

***Materiale Active pentru Celule Solare Organice Inovatoare și
Catalizatori Eterogeni Inteligenți pe bază de
Materiale Aromatice Poroase***

Natalia Terenti

Teză de doctorat în Chimie Organică

Școala doctorală a Facultății de Chimie și Inginerie Chimică

Cluj-Napoca

Data prezentării publice, 7 iulie 2022

Cluj-Napoca

Juriu:

***Președintele
comisiei: Acad. Cristian Silvestru***

***Universitatea Babeș-Bolyai,
Cluj-Napoca, România***

***Conducător
științific: Prof. Dr. Ion Grosu***

***Universitatea Babeș-Bolyai,
Cluj-Napoca, România***

Referenți: Conf. Dr. Niculina-Daniela Hădade

***Universitatea Babeș-Bolyai,
Cluj-Napoca, România***

Prof. Dr. Vasile. I. Pârvulescu

***Universitatea din București,
România***

Conf. Dr. Augustin Mădălan

***Universitatea din București,
România***

Cuprins

Introducere generală	4
Partea I. Contribuții aduse în domeniul celulelor solare organice	5
1. Considerații generale	5
2. Contribuții originale	5
2.1. Indacenoditiofen (IDT) pentru noi clase de compuși donori și acceptori	5
2.1.1. Acceptori având la bază izomeri ai indacenoditiofenului	5
2.1.1.1. Sinteza compușilor	5
2.1.1.2. Investigarea compușilor în stare solidă	7
2.1.1.3. Proprietăți optice și electrochimice	8
2.1.1.4. Calcule teoretice	10
2.1.2. Acceptori și donori pe bază de indaceno[1,2-<i>b</i>:5,6-<i>b'</i>]ditiolen	10
2.1.2.1. Sinteza compușilor	10
2.1.2.2. Proprietăți optice și electrochimice	12
2.1.2.3. Calcule teoretice	15
2.1.2.4. Evaluarea proprietăților fotovoltaice	15
2.2. Molecule mici de tipul donor-acceptor pentru celule solare unicomponente	16
2.2.1. Sinteza noilor compuși	17
2.2.2. Investigarea compușilor în stare solidă	18
2.2.3. Proprietăți optice și electrochimice	20
2.2.4. Calcule teoretice	22
2.2.5. Evaluarea proprietăților fotovoltaice	22
3. Concluzii	23

Partea II. Contribuții aduse în domeniul materialelor poroase aromatice (PAFs) și a catalizei eterogene	24
1. O scurtă introducere despre materiale poroase aromatice	24
2. Contribuții originale în domeniul catalizei eterogene	24
2.1. Sinteza și caracterizarea noilor structuri PAFs	25
2.2. Proprietățile catalice ale PAF-urilor	25
2.2.1. Catalizatori în reacții de cuplare Suzuki-Miyaura	25
2.2.2. Catalizatori în reacții de cuplare Stille	27
2.2.3. Catalizatori în reacții de cicloadiție azidă-alchină catalizate de Cu(I) (CuAAC)	28
2.2.4. Catalizatori în reacții de cuplare Sonogashira	29
2.2.5. Catalizatori în reacții CuAAC – Sonogashira într-o singură etapă	30
3. Concluzii	31
Concluzii generale	33
Lista publicațiilor	34

Cuvinte cheie: celule solare organice, acceptori, donori, materiale unicomponente, materiale aromatice poroase, cataliză eterogenă

Introducere generală

Teza, structurată în două părți distincte, prezintă contribuțiile aduse în domeniul celulelor solare organice și al catalizei eterogene.

Prima parte cuprinde un studiu detaliat al proprietăților optoelectronice și fotovoltaice ale unor serii de compuși noi de tipul acceptor-donor-acceptor (A-D-A) și donor-acceptor (D-A).

În scopul de a investiga influența modului de legare a unităților de tiofen laterale la unitatea centrală de fenil asupra proprietăților optoelectronice au fost sintetizați trei izomeri ai indacenoditiofenului. Proprietățile lor au fost investigate prin voltametrie ciclică, fluorescență și spectroscopie UV-Vis.

În continuare, am decis să sintetizăm o serie de compuși bazați pe structura indacenoditiofenului **IDT-1** prin modificarea unităților acceptoare terminale. Un studiu comparativ al noilor compuși, simetrici și nesimetrici, confirmă posibila utilizare a acestora ca și materiale semiconductoare de tip *p* și *n* pentru celule solare organice de tipul *bulk heterojunction* (BHJ OSC).

Următorul capitol include o analiză sistematică a relației dintre structura chimică – proprietăți și eficiența puterii de conversie a unor molecule mici de tipul D-A, în care unitatea dooare (derivați de triarilamină) este conectată la unitatea acceptoare (derivați ai indandionei) prin intermediul unor punți conjugate de tiofen și fenil. Compușii au fost utilizați ca și material activ în celule solare organice unicomponente (SMOSCs) atât în structuri directe cât și inverse.

Cea de a doua parte a tezei conține sinteza, caracterizarea și investigarea proprietăților catalitice a două materiale poroase bazate pe un linker liniar și unități tetraedrice. În timpul sintezei, noile materiale aromatice poroase (*Porous Aromatic Frameworks - PAFs*) (și anume **PAF-1** și **PAF-2**) au reținut în structura lor specii de cupru (I), paladiu (II) și paladiu (0), și au fost utilizate în continuare ca și catalizatori pentru reacții de cuplare catalizată de compuși ai paladiului sau cuprului.

Partea I: Contribuții aduse în domeniul celulelor solare organice

1. Considerații generale

O celulă solară sau o celulă fotovoltaică, reprezintă un instrument electric utilizat pentru a transforma lumina solară în electricitate datorită efectului fotovoltaic. În funcție de tipul materialului utilizat ca și strat activ, celulele solare pot fi organice sau anorganice. În pofida tuturor avantajelor pe care celulele solare organice le prezintă, în special costurile mici și metodele de fabricare, încă este necesară o dezvoltare tehnologică importantă pentru a putea fi aplicate pe scară largă.

2. Contribuții originale

2.1. Indacenoditiofen (IDT) pentru noi compuși donori și acceptori

2.1.1. Acceptori având la bază izomeri ai indacenoditiofenului

Un studiu fundamental a fost efectuat pentru a determina influența modului de legare a unităților de tiofen laterale la unitatea de fenil centrală asupra proprietăților optice și electrochimice ale compușilor: schimbând de la structura obișnuită de indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiufen (**IDT-1**) la indaceno[2,1-*b*:6,5-*b'*]ditiufen (**IDT-2**) și indaceno[1,2-*c*:5,6-*c'*]ditiufen (**IDT-3**).

2.1.1.1. Sinteza compușilor

Compușii țintă prezentați în acest subcapitol au la bază un sistem de inele conjugate format din unitatea donoare de indacenoditiofen (IDT) având grefate pe catenele laterale unități de tetrahexilfenil și dicianovinil ca unități acceptoare terminale (A) (figura 1).¹

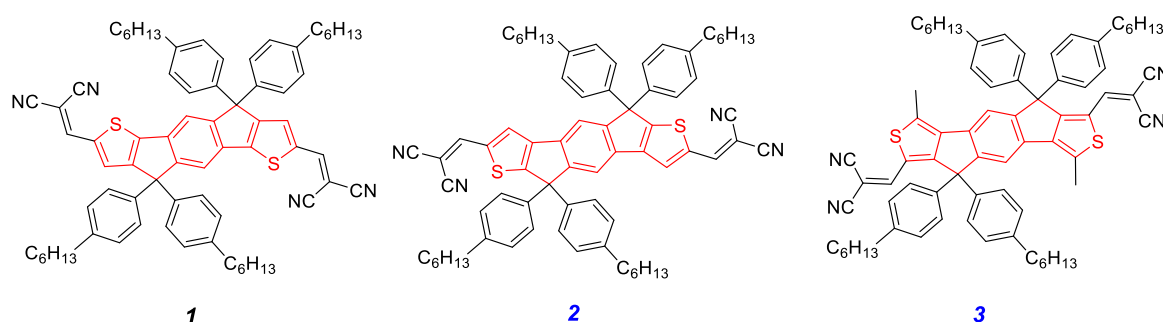
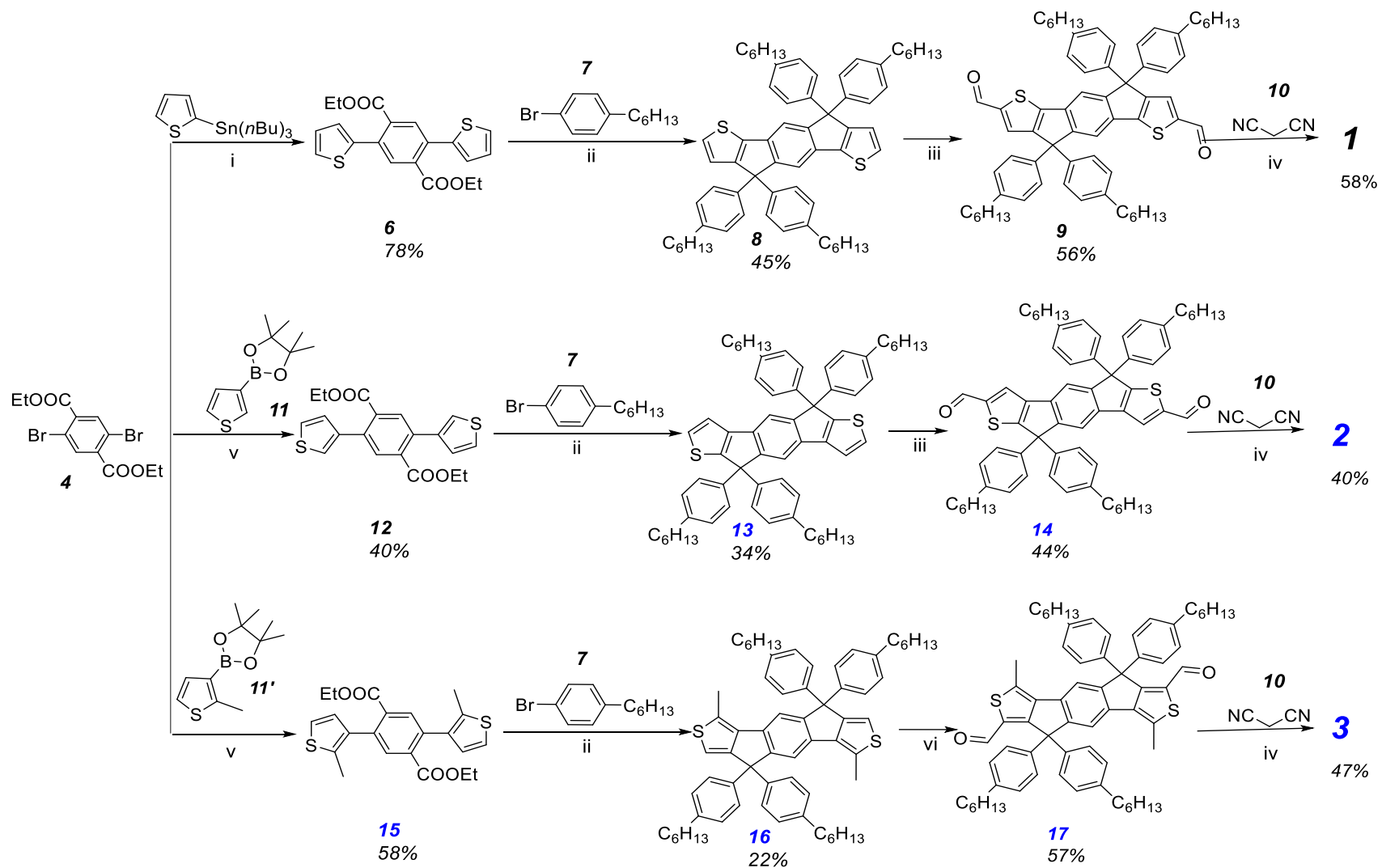


Figura 1. Structura chimică a compușilor țintă **1**, **2** și **3**

¹ N. Terenti, A. P. Crisan, S. Jungsttiwong, N. D. Hădade, A. Pop, I. Grosu and J. Roncali, *Dyes Pigm.*, 2021, **187**, 109116;



Schema 1. Schema de obținere a compușilor **1**, **2** and **3**: i) toluen anhidru, Pd(PPh₃)₄, 100°C, 24 h; ii) THF anhidru, *n*BuLi, -78°C; AcOH/H₂SO₄, reflux, 4 h; iii) 1,2-DCE, POCl₃, DMF, 65°C, 12 h; iv) toluen anhidru, piridină, reflux; v) toluen, Pd(dppf)Cl₂, Cs₂CO₃, 100°C, 48 h; vi) DCM, TiCl₄, Cl₂CHOCH₃, r.t.

