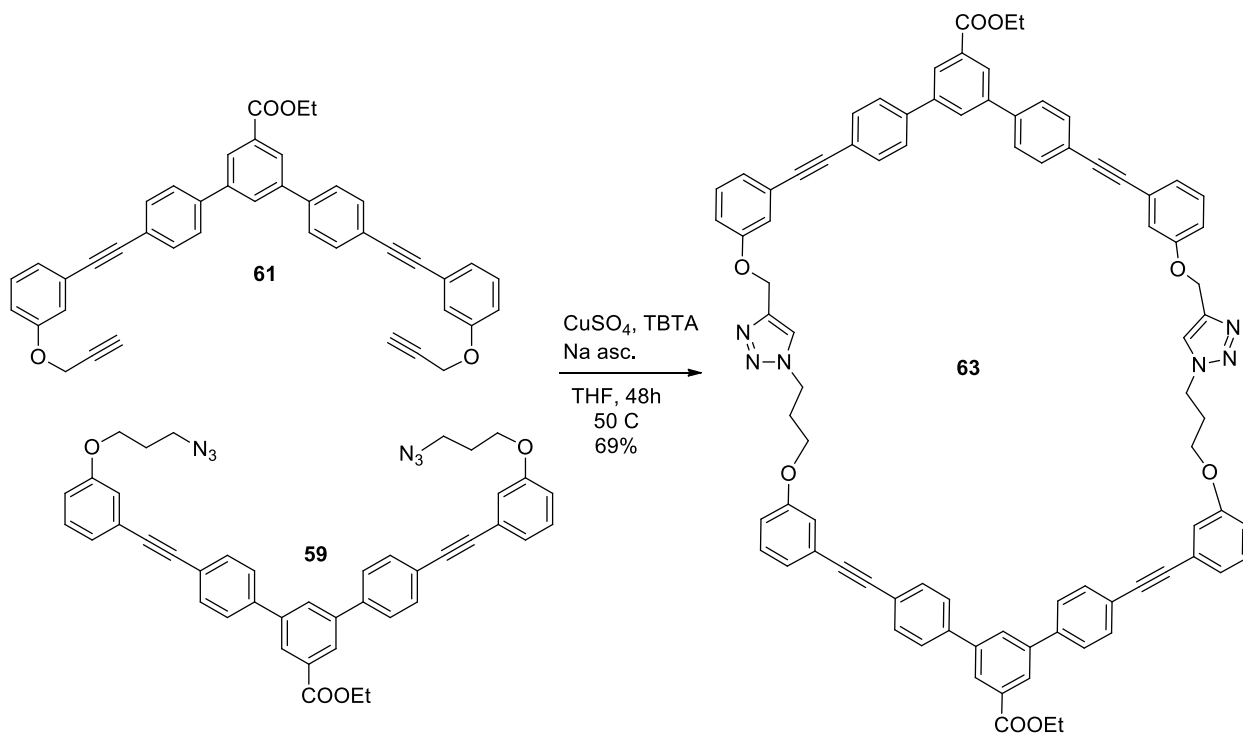
Figura 12-Structura macrociclurilor obținute via cuplare Suzuki

În această lucrare, am efectuat sinteza unui macrociclu semirigid utilizând în etapa de macrociclizare reacția de cicloadiție azido-alchină catalizată de cupru (CuAAC). Folosirea tehnicii de ultra diluție și a condițiilor de reacție tradiționale click, mai precis CuSO_4 , o amină [tris(benziltriazolmetil) (TBTA)] și ascorbat de sodiu a condus la obținerea macrociclului cu 69% randament. Macrociclul a fost separat pe coloană cromatografică cu silicagel și purificat ulterior prin recristalizare din toluen. (Schema 12)

Spectrul ^1H RMN al macrociclului **63** este prezentat în Figura 14. În timp ce semnalele corespunzătoare ciclului benzenic central din podanzii **59** și **61** apar la deplasări chimice similare, spectrul macrociclului **63** prezintă două seturi de semnale. În plus, semnalele (i, j, k, i') atribuite protonilor alifatici suferă și ei o deplasare.

⁴ Medruț, I., Turdean, R., Gropeanu, R., Pop, F., Toupet, L., Hădăde, N. D., Bogdan, E., Grosu, I. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 1107-1111

⁵ Petran, A., Terec, A., Bogdan, E., Soran, A., Lakatos, E., Grosu, I. *Tetrahedron* **2014**, 70, 6803-6809



Schema 12- Sinteza macrocicului semirigid **63**

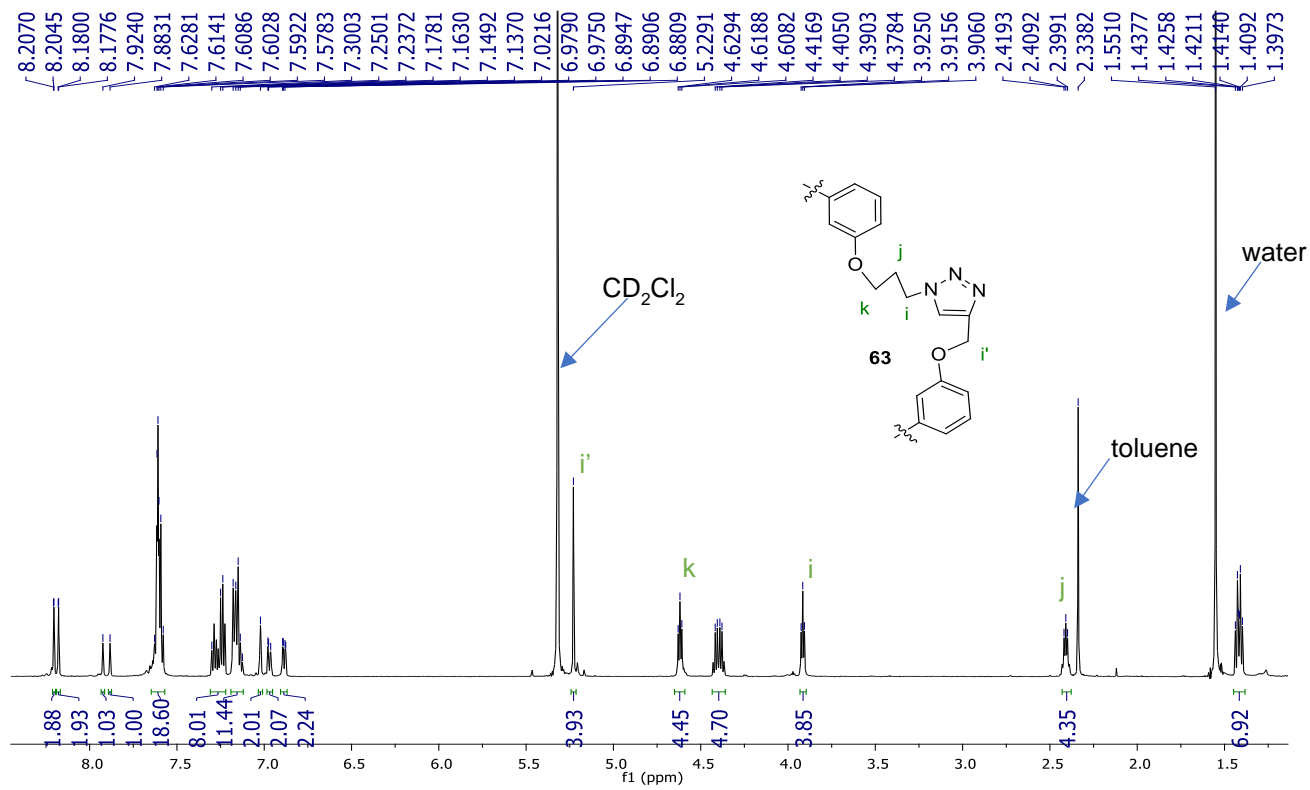


Figura 14- Spectrul ¹H NMR a macrocicului **63** (CD₂Cl₂, 600 MHz)

3. Concluzii

În acest capitol am raportat sinteza și caracterizarea derivaților *m*-terfenilici noi preparați prin reacții de cuplare Suzuki. Aceste substanțe au fost functionalizate ulterior cu derivați de 3-iodofenol în scopul obținerii altor șase podanzi noi ce pot fi folosiți în sinteza de macrocicluri și molecule cușcă. În plus, doi tris(fenil)benzen derivați au fost sintetizați pe post de molecule capac la sinteza moleculelor cușcă.

Un macrociclu semirigid **63** a fost obținut cu randament de 69% utilizând reacția click. Structura macrociclului a fost dovedită prin intermediul spectrelor de proton, carbon și masă. Alte investigații pe acest macrociclu, la fel și sinteza moleculelor cușcă din podanzii terfenilici **57-62** sunt în curs.

Part B. 1,6-pirenofani și molecule cușcă pe bază de piren

II. Rezultate și discuții

1. Obiective

Scopul lucrării a fost sinteza și caracterizarea unor noi derivați de piren, funcționaliizați în pozițiile 1-,3-,6-,8 ce vor servi ca ‘building block’-uri în sinteza 1,6-pirenofanilor **I** și moleculelor cușcă de tip **II**, prezentate în Figura 7. Evaluarea proprietăților electronice și de complexare a acestor macromolecule se consideră un punct important fiindcă ele au fost proiectate cu scopul de a găzdui molecule neutre de dimensiuni mici prin legături fizice de ex. van der Waals, interacțiuni π - π , etc.

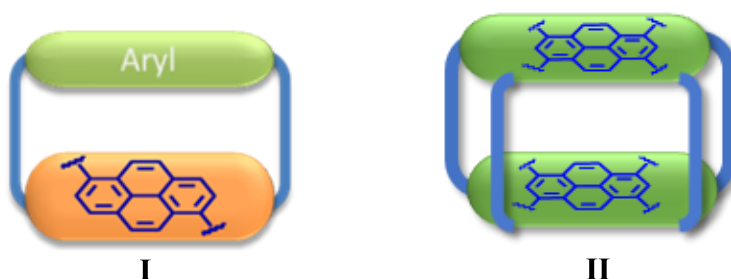


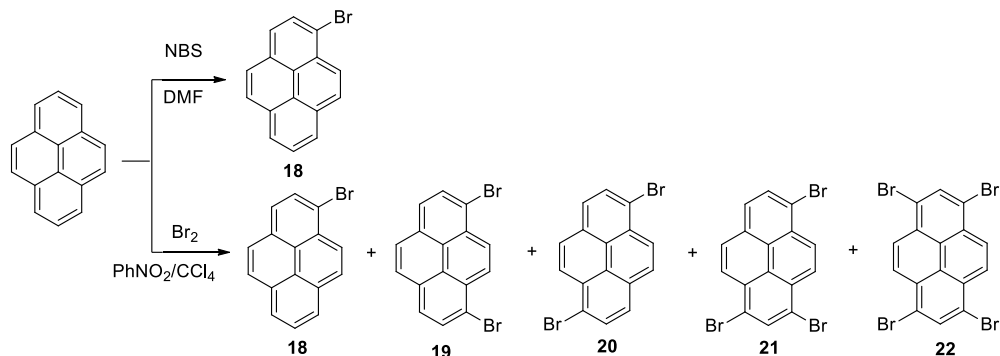
Figura 7- Structura generală pentru compușii țintă

Pe lângă reacția de cicloadiție azido-alchină (CuAAC)⁶ utilizată în partea A, au fost încercate și alte metode de macrociclizare. Cu scopul îmbunătățirii etapei de macrociclizare am proiectat sinteza ciclofanilor cu unități electronoatrăgătoare de tipul diimido naftalinei.

