

*Utilizarea interacțiunilor supramoleculare pentru
sinteza de rotaxani și modularea proprietăților optice și
electronice a unor derivați oligotiofenici și 1,3,4-
oxadiazolici*

Cătălin-Constantin Anghel
Teză de Doctorat în Chimie Organică
Școala Doctorală de Chimie
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca
Data prezentării publice, 4 Noiembrie 2022
Cluj-Napoca

Juriu

<i>Președintele comisiei:</i>	<i>Acad. Cristian Silvestru</i>	<i>Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România</i>
<i>Conducători științifici:</i>	<i>Prof. Dr. Ion Grosu</i>	<i>Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România</i>
	<i>Acad. Marius Andruh</i>	<i>Academia Română, Bucharest, România</i>
<i>Referenți:</i>	<i>Dr. Mihail Bărboiu</i>	<i>Institutul European de Membrane, Montpellier, Franța</i>
	<i>Dr. Mihaela Florea</i>	<i>Institutul Național de Fizică a Materialelor, București Măgurele, România</i>
	<i>Conf. Dr. Augustin Mădălan</i>	<i>Universitate din București, București, România</i>
	<i>Conf. Dr. Habil. Niculina Hădade</i>	<i>Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România</i>

Cuprins

Introducere generală.....	4
Capitolul 1. Compuși organice pentru celule solare	5
1.1 Introducere	5
1.2 Rezultate și discuții	5
1.2.1 Sinteza diesterilor tertiofenici	5
1.2.2 NFA-uri pe baza tertiofenului rigidizat: sinteza neașteptată a unui nafto[2,3-b]tiofen	6
1.2.3 Sinteza și caracterizarea unor noi derivați tertiofenici și hexatiofenici pentru OSC-uri	9
1.2.4 Sinteza și caracterizarea unor noi compuși de tip D-A pentru celule solare organice unicomponent (SCOSCs)	13
1.3 Concluzii.....	15
Capitolul 2. Sinteza și caracterizarea unor noi 1,3,4-oxadiazoli-2,5-disubstituiți cu ESPT și ESIPT	17
2.1 Introducere	17
2.2 Rezultate și discuții	17
2.2.1 Sinteza și caracterizarea compușilor 2.1 și 2.2.....	18
2.2.2 Caracterizare proprietăților optice ale bis-oxadiazolilor	24
2.3 Concluzii.....	27
Capitolul 3. Sinteza de noi [2]rotaxane prin metal active CuAAC clipping.....	28
3.1 Introducere	28
3.1.1 Strategii sintetice ale [2]rotaxanilor.....	28
3.1.2 Aplicații ale [2]rotaxanilor.....	29

3.1.3 Carbene N-heterociclice de cupru (I) (CuNHCs)	30
3.2 Rezultate și discuții	30
3.2.1 Sinteza precursorilor pentru rotaxani.....	32
3.2.2 Sinteza rotaxanilor 3.3 și 3.4 printr-o reacție click “două componente”	35
3.2.3 Sinteza și caracterizarea rotaxanului 3.5	36
3.3 Concluzii.....	38
Concluzii generale.....	38
Bibliografie	40
Lista publicațiilor	43

Cuvinte cheie: celule solare organice, acceptori, celule solare organice unicomponent, 1,3,4-oxadiazol, ESIPT, ESPT, rotaxani, molecule interconectate mecanic.

Introducere generală

Teza este structurată în trei părți distincte și prezintă contribuții aduse în domeniul compușilor organici cu proprietăți electronice pentru Diode Organice Emițătoare de Lumină (OLEDs) și Celule Solare Organice (OSCs), precum și în domeniul moleculelor interconectate mecanic (MIM).

Primul capitol prezintă un studiu detaliat al proprietăților fotoelectronice și fotovoltaice ale unor noi compuși organici semiconductori pentru OSCs. În primul subcapitol am încercat să sintetizăm tertiofenul rigidizat **1.2a**, analog al indacenditiofenului **1.1**, un acceptor nonfulerenic utilizat pe larg în construcția OSC-urilor. Atât studiul experimental cât și cel teoretic au susținut formarea neașteptată a nafto[2,3-*b*]tiofenului **1.2b**. În al doilea subcapitol am continuat dezvoltarea acceptorilor pe bază de tiofen: diesterii tertiofenici **1.3** și tetraesterii hexatiofenici **1.4**. Ultimul subcapitol prezintă rezultate privind utilizarea unor donori triarilaminici ca materiale pentru fabricarea de celule solare organice unicomponent (SCOSCs/SMOSCs).

Al doilea capitol se concentrează pe sinteza și caracterizarea unor noi compuși 1,3,4-oxadiazolici funcționalizați cu gruparea hidroxil. Primul subcapitol prezintă studiul mono-oxadiazolilor **2.1** și **2.2** care prezintă Excited State Intermolecular Proton Transfer (ESPT) și Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) în soluție și în stare solidă. Acest subcapitol prezintă de asemenea aplicațiile acestor compuși ca donori de legătură de hydrogen în obținerea a trei noi cocristale organice. Al doilea subcapitol discută proprietățile optice ale bis-oxadiazolilor funcționalizați cu hidroxil **2.3** și **2.4**, atât în soluție cât și în stare solidă.

În al treilea capitol este descrisă o nouă metodă pentru a obține [2]rotaxani, metal active CuAAC clipping. Axul rotaxanului conține două tipuri de grupări funcționale (stații chimice): triazol și piridină. În studiu au fost utilizați ca sursă de cupru un reactiv comercial de Cu(I) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$) și un reactiv pe bază de carbenă N-heterociclică [CuCl(SIMes)]. Reacția de clipping a fost fie o reacție de macrociclizare intramoleculară, fie o reacție de macrociclizare [1+1], prima reacție oferind rezultate mai bune.

Capitolul 1. Compuși organice pentru celule solare

1.1 Introducere

Umanitatea se confruntă cu o gamă largă de crize dintre care consumul energetic iese ușor în evidență.¹ În acest context, dezvoltarea fotovoltaicelor și implicit a dispozitivelor fotovoltaice organice (OPV) este necesară pentru a putea utiliza energia solară, care este o sursă regenerabilă de energie.² Cele mai eficiente celule solare organice (OSCs) conțin în general doi compuși organici: un donor și un acceptor. Acceptorii standard au avut la bază fulerena și derivații acesteia, însă eforturile din acest domeniu au condus la acceptori non-fulerenici (NFAs) care sunt mai eficienți.³

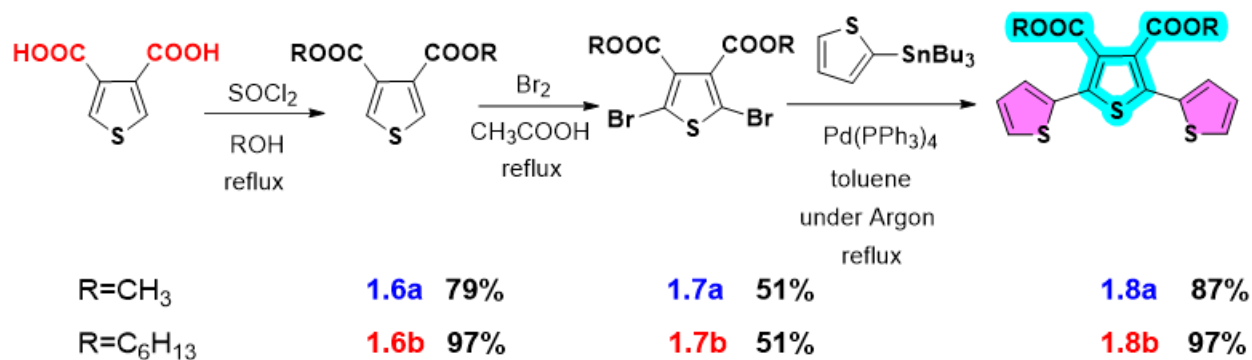
1.2 Rezultate și discuții

Având în vedere importanța celulelor solare organice am decis să ne îndreptăm eforturile către dezvoltarea unor noi compuși, care să fie utilizați ca molecule mici de tip NFA pentru OSC-uri, precum și către modificarea unor structuri deja cunoscute pentru a le îmbunătăși proprietățile. Prima parte discută încercarea de a sintetiza tertiofenul rigidizat **1.2a** ca gruparea donoare pentru NFA-uri de tipul acceptor-donor-acceptor (A-D-A).⁴ În a doua parte am vizat alte molecule mici ca NFA-uri pentru OSC-uri bazate pe structura tertiofenilor **1.3** și a hexatiofenilor **1.4a,b**.