În schema 1 este prezentată sinteza compușilor **1–3**. Primul intermediar 2,5-bis(2'-tiofenil) dietiltereftalat a fost obținut printr-o reacție de cuplare Stille (în cazul compusului **6**) sau printr-o reacție de cuplare Suzuki-Miyaura (în cazul compușilor **12** și **15**). La tratarea 1-bromo-4-hexilbenzenului (**7**) cu *n*BuLi la -78°C , a fost obținut un intermediar organolitiat care a reacționat în continuare cu derivatul ditienil-tereftalat corespunzător pentru a obține (după o reacție de ciclizare intramoleculară în mediu acid) derivatul de IDT corespunzător **7**, **13** și **16**. Intermediarii dialdehidă **9** și **14** au fost obținuți printr-o reacție Vilsmeier, în prezență de POCl_3 și DMF anhidru în 1,2-dicloroetan, în timp ce intermediarul dialdehidă **17** a fost obținut printr-o reacție de formilare Rieche. Compușii țintă au fost obținuți printr-o reacție de condensare Knoevenagel a aldehydelor corespunzătoare (**9**, **14** and **17**) cu malononitril **10**.

2.1.1.2. Investigarea compușilor în stare solidă

Monocristale ale compușilor **9**, **14** și **2** au fost obținute prin evaporarea lentă a unui amestec de eter de petrol și diclorometan și analizate prin difracție de raze X. Compușii **9** și **14** cristalizează în grupul spațial centrosimetric monoclinic (*P-1*), având două molecule în unitatea asimetrică, în timp ce compusul **2** cristalizează în grupul spațial centrosimetric triclinic (*P-1*), cu o singură moleculă prezentă în celula unitară asimetrică. Partea de indacenoditiofen a derivaților **9** și **14** este complet plană în care ambele grupări formil prezintă configurații *S-cis* (figura 2). În cazul compusului **9** nu se observă interacții intermoleculare în rețeaua cristalină.

În cazul compusului **14**, structura cristalografică dezvăluie interacțiuni intermoleculare între atomii de H dintre o grupare hexil și blocul de indacenoditiofen al unei molecule vecine ($\text{H}\cdots\pi$, $d = 2,753 \text{ \AA}$), rezultând un lanț supramolecular.

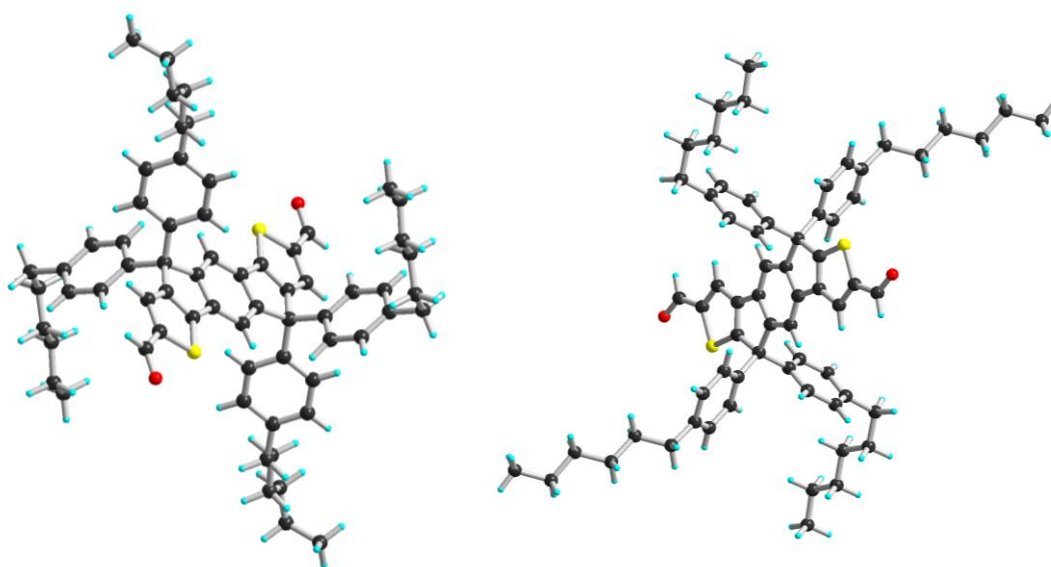


Figura 2. Structura cristalografică a compușilor **9** (stânga) și **14** (dreapta)

În cazul compusului **2**, sistemul conjugat indacenoditiofen-dicianovinil este de asemenea complet plan având ambele unități acceptoare dicianovinil în configurație *S-cis*. În rețeaua cristalină, fiecare moleculă formează legături supramoleculare cu două molecule vecine aranjate pe ambele părți ale centrului de IDT. Unitățile de indacenoditiofen sunt aranjate paralel între ele la o distanță de 3,389 Å în modul cap-coadă.

2.1.1.3. Proprietățile optice și electrochimice

Proprietățile de absorbție ale compușilor țintă **1**, **2**, **3** și ale intermediarilor corespunzători acestora au fost investigate prin spectroscopie de absorbție UV-Vis. Spectrele de absorbție UV-Vis au fost înregistrate atât în soluții de diclorometan, cât și în filme subțiri depuse pe sticlă, iar datele corespunzătoare sunt colectate în tabelul 1. În spectrele de absorbție ale compușilor țintă prima tranziție se observă în intervalul 300–400 nm și poate fi atribuită tranziției π - π^* din unitatea de indacenoditiofen, în timp ce benzile de absorbție din domeniul 400–600 nm în cazul compusului **1**, 400–500 nm în cazul compusului **2** și 400–450 nm în cazul compusului **3** (figura 3) pot fi atribuite transferului intern de sarcină (*Internal Charge Transfer - ICT*) dintre unitatea de indacenoditiofen (IDT) bogată în electroni și grupările dicianovinil (DCV).

Tabelul 1. Datele optoelectronice experimentale ale compușilor finali și ale intermediarilor corespunzători

COMPUS	UV-VIS		Voltametrie ciclică	
	În soluție CH ₂ Cl ₂ (λ [nm])	Film (λ [nm])	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)
8	348, 366	336, 353, 372	0.73, 1.00	-1.15
9	408, 430	413, 438	-	-1.40
1	495, 528	502, 528	1.39	-0.93, -1.14
13	319, 333	321, 336	1.14	-1.07
14	306, 327, 373	313, 331, 373	1.4	-
2	328, 344, 450	330, 346, 451	1.47	-1.15
16	330, 337, 344	331, 340, 348	1.19	-0.96
17	305, 320, 370	303, 320, 375	1.43	-
3	309, 371, 426	342, 388, 444	1.49	-1.35

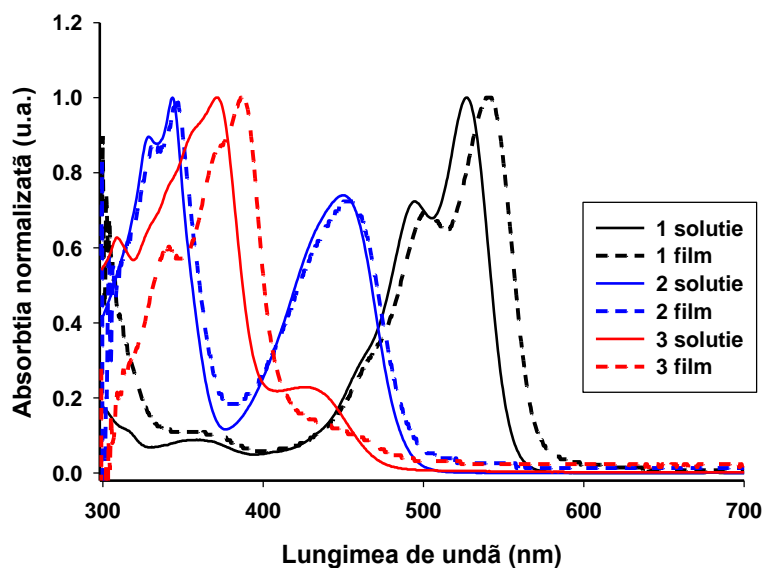


Figura 3. Spectrele de absorbție UV-Vis în soluție ale compușilor **1** (linie neagră), **2** (linie albastră) și **3** (linie roșie) și în film subțire (linie întreruptă)

Proprietățile electrochimice ale compușilor finali și ale intermediarilor corespunzători au fost investigate prin voltametrie ciclică (*Cyclic Voltametry - CV*) folosind ca și electrolit o soluție de 0.1 M Bu_4NPF_6 în diclorometan. Datele CV ale derivaților intermediari (unitățile de IDT (**8**, **13** și **16**) și ale dialdehidelor corespunzătoare (**9**, **14** și **17**)) sunt prezentate în tabelul 1.

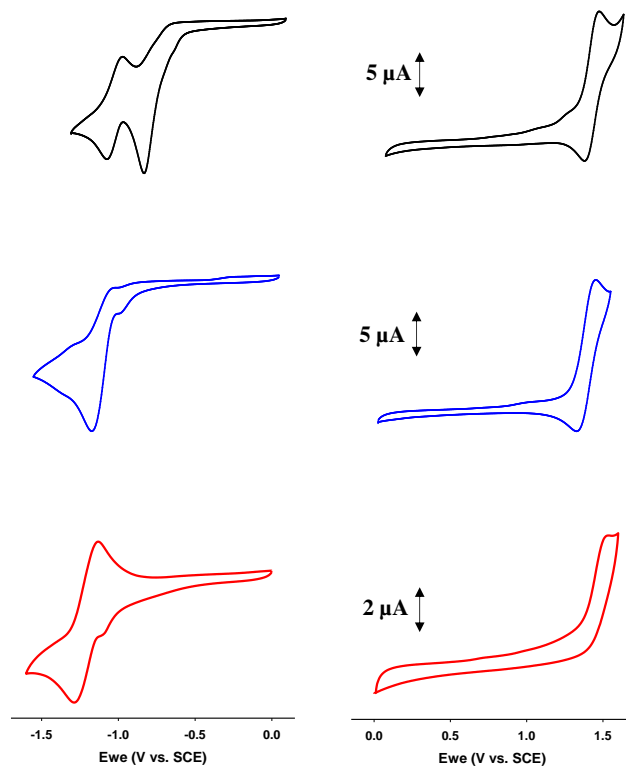


Figura 4. Voltamogramele ciclice ale compușilor **1** (sus), **2** (mijloc) și **3** (jos) folosind ca electrolit o soluție de 0.1 M Bu_4NPF_6 în diclorometan, cu o viteză de scanare de 100 mV/s, electrozi de Pt, ref. electrodul de calomel

2.1.1.4. Calcule teoretice

Valorile experimentale pentru orbitalul molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie (*Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO*) și orbitalul molecular neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO*) au fost calculate folosind datele obținute în urma procesului de oxidare și reducere și comparate cu date teoretice optimizate (tabelul 2).

Tabelul 2. Datele optoelectronice calculate și teoretice

<i>Compus</i>	<i>Experimental^a</i>			<i>Teoretic^b</i>		
	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
1	-5.91	-3.88	2.03	-5.86	-3.31	2.55
2	-5.99	-3.78	2.21	-5.93	-2.93	3.00
3	-6.02	-3.72	2.30	-5.98	-2.81	3.18

^ade la startul undelor de oxidare și reducere folosind un *offset* de -4,68 eV

^bdin datele optimizate teoretic

2.1.2. Acceptori și donori pe bază de indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiolen

Deoarece izomerul bazat pe unitatea de indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiolen (**IDT-1**) a prezentat cele mai potrivite proprietăți optoelectronice pentru utilizarea în celule solare, am decis să studiem în continuare noi compuși având ca unitate centrală **IDT-1**, și diferite grupări terminale pentru a evalua potențialul acestor compuși ca și materiale semiconductoare în celule solare organice. Proprietățile fotovoltaice ale compușilor obținuți au fost studiate în celule solare cu structură inversă de tip *bulk heterojunction (BHJ OSC)* și sunt discutate prin prisma relației structură - proprietăți.