⁶ Meldal, M., Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952–3015

2. Sinteza derivaților pirenici mono-, di-, tri-, și tetrasubstituiți

Intermediarul cheie în sinteza este derivatul bromurat ce permite o funcționalizare prin reacții de cuplare. Bromurații au fost obținuți prin tratarea pirenului solubilizat în tetraclorură de carbon cu brom molecular. (Schema 4).⁷



Schema 4- Bromurarea pirenului

Spectrul ¹H RMN făcut pe brutul de reacție ne-a permis estimarea raportului izomerilor **19:20** =0.4-0.6:1. Amestecul rezultat din reacție a fost separat prin recristalizări succesive din toluen. Izomerul mai puțin solubil, 1,6-dibromurat, a cristalizat sub forma unor ace lungi, iar puritatea precipitatului a fost confirmată prin RMN. Din moment ce îndepărtarea urmelor de 1,6-dibromurat pentru purificarea 1,8-dibromuratului este foarte greu, cercetătorii adesea aleg separarea izomerilor pe coloană cromatografică la o etapă ulterioară.⁸ Tetrabromuratul a fost sintetizat cu aceeași reacție, folosind un exces de brom și încălzirea amestecului de reacție. 1-bromopirenul a fost preparat prin reacția pirenului cu un echivalent de N-bromosuccimidă (NBS) proaspăt cristalizată⁹. Odată cu creșterea numărului de atomi de brom din moleculă, solubilitatea bromuratului în solvenți organici scade considerabil.

Bromurații au fost supuși reacției de cuplare Suzuki cu acizii fenilboronici corespunzători (Schema 5) utilizând un amestec de solvenți (toluen/etanol sau toluen/apă), catalizator de tetrakis(trifenilfosfin)paladiu(0) (Pd(PPh₃)₄) și ca baza carbonat de potasiu sau de cesiu.¹⁰ Putem

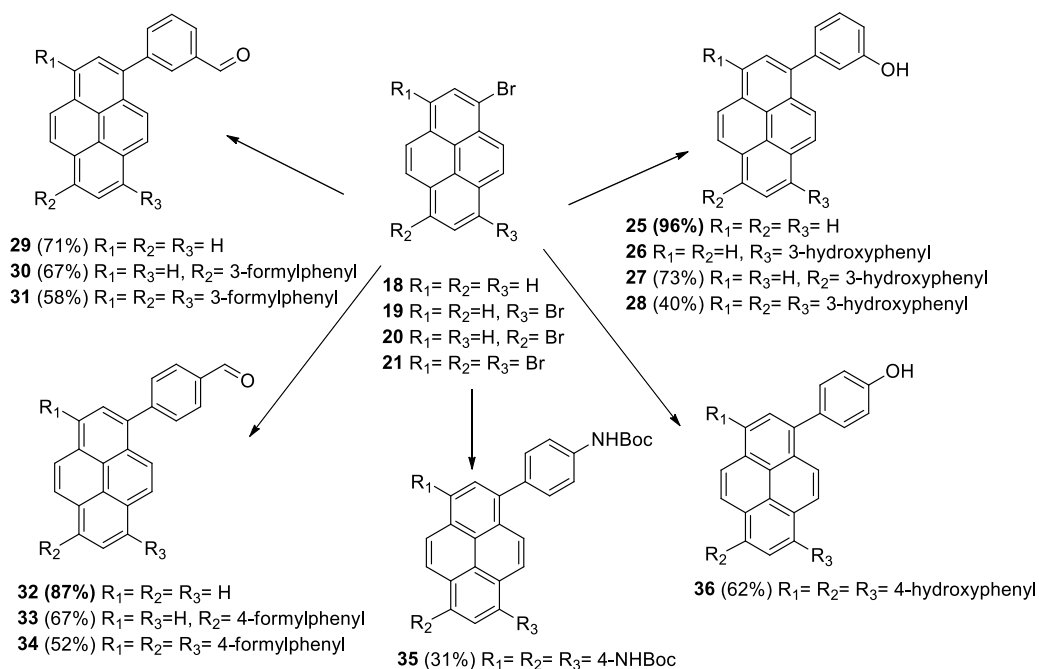
⁷ Grimshaw, J., Trocha-Grimshaw, J. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1622-1623

⁸a) Leroy-Lhez, S., Fages, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2684–2688; b) Hirose, T., Takai, H., Watabe, M., Minamikawa, H., Tachikawa, T., Kodama, K., Yasutake, M. *Tetrahedron* **2014**, 70, 5100-5108; c) Huang, C.-B., Chen, L.-J., Huang, J., Xu, L. *RSC Adv.* **2014**, 4, 19538–19549

⁹ Keshitova, M. L., Sharmab, G. D., Godovskii, D. Yu., Belomoina, N. M., Gengc, Y., Zoud, Y., Kochurove, V. S., Stakhanova, A. I., Khokhlov, A. R. *Dokl. Chem.* **2014**, 456, 65-71.

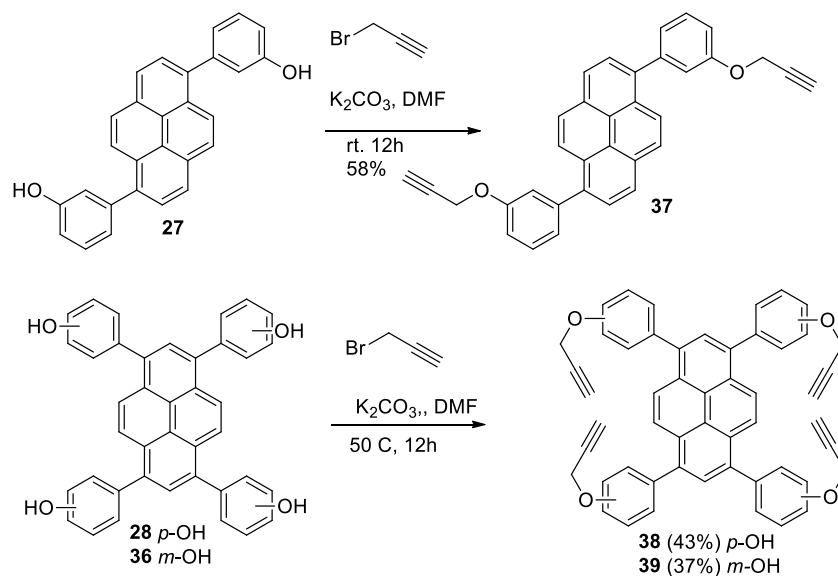
¹⁰ El-Assaad, T. H., Auer, M., Castañeda, R., Hallal, K. M., Jradi, F. M., Mosca, L., Khnayzer, R. S., Patra, D., Timofeeva, T. V., Brédas, J.-L., List-Kratochvil, E. J. W., Wex, B., Kaafarani, B. R. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 3041-3058

observa că creșterea siturilor active împreună cu scăderea solubilității materiilor prime are drept consecință scăderea randamentelor obținute. Produsele secundare, mai ales în cazul tetrabromuratului au provocat dificultăți în purificarea produsului dorit. În mai multe cazuri am folosit metode de purificare combinate pentru a izola produsul.



Schema 5- Derivați de piren obținuți prin Suzuki

Intermediarii **27**, **28**, **36** au fost introduși în reacție cu bromură de propargil cu scopul introducerii grupărilor alchinel necesare reacției click (Schema 6). Structura compușilor a fost investigată prin RMN și MS. Spectrul 1H RMN a diolului **27** (b) comparat cu spectrul produsul **37** (a) sunt prezentate în Figura 9. În afară de existența celor patru dublete caracteristice nucleului pirenic și apariția semnalelor propargilice în regiunea alifatică a spectrului, se observă o mică schimbare a deplasărilor chimice corespunzătoare semnalelor din unitatea de fenilen meta disubstituită (a, b, c, d) a compusului **37**.