Ultimul subiect prezintă contribuțiile aduse într-un proiect de colaborare cu alți colegi doctoranzi, privind utilizarea unor molecule mici conjugate ca material unicomponent pentru SMOsc-uri, compuși care au la bază gruparea trifenilamină (TPA),

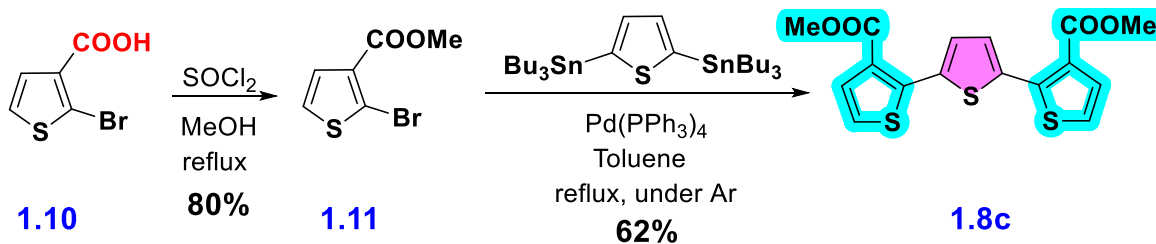
1.2.1 Sinteza diesterilor tertiofenici

Pentru a obține acceptori non-fulerenici, a trebuit să sintetizăm mai întâi o serie de diesteri tertiofenici **1.8** (**Schemele 1.1 și 1.2**), care au fost utilizați ca blocuri pentru construcția de diferite NFA-uri. Primul compus țintă **1.8a** (**Schema 1.1**) a fost necesar atât pentru încercarea de a sintetiza **1.2a**, cât și pentru sinteza **1.3a**. Al doilea compus țintă **1.8b** a fost sintetizat pentru a îmbunătăși solubilitatea compușilor finali. Strategia de sinteză constă în trei reacții: esterificarea acidului 3,4-tiofendicarboxilic cu alcoolul corespunzător, bromurarea esterului cu brom/AcOH, urmat de o reacție Stille cu 2-(tris-n-butilstanil)tiofen catalizată de Pd(PPh₃)₄.



Schema 1.1 Sinteza diesterilor teriofenici vicinali **1.8**

Ultimul intermediar **1.8c** (**Schema 1.3**) a fost necesar pentru a testa căi alternative spre obținerea compusului **1.2a**. Sinteza compusului **1.8c** a necesitat esterificarea acidului 2-bromo-3-tiofenocarboxilic (**1.10**) prin aceeași metodă ca și compusul **1.6a**. Al doilea pas a fost o reacție Stille între esterul **1.11** și 2,5-di(tributilstani)tiofen și a decurs cu un randament de 62% (**Schema 1.2**).



Schema 1.2 Sinteza diesterului distal **1.8c**

1.2.2 NFA-uri pe baza teriofenului rigidizat: sinteza neașteptată a unui nafto[2,3-b]tiofen

Strategia sintetică a compusului **1.2a** (**Figura 1.1**) a pornit de la esterul **1.8a**, sau de la esterul **1.8c** ca strategie alternativă.

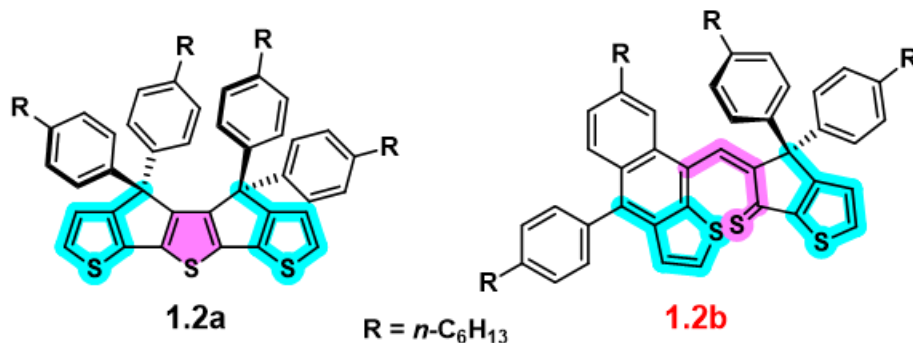
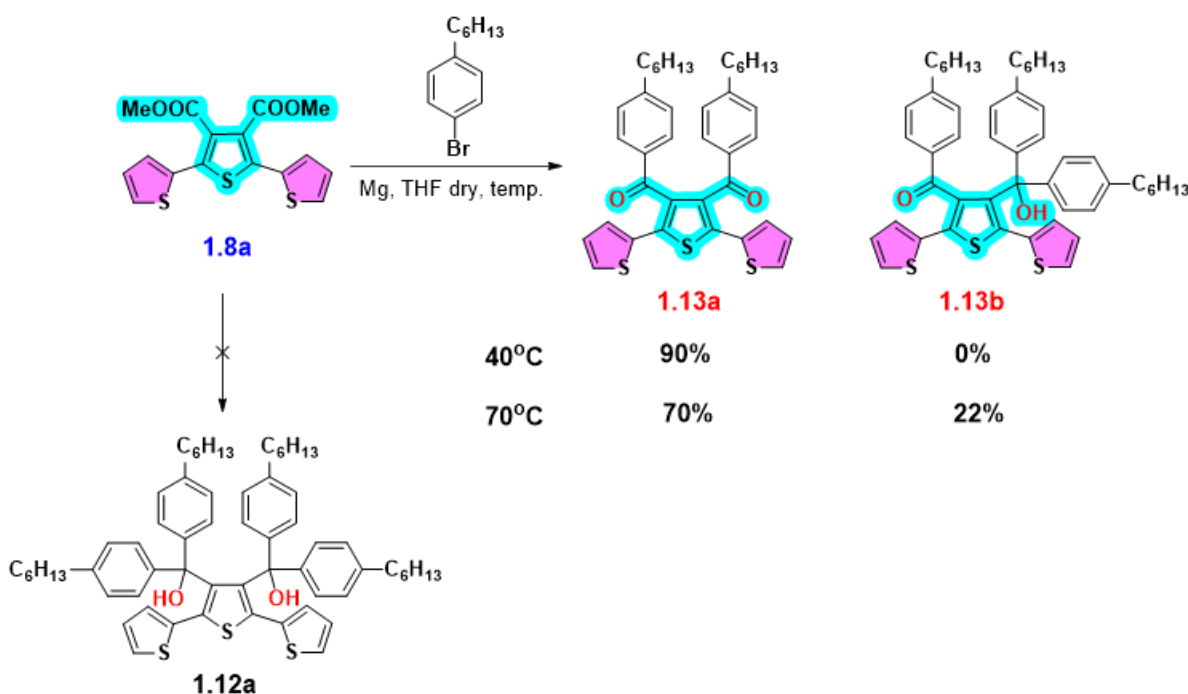


Figura 1.1 Structura compusului țintă **1.2a** și a derivatului nafto[2,3-b]tiofenic obținut **1.2b**

Împiedicarea sterică prezentată de cele patru fragmente alchilarilice în imediată apropierea a provocat ruperea tiofenului central pentru a forma **1.2b** în locul compusului țintă **1.2a** (Figura 1.1).

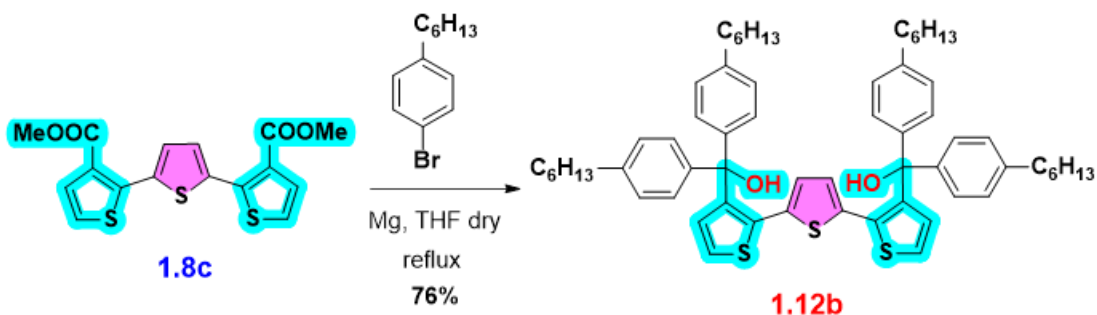
1.2.2.1 Sinteza nafto[2,3-b]tiofenului **1.2b**

Sinteza compusului **1.12a** din esterul **1.8a** a fost încercată printr-o reacție Grignard. Aceasta a condus la formarea dicetonei **1.13a** cu un randament mare de 90%. Cetoalcoolul **1.13b** se obține cu un randament considerabil de 22% împreună cu cetona cu un randament de 70% atunci când amestecul de reacție este refluxat (Schema 1.3).