2.1.2.1. Sinteza compușilor

Compușii prezentați în acest subcapitol au în structura lor unități centrale de indacenoditiolen și diverse unități terminale provenite din 3-etil-2-tioxotiazolidin-4-onă

18, 2-(etiltio)thiazol-4(5*H*)-onă **19**, 1,1-dicianometilen-3-indanonă **20**, **21**, și 2-benzofuran **22** (figura 5).²

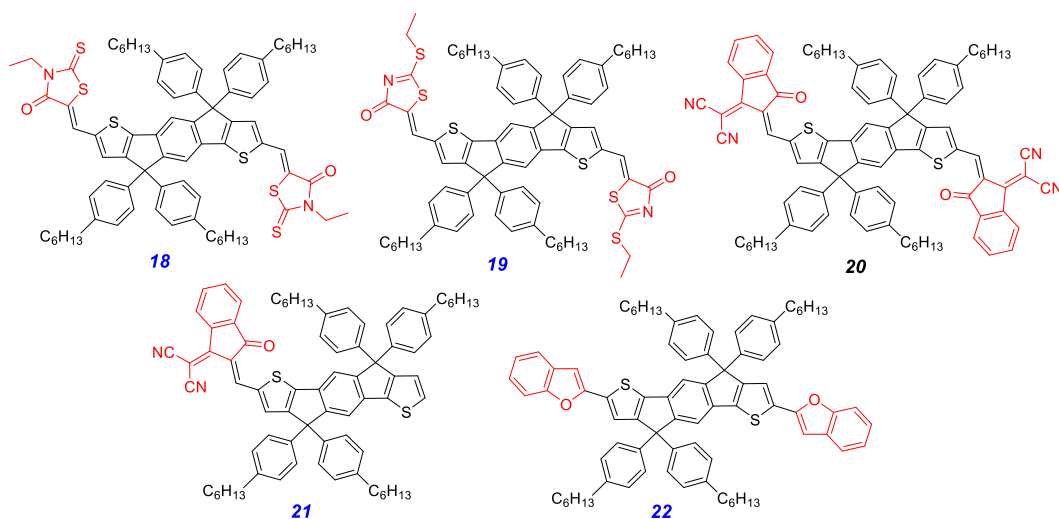
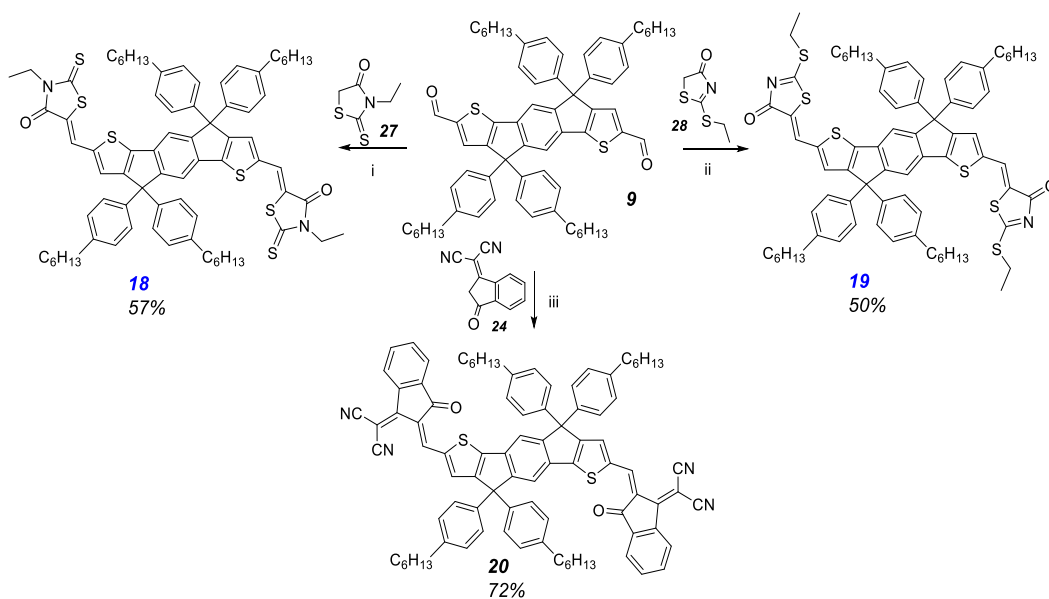


Figura 5. Structura chimică a compușilor țintă **18 - 22**



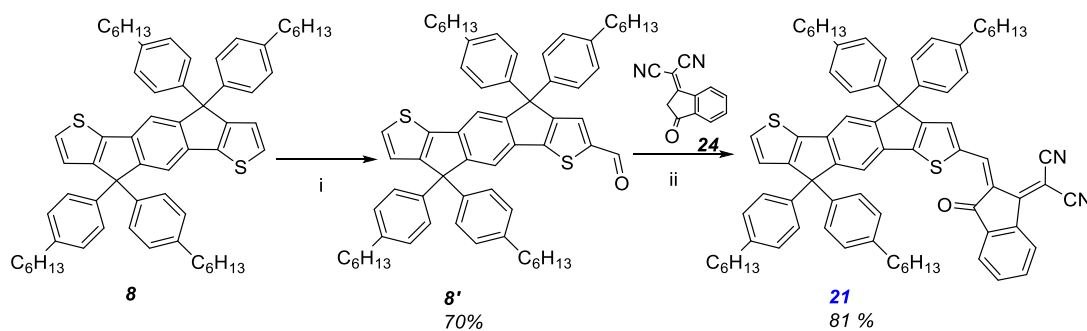
Schema 2. Sinteza compușilor **18 - 20**; i) toluen, piridină, 65°C, 18 h; ii) toluen, piridină, 65°C, 20 h; iii) toluen, piridină, 65°C, 8 h.

Compușii țintă **18**, **19** și **20** au fost obținuți printr-o reacție de condensare Knoevenagel a intermediarului dialdehidă **9** și unitatea electrono-acceptoare corespunzătoare (schema 2). Compușii au fost purificați pe coloană cromatografică cu silica gel și au fost obținuți cu randamente cuprinse între 50-72%.

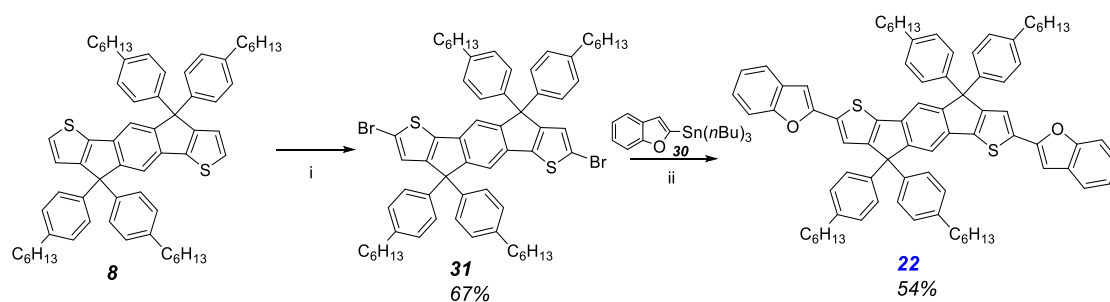
² N. Terenti, G.-I. Giurgi, L. Szolga, I. Stroia, A. Terec, I. Grosu and A. P. Crișan, *Molecules*, 2022, **27**, 1229

Pentru a studia influența simetriei moleculei asupra proprietăților optoelectronice ale compușilor a fost obținut un nou compus **21** și comparat cu omologul său simetric **20**. Astfel, pornind de la unitatea de indacenoditiofen **8**, a fost obținut derivatul monoformilat **8'** care a fost implicat în continuare într-o reacție de condensare Knoevenagel cu derivatul indandionei **24** pentru a obține compusul nesimetric D-A **21** (schema 3).

De asemenea, am obținut un nou donor de tip D-A-D prin utilizarea unității de indacenoditiofen ca unitate centrală acceptoare și a unui derivat de 2-benzofuran **30** ca grupări terminale donoare (schema 4). Compusul **30** a fost sintetizat printr-o reacție de litieră a benzofuranului cu tributilclorostanan. Derivatul **31** a fost obținut ca rezultat al reacției de bromurare a compusului **8** cu NBS. Pentru accesul la compusul **22**, s-a făcut o reacție de cuplare Stille între derivatul de benzofuran **30** și intermediarul dibromurat **31**.



Schema 3. Schema de sinteză a compusului **21**; i) POCl₃, DMF, 1,2-DCE, 65°C, peste noapte ii) toluen, piridină, 65°C, 3 h.



Schema 4. Schema de sinteză a compusului **22**: i) CHCl₃, NBS, t.a., 15 h; ii) toluen anhidru, Pd(PPh₃)₄, 100°C, 24 h

2.1.2.2. Proprietățile optice și electronice

Proprietățile optoelectronice ale compușilor finali au fost investigate prin UV-Vis și voltametrie ciclică. Proprietățile de absorbție au fost investigate atât în soluție, cât și în filme subțiri depuse pe sticlă prin *spin-coating*. Spectrele UV-Vis înregistrate în diclorometan prezintă profiluri similare pentru toți compușii cu maximele de absorbție în regiunea 430-650 nm (figura 6, al doilea rând, stânga). Spectrele de absorbție ale filmelor prezintă o deplasare

batocromică a maximelor de absorbție în raport cu spectrele corespunzătoare în soluție (figura 6, al doilea rând, dreapta). Comparând proprietățile electrochimice ale acestor acceptori, se poate observa o deplasare batocromică a maximelor de absorbție pornind de la compusul **1** și **19** la compusul **18** și apoi la compusul **21** și **20** (tabelul 3). Prin modificarea grupărilor terminale cu o unitate de 2-benzofuran se observă o deplasare hipsocromică a maximului de absorbție (neprezentată). Proprietățile electrochimice ale compușilor au fost analizate prin voltametrie ciclică în diclorometan, în prezență de 0.1 M Bu₄NPF₆ în DCM ca electrolit suport (tabelul 3, figura 7).

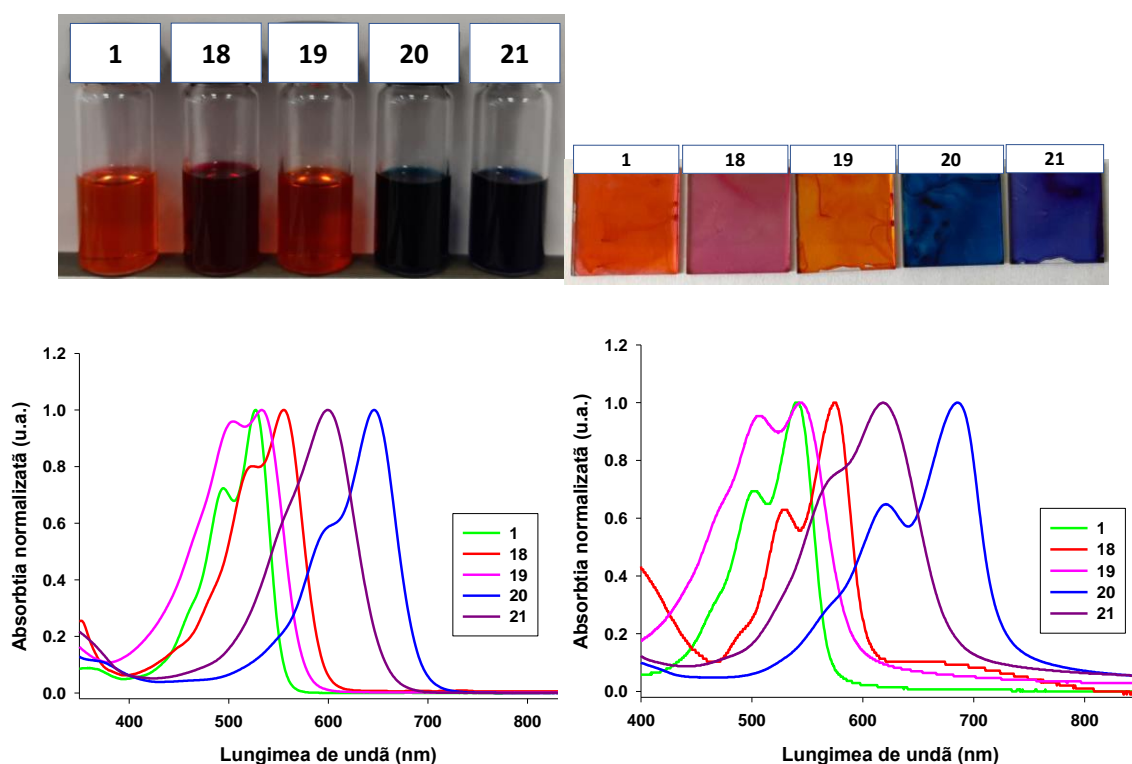


Figura 6. Soluțiile și filmele depuse pe sticlă (primul rând); spectre de absorbție normalizate în soluție (al doilea rând, stânga) și film subțire depuse pe sticlă (al doilea rând, dreapta) ale acceptorilor **1**, **18 - 21**