Schema 6-Sinteza compușilor 37-39

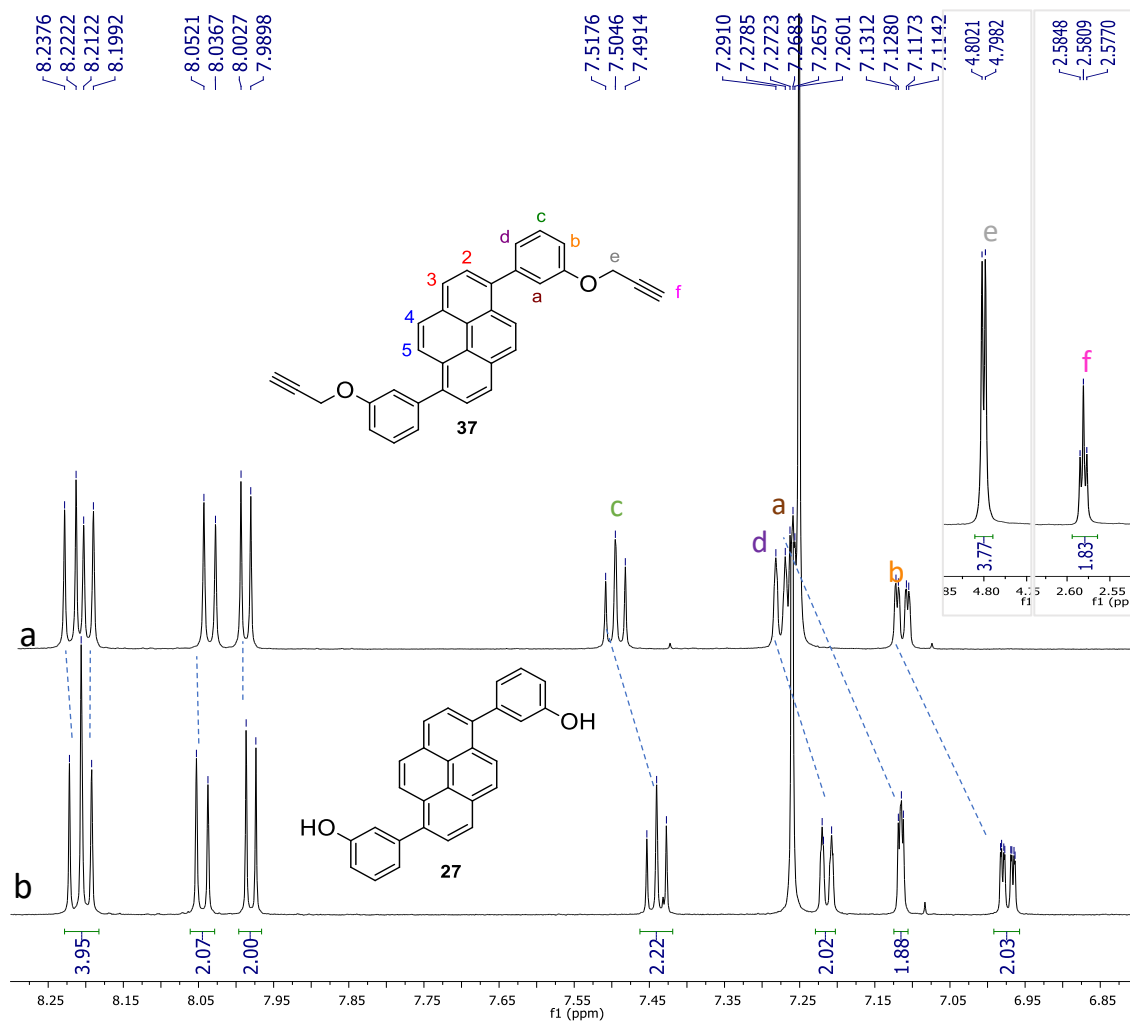
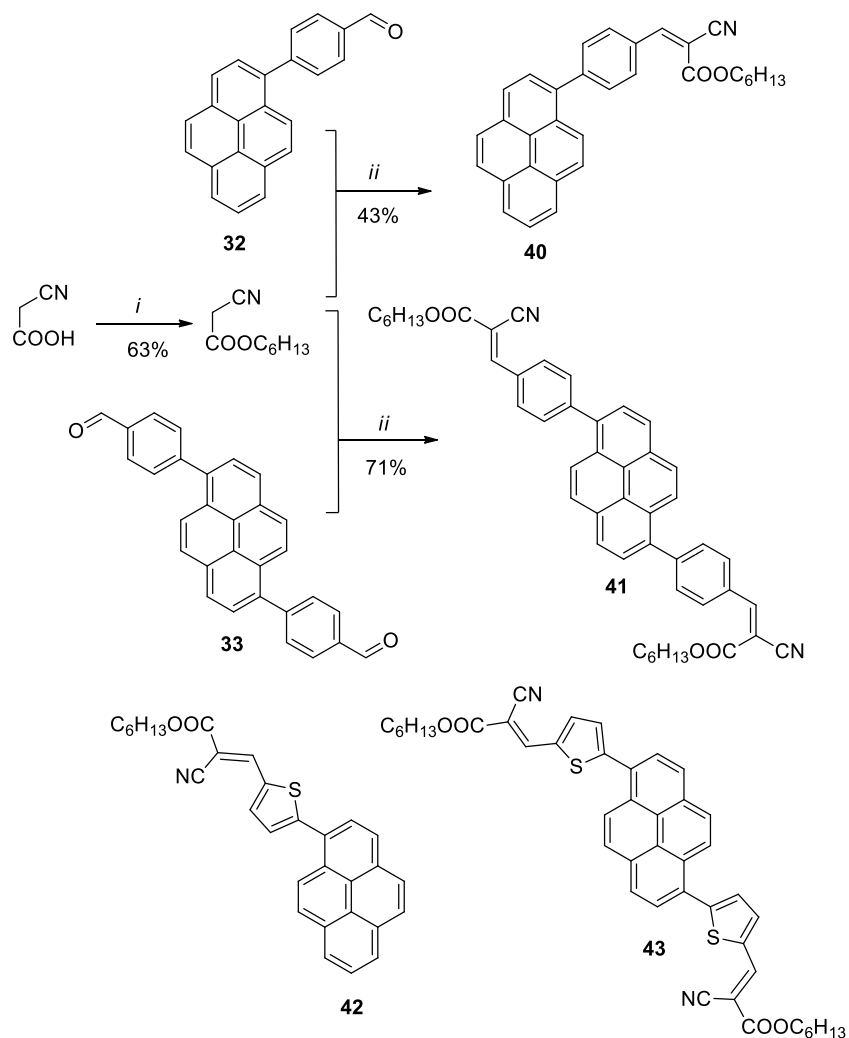


Figura 9. Fragmente din spectrul ^1H NMR al compușului 37 (a) și al compușului 27 (b) în CHCl_3 , 600 MHz.

În scopul exploatării relației structură-proprietate în derivații de piren, am proiectat două seturi de compuși mono- și disubstituiți ce pot fi folosiți ca materiale active în construirea celulelor solare unicomponente (SMOSCs)^{11 12} Pe lângă compușii **40** și **41**, un alt set de compuși, în care gruparea acceptoare de cianoester este legată de nucleul pirenenic printr-o grupare de tienil, a fost sintetizat în colectivul nostru de cercetare (**42** și **43**, Schema 7). Spre deosebire de compușii raportați în literatură¹³, solubilitatea acestora a fost asigurată prin introducerea lanțurilor hexyl în grupările cianoester în scopul de a limita impedimentul steric dintre protonii inelului tiofenil și atomii de hidrogen periferici din structura pirenului.¹⁴



Schema 7-i) 1-hexanol, H_2SO_4 ii) $CHCl_3$, Et_3N , reflux

¹¹ Roncali, J. *Adv Energy Mater* **2011**, 1, 147-160.

¹² Roncali, J., Grosu, I. *Adv Sci* **2019**; 6:1801026

¹³ Liu, M., Gong, X., Zheng, C., Gao, D. *Asian J Org Chem* **2017**, 6, 1903-1913.

¹⁴ Diac, A., Szolga, L., Cabanetos, C., Bogdan, A., Terec, A., Grosu, I., Roncali, J. *Dyes Pigm.* **2019**; 171, 107748

Tabel 1-Proprietățile optoelectronice ale compușilor **40-43**

Compus	λ_{max} (soln) [nm]	λ_{max} (film) [nm]	ICT/ π - π^*	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	E_{g} [eV]
40	308, 377	385	0.64	1.33	-1.35	2.48
41	336, 405	404	0.78	1.35	-1.30	2.40
42	340, 424	440	1.02	1.32	-1.30	2.20
43	340, 445	485	1.47	1.34	-1.23	2.151

Esterificarea acidului cianoacetic a fost realizată cu randament de 63%, pe baza procedurilor raportate,¹⁵ apoi condensarea Knoevenagel a cianoesterului cu aldehidele **32** și **33** a furnizat compușii doriți **40** în 38% și **41** în 71% randament. Analizele RMN și MS au demonstrat structura și puritatea produșilor. Figura 11. prezintă spectrele de absorbție UV-Vis normalizate ale compușilor **40-43** în DCM, iar datele relevante sunt listate în Tabelul 1. Fiecare compus prezintă un maxim de absorbție în regiunea de 300-350 nm ce se atribuie tranzițiilor π - π^* din piren, și o bandă de absorbție mai largă în zona 400-500 nm datorată transferului de sarcină (internal charge transfer, ICT). Spectrele compușilor cu substituenți fenil **40** și **41** demonstrează că introducând a doua grupare acceptoare de cianoester pe nucleul pirenului se provoacă o deplasare batocromă a maximelor de absorbție. Comparând datele obținute pentru compușii **40** și **41** cu cele obținute pentru **42** și **43** observăm că schimbarea fenilului cu tienil produce o deplasare batocromă de 47 nm a maximului de ICT în cazul pirenului monosubstituit **42** vs **40** și o deplasare de 32 nm pentru disubstituiți **43** vs **41**.

¹⁵ Zhou, L., Stewart, G., Rideau, E., Westwood, N. J., Smit, T. J. *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 3, 796–806

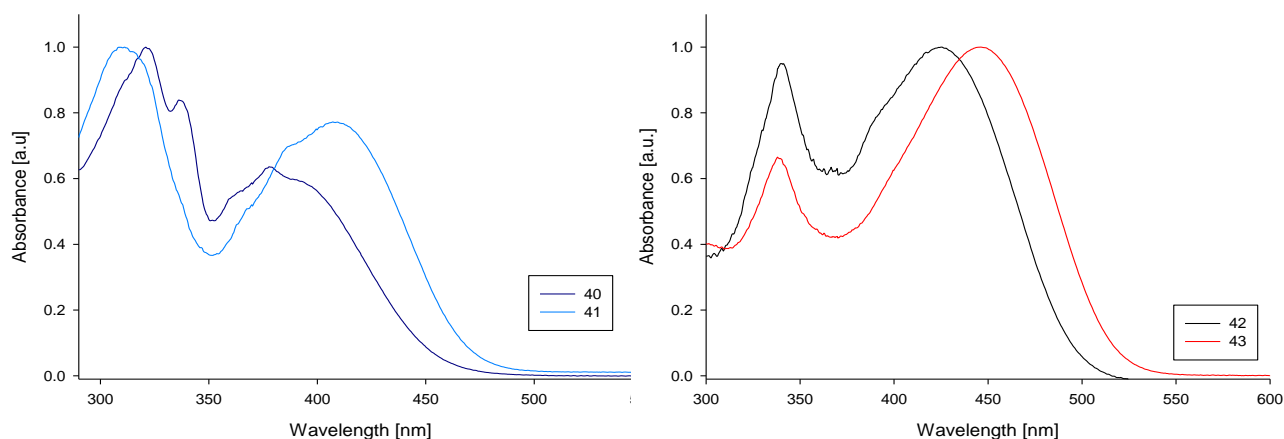


Figura 11- Spectre UV-vis normalizate în DCM (1×10^{-5} M) pentru **40-43**

În Figura 12 sunt prezentate spectrele UV-Vis normalizate ale compușilor **40-43** înregistrate în stare solidă. Filmele au fost preparate pe lame de quartz cu tehnica de depunere ‘spin coating’ din soluții de cloroform. Maximul de absorbție a benzii ICT prezintă o deplasare batocromă de 12 nm pentru compusul **40** fără deplasare pentru **41**, iar λ_{max} a compușilor cu tienil suferă o modificare de 16 nm pentru **42** și 40 nm pentru **43**.¹⁶

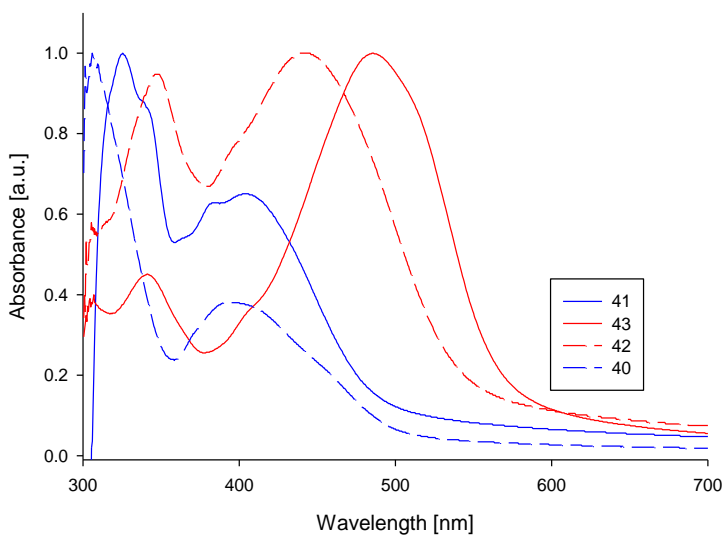


Figure 12- Spectre de absorbție UV-Vis în stare solidă

Proprietățile electrochimice ale derivaților **40-43** au fost evaluate prin voltametrie ciclică (CV) în electrolit de hexafluorofosfat de tetrabutilammoniu în DCM cu 100 mV/s viteza de scanare.