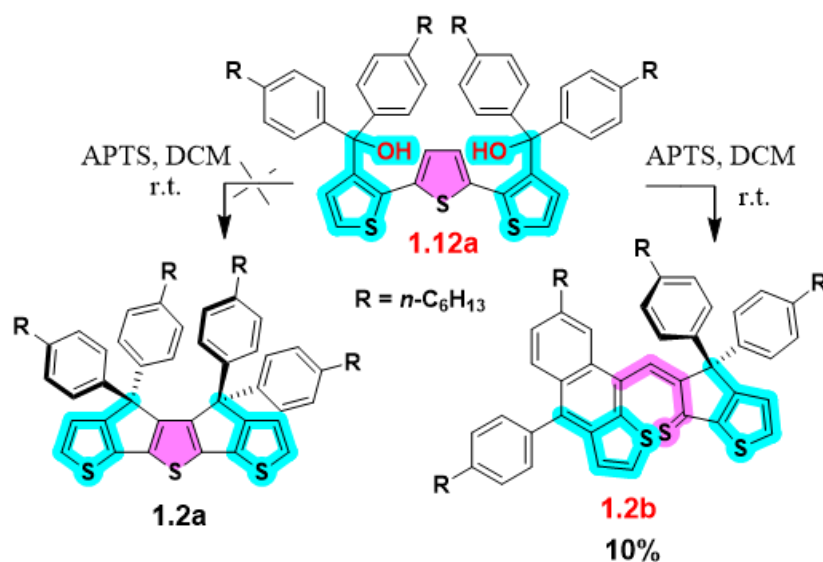
Schema 1.3 Sinteza dicetonei **1.13a**

Compusul **1.8c** a fost proiectat și construit pentru a evita această problemă prin plasarea grupărilor esterice pe tiofenii marginali. Într-adevăr, reacția Grignard a acestui izomer, în aceleași condiții ca anterior a condus la obținerea compusului **1.12b** cu un randament foarte bun de 76% (Schema 1.4).



Schema 1.4 Sinteza diolului **1.12b**

Reacția de ciclizare, catalizată de acidul paratoluensulfonic (APTS) în diclorometan, nu a produs compusul țintă, ci compusul **1.2b** cu un randament mic, în care tiofenul central s-a rupt și a generat fragmentul nafto[2,3-b]tiofenic.



Schema 1.5 Ciclizarea **1.12a** printr-o alchilare Friedel-Crafts intramoleculară

1.2.2.2 Caracterizarea nafto[2,3-b]tiofenului **1.2b**

Identitatea structurală a compusului **1.2b** a fost confirmată prin spectroscopie RMN, difracție de raze X pe monocristal și măsurători HRMS. Compusul **1.2b** a fost de asemenea caracterizat prin spectroscopie UV-VIS și voltametrie ciclică (CV), însă confirmarea structurii a fost mai importantă.

Analiza spectrelor RMN 1D și 2D ale **1.2b** sunt în acord cu formarea unui singur diastereoizomer (**Figura 1.2a**), în care legătura dublă este în configurație Z cu grupările

voluminoase B/C și nafto[2,3-b]tienil de părți opuse. Structura chimică propusă a fost confirmată prin difracție de raze X pe monocristal (**Figura 1.2 b**).

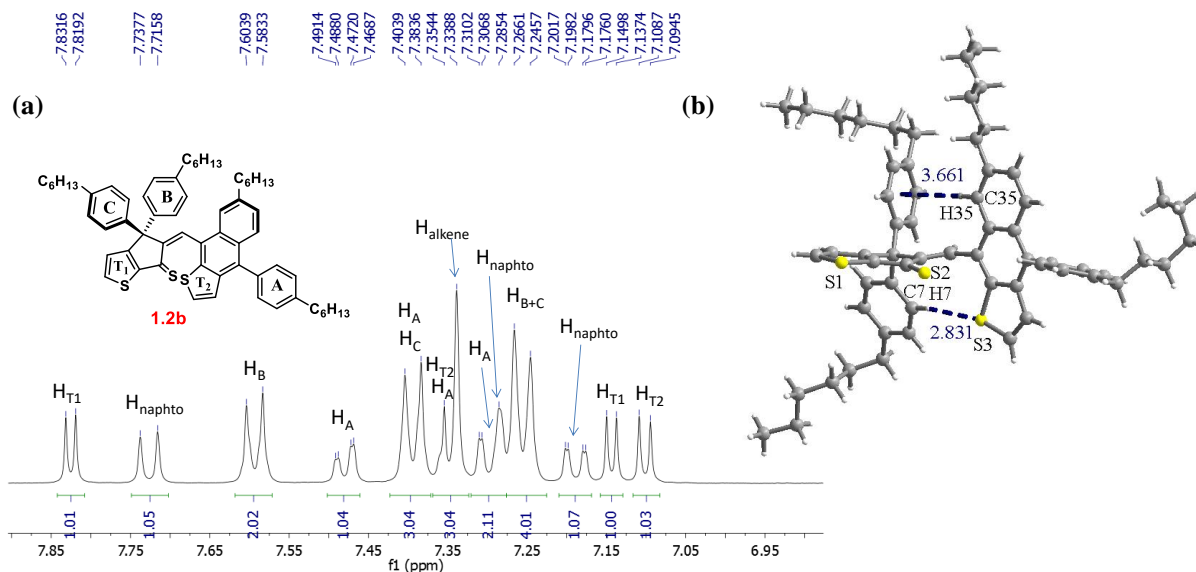


Figura 1.2 a) Fragment din spectrul $^1\text{H-NMR}$ al compusului **1.2b** (DCM-d_2 , 600 MHz, t.c.); b) Structura moleculară a compusului **1.2b**

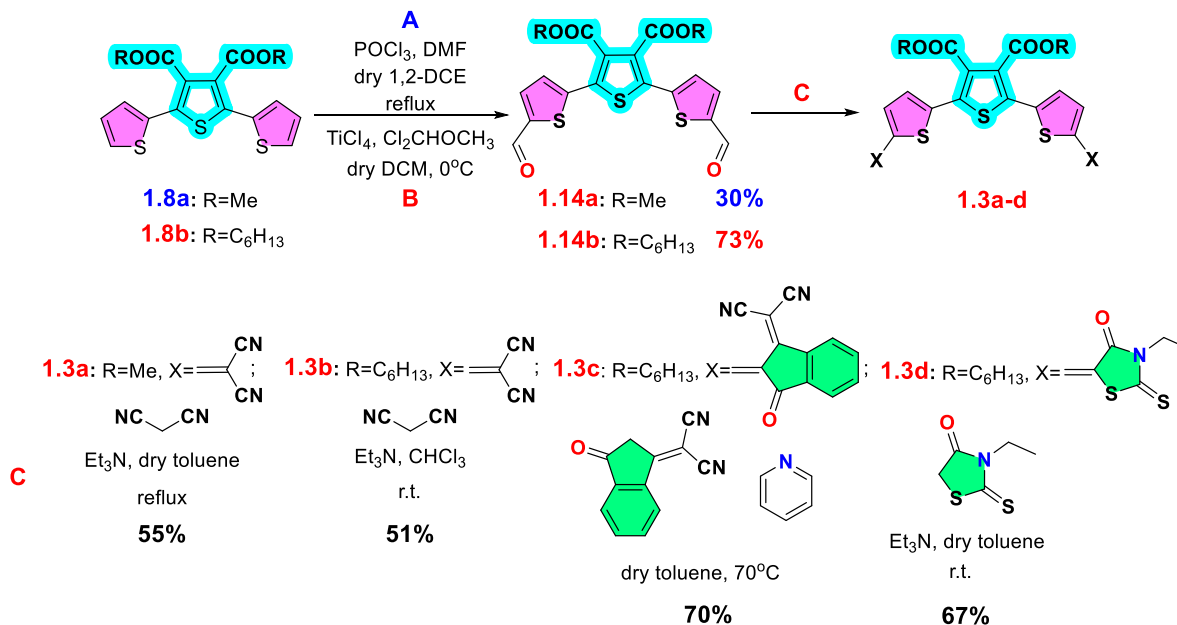
Reacția observată și diasterotopicitatea protonilor din gruparea fenilică A a fost susținută de calcule teoretice de Density Functional Theory (DFT).

1.2.3 Sinteza și caracterizarea unor noi derivați tertiofenici și hexatiofenici pentru OSC-uri

Pornind de la compusul **1.8a** am încercat să obținem o serie nouă de NFA-uri simple din punct de vedere structural de tip A-D-A-D-A. Solubilitatea scăzută a compusului țintă **1.3a** ne-a determinat să înlocuim gruparea esterică metil cu un lanț alchilic și anume cu un radical hexil (**Schema 1.6**). Eficiența OSC-urilor fabricate cu acceptorul 1.3d și P3HT de 1.72% ne-a motivat să proiectăm structurile cu o conjugare mai extinsă **1.4a** și **1.4b** (**Schema 1.7** și **Schema 1.8**).