Tabelul 3. Datele optoelectronice experimentale ale compușilor finali și ale intermediarilor corespunzători (* la încălzire la 50°C)

COMP	UV-VIS		Voltametrie ciclică	
	În soluție de CH ₂ Cl ₂ (λ(nm))	În film subțire (λ (nm))	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)
1	495, 527	502, 540	1.40	-0.92, -1.17
18	523, 555	530, 576	1.22	-1.13
19	505, 533	506, 544	1.22	-1.32
20	598, 645	620, 686	1.42	-0.71, -0.89

21	595	568, 619	0.87, 1.12	-1.08, -0.82
22	430, 455	436, 462 439, 473*	0.88, 1.20	-

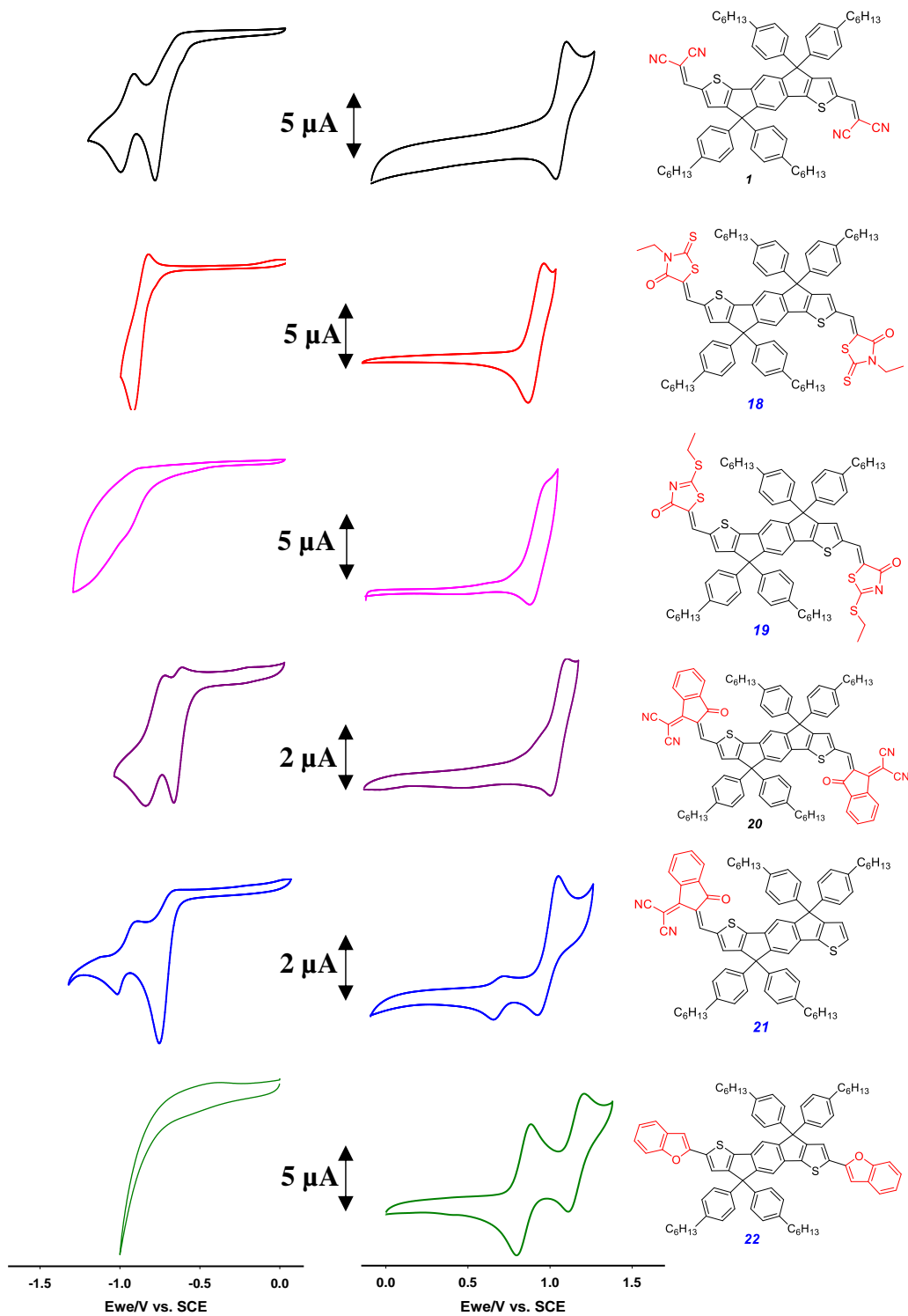


Figura 7. Voltametriile ciclice ale compușilor **1**, **18-22** în 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, electrozi de Pt, viteza de scanare 100 mV s^{-1} , ref. electrodul de calomel

2.1.2.3. Calcule teoretice

Pentru o mai bună înțelegere a proprietăților optoelectronice a derivaților de IDT obținuți, au fost efectuate calcule de optimizare a nivelelor energetice *HOMO/LUMO* și comparate cu cele experimentale (tabelul 4)

Tabelul 4. Valorile *HOMO/LUMO* teoretice și experimentale

	<i>Experimental</i>			<i>Teoretic</i>		
	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
1	-5.91	-3.88	2.13	-6.00	-3.47	2.53
18	-5.68	-3.60	2.04	-5.60	-3.22	2.38
19	-5.66	-3.62	2.10	-5.52	-3.04	2.48
20	-5.86	-4.00	1.70	-5.86	-3.65	2.21
21	-5.45	-3.60	1.79	-5.69	-3.36	2.33
22	-5.44	-2.86	2.53	-5.16	-2.30	2.86

2.1.2.4. Evaluarea proprietăților fotovoltaice

Compușii **1**, **18** - **21** au fost testați ca materiale acceptoare în celule solare de tipul *bulk heterojunction (BHJ)* cu structură inversă utilizând ca și material donor poli(3-hexiltiofen-2,5-diil) (P3HT) regioregular, în timp ce compusul **22** a fost testat ca material donor în dispozitive cu aceeași arhitectură, dar folosind PC₆₁BM ca material acceptor.

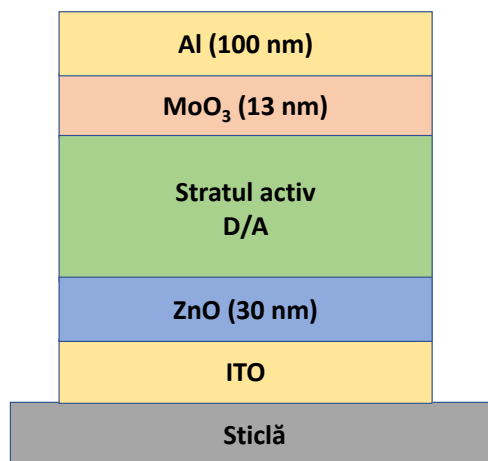


Figura 8. Reprezentarea celulelor solare cu structură inversă utilizate

Compușii comerciali au fost selectați conform nivelelor de energie *HOMO-LUMO* astfel încât să fie permis transferul de electroni fotoindus de la nivelul *LUMO* al donatorului la nivelul *LUMO* al acceptorului. Celulele de tip *BHJ* au fost fabricate conform schemei prezentate în figura 8, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Caracteristicile fotovoltaice ale celulelor solare organice tip *bulk heterojunction*: ITO/ZnO/D/A/MoO₃/Al sub lumină solară simulată AM 1.5 cu o putere incidentă de 100 mW cm⁻¹

Donor	Acceptor	Raportul dintre D:A	V _{oc} [V]	J _{sc} [mAcm ⁻²]	PCE [%]	Valorimedii PCE
P3HT	<i>1</i>	1:2	0.67	1.76	0.55	0.52
P3HT	<i>18</i>	1:1	0.97	3.90	1.74	1.67
P3HT	<i>19</i>	1:2	0.79	0.89	0.29	0.26
P3HT	<i>20</i>	1:1	0.54	7.23	2.21	2.11
P3HT	<i>21</i>	1:1	0.57	2.71	0.67	0.62
<i>22</i>	PC ₆₁ BM	1:2	0.94	4.03	1.30	1.2

2.2. Moleculă mică de tipul donator-acceptor pentru celule solare unicomponente

Acest capitol descrie sinteza unei serii de compuși de tip D- π -A care implică o unitate donoare de triarilamină conectată printr-o unitate π spacer de tienil sau fenil la diferite grupări acceptoare de electroni (figura 9).³

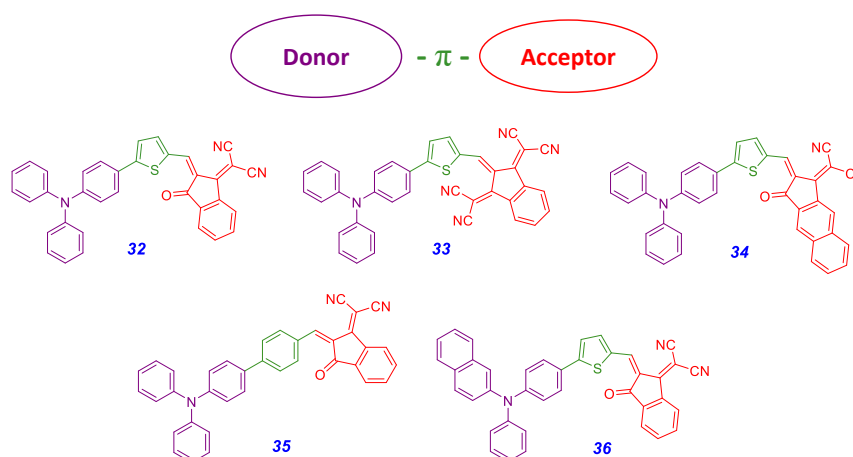


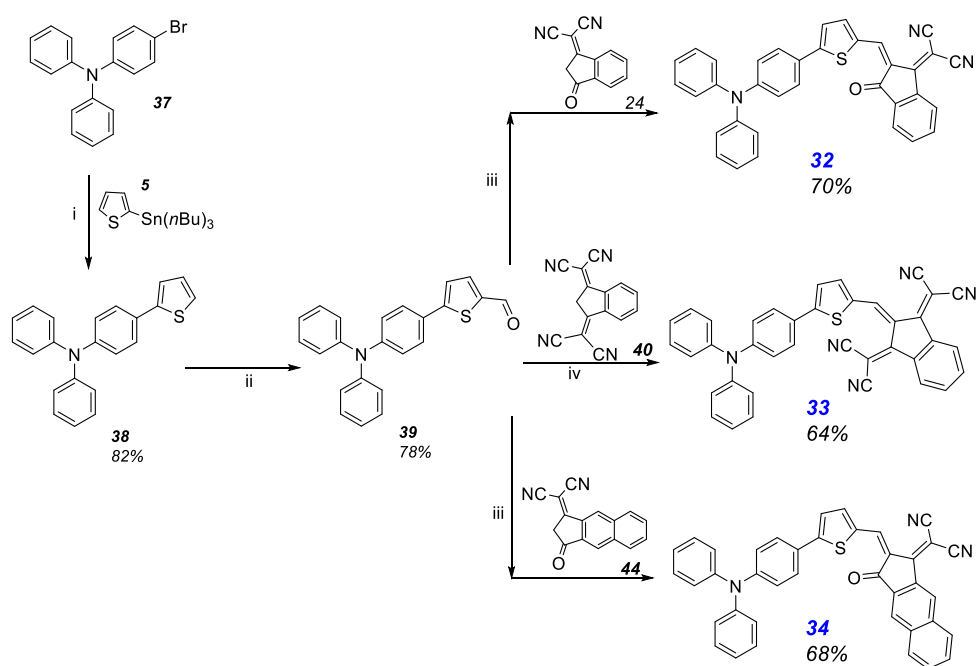
Figura 9. Structura chimică a compușilor țintă

³ N. Terenti, G.-I. Giurgi, A. P. Crișan, C. Anghel, A. Bogdan, A. Pop, I. Stroia, A. Terec, L. Szolga, I. Grosu and J. Roncali, *J. I. of Mat. Chem. C*, 2022, **10**, 5716

Unitățile acceptoare sunt derivați ai 1,3-indandionei, cum ar fi 2-(2,3-dihidro-3-oxo-1*H*-benzinden-1-iliden)propandinitril (în cazul compușilor **32**, **35**, **36**) și 2,2'-(1*H*-inden-1,3(2*H*)-diiliden)bispropandinitril (compusul **33**) sau derivat pe bază 2-(3-oxo-2,3-dihidro-1*H*-ciclopenta[*b*]naphthalen-1-ilidene)malononitril (în cazul compusului **34**).