¹⁶ Ashizawa, M., Yamada, K., Fukaya, A., Kato, R., Hara, K., Takeya, J., *Chem Mater* **2008**; 20, 4883-4890

Voltamogramele compușilor **40-41** arată reversibilitate în procesul de oxidare cu maximimele potențialelor anodice (E_{pa}) foarte apropiate la *ca.* 1.30 V. (Figura 13), iar la reducere procesul devine ireversibil cu maximul la $E_{pc} = -1.35$ V pentru **40** și $E_{pc} = -1.30$ V pentru **41**. Această modificare în valorile potențialului de reducere pentru derivații disubstituiți de piren e cauzată de introducerea grupării electronoatrăgătoare de cianoester.

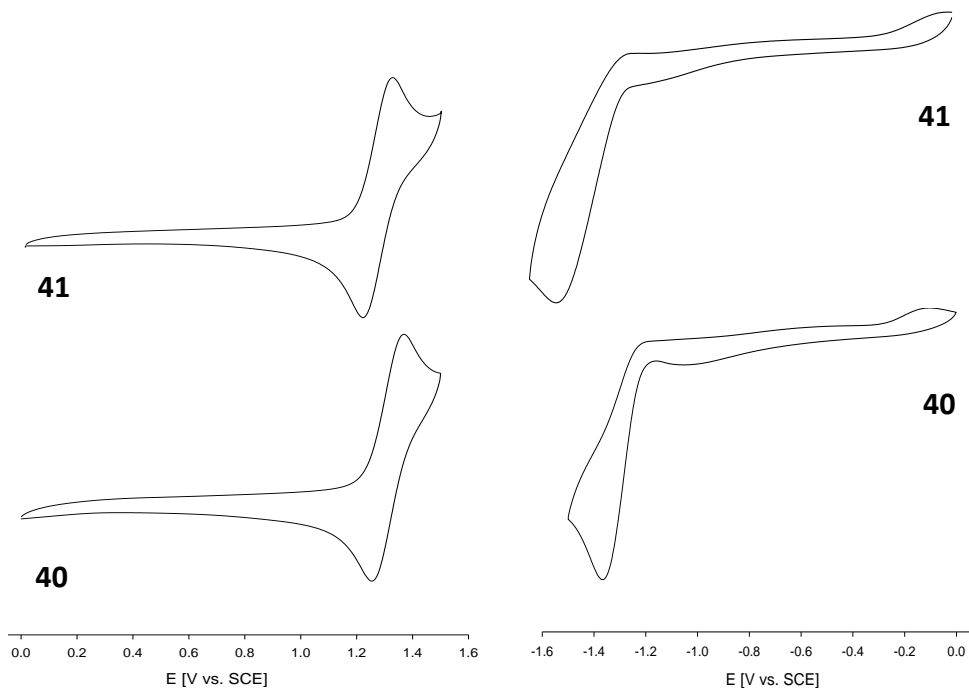


Figura 13- Voltamogramele înregistrate în DCM/ Bu₄NPF electrolit la 100 mV/s viteză de scanare cu SCE electrodul de referință și fir de platină contraelectrod. Oxidare stânga, reducere dreapta.

O evaluare rapidă a randamentului cuantic în toluen folosind ca standard difenil antracenul a arătat că toți compușii au valori scăzute, între 2-5%, ceea ce confirmă rezultatele obținute pe compuși asemănători.¹⁷

Solvatocromismul compușilor **40-43** a fost deasemenea evaluat. Spectrele de absorbție și de emisie au fost înregistrate în solvenți cu polarități crescătoare. În Tabelul 2 sunt listate maximele obținute în toluen, THF, DCM, și acetonă.

Tabel 2 – Spectre de absorbție și emisie în diferinți solvenți

Compus	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	λ_{em} [cm ⁻¹]	SS [cm ⁻¹]
40	toluene	378	490	20408	6050

¹⁷ Liu, M., Gong, X., Zheng, C., Gao, D. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6, 1903 – 1913

	THF	377	540	18518	8010
	DCM	370	577	17953	8580
	acetone	374	560	17758	8880
41	toluene	408	491	20366	4140
	THF	405	544	18382	6310
	DCM	412	555	18018	6250
	acetone	385	562	17793	8180

Dintre valorile întabelate putem observa că polaritatea solventului are un efect minor asupra maximului de absorbție, în timp ce maximele de emisie suferă o deplasare batocromă majoră. În Figura 14 sunt prezentate spectrele de emisie normalizate ale compusului **41**, și o poză făcută la lampa UV (365 nm) pe soluțiile acestui compus în diferiți solvenți. Compusul **40** la fel și **41** suferă o deplasare de *ca.* 70 nm a maximului de emisie (λ_{em}) între toluen și acetone.

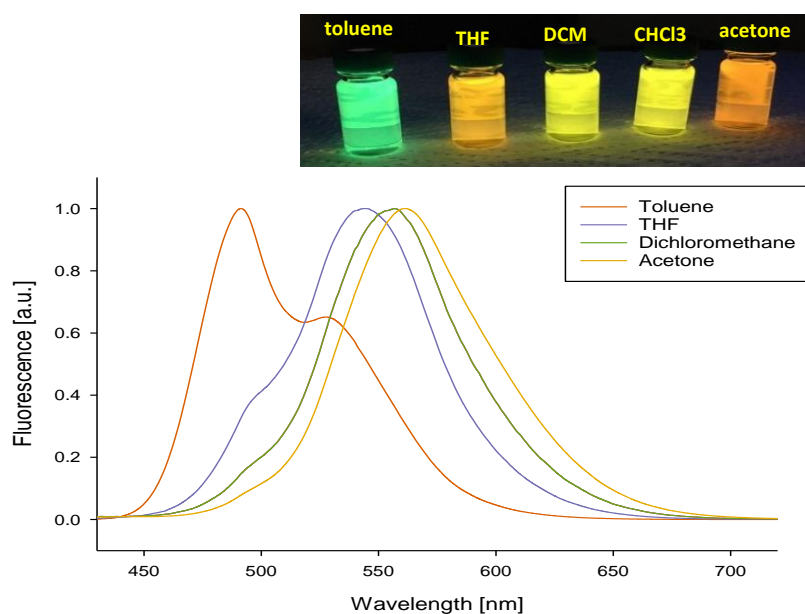
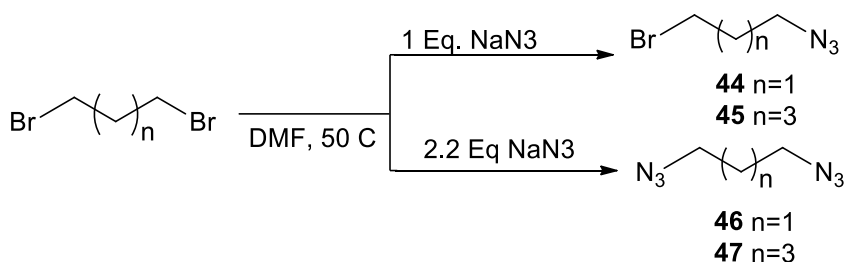


Figura 14 -Spectrele de emisie normalizate pentru **41** în diferiți solvenți.

Deplasările Stokes între maximele de absorbție și emisie cresc cu 2830 cm^{-1} pentru **40** și cu ceva mai puțin pentru **41**. Aceste rezultate sugerează o creștere a momentului dipolar între starea fundamentală și starea excitată, mai exact rearanjarea moleculelor de solvent în jurul moleculei provocând o scădere a energiei în stare excitată.

3. Sinteza derivaților azidoalcanici și a derivaților diimidonaftalenici

Cu scopul de a acorda flexibilitate ciclofanilor am sintetizat 1,3-diazidopropanul **46** și un azidoalcan mai lung cu 5 atomi de carbon, **47**, pe post de moleculă de legătură (Schema 8). Așa că am reacționat dibromoalcanii cu 1 sau 2.2 echivalenți de azidă de sodiu, în N,N-dimetilformamida¹⁸ Monoazidele obținute prin substituție parțială, au fost purificate pe coloană cromatografică și au fost folosite la sinteza altor derivați.