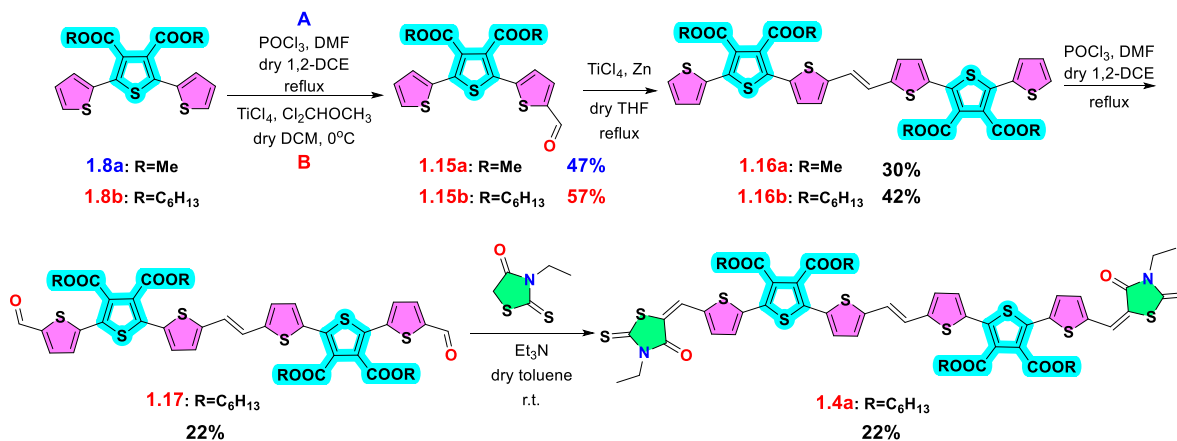
1.2.3.1 Sinteza unor noi derivați tertiofenici și hexatiofenici pentru OSC-uri

Sinteza NFA-urilor tertiofenice s-a realizat printr-o reacție dublă de formilare, urmată de reacția de condensare cu compușii nucleofilici corespunzători (**Schema 1.6**). Dialdehida **1.14a** s-a obținut printr-o reacție Vilsmeier-Hack, utilizând un exces mare de POCl_3 și DMF (3 tranșe de 15 echiv. fiecare). Compusul **1.14b** a fost generat printr-o formilare Rieche, utilizând un exces de TiCl_4 și diclorometil metil eter comparativ mai mic (5 echiv.). Grupările acceptoare au fost malononitril, 2-(3-oxo-2,3-dihidro-1H-1-inden-1-iliden)malononitril și *N*-etilrodanină.



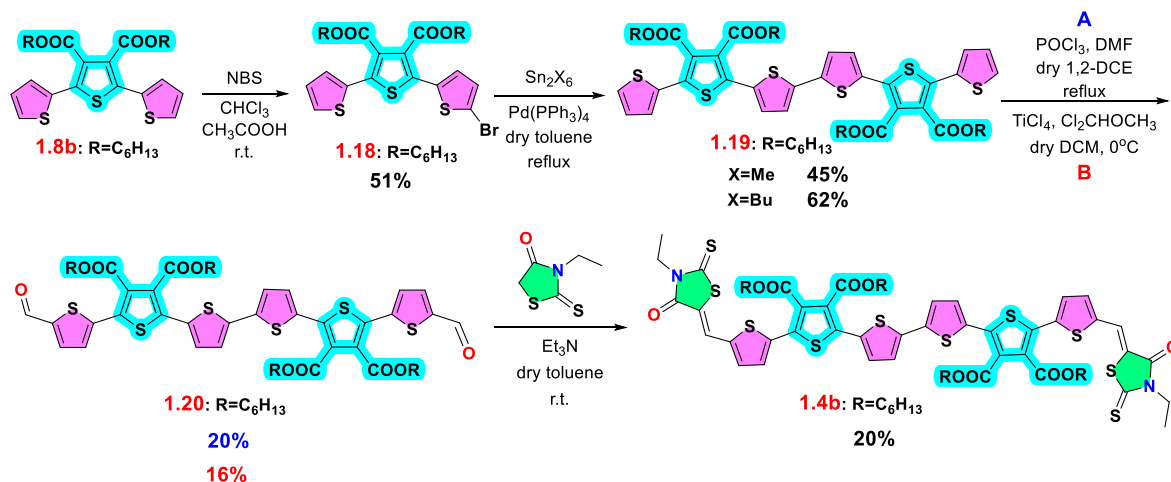
Schema 1.6 Sinteza compușilor tertiofenici **1.3**

Compusul **1.4a** (Scheme 1.7) a fost inițial proiectat cu metil, însă acesta a fost schimbat cu hexil din cauza solubilității scăzute a compușilor metilici. Monoformilările tertiofenilor au fost realizate similar cu reacții anterioare de diformilare, utilizând un exces mai mic. Reacția de dimerizare a fost o cuplare McMurry catalizată de TiCl₄ și zinc pudră. Formilarea Vilsmeier-Haack a compusului **1.16a** s-a produs cu un exces foarte mare (100 echiv.) de POCl₃ și DMF pentru a da compusul **1.17** cu un randament de 22%. Acest exces a permis reducerea timpului de reacție, *i.e.* o zi față de șase zile în cazul formilărilor Vilsmeier-Haack prezentate anterior. Condensarea cu *N*-ethylrhodanine s-a realizat în aceleași condiții ca și **1.8b**.



Schema 1.7 Sinteza NFA-ului hexatiofenic **1.4a**

Compușul **1.4b** s-a obținut printr-o strategie cu 4 pași: monobromurarea **1.8b** cu NBS, dimerizarea **1.18** printr-o reacție de cuplare Stille, reacția de formilare (metoda Vilsmeier-Haack/Reiche) și condensarea cu *N*-etilrodanină (Schema 1.8).



Schema 1.8 Sinteza NFA-ului hexatiofenic **1.4b**

1.2.3.2 Caracterizarea derivaților tertiofenici și hexatiofenici

Compușii sintetizați au fost caracterizați prin spectroscopie RMN, măsurători HRMS, precum și prin spectroscopie UV-VIS și măsurători CV. Pentru un număr de compuși am obținut structurile de raze X pe monocristal (**1.14a**, **1.16a**, **1.3a**, **1.3b** și **1.3d**).

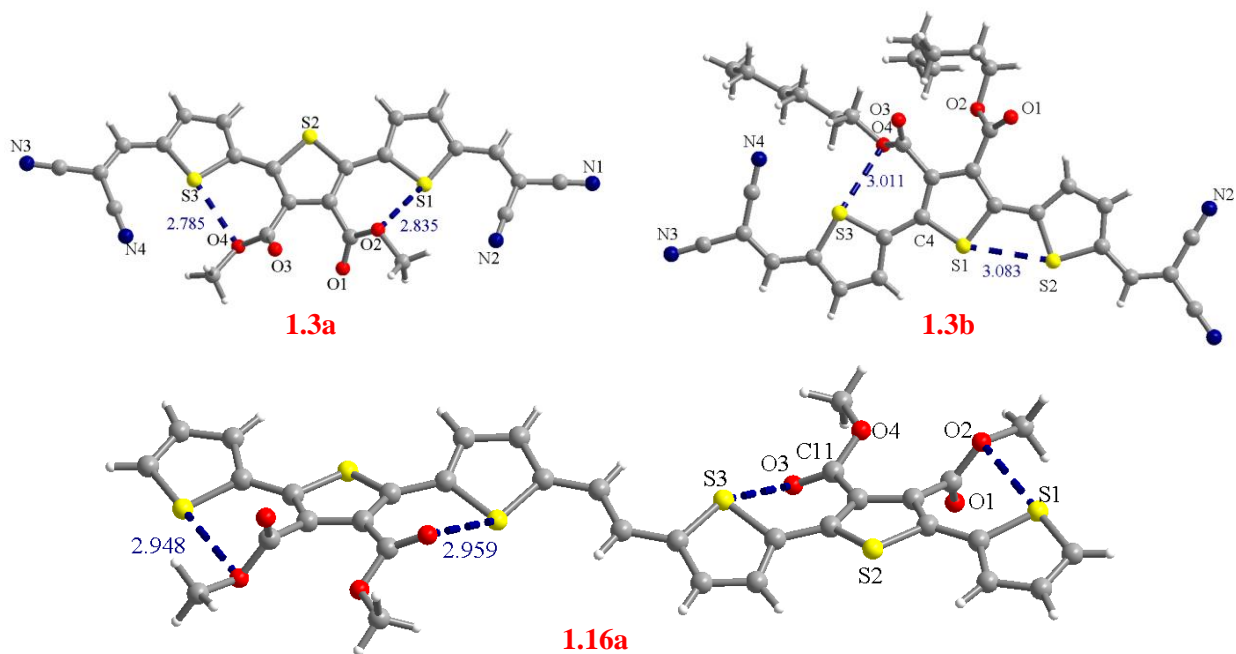


Figura 1.3 Structurile cristaline ale derivaților **1.3a**, **1.3b** și **1.16a**

Structura de raze X a compusului **1.16a** confirmă formarea izomerului E. De asemenea înlocuirea radicalului metil cu hexil a produs o schimbare importantă în conformația derivaților de malononitril **1.3b** și **1.3d**. Un tiofen marginal se rotește cu 180° pentru a forma interacțiuni S-S cu tiofenul central (**Figure 1.3**).

Derivații de malononitril **1.3a** și **1.3b** prezintă spectre de absorbție UV-VIS similare, cu λ_{\max} la 442nm și 435nm, respectiv. Indandiona decorată cu malononitril s-a dovedit a fi cea mai eficientă grupare acceptoare, compusul **1.3c** prezentând o deplasare batocromă de 64nm până la 532 nm comparativ cu derivatul de N-etilrodanin **1.3d** cu λ_{\max} la 468 nm. Creșterea numărului de cicluri tiofenice rezultă într-o schimbare neglijabilă a λ_{\max} .