2.2.1. Sinteza noilor compuși

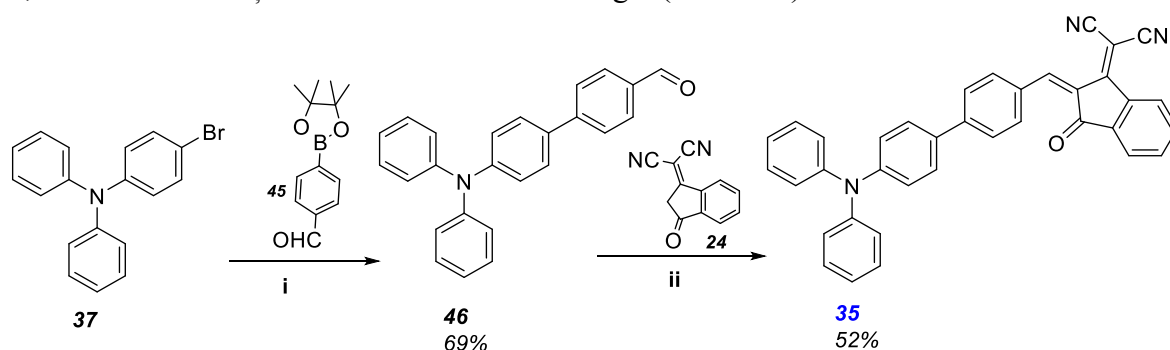
Compușii **32**, **33** și **34** au fost obținuți cu randamente bune urmând procedura prezentată în schema 5. Compușii intermediari **38** și **39** au fost sintetizați printr-o reacție de cuplare Stille a 4-bromo-*N,N*-difenilanelinei **37** și tributil(tiofen-2-il)stanatului **5**, disponibile comercial, urmată de o reacție de formilare Vilsmeier. Compușii țintă **32**, **33** și **34** au fost obținuți printr-o reacție de condensare Knoevenagel între acceptorul corespunzător și derivatul aldehidă **39** în etanol, în prezență de trietilamină (pentru compușii **32** și **34**) și în anhidridă acetică ca solvent și catalizator pentru compusul **33**.



Schema 5. Sinteza compușilor **32** - **34**; i) toluen anhidru, Pd(PPh₃)₄, 36 h, reflux; ii) 1,2-DCE, POCl₃, DMF, 16 h, 65°C; iii) toluen anhidru, Et₃N, 17 h, 65°C; iv) anhidridă acetică, t.a., 2 h.

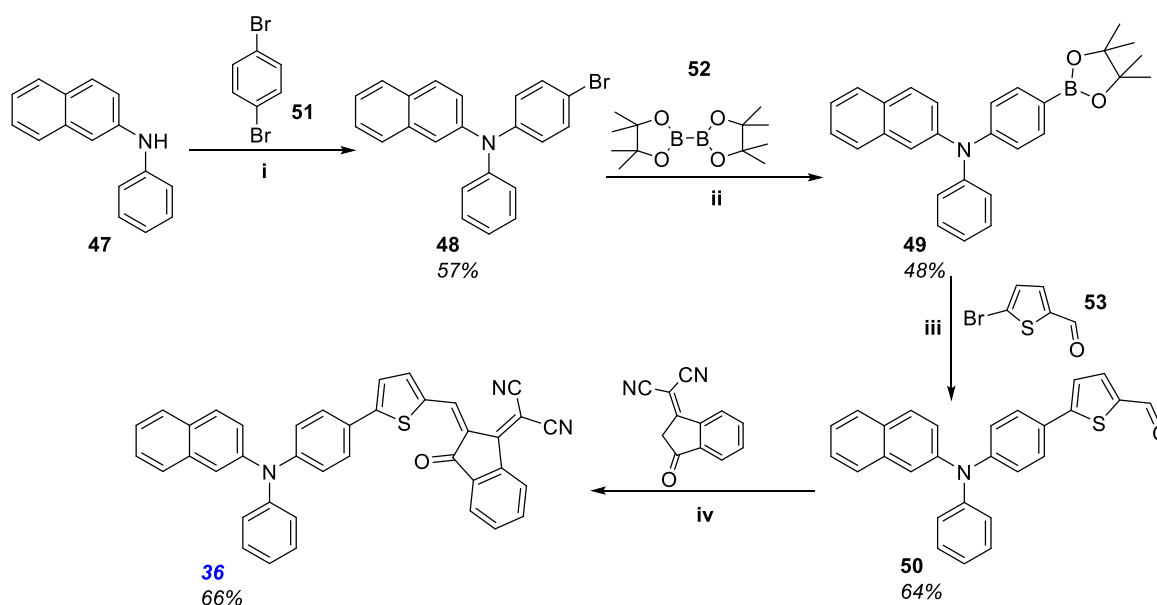
Un alt obiectiv al acestei lucrări a fost de a studia impactul unității π al sistemelor D-π-A asupra proprietăților optoelectronice și fotovoltaice. Pentru a obține compusul **35**, inițial s-a

efectuat o reacție de cuplare Suzuki între 4-bromo-N,N-difenilanilinei **37** și derivatul boronic **45**, urmată de o reacție de condensare Knoevenagel (schema 6).



Schema 6. Sinteza compusului **35**; i) DME/H₂O, Cs₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, peste noapte, 80°C; ii) EtOH, 18 h, 65°C.

Pentru a analiza influența grupării donoare asupra proprietăților electrochimice ale moleculei, una dintre unitățile fenil ale derivatului **32** a fost înlocuită cu o grupare β-naftil. Compusul țintă **36** a fost obținut urmând o strategie în mai multe etape descrisă în schema 7.



Schema 7. Sinteza intermediarilor **48-50** și a compusului **36**; i) toluen anhidru, NaO^tBu, Pd(dppf)Cl₂, peste noapte, reflux; ii) 1,4-dioxan, KOAc, Pd(dppf)Cl₂, peste noapte, reflux; iii) 1,4-dioxan/H₂O, Cs₂CO₃, Pd(dppf)Cl₂, peste noapte, reflux; iv) toluen anhidru, Et₃N, 6 h, 65°C.

2.2.2. Investigarea compușilor în stare solidă

Monocristale de culoare albastru închis (**33**, **34**) și portocaliu închis (**35**) au fost obținute prin evaporarea lentă a unei soluții de DCM și studiate prin difracție de raze X. Toate structurile prezintă o geometria tipică blocului de trifenil amină. Toți cei trei compuși cristalizează în grupul spațial monoclinic centro-simetric având o singură moleculă în unitatea asimetrică.

Structura moleculară a compusului **33** prezintă o distorsiune semnificativă a întregii molecule cauzată de cele două grupări dicianovinil din gruparea acceptoare (figura 10). În unitatea acceptoare, cele două grupări dicianovinil sunt orientate spre exterior de aceeași parte a planului unitar de indenă adoptând în acest fel o formă de fluture.

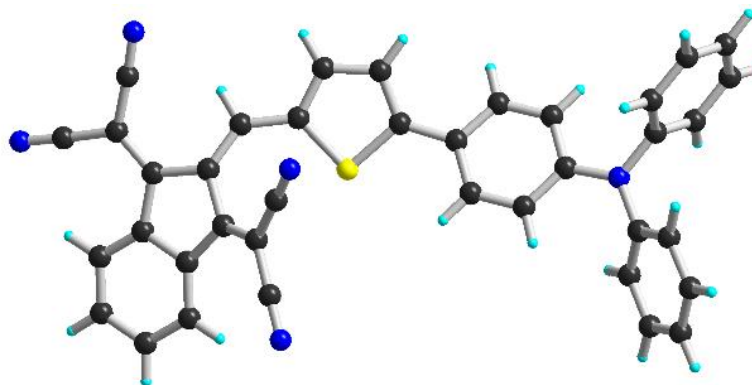


Figure 10. Structura cristalină a compusului **33**

Difractometria de raze X pe monocristal a compusului **34** prezintă în unitate asimetrică o moleculă a compusului solvatată cu o moleculă DCM (figura 11). Unitatea acceptoare este aproape coplanară cu unitatea π spacer (inelul tiofenic) formând un unghi diedru de $2,5^\circ$, în timp ce unitatea fenil a unității donoare și inelul tiofenic formează un unghi de $21,1^\circ$.

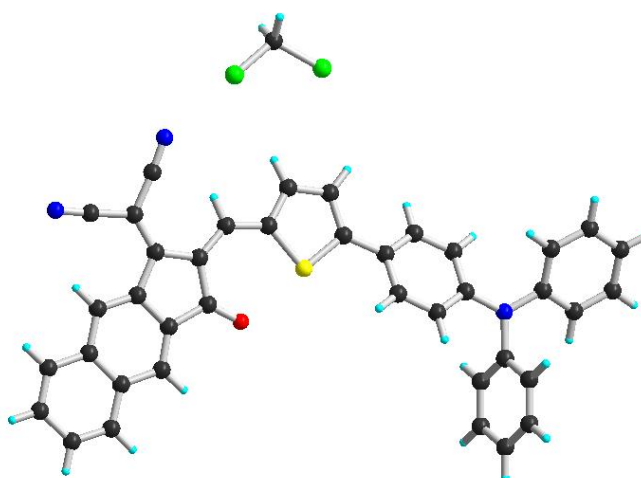


Figure 11. Structura cristalină a compusului **34** cu o moleculă de DCM

În cazul compusului **35** în care unitatea π spacer este înlocuită cu un fenil, studiul de difracție cu raze X pe monocristal relevă un unghi diedru de $21,9^\circ$ și de $4,6^\circ$ format de unitatea π cu unitatea fenil al blocului de trifenilamină și respectiv cu unitatea acceptoare (figura 12).

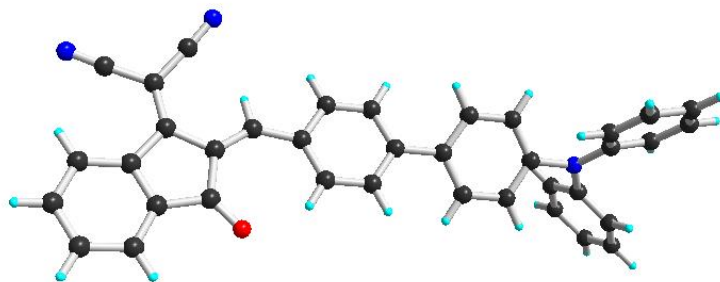


Figure 12. Structura cristalină a compusului **35**

2.2.3. Proprietățile optice și electrochimice

Proprietățile optoelectronice ale derivaților de triarilamină **32** - **36** au fost investigate prin spectroscopie ultraviolet-vizibil (UV-Vis), atât în soluție de diclorometan, cât și în stare solidă, în film subțire.