Schema 8- Sinteza azidelor **44-47**

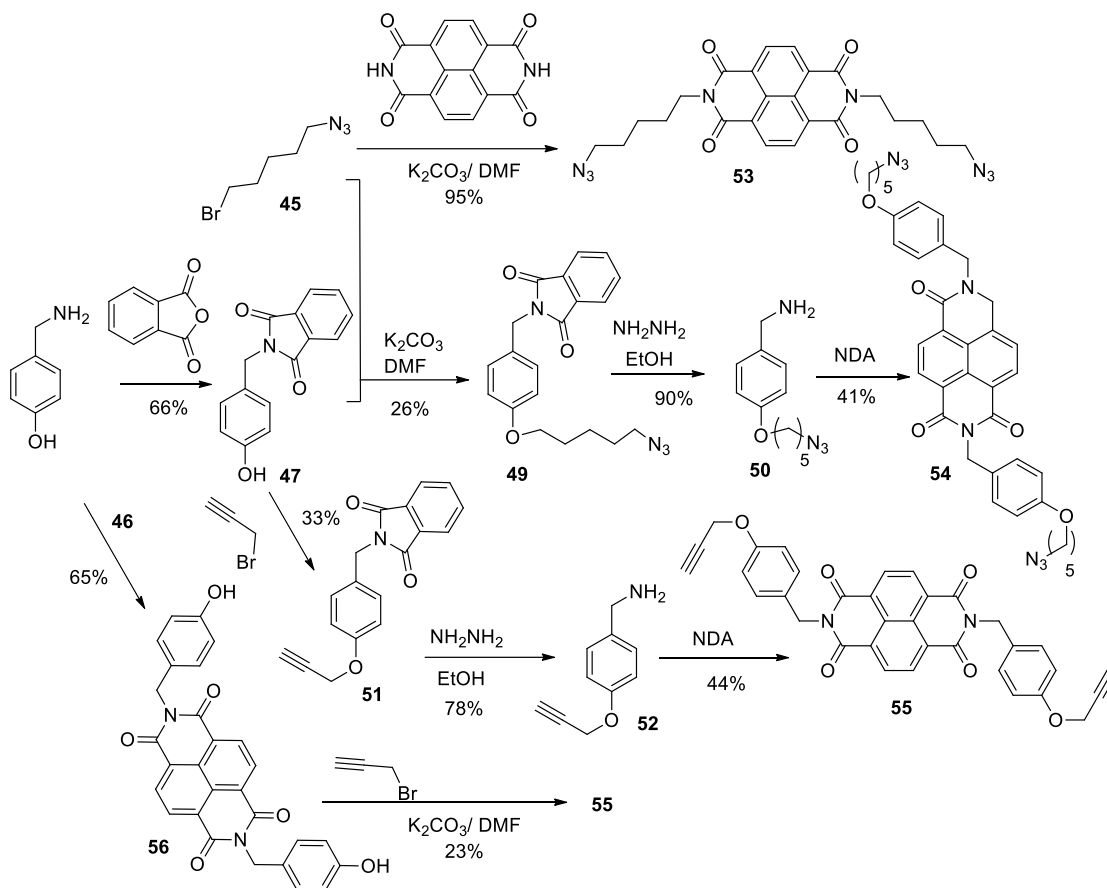
Idea în spatele ciclofanilor construite prin legarea unei unități electronodonoare (de ex. piren, naftalină) cu unități electronoacceptoare (ex. diimidă naftalenică) a fost stabilit în studii anterioare dedicate derivaților de diimidă naftalenică (NDI).^{19 20} 1,4,5,8-naftalendiimidă este un compus planar, cu activitate redox. ce are în structura sa două grupări atrăgătoare imidice legate de nucleul naftalenic, ceea ce creează o suprafață acidică. Includerea acestei părți π -electrono deficiente în structura unui agregat supramolecular este ghidată de interacțiuni π - π stacking, transfer de sarcină (CT) și interacțiuni van der Waals. Fiindcă funcționalizarea NDI-ului la atomii de azot nu influențează semnificativ proprietățile optice și electrochimice ale moleculei, grupările reactive azidice și alchinice au fost grefate în aceste poziții. În acest sens, pentru prepararea derivaților NDI **54-57**, am pregătit o strategie de sinteză prezentată în Schema 9. Înainte de O-alchilare, gruparea amino a fost protejată cu anhidridă ftalică. În continuare substituția nucleofilă a dat compușii **49** cu 26%, și **51** cu 33%. Condensarea bisanhidridei 1,4,5,8-

¹⁸ Agnew, H. D., Rohde, R. D., Millward, S. W., Nag, A., Yeo, W-S., Hein, J. E., Pitram, S. M., Tariq, A. A., Burns, V. M., Krom, R. J., Fokin, V. V., Sharpless, K. B., Heath, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 121, 5044 – 5048

¹⁹ Diac, A., Matache, M., Grosu, I., Hădade, N. D. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 817-845

²⁰ Hamilton, D. G., Sanders, J. K. M., Davies, J. E., Clegg, W., Teat, S. J. *Chem. Commun.*, **1997**, 9, 897-898

tetracarboxilnaftalinice (NDA) cu amină 4-hidroxibenzilică sau derivații **50** și **52** a furnizat NDI-urile **53-56** cu randamente bune.²¹ Spectrele RMN și MS au confirmat structura produșilor **53-56**.



Scheme 9- Sinteza deriviților NDI

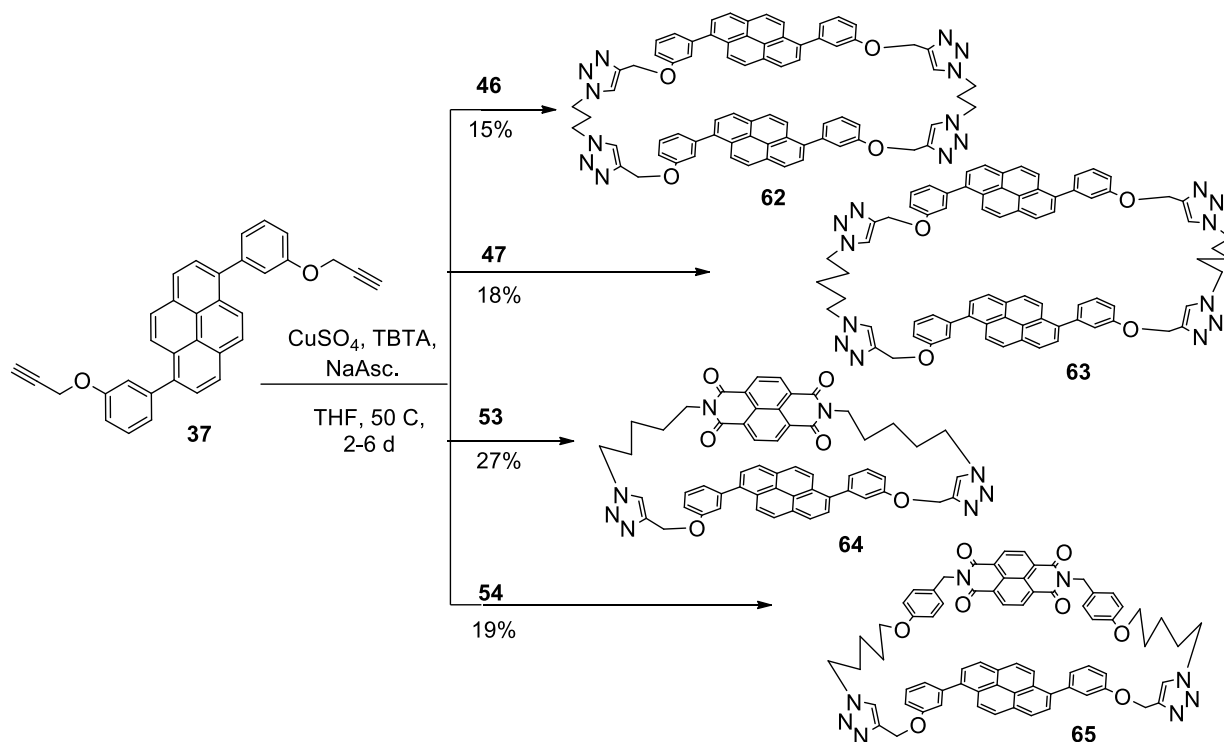
4. Sinteza de ciclofani și molecule cușcă cu unități pirenice

Cu precursorii de macrociclu la îndemână, am încercat câteva metode de macrocilizare. În prima fază am încercat aplicarea principiilor chimiei constituționale dinamice (CCD) pe aldehide și amine pirenice. Formarea legăturii covalente iminice este reacția reversibilă cea mai des folosită în CCD. Singura limitare a acestei metode constă în sensibilitatea produselor iminice la hidroliză, ceea ce provoacă dificultăți în analiza și separarea produșilor. Numeroase încercări de implicare a

²¹ Guha, S., Goodson, F. S., Roy, S., Corson, L. J., Gravenmier, C. A., Saha, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 39, 15256–15259

a aminei **57** în formarea legăturii iminice cu aldehida glutarică sau orto-, respectiv meta-ftalaldehida ne-a înșelat asteptările.

Reacția click s-a dovedit a fi un instrument puternic în sinteza moleculelor de dimensiuni mari.²² Un avantaj adus de 1,2,3-triazolul din structura acestor macrocicluri este că permite legarea noncovalentă a ionilor. Reacția de macrociclizare ‘click’ a fost efectuată utilizând condițiile de reacție clasice, și anume CuSO₄, catalizator de amina de tris(benziltriazolilmetil) (TBTA) și ascorbat de sodiu în THF (Schema 12). În urma reacției purificarea pe coloană cromatografică cu silicagel a furnizat ciclofanii **62-65** cu randamente rezonabile.



Schema 12- Sinteza ciclofanilor **62-65**

Structura pirenofanilor **62-65** a fost verificată cu ajutorul studiilor RMN și MS.

²² a) Xu, L., Li, Y., Li, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3, 582 – 602; b) Peng, R., Xu, Y., Cao, Q. *Chinese Chem. Lett.* **2018**, 29, 1465–1474