Măsurătorile de CV au arătat că compusul **1.3d** prezintă nivelul HOMO cu energia cea mai înaltă dintre derivații tertiofenici, cu picul de oxidare la 1.45 V, și nivelul LUMO cel mai înalt în energie, cu picul de reducere la -1.03V. Compusul **1.3c** ar fi fost cel mai potrivit acceptor pe baza spectroscopiei UV-VIS, și a voltamogramei ciclice de reducere, având nivelul LUMO la -4.24 eV. Măsurătorile CV au arătat o îmbunătățire a bandgap-ului pentru derivații hexatiofenici de la 2.20eV pentru **1.3d** la 1.91eV pentru **1.4a-b** (**Tabelul 1.1**). Această diferență este însă cauzată de un nivel HOMO mai înalt în energy care corespunde la un potențial mai mic de oxidare și nu e datorată îmbunătățirii potențialelor de reducere.

Tabel 1.1 Spectroscopie UV-VIS (DCM) și voltametrie ciclică (0.10 M n-Bu₄NPF₆, DCM/MeCN, electrozi Pt, rată de scanare= 100 mV s⁻¹, ref SCE)

Compusul	λ_{\max} [nm]	ε_{\max} [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]	E _g [eV] ^[a]	ΔE [eV] ^[b]	E _{pa} [V]	E _{pc} [V]	E _{HOMO} ^[c] [eV]	E _{LUMO} ^[c] [eV]
1.3a	442	4.43·10 ⁴	2.36	2.25	1.71	-0.82	-6.20	-3.95
1.3b	435	4.65·10 ⁴	2.39	2.23	1.79	-0.79	-6.30	-4.07
1.3c	532	6.04·10 ⁴	1.96	-	-	-0.55	-6.20 ^[d]	-4.24
1.3d	468	6.09·10 ⁴	2.24	2.20	1.45	-1.03	-5.98	-3.78
1.4a	472	8.35·10 ⁴	2.16	1.91	1.10	-1.09	-5.65	-3.76
1.4b	463	7.12·10 ⁴	2.21	1.91	1.23	-1.08	-5.8	-3.76

^[a]Calculat ca 1.24/ λ_{\max} offset (μm) [eV] ^[b]Calculat ca E_{HOMO}-E_{LUMO}

^[c]Utilizând E^o_{ox} cu un offset de -4.68eV pentru SCE vs nivelul vacuumului ^[d]Calculat ca E_{LUMO}-E_g

1.2.3.3 Aplicația compușilor țintă în fabricarea de dispozitive OPV

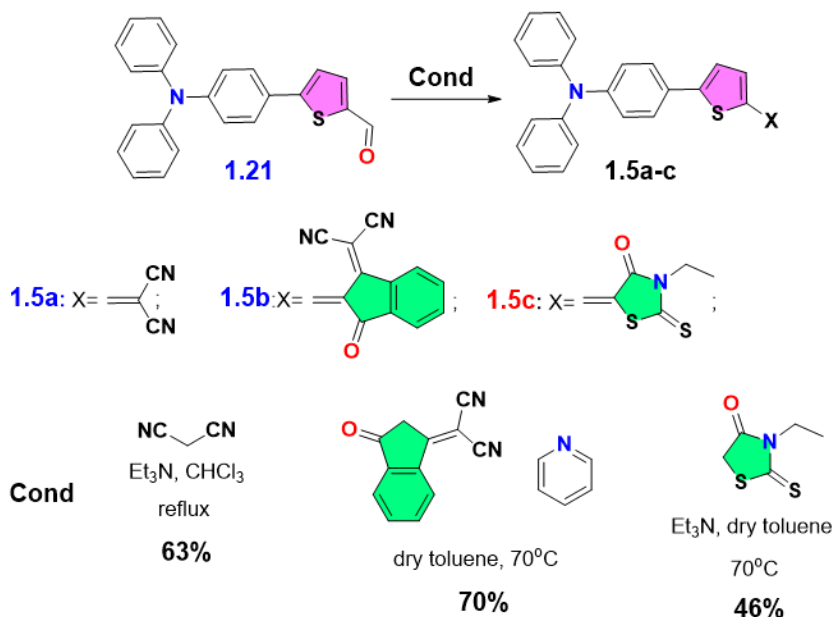
Compușii sintetizați au fost utilizați ca NFA-uri în OSC-uri cu P3HT ca donor polimeric, utilizând arhitectura de tip bulk heterojunction (BHJ) cu structură inversă ITO/ZnO/Donor și Acceptor/MoO₃/Al. Diesterul metilic **1.3a** nu a putut fi testat ca NFA din cauza solubilității scăzute. Testele realizate cu **1.3b** și **1.3c** au dat rezultate foarte proaste. Rezultatele derivaților de indandionă poate fi explicată de tendința acestora de a forma microcristale în loc de filme subțiri. Compusul **1.3d** a dat cele mai bune rezultate P3HT atunci când a fost tratat termic la 120°C, prezentând o PCE de 1.72%

Derivații hexatienici au dat eficiențe mai mici cu P3HT, chiar și după optimizare, compusul **1.4a** conducând la o eficiență de 0.38% și compusul **1.4b** la o eficiență de 0.88%.

1.2.4 Sinteza și caracterizarea unor noi compuși de tip D-A pentru celule solare organice unicomponent (SCOSCs)

Ultima parte a acestui capitol discută pe scurt proprietățile unor molecule pe bază de trifenilamină, precum și aplicarea acestora în fabricarea de celule solare organice unicomponent (SCOSCs).

Sinteza compușilor **1.21**, **1.5a**⁵ and **1.5b**⁶ s-a realizat conform literaturii (Scheme 1.9). Ambele reacții de condensare au avut loc cu randamente moderate de 63% și respectiv 70%. Se poate observa că piridina este un catalizator foarte bun pentru condensările Knoevenagel ale 2-(3-oxo-2,3-dihidro-1H-1-inden-1-iliden)malononitrilului.



Schema 1.9 Sinteza compușilor 1.5 din alchida **1.21**

În timpul purificării s-au obținut cristale potrivite pentru difracția de raze X pe monocristal pentru compusul **1.5c** (**Figura 1.4**). Structura cristalină a arătat că tiofenul este practic coplanar cu fragmentul de *N*-etilrodanină, unghiul format de planurile medii formate de atomii ciclurilor (Φ_2) are aproximativ 4.75° . Această structură este favorizată de o interacție S-S, S1...S2 distanța de 3.265\AA , mai mică de 3.6\AA , suma razelor lor van der Waal. Celălalt unghi între fenil și tiofen (Φ_1) este foarte mare 31.90° , și este practic cel mai mare pentru compușii din această serie.

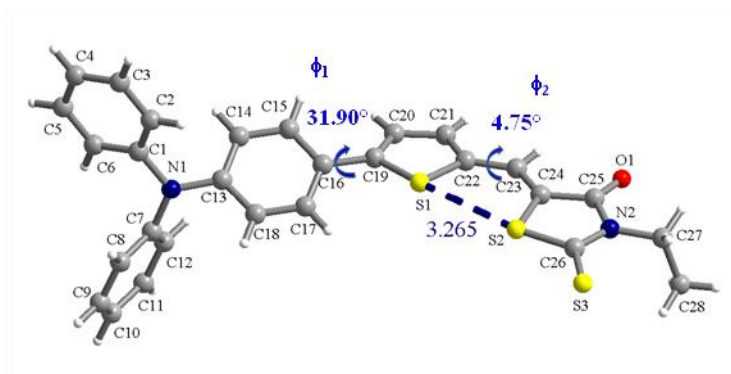


Figura 1.4 Structura cristalină a compusului **1.5c**

Spectrele de absorbție UV-VIS ale compușilor **1.5a-c** prezintă benzi specifice tranzițiilor $\pi-\pi^*$ sub 400nm pentru **1.5a** și **1.5c** și la 420nm pentru **1.5b**, precum și benzi de transfer de sarcină (CT) între triarilamină (donor) și grupările acceptoare care apar la lungimi de undă mai mari. Cu malononitril și *N*-etilrodanină, benzile sunt situate în jurul aceleiași valori, însă cu 2-(3-oxo-2,3-dihidro-1H-1-inden-1-iliden)malononitril compusul prezintă o deplasare batocromică de aproximativ 100nm . Această deplasare corespunde unui bandgap E_g foarte mic (**Tabel 1.2**). Comportamentul optic al compușilor poate fi coroborat cu proprietățile electronice obținute din măsurătorile CV. Bandgap-urile calculate din nivelele HOMO și LUMO, care sunt la rândul lor deduse din măsurătorile CV, prezintă aproximativ aceeași diferență de 0.4 eV (**Tabel 1.2**) între **1.5b** și **1.5a/1.5c**.