Tablelul 6. Datele optoelectronice experimentale ale compuşilor țintă

COMP.	UV-Vis		Voltametrie ciclică	
	În soluție CH ₂ Cl ₂ (λ _{max} [nm])	Film subțire (λ _{max} [nm])	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)
32	604	625	1.00	-0.79
33	660	690	1.06	-0.58
34	635	650	1.04	-0.74
35	530	585	1.04	-0.82
36	606	627	1.02	-0.75

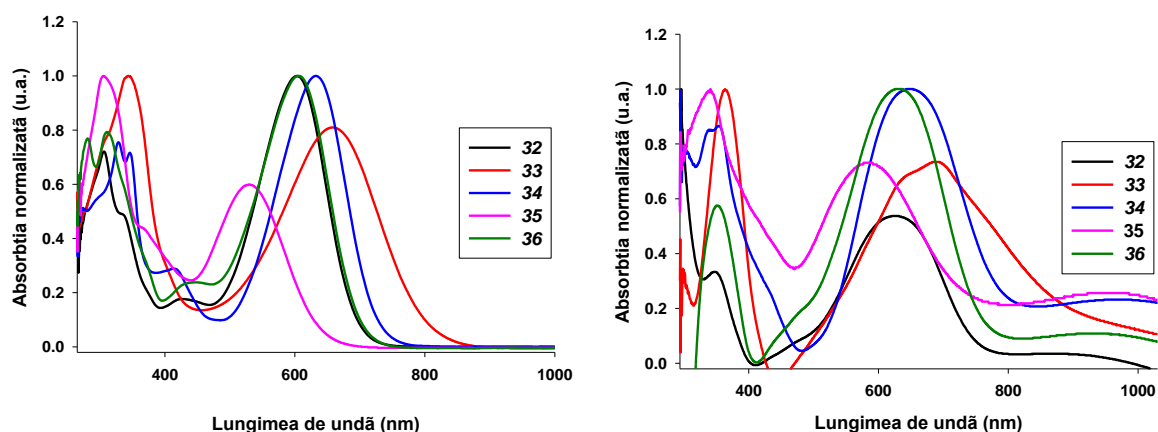


Figura 13. Spectrele de absorbție normalizate ale compuşilor **32** – **36**: în soluție (stânga) și în film subțire (dreapta)

Spectrele de absorbție UV-Vis ale compușilor prezintă două sau trei benzi de absorbție în domeniul 270–450 nm care pot fi atribuite tranziției $\pi - \pi^*$ urmate de o bandă mai intensă în domeniul 500–635 nm atribuită unui transfer de sarcină intern (*Internal Charge Transfer ICT*) (figura 13). După cum era de așteptat, spectrele de absorbție înregistrate în filme subțiri depuse pe sticlă prezintă o ușoară deplasare spre roșu a maximelor de absorbție (λ_{max}) și o lărgire a benzii de absorbție sugerând astfel prezența unor interacțiuni intermoleculare în stare solidă.

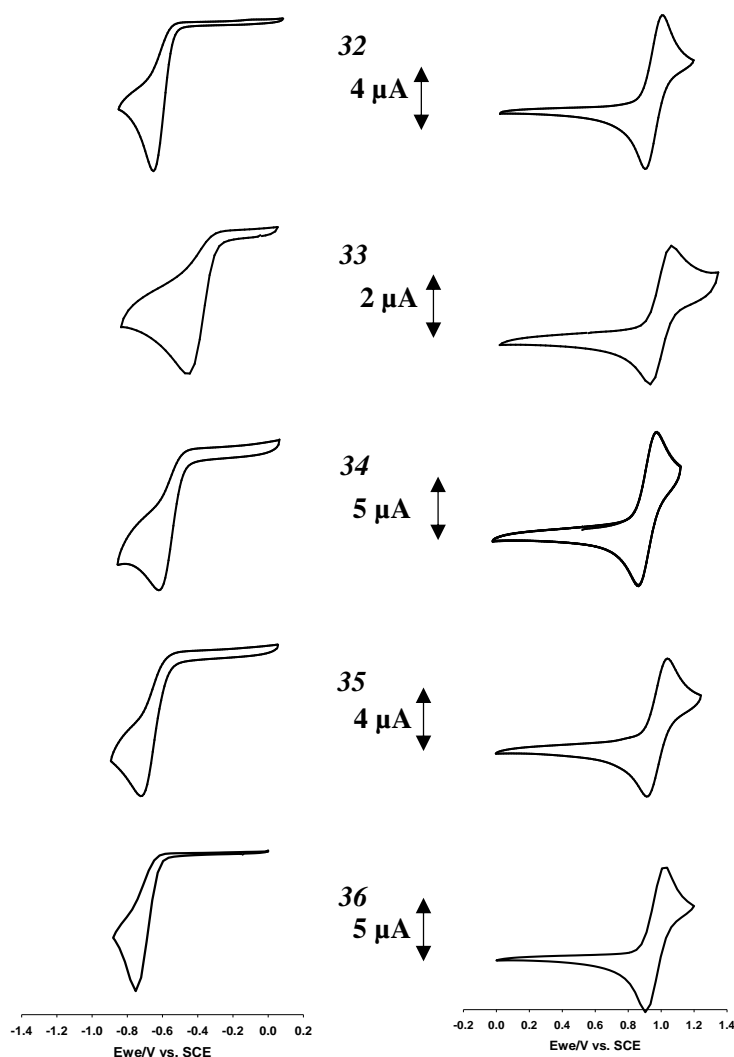


Figura 14. Voltamogramele ciclice ale compușilor **32 - 36** în 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, electrozi de Pt, viteza de scanare 100 mV s^{-1} , ref. electrodul de calomel saturat

Proprietățile electrochimice ale compușilor au fost studiate prin voltametrie ciclică (*cyclic voltammetry CV*) având ca și electrolit o soluție de 0.1M de tetrabutilamoniu hexafluorofosfat în DCM. Voltamogramele ciclice ale compușilor **32 – 36** sunt similare și prezintă un proces de oxidare reversibil având un potențial de pic anodic în jur de 1.00 V și un proces de reducere ireversibil cu un potențial de pic catodic în regiunea -0.58 și -0.82 V (tabelul 6, figura 14).

2.2.4. Calcule teoretice

Pentru o mai bună înțelegere a proceselor electrochimice ce au loc în cazul acestor compuși, au fost efectuate calcule teoretice de optimizare a geometriei și determinare a nivelelor energetice HOMO/LUMO. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 7 și sunt în concordanță cu datele obținute experimental.

Tabelul 7. Datele optoelectronice calculate experimental și teoretic ale derivaților de trifenilamină

	<i>Experimental</i>			<i>Teoretic</i>		
	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
32	-5.54	-4.03	1.55	-5.44	-3.34	2.10
33	-5.56	-4.28	1.38	-5.51	-3.51	2.00
34	-5.58	-4.08	1.57	-5.45	-3.40	2.05
35	-5.58	-4.02	1.69	-5.40	-3.37	2.03
36	-5.53	-4.08	1.60	-5.42	-3.34	2.08

2.2.5. Evaluarea proprietăților fotovoltaice

Proprietățile fotovoltaice ale compușilor **32** - **36** au fost studiate în celule solare unicomponent cu structură directă și inversă conform figurii 15. Rezultatele obținute în structuri directe sunt în concordanță cu rezultatele obținute în structuri inverse (tabelul 8) și sunt determinate de structura moleculei. Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul compușilor **32** și **36** și a compusului **34** în cazul depunerii filmului prin spin-coating, datorită sensibilității moleculei la vid înaintat.

Tabelul 8. Caracteristicile fotovoltaice ale celulelor solare organice unicomponent: ITO/ZnO/D/A/MoO₃/Al sub lumină solară simulată AM 1.5 cu o putere incidentă de 100 mW cm⁻¹

Stratul activ/compusul	Tipul de celule	V_{oc} [V]	J_{sc} [mAcm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]	Average PCE [%]
32	Directe	0.73	1.49	33.9	0.46	0.43
	Inverse	1.05	3.49	23.6	0.86	0.82
33	Directe	0.35	0.46	36.0	0.06	0.05
	Inverse	0.49	0.75	25.9	0.10	0.90

34	Directe	0.70	0.81	28.2	0.16	0.10
	Inverse	0.78	2.41	26.5	0.42	0.49
	Inverse *	0.93	3.28	26.6	0.88	0.82
35	Directe	1.09	0.99	30.1	0.33	0.30
	Inverse	1.05	2.18	24.3	0.57	0.52
36	Directe	0.90	1.57	33.7	0.48	0.45
	Inverse	1.03	3.50	24.1	0.87	0.83

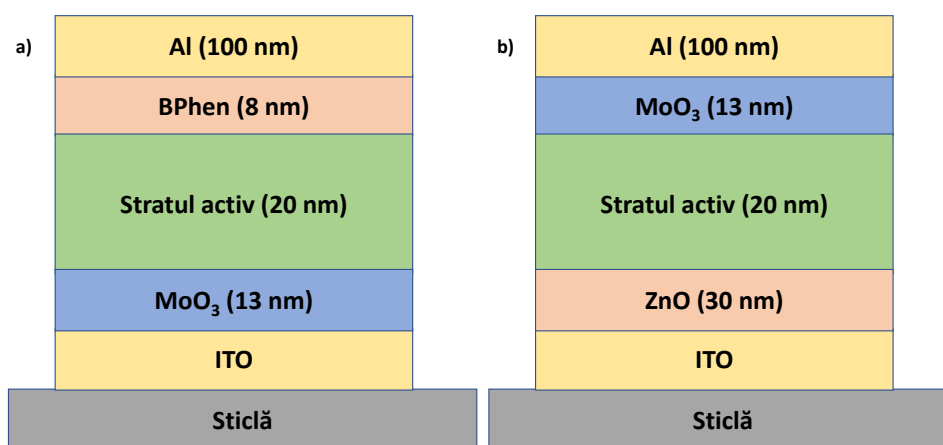


Figura 15. Designu-ul celulelor solare directe (a) și inversate (b), în care stratul activ este cel al compușilor **32 - 36**

Compusul **33** prezintă eficiențe slabe în ambele tipuri de celule datorită unității sale acceptoare. De asemenea, prin înlocuirea unui fenil cu o grupare β -naftil în unitatea donoare a compusului **36**, nu se observă nici o îmbunătățire în comparație cu compusul **32**.

Concluzii

Voltametriile ciclice și spectrele UV-Vis ale celor trei izomeri ai indacenoditiofenului (IDT) (compușii **1**, **2** și **3**) evidențiază o creștere a benzii optice (*optical band gap*) de la 2.21 eV (pentru compusul **1**) la 2.67 eV (compusul **3**) și a nivelului *LUMO* de la -3.88 eV (pentru compusul **1**) la -3.72 eV (pentru compusul **3**) datorate transferului de sarcină intern.

Un studiu comparativ al unor compuși ai indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiufenului (**IDT-1**) (**1**, **18** – **22**) având grefate diferite unități terminale acceptoare a evidențiat maxime de absorbție în

regiunea 430 – 650 nm și valori ΔE cuprinse între 2,03 – 2,58 eV). Aceste valori sunt corelate cu tăria grupărilor electronoatrăgătoare și sugerează comportamentul de material acceptor al compușilor **1**, **18** - **21** și comportamentul de semiconductor de tip *p* al derivatului **22**.

Cinci molecule mici D-A care prezintă trifenilamină (compușii **32** - **35**) sau β -naftil difenilamină (compusul **36**) ca blocuri donoare, diferite unități acceptoare și punți de conjugare aromatică (tiofen și fenil) au fost proiectate și investigate ca SMOSC. În ciuda valorilor *PCE* destul de scăzute (care variază de la 0,1 la 0,88 %), acestea sunt printre cele mai mari obținute pentru astfel de molecule simple care acționează ca SMOSC. Compușii prezintă voltamograme ciclice foarte asemănătoare care prezintă un proces reversibil de monooxidare cu un potențial de pic anodic (E_{pa}) la aproximativ 1,00 V și un proces de reducere ireversibil cu un potențial de pic catodic (E_{pc}) în regiunea -0,58 până la -0,82 V. Înlocuirea punțiiitienil cu una de tip fenilen produce o deplasare spre albastru a λ_{max} și o schimbare negativă a E_{pc} (de la 0,79 la 0,82 eV).