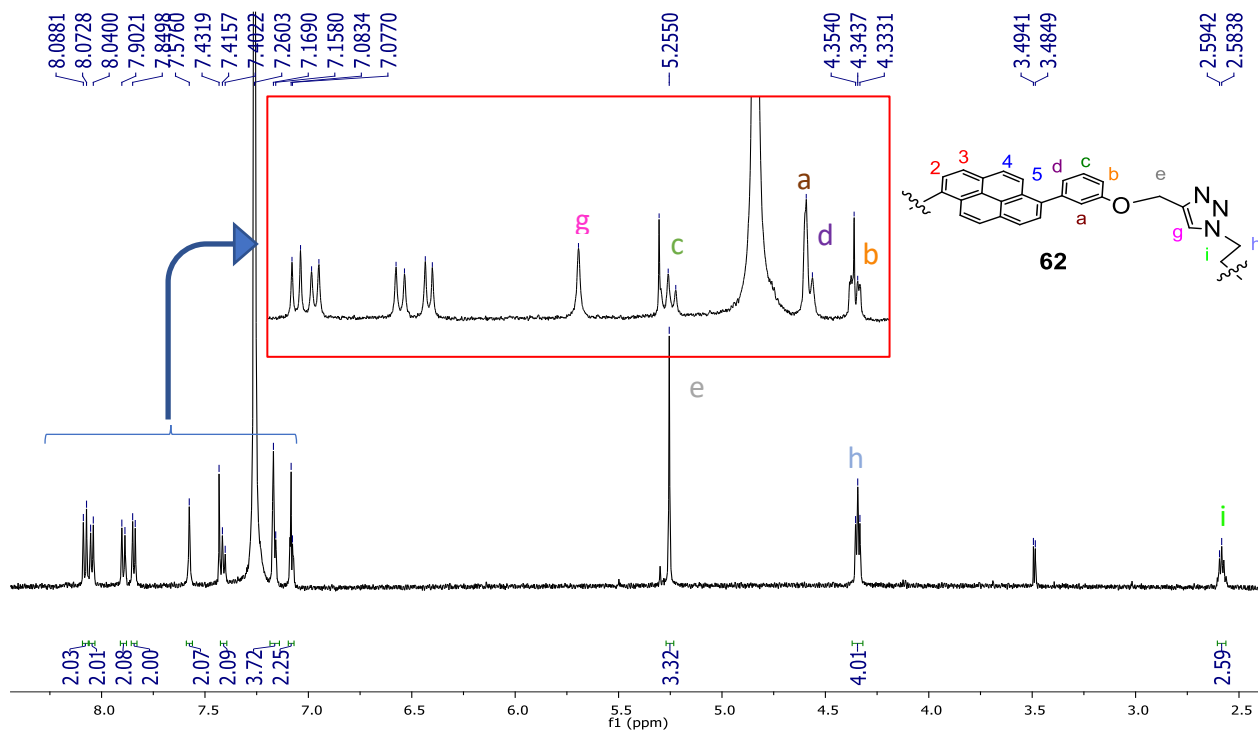


Figura 15- Spectrul ¹H NMR pirenofanului **62** înregistrat în CDCl₃, 600 MHz

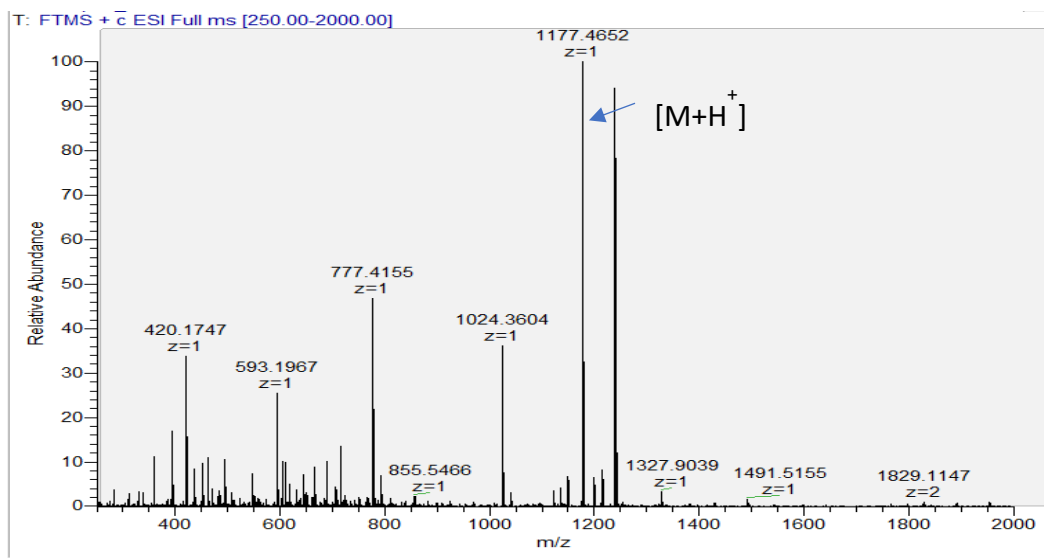


Figura 16- Spectrul de masă a compusului **62**

În Figura 16 este redat spectrul de masă al ciclofanului **62**. Picul molecular corespunzător ionului molecular protonat apare la $1177.4652 m/z$.

5. Concluzii

Au fost sintetizate două sisteme D- π -A (**40**, **41**) construite din unitatea donoare de piren și gruparea acceptoare de cianoester, separate printr-o unitate de legare fenilinică. Proprietățile optice și electrochimice ale compușilor **40-43** au fost determinate prin metode spectrale UV-Vis, și fluorescență, iar cele electronice prin voltametrie ciclică. Rezultatele obținute pentru compușii cu unități fenilnice de legare au fost comparate cu cele tienilice (**42**, **43**).

Derivați de piren mono-, di-, și tetra-substituiți au fost sintetizați din bromopireni prin cuplări Suzuki. Din acești intermediari pirenici au fost obținute 5 macrocicluri noi prin intermediul reacției 'click'. Structura lor a fost identificată prin spectroscopia RMN și spectrometria de masă.

Part C. Derivați dicetopirolopirolici în celule solare unicomponente.

II. Rezultate și discuții

1. Obiective

Luând în considerare raportările recente în domeniul celulelor solare organice unicomponente am proiectat sinteza unui nou compus. Acesta având miezul de *1,4-dicetopirolo[3,4-c]pirol* (DPP), difenilhidrazonă bogată în electroni pe un capăt, și dicianovinilul deficitar de electroni în celălalt capăt, s-ar implini condiția cerută de principiul de funcționare a celulelor solare unicomponente. (Figura 4).

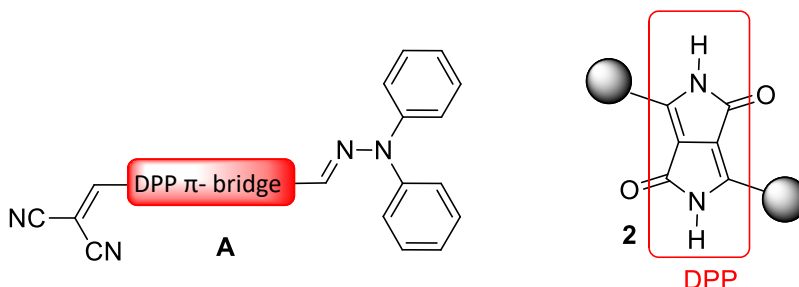
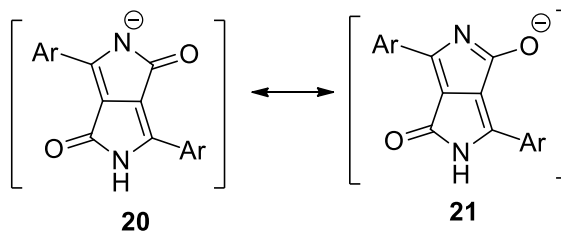


Figure 4- Structura compusului țintă

2. Sinteza moleculelor DPP

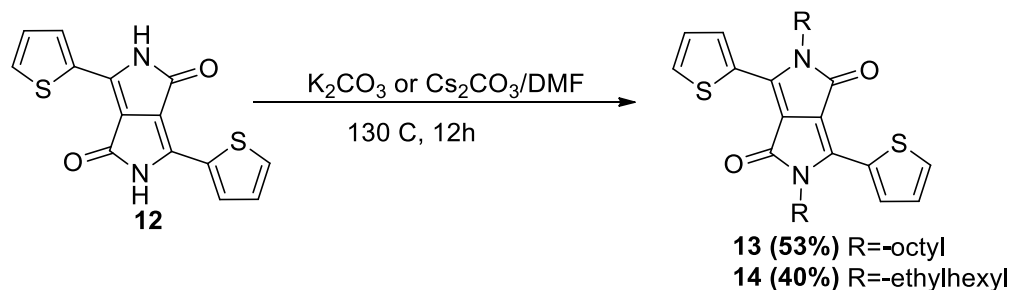
Derivații cu unități DPP, având rezistență chimică excelentă, apare într-un spectru larg de culori în funcție de gruparea aril atașată miezului. Diferența de culori în soluție *vs.* în solid se datorează interacțiunilor π - π dintre straturile de molecule din aranjamentul în stare solidă. Legătura de hidrogen intra- și intermoleculară împreună cu π - π stacking-ul fac ca molecula de DPP să fie insolubilă în solvenți organici clasici, cu excepția celor aprotici, cum ar fi DMF sau NMP.

distribuită între atomul de azot și oxigen. (Schema 7). Acest fapt poate cauza reacții secundare competente și astfel scăderea randamentului.



Schema 7- structuri mezoimerice pentru DPP deprotonat

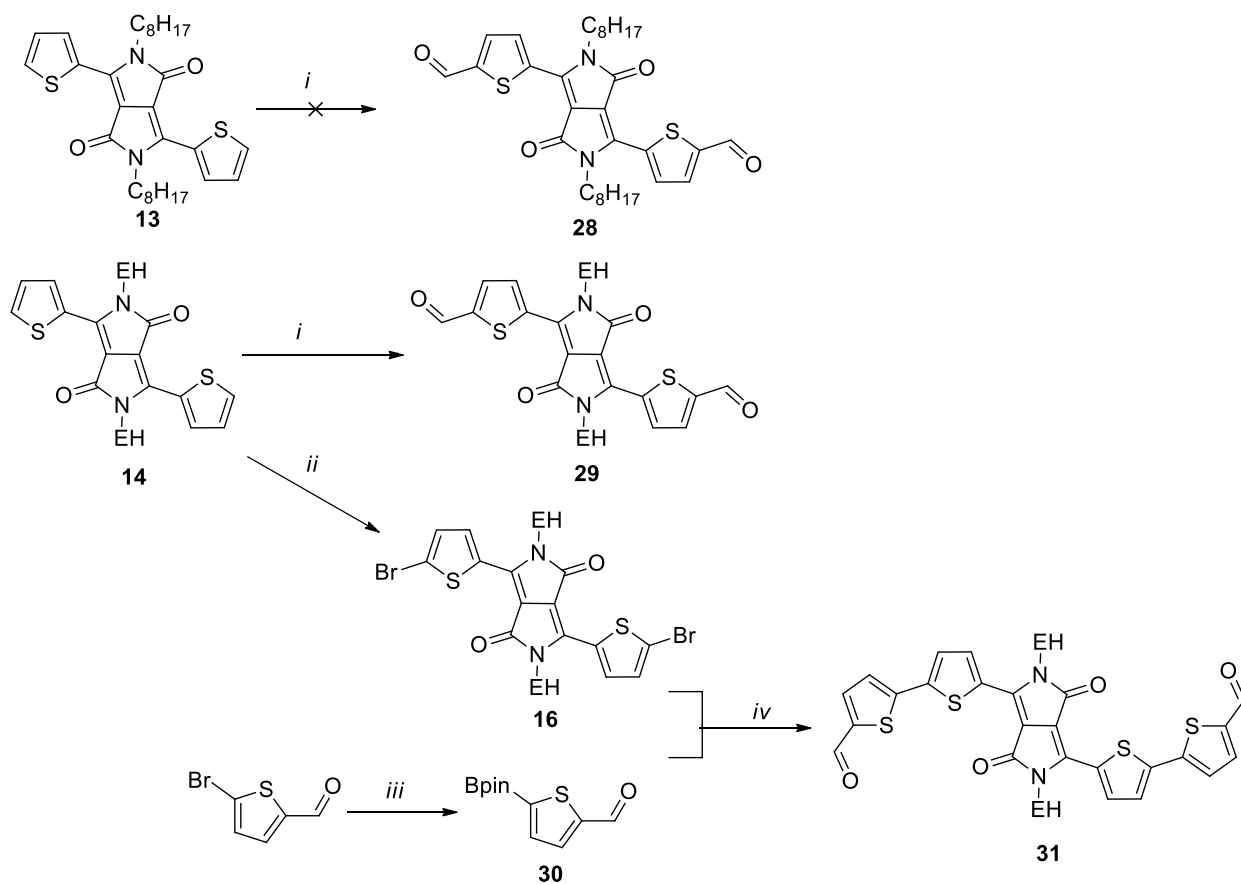
Aplicând procedurile standard de alchilarea amestecul de DPP **12**, 3 echivalenți de $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$, cantitate catalitică de eter coroană 18-crown-6 în DMF uscat a fost încălzit la 130 °C pentru 1 oră, după care bromoalchanul a fost adăugat în picături. După 12 ore de reacție produsul a fost extras cu DCM și purificat prin recristalizări (Schema 9).