Tabel 1.2 Spectroscopie UV-VIS (DCM) și voltametrie ciclică (0.10 M *n*-Bu₄NPF₆, DCM/MeCN, electrozi Pt, rată de scanare= 100 mV s⁻¹, ref SCE)

Compound	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]	E_g [eV] ^[a]	ΔE [eV] ^[b]	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	E_{HOMO} ^[c] [eV]	E_{LUMO} ^[c] [eV]
1.5a	499	4.01·10 ⁴	2.16	1.91	1.06	-1.23	-5.60	-3.69
1.5b	602	4.95·10 ⁴	1.78	1.55	1.00	-0.79	-5.55	-4.00
1.5c	497	4.36·10 ⁴	2.13	1.92	0.96	-1.24	-5.50	-3.58

^[a]Calculat ca $1.24/\lambda_{max}$ offset (μm) [eV] ^[b]Calculat ca $E_{HOMO}-E_{LUMO}$

^[c]Utilizând E°_{ox} cu un offset de -4.68eV pentru SCE vs nivelul vacuumului

Aceste diade D-A au fost utilizate ca donor/acceptori și ca materiale unicomponente în OSC-uri cu structură inversă și arhitectura ITO/ZnO/Material Organic/MoO₃/Al. Eficiențele OSC-urilor obținute până acum din experimentele noastre dau compusul **1.5b** ca cel mai bun material unicomponent cu o PCE de 0.86%. Aceasta se află în concordanță cu proprietățile electronice prezentate mai sus (**Tabelul 1.2**). Dacă **1.5a** prezintă o eficiență de 0.55%, **1.5c** abia produce un curent electric în urma iradierii.

Aceste rezultate pot fi la rândul lor coroborate cu rezultate obținute din structurile de raze X. Unghiurile Φ_1 and Φ_2 între planurile medii ale atomilor tiofenului și a trifenilaminei, respectiv între cele ale atomilor tiofenului și ai grupării acceptoare, sunt mai mari pentru **1.5c** decât pentru **1.5a**. Aceasta arată că conjugarea electronică este mai eficientă pentru **1.5a** comparat cu **1.5c**.

1.3 Concluzii

În concluzie am încercat sinteza unor noi NFA-uri pe baza unui tertiofen rigidizat. Am observat în schimb formarea neașteptată a derivatului nafto[2,3-b]tiofenic 1.2b, care a fost pe deplin caracterizat prin difracție de raze X pe monocristal, spectroscopie RMN, HRMS, absorbție UV-VIS și CV. Masurătorile experimentale au fost confirmate și de calcule teoretice DFT.

De asemenea, am sintetizat și caracterizat o serie nouă de diesteri tertiofenici și tetraesteri hexatiofenici. Initial compuții au fost proiectați cu ester metilic, însă solubilitatea scăzută a compusului **1.3a** a condus la compușii decorați cu hexil **1.3b-d**. Eficiențele slabe ale OSC-urilor cu **1.3b** și **1.3c**, precum și PCE de 1.72% al OSC-urilor cu **1.3d** a condus la designul compușilor

1.4a și **1.4b**. În ciuda îmbunătățirii bandgap-ului, derivații hexatiofenici au dat rezultate mai slabe când au fost testați.

Ultima parte a capitolului a prezentat contribuțiile aduse la sinteza și caracterizarea unor donori pe bază de triarilamină de tip D-A, care au fost utilizați ca materiale unicomponente pentru OSC-uri cu rezultate foarte bune. Eficiența unor SCOSC-uri este influențată de proprietățile optice ale materialului precum și de gradul de conjugare, mecanismul nefiind încă foarte clar. Deși o explicație clară a modului de funcționare al acestui tip de material rămâne să fie formulată, noi credem că aceste rezultate vor fi de mare ajutor în elucidarea acestui mecanism.

Capitolul 2. Sinteza și caracterizarea unor noi 1,3,4-oxadiazoli-2,5-disubstituiți cu ESPT și ESIPT

2.1 Introducere

Din punctul de vedere al dezvoltării sustenabile pentru mediu, pe lângă interesul pentru noi materiale capabile de a transforma energia solară în energie electrică (vezi capitolul I), descoperirea unor noi materiale și tehnologii de iluminare eficiente energetic este de interes științific curent. În acest context am fost interesați de o clasă de compuși, și anume 1,3,4-oxadiazoli-2,5-disubstituiți (**Figura 2.2**), care sunt cunoscuți pentru aplicațiile lor ca materiale transportoare de electroni în fabricarea diodelor organice emițătoare de lumina (OLED-uri). Aceste dispozitive sunt proiectate pentru a face invers față de celulele solare și transformă energia electrică în lumină, în casele noastre, într-o manieră eficientă energetic. Compușii noștri țintă au fost decorați cu grupări fenolice care au făcut ca ei să prezinte Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) sau Excited State Intermolecular Proton Transfer (ESPT).

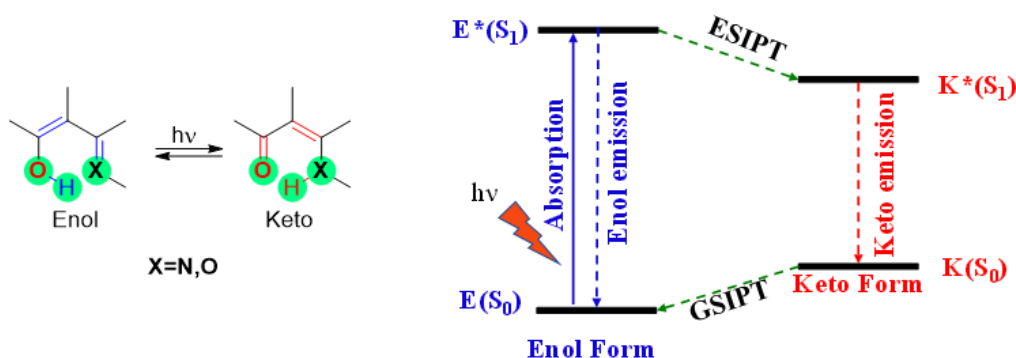


Figura 2.1 Descrierea schematică a procesului ESIPT

Procesul ESIPT în general are loc în compușii care pot forma legături intramoleculare stabile de hydrogen într-un inel de cinci sau șase atomi între o gruparea donoare (i.e., OH, NH₂) și o grupare acceptoare (i.e., C=O, C=N), făcând posibil procesul de tautomerizare. Poate fi observat din diagrama Jablonski (**Figura 2.1**) că pe lângă emisia formei enolice, la lungimi de undă mai mici, o a doua emisie este generată la lungimi de undă mai mari de forma cetonică.

2.2 Rezultate și discuții

Acest capitol se concentrează pe două direcții de cercetare în jurul compușilor 1,3,4-oxadiazoli-2,5-disubstituiți decorați cu hidroxil, care prezintă proprietăți optice interesante, precum ESIPT sau ESPT (**Figura 2.2**). Prima serie de compuși **2.1** și **2.2** continuă eforturile noastre de a

dezvolta noi liganzi pentru coordonarea ionilor metalici,⁷ prin adăugarea de grupe funcționale care coordonează bine la ionul metalic precum hidroxil sau alte grupe care pot fi funcționalizate ca formilul din compușii **2.2**. Compușii formilati pot fi văzuți ca o salicilaldehidă (**2.2a**) și o o-vanilină (**2.2b**) funcționalizate cu inelul oxadiazolic. Sinteza și caracterizarea structurală a compușilor au fost realizate în timpul studiilor de master.