Part II: Contribuții în domeniul materialelor aromatice poroase și al catalizei eterogene

1. O scurtă introducere despre materialele aromatice poroase

Materialele aromatice poroase (*Porous Aromatic Frameworks PAFs*) se remarcă prin suprafețe specifice mari, structuri robuste și o stabilitate excelentă. Printre alte aplicații remarcabile ale *PAF*-urilor se numără și utilizarea lor în reacții de cataliză eterogenă, datorită capacității lor de a capta diferite metale sau ioni metalici în cavitățile lor. Datorită caracteristicilor lor structurale, *PAF*-urile sunt capabile să catalizeze diferite tipuri de reacții cu randamente bune și să fie reutilizate de mai multe ori fără a suferi modificări în structura lor sau fără a oferi randamente mai mici.^{4,5}

2. Contribuții originale în domeniul catalizei eterogene

Acest capitol conține sinteza, caracterizarea și investigarea proprietăților catalitice a două materiale poroase formate din blocuri aromatice cu structură tetraedrică și liniară numite în continuare *PAF-1* și *PAF-2*. *PAF*-urile țintă au fost proiectate pentru a fi obținute prin reacția de cuplare Sonogashira, ținând cont de faptul că catalizatorii de cupru (I) și paladiu (II) utilizați

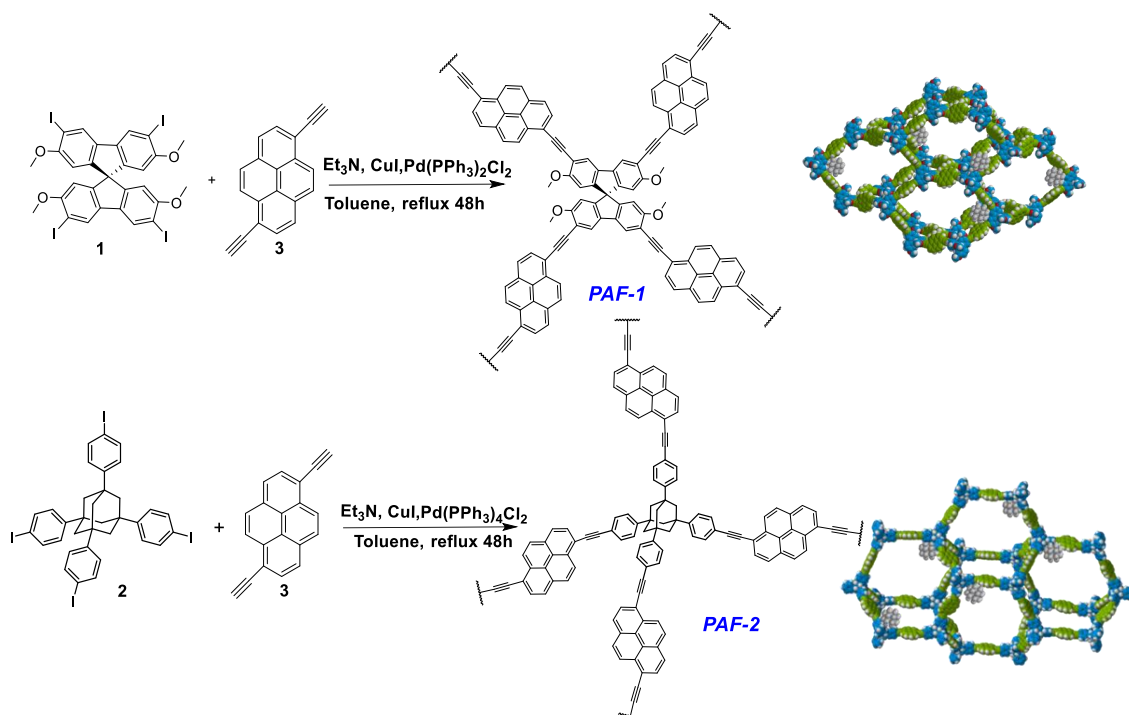
⁴ L. -P. Jing, J. -S. Sun, F. Sun, P. Chen and G. Zhu, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 3523;

⁵ Q. Meng, Y. Huang, D. Deng, Y. Yang, H. Sha, X. Zou, R. Faller, Y. Yuan and G. Zhu, *Adv. Sci.*, 2020, **7**, 2000067;

în sinteza lor ar putea fi prinși în structura *PAF*-urilor. În acest caz noile materiale acționează ca și catalizatori eterogeni în reacțiile de cuplare catalizată de paladiu sau cupru, cum ar fi: reacții de cuplare Suzuki-Miyaura, reacții de cuplare Stille, cicloadiția azidă-alchină (*CuAAC*) catalizată de cupru(I), reacție *click*, reacții de cuplare Sonogashira și altele.

2.1. Sinteza și caracterizarea noilor structuri *PAFs*

PAF-1 și *PAF-2* au fost obținuți prin reacția de cuplare Sonogashira între 1,6-dietinilpiren (*linker* liniar) și 2,2',7,7'-tetrametoxi-3,3',6,6'-tetraiodo-9,9'-spirobifluoren pentru *PAF-1* sau 1,3,5,7-tetrakis(*p*-iodofenil) adamantan pentru *PAF-2* (unități tetraedrice) în prezență de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$. În timpul sintezei *PAF*-urilor, complexul de Pd(II) a fost redus parțial la Pd(0) care este catalitic activ, cel mai probabil datorită excesului de dialchină (1,6-dietinilpiren) și prins în formă de nanoparticule fine în rețeaua organică. Sinteza și reprezentarea simplificată a materialelor obținute sunt prezentate în schema 1.⁶



Schema 1. Sinteza structurilor *PAF-1* și *PAF-2* și reprezentările lor schematic

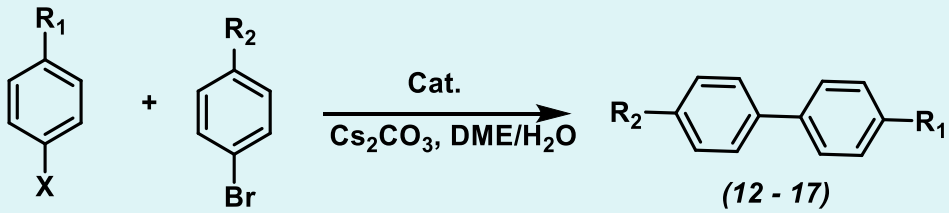
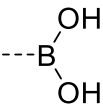
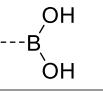
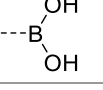
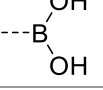
⁶ L. Căta, N. Terenti, C. Cociug, N. D. Hădade, I. Grosu, C. Bucur, B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, M. Mazur and J. Čejka, *ACS Appl. Mat & Interfaces*, 2022, **14**, 10428

2.2. Proprietățile catalitice ale PAF-urilor

2.2.1. Catalizatori în reacții de cuplare Suzuki-Miyaura

Datorită paladiului prins în rețeaua materialelor poroase în diferite specii, ne-am propus să studiem proprietățile catalitice ale *PAF-1* și *PAF-2* în reacțiile de cuplare Suzuki-Miyaura. Condițiile de reacție au fost optimizate pentru sinteza compusului **12** (tabelul 1). Este de menționat că compusul **12** a putut fi obținut cu randament similar (adică, conversie de 94% după un timp de reacție de 16 ore) folosind aceeași cantitate de catalizator *PAF-2* (20 mg) și 0,082 mmoli de *p*-bromobenzonitril și la o scară de zece ori mai mare (0,82 mmoli de *p*-bromobenzonitril). De asemenea, am investigat influența efectului electronic al substituentului *para* din structura derivaților halogenați la conversia acestuia în produsul cuplat dorit, folosind atât acizi boronici, cât și esteri boronici ca și parteneri de cuplare și *PAF-1*, *PAF-2* și Pd(PPh₃)₄ ca și catalizatori (tabelul 1). După cum era de așteptat, cele mai bune rezultate au fost obținute pentru substraturile ce au grefate în poziția *para* substituenți atrăgători de electroni (CN, CHO). Conversia acestor derivați în produs cuplat depășește 95%. Dimpotrivă, compușii care poartă grupări electronodonoare -OCH₃ și H ca substituenți *para* au condus la o conversie mai mică.

Tabelul 1. Reacțiile de cuplare Suzuki–Miyaura efectuate în prezența *PAF-1*, *PAF-2* și Pd(PPh₃)₄

						
Derivatul boronic		Derivatul organo halogenat		Prd	Catalizatorul utilizat	C (%) ^a
X	R ₁	R ₂				
1		--CH ₃	--CN	12	<i>PAF-1</i>	98
2		4	7		<i>PAF-2</i>	96
3		--CH ₃	--CHO	13	<i>PAF-1</i>	96
4		4	8		<i>PAF-2</i>	96
5		--CH ₃	--CH ₃	14	<i>PAF-1</i>	98
6		4	9		<i>PAF-2</i>	92
7		--CH ₃	--OCH ₃	15	<i>PAF-1</i>	49
8		4	10		<i>PAF-2</i>	47
9		--CH ₃		16	<i>PAF-1</i>	74

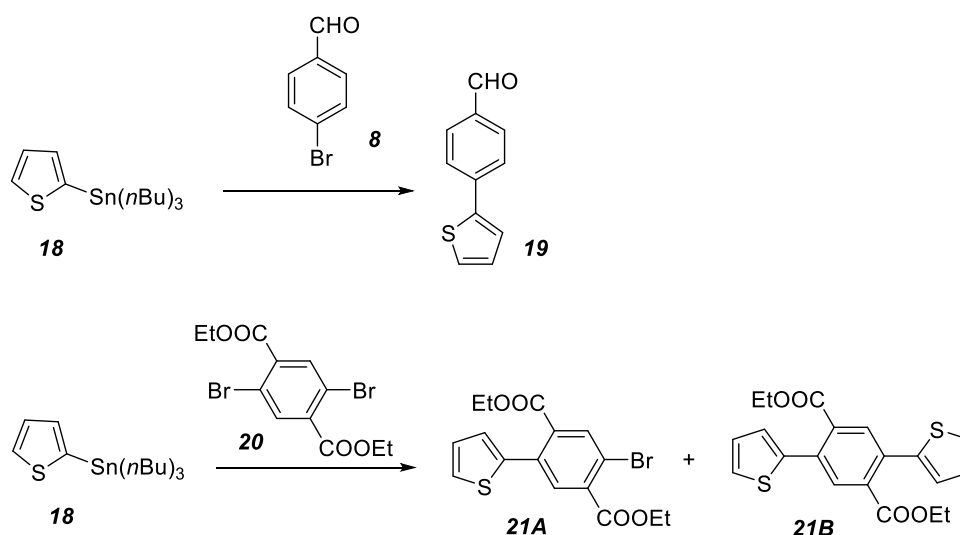
10		4	--H <i>11</i>		<i>PAF-2</i>	66
11		--CHO	--CN	<i>17</i>	<i>PAF-1</i>	100
12		5	7			<i>PAF-2</i>
13		--CHO	7	<i>17</i>	<i>PAF-1</i>	89
14		6	--CN			<i>PAF-2</i>
<p>(12 - 17)</p>						
15		--CH ₃	--CN	<i>12</i>	Pd(PPh₃)₄	92
16		4	7			88
17		--CH ₃	--CHO	<i>13</i>	Pd(PPh₃)₄	88
16		4	8			84
17		--CH ₃	--CH ₃	<i>14</i>	Pd(PPh₃)₄	84
17		4	9			45
18		--CH ₃	--OCH ₃	<i>15</i>	Pd(PPh₃)₄	45
18		4	10			64
19		--CH ₃	--H	<i>16</i>	Pd(PPh₃)₄	64
19		4	11			65
20		--CHO	--CN	<i>17</i>	Pd(PPh₃)₄	65
20		5	7			66
21			--CN	<i>17</i>	Pd(PPh₃)₄	66
21		6	7			

C (%) - conversia derivatului bromurat în produsul cuplat dorit.

2.2.2. Catalizatori în reacțiile de cuplare Stille

Având în vedere rezultatele bune obținute în reacțiile de cuplare Suzuki-Miyaura, ne-am propus să utilizăm compusul *PAF-1* în cataliza altor reacții asemănătoare. Proprietățile catalitice ale compusului *PAF-1* a fost testat în reacțiile de cuplare Stille utilizând tri-*n*-butil(tiofen-2-il)stanatul *18* și doi derivați bromurați diferiți *8* și *20* (toluen anhidru, 15 mg *PAF-1*, 24 h, reflux) (schema 2). În urma reacției dintre derivatul stanat *18* și 4-

bromobenzaldehida **8** în prezența *PAF-1* s-a obținut compusul **19** cu o conversie de 52%. Reacția aceluiași derivat de staniu **18** cu dietil 2,5-dibromotereftalat **20**, în aceleași condiții, a dus la formarea compusului mono- și di- substituit **21A** (26%) și **21B** (23%). Rezultatele obținute sunt preliminare și demonstrează abilitatea compusului *PAF-1* de a cataliza reacțiile de cuplare Stille, iar condițiile de reacție urmează a fi optimizate în scopul de a îmbunătăți randamentul de reacție.



Schema 2. Reacțiile de cuplare Stille realizate în prezență de *PAF-1*, condiții: toluen anhidru, 15 mg *PAF-1*, 24 h, reflux.