Schema 9-Metoda conventională pentru alchilare DPP

În mai multe cazuri am observat formarea O-alchilatului însă izolarea pe coloană cromatografică am efectuat-o o singură dată. Din motive de fezabilitate tehnică, purificarea pe diferența de solubilitate a asigurat un acces mai rapid la derivatul N,N-disubstituit.

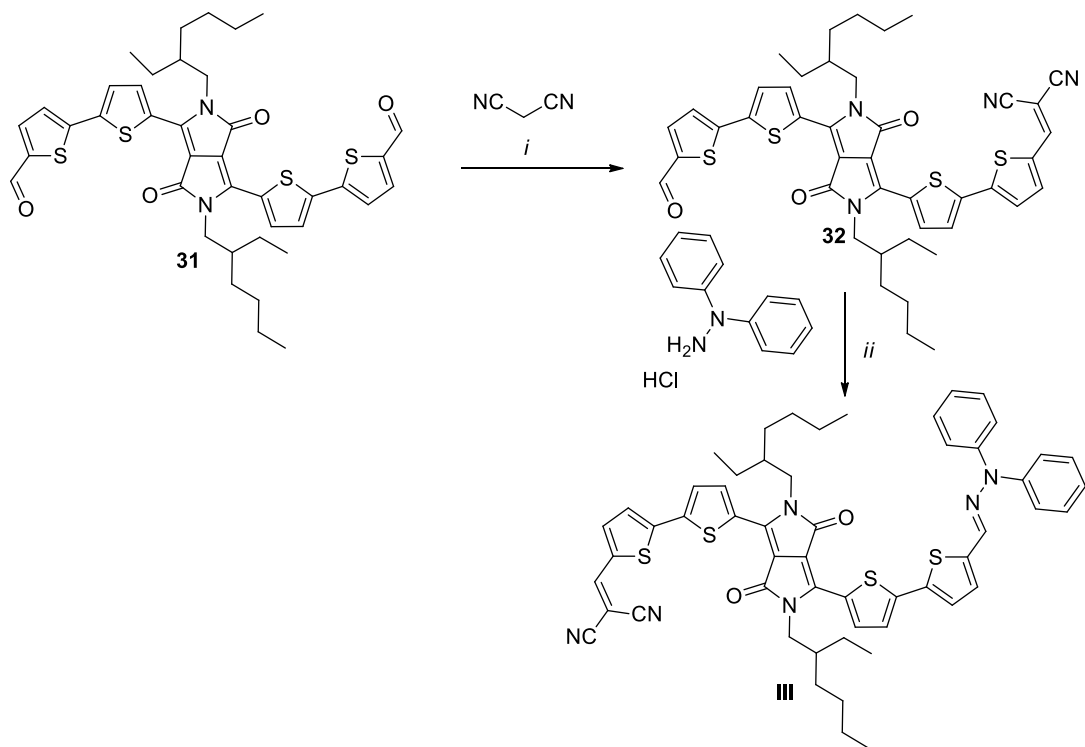
Etapă următoare a constat în formilarea tiofenilor în pozițiile 5,5'. Derivatul **13** a fost supus litierii în acord cu procedura descrisă de Janssen et al. **Error! Bookmark not defined.** Solubilizarea intermediarului **13** în THF și apoi răcirea soluției la -78 °C a indus agregarea materiei prime care a fost recuperată din reacție sub forma unui precipitat. După această întâmplare am hotărât schimbarea lanțului octil cu un alchil ramificat de 2-etilhexil ce are o putere de solubilizare mult mai bună. În plus, am negociat grafarea aldehidei pe moleculă prin intermediul unei alte grupări de tiofen. (Schema 11).



Schema 11- *i)* LDA, -78 °C, 2h, DMF -78 °C → 0 °C; *ii)* NBS, rt., 2h, 43%; *iii)* bispinacolatodiboron, KOAc, Pd(PPh₃)Cl₂, 1,4-dioxane, 80 °C, 6h, 86 %; *iv)* Pd(PPh₃)₄, THF, Na₂CO₃, 12 h, reflux, 82%

În etapa următoare am bromurat compusul **14** cu NBS (*N*-bromosuccinimide) la temperatura camerei. Apoi am sintetizat precursorul **30** prin bromilarea 2-bromo-5-formiltiofenului comercial. În final, cuplarea Suzuki între **16** și **30** a fost efectuată în THF cu baza de Na₂CO₃ și catalizatorul Pd(PPh₃)₄. Randamentele obținute au fost: 43% pentru **16**, 86% pentru **30** și 82% pentru **31**.

Condensarea Knoevenagel a dialdehidei **31** cu malononitrile a avut loc în CHCl₃ uscat în prezența trietilaminei (Schema 12). Monoaldehida **32** a fost separată pe coloană cromatografică, iar structura acesteia a fost confirmată prin RMN și MS..



Schema 12- *i)* CHCl₃, Et₃N, rt; 12 h, 70%; *ii)* NaAc, DCE, rt., 6h 45%

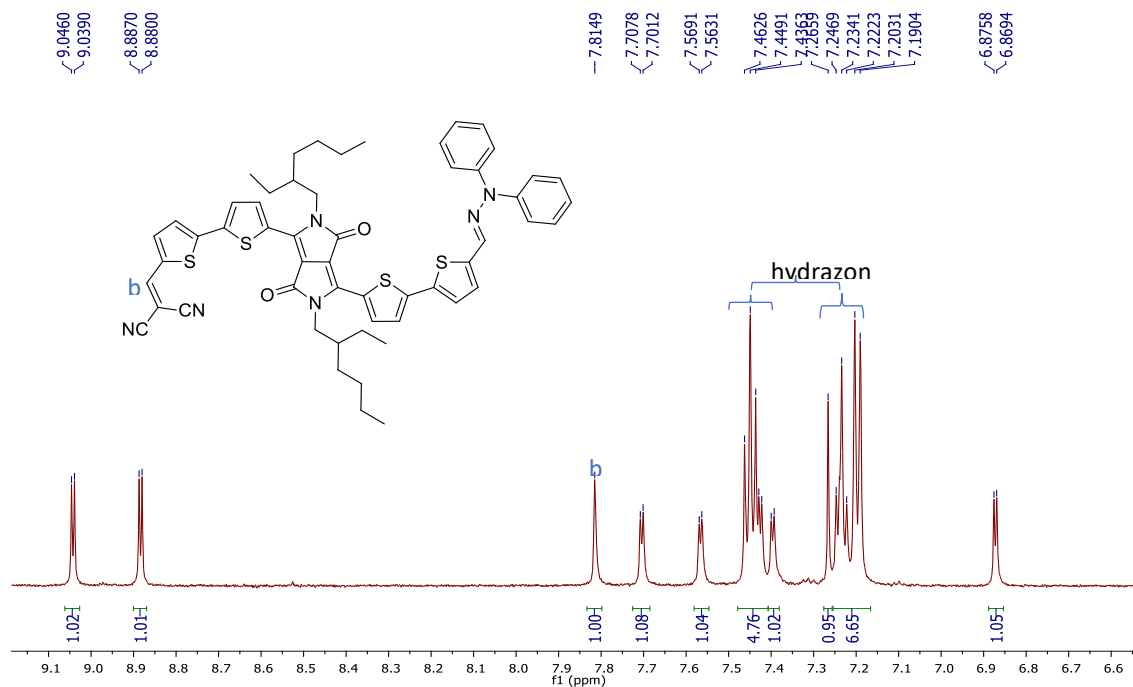


Figura 8- Zona aromatică a spectrului ¹H NMR compusului țintă **III** (CD₂Cl₂, 400 MHz)

Ultimul pas în sinteza a fost condensarea intermediarului **32** cu hidroclorură de 1,1-difenilhidrazină. În Figura 8 este prezentată zona aromatică a spectrului ^1H NMR a compusului **III**. Absența semnalului aldehydic de la 9.89 ppm, și apariția semnalelor fenilice suprapuse din hidrazonă indică obținerea produsului final.

Pentru analiza compusului **III** am folosit spectrometria de masă.

În spectrul de masă prezentat în Figura 10, specia ionică detectată la 959.3334 m/z corespunde ionului molecular protonat $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Spectrele de absorbție UV-vis au fost înregistrate atât în soluție (DCM, 1×10^{-5} M), cât și în film (film depus pe quartz cu tehnica spin-coating) la diferite temperaturi. Așa cum se poate observa din Figura 9 maximul de absorbție (λ_{max}) suferă o deplasare batocromă de la 652 nm la 690 nm. Această deviație se datorează îmbinării moleculare în stare solidă.

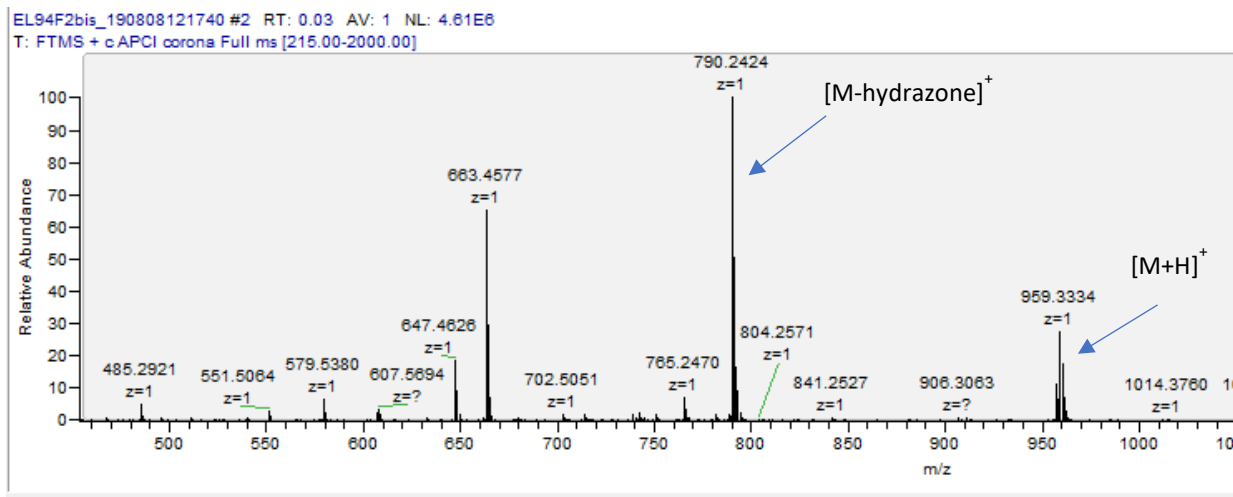
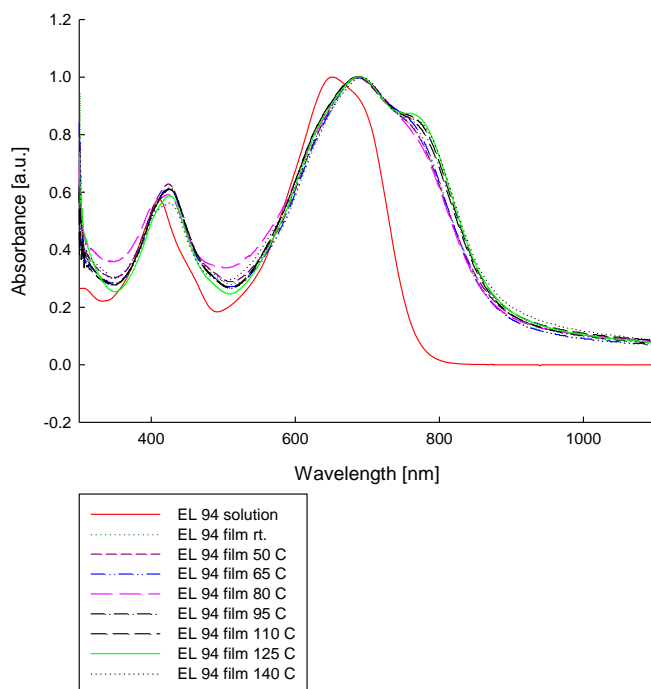


Figura 10- Spectrul HRMS (APCI) al compusului **III**

Proprietățile redox au fost investigate prin voltametrie ciclică utilizând sistemul convențional de trei electrozi. Energiile orbitalilor moleculari de frontieră (E_{HOMO} și E_{LUMO}) au fost calculate pe baza voltamogramelor.