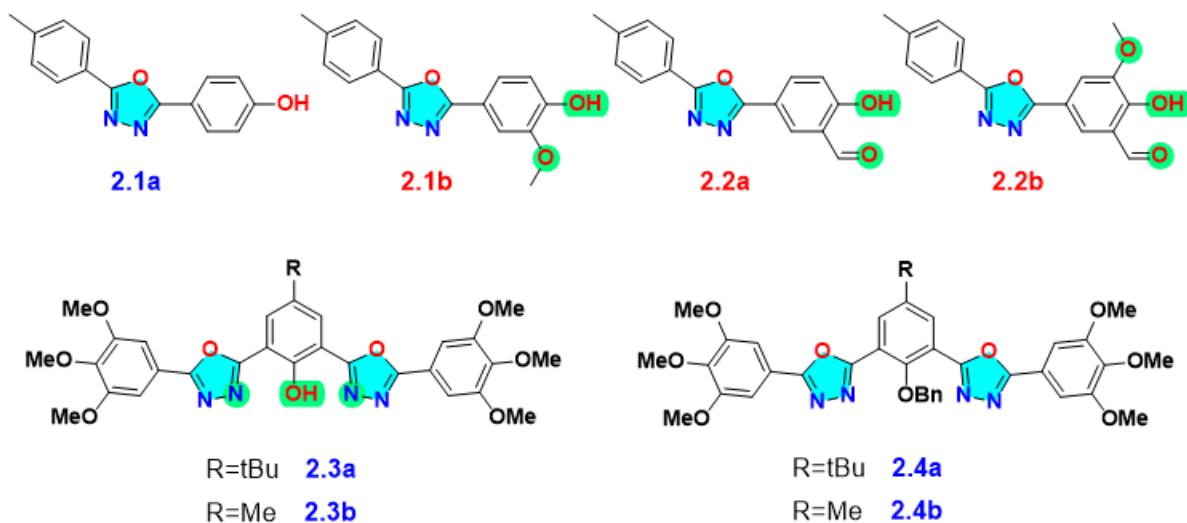
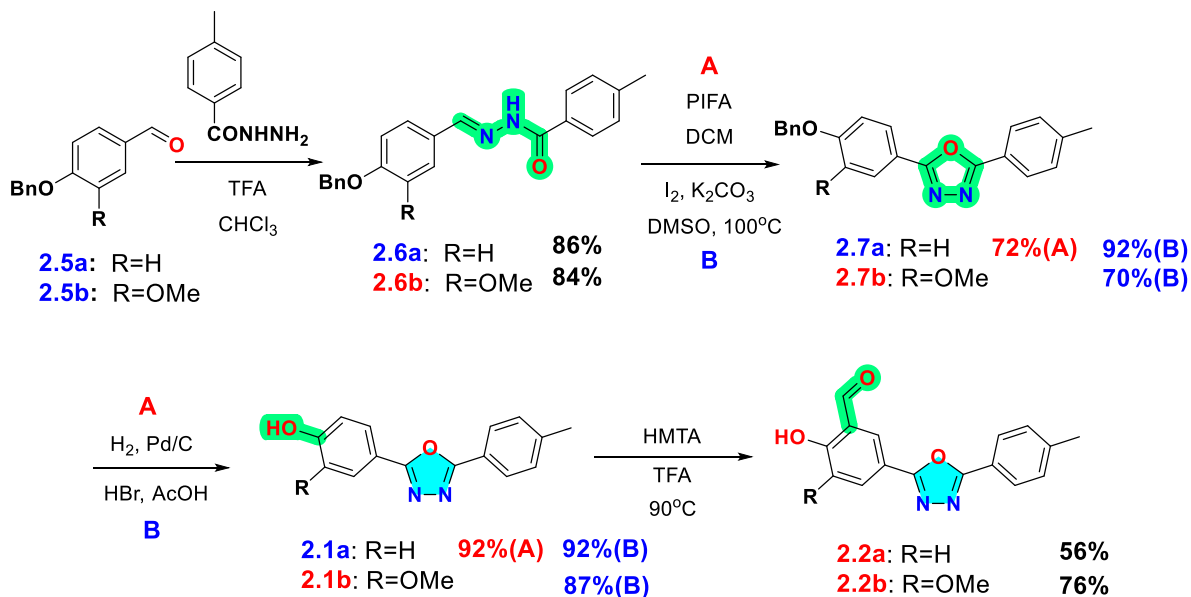


Figura 2.2 Structura oxadiazolilor discutați în primul (**2.1** și **2.2**) și cel de-al doilea subcapitol (**2.3** și **2.4**)

2.2.1 Sinteza și caracterizarea compușilor 2.1 și 2.2

2.2.1.1 Sinteza compușilor

Pentru a combina motivul oxadiazolic cu resturile de salicilaldehidă sau o-vanilină, strategia sintetică pe care am abordat-o a inclus construcția inelului oxadiazolic (**Schema 2.3**), care a necesitat p-tolilhidrazida și aldehidele fenolice protejate corespunzătoare. Metoda aleasă pentru prepararea inelului heterocyclic a fost ciclizarea oxidativă a *N*-acilhidrazonelor **2.6a,b**. Cunoscând susceptibilitatea fenolilor la agenți oxidativi precum agenții de iod hipervalent,⁸ am utilizat aldehidele protejate cu benzil **2.5a,b**. Tratamentul acestora fie cu o cantitate stoechiometrică de bis(trifluoroacetoxi)iodobenzen (PIFA)⁹ sau iod molecular, în condiții bazice au condus la oxadiazolii **2.7a,b** cu randamente foarte bune (70%-92%). Mai departe gruparea benzoilică a fost eliminată fie printr-o reacție de hidrogenoliză, fie prin reacția cu HBr (33% wt în AcOH). Compușii rezultați **2.1a,b** fost supuși reacției Duff (acid trifluoroacetic și hexametiltetraamină) pentru a obține aldehidele **2.2**.



Schema 2.1 Sinteza compușilor țintă 2.1 și 2.2

2.2.1.2 Caracterizarea structurală și proprietăți optice

Toți compușii au fost caracterizați pentru a le confirma identitatea prin analize RMN și HRMS. Abilitatea unor compuși de a forma legături inter- și intramoleculare de hydrogen în soluție a fost de asemenea investigate prin RMN.

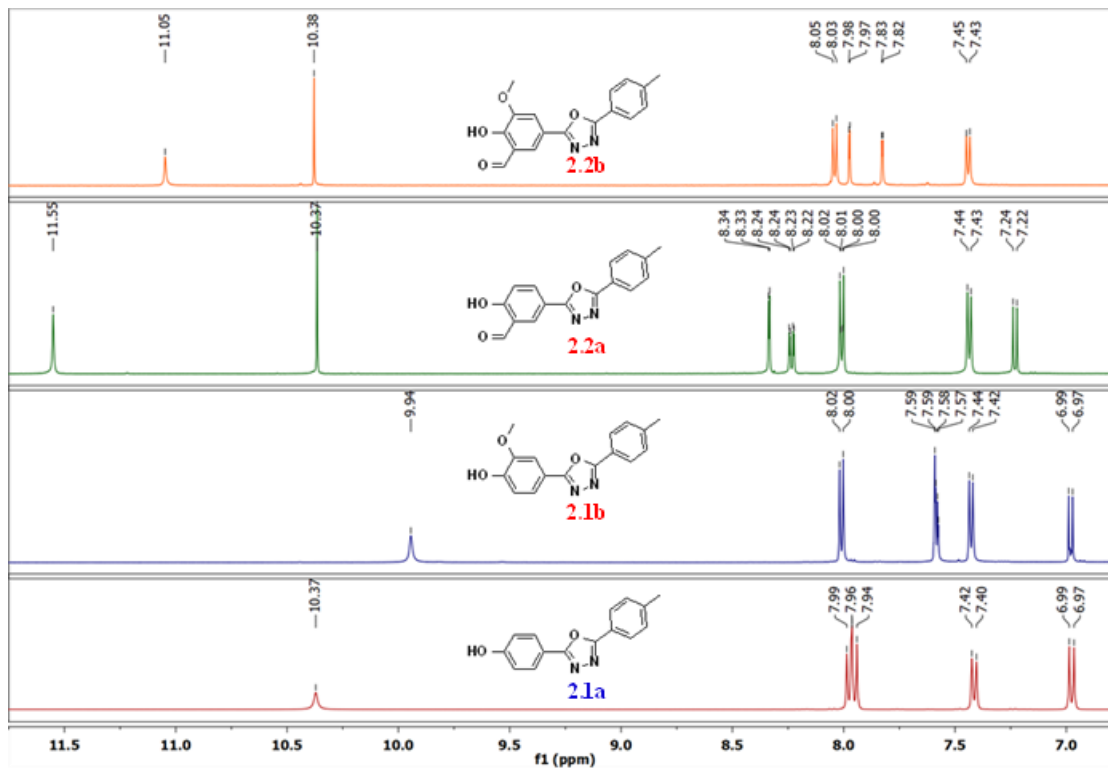


Figura 2.3 Spectrele 1H -NMR ale compușilor 2.1a, 2.1b, 2.2a și 2.2b în DMSO- d_6 (500 MHz)

Semnalul corespunzător grupării *OH* din compușii **2.1a**, **2.1b**, **2.2a** and **2.2b** în $\text{DMSO-}d_6$ apare în regiunea distinctă $\delta=9.94\text{--}11.55$ ppm (**Figura 2.3**). Efectul electromeric +E al grupării metoxi poate fi observat prin ecranarea protonului *OH*, de la $\delta=11.55$ ppm pentru **2.2a** la $\delta=11.05$ ppm pentru **2.2b**, de la $\delta=10.37$ ppm pentru **2.1a** la $\delta=9.94$ ppm pentru **2.1b**.

Structurile moleculare ale compușilor **2.1a**, **2.1b**, **2.2a** și **2.2b** (**Figura 2.4**) au fost obținute prin difracție de raze *X* pe monocristal. Prima observație a fost aceea că compușii **2.1b**, **2.2a** și **2.2b**, care prezintă grupări funcționale cu oxygen lângă gruparea fenolică prezintă legături de hidrogen intramoleculare. Toți compușii sunt practice planari (unghiurile între planurile medii ale 1,3,4-oxadiazolului și ale inelelor aromatice adiacente sunt sub 6°), excepție face **2.1a** unde unghiurile dintre planurile medii sunt 7.7° (oxadiazol - toli) și 19.7° (oxadiazol - fenol). Analiza diagramei de împachetare a compușilor **2.1a**, **2.1b**, **2.2b** a arătat formarea unor lanțuri supramoleculare prin legături de hidrogen stabilite între gruparea fenolică și un atom de azot al inelului oxadiazolic dintr-o altă moleculă din vecinătate. Compușii **2.1b** și **2.2b** sunt implicați în legături de hydrogen bifurcate datorită legăturilor de hydrogen intramoleculare. Diagrama de împachetare în cristal a compusului **2.2a** a urmat un alt model guvernat de interacțiuni $\pi\text{--}\pi$.