2.2.3. Catalizatori în reacții de cicloadiție azidă-alchină catalizate de Cu(I) (CuAAC)

Condițiile de reacție *click* au fost optimizate pentru obținerea compusului **32** (tabelul 2). Este important de menționat că reacțiile au loc în condiții blânde și duc doar la formarea izomerului 1,4- al triazolului. În reacția cu alcoolul propargilic sau cu dimetil etinil carbinol reacțiile sunt cantitative în ambii solvenți, apă sau metanol (nr. 1-4 în tabelul 2). Conversii un pic mai mici au fost obținute când fenilacetilena sau derivați de tip alchină cu diferiți substituenți în *para* au fost utilizați ca și reactanți (nr. 5-9 în tabelul 2). De asemenea, în cazul 4-etinilanilinei **25** și fenilacetilenei **26**, când reacțiile au fost efectuate în aer, s-a observat formarea unui produs secundar 5,5'-bis-triazol (compus **B**, tabel 3) împreună cu triazolul așteptat într-un raport molar de 1:3. O conversie totală a alchinei **26** în triazolul 1,4-substituit corespunzător **31A** și o conversie de 79% a compusului **25** în triazolul **30A** au fost obținute când reacția a fost efectuată în mediu inert.

Tabelul 2. Reacția de cicloadiție alchină-azidă în prezență de *PAF-1*

	Alchina	Prod	Condiții		Selectivitatea (C ^a (%)):	
	R ₁		Solv.	Atm.	(28-32) A	(28-32) B
1	 23	28	MeOH	Aer	Cant.	-
2			H ₂ O	Aer	Cant.	-
3	 24	29	MeOH	Aer	Cant.	-
4			H ₂ O	Aer	Cant.	-
5	 25	30	MeOH	Aer	73	27
6			MeOH	Argon	79	-
7	 26	31	MeOH	Aer	75	25
8			H ₂ O	Aer	Cant.	-
9	 27	32	MeOH	Aer	83	-

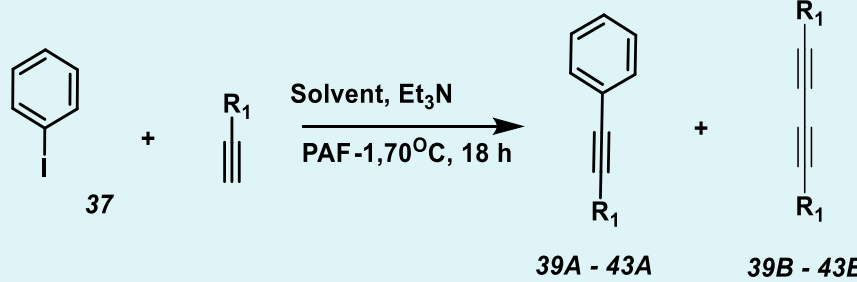


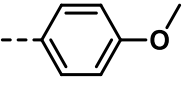
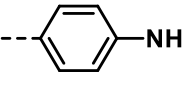
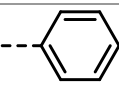
^a C (%) – conversia benzil azidei în produșii **28A-32A** și **28B-32B**

2.2.3. Catalizatori în reacții de cuplare Sonogashira

Pentru a testa activitatea catalitică a *PAF-1* în reacția de cuplare Sonogashira, iodobenzenul a fost reacționat cu diferiți derivați alchिनici, în raport molar 1:1. Alchinele alifaticе (alcool propargilic și etiniltrimetilsilan) au reacționat complet conducând la formarea produșilor de cuplare doriți **39** și **40**, fără a forma produși secundari (tabelul 3). Mai mult, în cazul

compusului **39**, reacția a fost cantitativă atât în toluen, cât și în apă ca și solvenți. Conversii un pic mai mici au fost obținute în cazul alchinilor aromatice (tabelul 4) cu formarea unor produși secundari.

Tabelul 4. Reacțiile de cuplare Sonogashira în prezența *PAF-1*

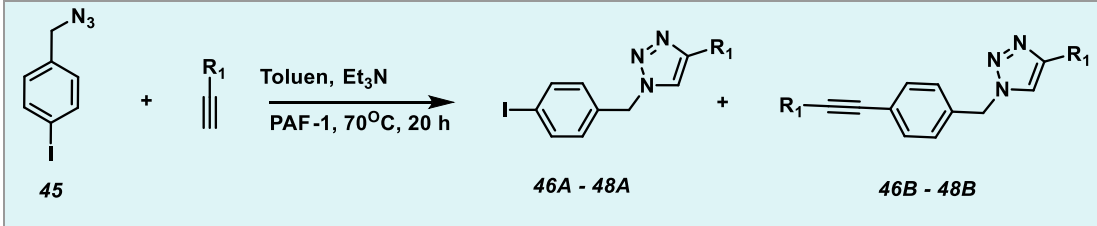
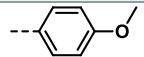
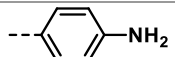

					
	Alchina	Produs	Solvent	C (%)	
	R ₁			39 - 43 A	39 - 43B
1	 23	39	Toluen	Cant.	-
2			Apă	Cant.	-
3	 24	40	Toluen	Cant.	-
4	 25	41	Toluen	92	8
5	 26	42	Toluen	65	35
6			Apă	89	11
7	 27	43	Toluen	Cant.	-

2.2.4. Catalizatori pentru reacții CuACC – Sonogashira într-o singură etapă

Datorită rezultatelor foarte bune obținute în prezență de *PAF-1* ca și catalizator atât pentru reacții catalizate de cupru și paladiu separat cât și în cele catalizate de paladiu/cupru, ne-am propus încercarea a două reacții care să aibă loc într-o singură etapă având *PAF-1* ca și catalizator. Prin urmare, am ales 1-(azidometil)-4-iodobenzenul **45** ca substrat care poate reacționa cu diferite alchine terminale, în raport molar de 1:2, prin gruparea de iod (reacție de cuplare Sonogashira) și gruparea azidă (reacție *click*). Ca și condiții experimentale de reacție am ales cele care au condus la cele mai mari conversii în reacțiile de cuplare Sonogashira

(toluen ca solvent, 20 mg *PAF-I*, 70°C). Reacțiile efectuate în aceste condiții au condus în fiecare caz la un amestec de compuși (tabelul 4), și anume produsul reacției *CuAAC* (notat cu *A*), produsul reacției Sonogashira – *CuAAC* într-o singură etapă (notat cu *B*).

Table 4: Reacții de cuplare Sonogashira și reacții click într-o singură etapă în prezență de *PAF-I* ca și catalizator

					
	Alchina		Produs brut		
	R ₁	Compus	Produs	C (%)	
				46 – 48 A	46- 48 B
1		27	46	55	45
2		26	47	66	34
3		24	48	53	47

Deși reacțiile prezentate mai sus au demonstrat capacitatea *PAF-I* de a acționa ca și catalizator pentru formarea într-o singură etapă a legăturilor Csp²-Csp și a unui inel triazol, optimizarea suplimentară a condițiilor de reacție (de exemplu, utilizarea unui exces de derivat alchinic) este necesară pentru a îmbunătăți randamentele de reacție.

Concluzii

În cadrul acestui capitol am discutat despre sinteza, caracterizarea și proprietățile catalitice a două materiale aromatice poroase (*PAF-1* și *PAF-2*) care prezintă capacitatea de a încorpora speciile de paladiu și cupru, din co-catalizatorii utilizați în timpul reacției lor de obținere. Activitatea catalitică a *PAF*-urilor a fost demonstrată în diferite reacții de cuplare: Suzuki-Miyaura, Stille și Sonogashira, precum și în reacțiile *click*.

Rezultatele obținute în reacții de cuplare Suzuki-Miyaura au arătat că ambele materiale prezintă activitate catalitică ridicată folosind atât acizi boronici, cât și esteri boronici ca

parteneri de cuplare cu diferite halogenuri. După cum era de așteptat, randamentele de reacție s-au dovedit a fi foarte dependente de proprietățile electronice ale substituenților din pozițiile *para* ale derivaților bromurați.

PAF-I a arătat, de asemenea, proprietăți catalitice bune în reacția de cicloadiție alchină-azidă atât în metanol, cât și în apă ca solvent. Conversiile au fost cantitative când s-au folosit alchine alifaticе și până la 73% când s-au folosit alchine aromatice ca parteneri de reacție.

Mai mult, rezultatele preliminare au arătat potențialul compusului **PAF-I** în cataliza reacțiilor de cuplare Stille.

În plus, am demonstrat că speciile de paladiu și cupru prinse în material pot fi utilizate simultan pentru a promova eficient reacția de cuplare Sonogashira cu alchine atât alifaticе, cât și aromatice, fie în toluen sau apă ca solvent și trietilamină ca bază.

În cele din urmă, folosind un substrat funcționalizat cu iod și azidă, am demonstrat că catalizatorul nostru poate fi folosit și (deși cu conversii modeste) pentru reacții de cuplare Sonogashira - *CuAAC* într-o singură etapă.

CONCLUZII GENERALE

Investigarea celor trei izomeri ai sistemului indacenoditiofenic (IDT) a arătat o modificare semnificativă a proprietăților optoelectronice în funcție de joncțiunea inelelor tiofenice la unitatea centrală de benzen.

Investigațiile efectuate asupra compusului **1**, **2** și **3** au evidențiat cele mai potrivite valori *HOMO/LUMO* pentru celulele solare organice atunci când unitățile de tiofen laterale sunt conectate la inelul benzenic central prin poziția α (**IDT-1**) și sunt mai puțin potrivite în cazul conectării prin poziția β (**IDT-2** și **IDT-3**).

Studiul în celule solare organice a unei noi serii de compuși simetrici și nesimetrici bazați pe sistemul de inele conjugate al izomerului **IDT-1** cu diferite unități terminale a arătat un comportament de material acceptor pentru cinci dintre ei (compușii **1**, **18** - **21**) și un comportament de material donator pentru compusul (**22**).

De asemenea, am obținut cinci compuși noi, de tip D-A (**32** - **36**) care acționează ca material activ în celulele solare organice unicomponent, fiind cele mai mici molecule cu această caracteristică specifică cunoscute în literatură.

Două materiale aromatice poroase noi, și anume **PAF-1** și **PAF-2**, care au abilitatea de a încorpora specii de paladiu și cupru în rețeaua lor, au fost obținute prin reacția de cuplare Sonogashira, caracterizate și utilizate ca și catalizatori pentru unele reacții de cuplare, cum ar fi reacția de cuplare Suzuki-Miyaura, reacția de cuplare Stille, reacția de cicloadiție alchină-azidă și reacțiile de cuplare Sonogashira.

Lista publicațiilor

1. *Structure-properties of small donor-acceptor molecules for homojunction single-material organic solar cells*

Natalia Terenti, Gavril-Ionel Giurgi, Andreea Petronela Crișan, Cătălin Anghel, Alexandra Bogdan, Alexandra Pop, Ioan Stroia, Anamaria Terec, Lorant Szolga, Ion Grosu, Jean Roncali

Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10, 5716-5726.

2. *Effect of the Terminal Acceptor Unit on the Performance of Non-Fullerene Indacenodithiophene Acceptors in Organic Solar Cells*

Natalia Terenti, Gavril-Ionel Giurgi, Lorant Szolga, Ioan Stroia, Anamaria Terec, Ion Grosu and Andreea Petronela Crișan

Molecules 2022, 27, 1229-1244.

3. *Sonogashira Synthesis of New Porous Aromatic Framework Entrapped Palladium Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling*

Lidia Căta, **Natalia Terenti**, Cristina Cociug, Niculina Daniela Hădăde, Ion Grosu, Cristina Bucur, Bogdan Cojocaru, Vasile I. Parvulescu, Michal Mazur and Jiri Čejka

ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14, 10428–10437.

4. *Effect of the mode of fixation of the thienyl rings on the electronic properties of electron acceptors based on indacenodithiophene (IDT)*

Natalia Terenti, Andreea Petronela Crișan, Siriporn Jungsuttiwong, Niculina Daniela Hadade, Alexandra Pop, Ion Grosu, Jean Roncali

Dyes and Pigments, 2021, 187, 109116-109125.

5. *Procedeu pentru obtinerea de celule solare organice stabile de tipul ITO/ZnO/Donor + Acceptor/MoO₃/Al folosind un donor de tip indacenoditiofenic si acceptori fulerenici (PC₆₁BM)*

Natalia Terenti, Gavril-Ionel Giurgi, Lorant Szolga, Ion Grosu

Brevet de inventie depus la OSIM fiind inregistrat cu nr. A/00195 din 10.04.2020