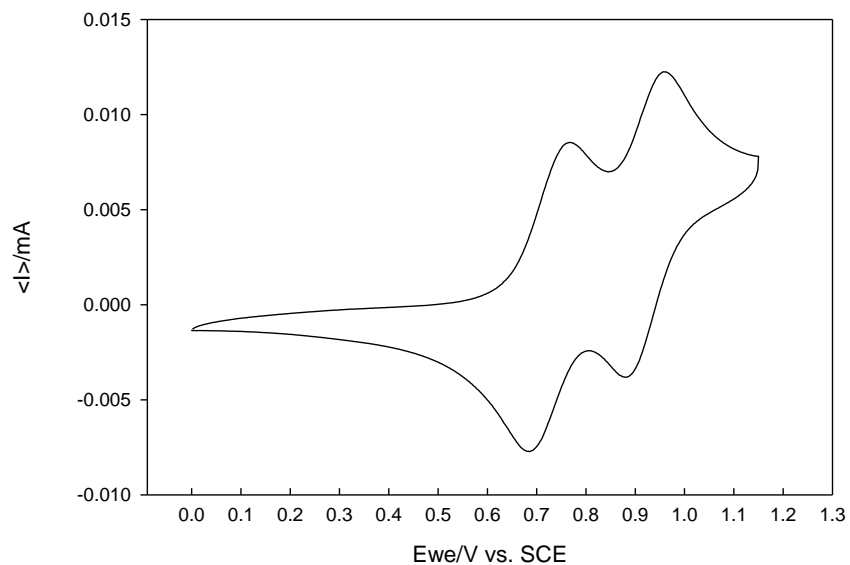


Figura 11- curba de oxidare pentru compusului **III** în 0.10 M Bu_4NPF_6/DCM , Pt electrodes, Ref. SCE, viteza de scanare 100 mV s^{-1} .

Produșii secundari de condensare **33** și **34** prezentați în Figura 12, au fost izolați și caracterizați la rândul lor. Proprietățile optoelectronice sunt colectate în Tabelul 2

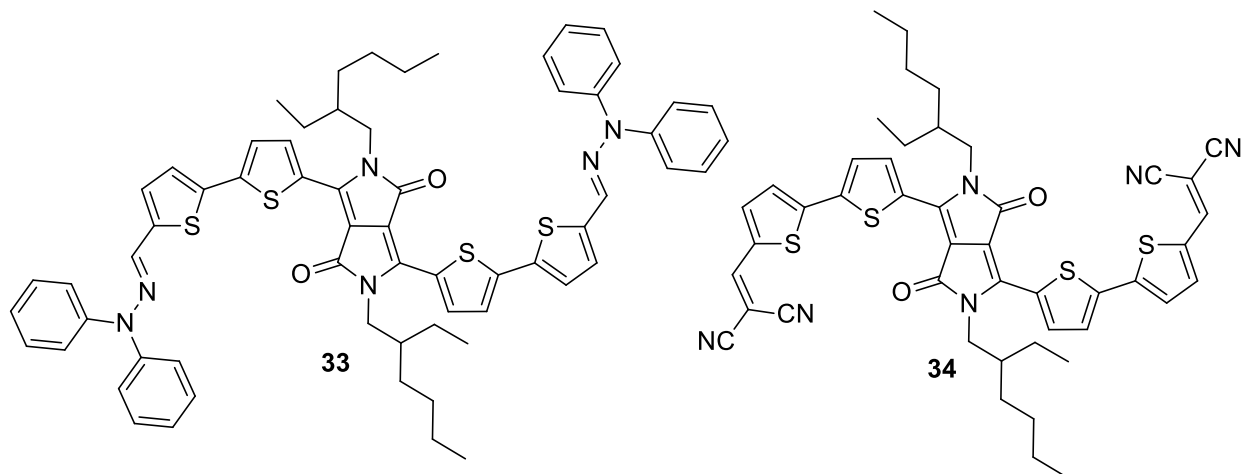


Figura 12- Derivați simetrici **33** și **34**

Table 2- Date de UV-Vis și voltametrie ciclică

Compus	λ_{\max} (solution) [nm]	λ_{onset} [nm]	E_g^{opt} [eV]	ΔE [eV]	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
III	411, 652	766	1.61	1.90	0.76	-0.93	-5.61	-3.71
33	401, 626	731	1.69	1.98	0.64	-1.22	-5.51	-3.53
34	439, 643	755	1.64	1.92	0.98	-0.85	-5.84	-3.91

3. Asamblarea și testarea dispozitivului

În vederea testării compușilor obținuți în structura celulelor solare, am fabricat celule având morfologie diferită: bistrat depus direct, direct BHJ (bulk-heterojunction) și BHJ inverse. Mai mult de atâta, performanța compusul **III** a fost evaluată și în celule solare unicomponente. Structura fiecărei celule este redată în Tabelul 3.

Table 3- Celulele solare confecționate din compușii **III**, **33** și **34**

OSC type	Cell structure	Active Layer
Direct Single	ITO/PEDOT:PSS/Active Layer/Al	Compound III
Direct Bilayer	ITO/PEDOT:PSS/Active Layer/Al	Compound III/C60
Direct BHJ	ITO/PEDOT:PSS/Active Layer/Al	Compound (III): PC ₆₁ BM
Inverted BHJ	ITO/ZnO/Active Layer/MoO ₃ /Al	Compound (III/33/34): PC ₆₁ BM

Mai întâi compusul **III** a fost testat în compoziția celulei unicomponente directe. Cu toate că stratul activ s-a depus cu ușurință, rezultatele nu arătau caracteristici bune, ceea ce înseamnă că acest compus cu scheletul molecular D- π -A nu acționează ca moleculă ambivalentă.

Luând în considerare rezultatele obținute pentru compusul **III**, produșii secundari **33** și **34** au fost testați numai în compoziții BHJ. Eficiența cea mai bună (PCE=1.17%) a fost obținută în compoziția celulei **Inverted BHJ** cu raport de masă 1:3 cu PC₆₁BM.

În Tabelul 4 sunt colectate cele mai bune rezultate

Tabelul 4- Proprietățile electronice ale celulelor

Comp.	OSC type	Raport de masă	Grosimea stratului activ [nm]	electrical characteristics				Condiții de măsurare
				Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	
III	Direct Bilayer	N/A	50	0.65	0.95	48.22	0.30	Ambient
III	Direct BHJ	1:1 (III :PC ₆₁ BM)	70	0.76	2.80	29.24	0.63	Ambient
		1:2 (III :PC ₆₁ BM)	70	0.79	4.16	32.67	1.08	Ambient
		1:3 (III :PC ₆₁ BM)	70	0.77	3.41	32.81	0.86	Ambient
III	Inverted BHJ	1:1 (III :PC ₆₁ BM)	70	0.82	3.34	30.46	0.83	90°C
		1:2 (III :PC ₆₁ BM)	70	0.55	5.06	37.58	1.05	90°C
		1:3 (III :PC ₆₁ BM)	70	0.80	5.52	32.30	1.43	90°C
		1:4 (III :PC ₆₁ BM)	70	0.80	4.56	31.67	1.15	90°C
33	Inverted BHJ	1:3 (33 :PC ₆₁ BM)	80	0.72	4.89	33.50	1.17	90°C
34	Inverted BHJ	1:1 (34 : III)	80	0.71	0.47	32.25	0.11	110 C

4. Conclusions

Acest studiu a avut ca obiect sinteza unui nou compus de tip D- π -A pe bază de DPP pentru a fi valorificat în dispozitive fotovoltaice. Miezul de DPP a fost sintetizat prin metoda clasică cu succinat. Grupări solubilizante 2-etilhexil au fost grefate pe unitatea centrală. Alte unități de tiofen au fost introduse pe scheletul molecular prin reacția de cuplare Suzuki. Compusul țintă a fost preparat prin condensări succesive, mai întâi cu malononitril, apoi cu *N,N*-difenil hidrazină. Producții secundari simetrice **33** și **34** au fost la rândul lor purificați și caracterizați prin RMN, MS, UV-Vis și CV.

Compușii au fost testați ca strat activ în structura celulelor solare organice de tip **Direct Single**, **Direct Bilayer**, **Direct BHJ** and **Inverted BHJ**. Cea mai bună conversie fotovoltaică a energiei de 1.43%, a fost obținută cu **BHJ Inverse**, această fiind cu 30% mai mare decât **BHJ Direct** (1.08%). În fiecare caz tratamentul termic la 90°C a îmbunătățit eficiența.

PUBLICAȚII

1. *Thiophene-based macrocycles via the Suzuki-Miyaura cross coupling reaction*
Anca Petran, Anamaria Terec, Elena Bogdan, Albert Soran, **Eszter Lakatos**, Ion Grosu
Tetrahedron **2014**, 70, 6803-6809
doi:/10.1016/j.tet.2014.07.061
2. *Mono- and di-substituted pyrene-based donor-p-acceptor systems with phenyl and thienyl p-conjugating bridges*
Monica Irina Nan, **Eszter Lakatos**, Gavril-Ionel Giurgi, Lorant Szolga, Riccardo Po, Anamaria Terec, Siriporn Jungsuttiwong, Ion Grosu, Jean Roncali *Dyes and Pigments* **2020**, 181:108527
doi:10.1016/j.dyepig.2020.108527