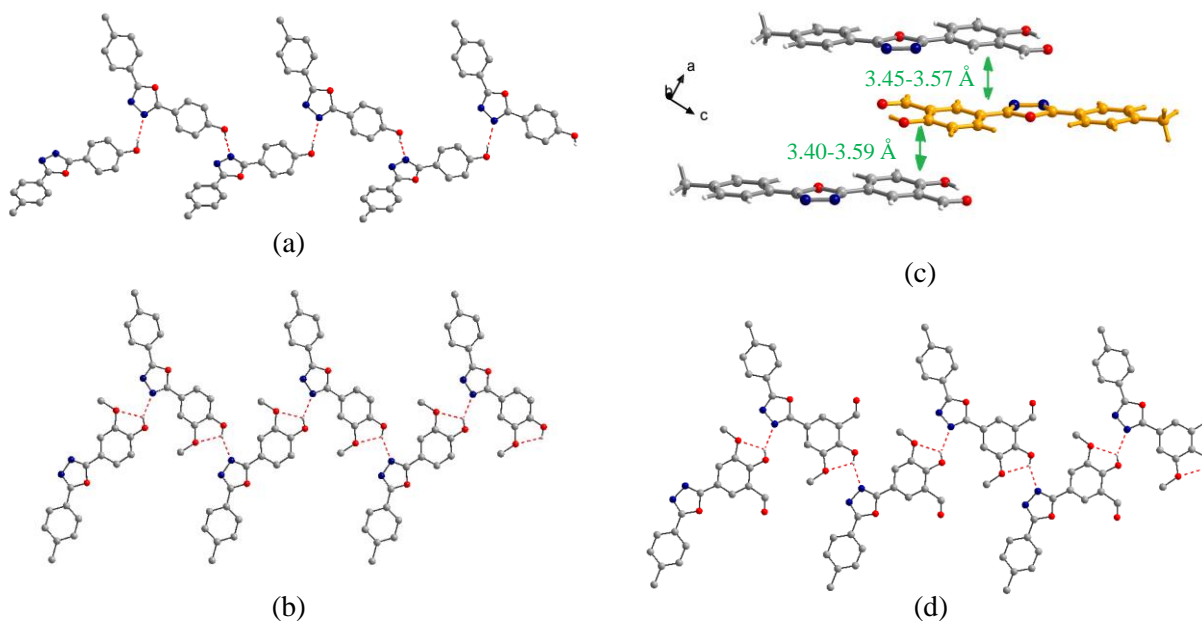


Figura 2.4 Vedere a lanțurilor supramoleculare formate de compușii: a) **2.1a**; b) **2.1b**; d) **2.2b**; interacțiuni $\pi\text{--}\pi$ c) **2.2a**

După aceea am investigat proprietățile de absorpție și emisie ale compușilor sintetizați în soluție utilizând CHCl_3 , MeCN, MeOH și DMSO ca solvenți. Spectrele UV-VIS au indicat mici schimbări în profile în funcție de solvent, cu maximul absorpției variind între $\lambda_{\text{max}}=291$ nm și $\lambda_{\text{max}}=314$ nm, atribuite tranzițiilor $\pi-\pi^*$ specific nucleului oxadiazolic, observant anterior,¹¹ precum și benzi slabe la $\lambda_{\text{max}}=330$ nm pentru **2.2a** și la $\lambda_{\text{max}}=370$ nm pentru **2.2b**.

Spectrele de emisie sunt prezentate în **Figure 2.5**. La prima vedere, câteva aspect generale distinctive au putut fi observate: compușii **2.1a,b** prezintă o emisie mai intensă (un randament cuantic mai mare) decât compușii **2.2a,b** în toți solvenții cu excepția metanolului, și, notabil, cea mai intensă emisie s-a înregistrat în DMSO pentru **2.1a**. Maximele de emisie sunt similare în CHCl_3 , MeCN, MeOH și sunt semnificativ de diferite când s-a utilizat DMSO ca solvent.

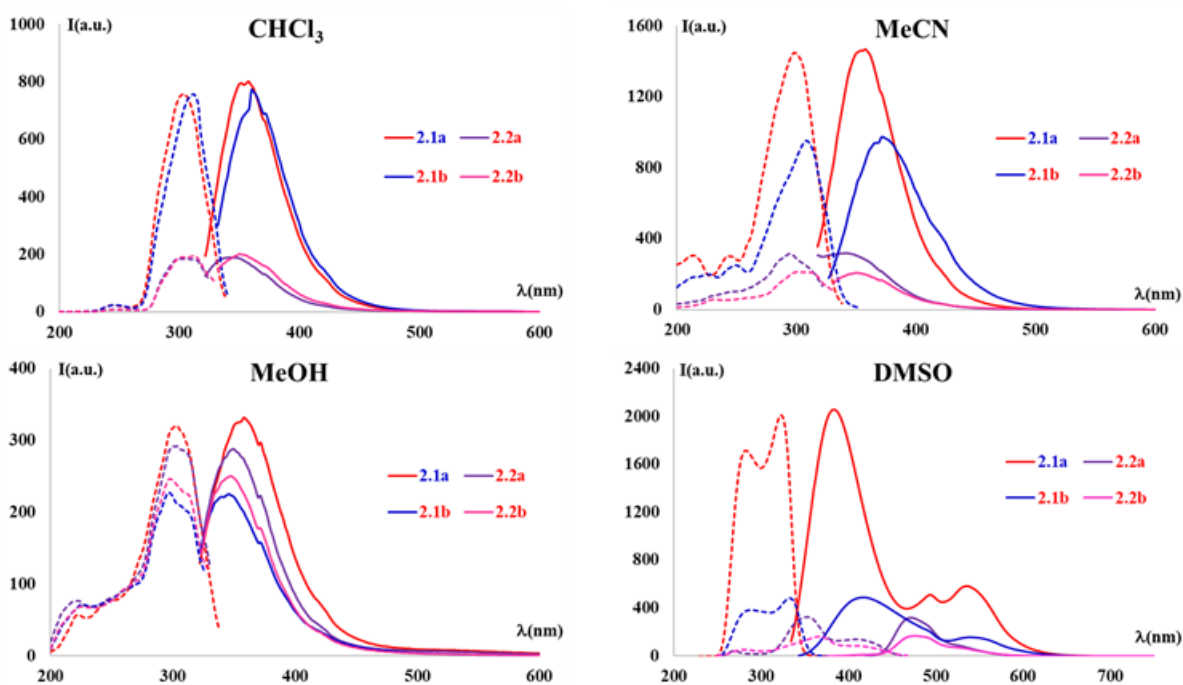


Figura 2.5 Spectrele de excitare și emisie ale compușilor **2.1a,b** și **2.2a,b** în soluție ($5 \cdot 10^{-5}$ M)

Compușul **2.1a** a avut o emisie deplasată batocromic cu aproximativ 25 nm trecând de la solvenții mai nepolari ($\lambda_{\text{em}}=358-359$ nm) la DMSO ($\lambda_{\text{em}}=383$ nm) concomitent cu apariția a două noi maxime de emisie la $\lambda_{\text{em}}=494$ nm și $\lambda_{\text{em}}=535$ nm. Pe când emisia de la lungimi mai mici de undă a putut fi atribuită comportamentului tipic compușilor oxadiazolici,^{12,13} emisiile la lungimi de undă mai mari a fost cel mai probabil cauzată de prezența grupării hidroxilice care permite

legături intermoleculare de hidrogen cu solvenții polari (*i.e.* DMSO) și mai departe un proces de tautomerizare al inelului oxadiazolic poate avea loc. În ceea ce privește emisia la lungimea de undă mai mare ($\lambda_{em}=535$ nm) was concerned, aceasta poate fi cauzată de agregare¹⁴ sau ca rezultat al legăturilor intermoleculare de hidrogen cu solventul. Emisia compusului **2.1b** a avut o deplasare batocromică mai importantă când DMSO a fost utilizat ca solvent ($\lambda_{em}=417$ nm) și benzi de emisie cu intensitate mai mică la peste 500nm au fost de asemenea vizibile. Adăugarea grupării metoxi la structura 1,3,4-oxadiazolului a permis atât legături intra-, cât și intermoleculare de hidrogen și, prin urmare, mai multe specii în stare excitată. Compusul **2.1b** a prezentat de asemenea o bandă cauzată de agregare și/sau de legătura de hidrogen **2.1b**-DMSO la $\lambda_{em}=540$ nm.

Pentru a susține ipoteza că comportamentul compușilor în solvenți de polaritate diferită este cel mai probabil afectat de interacțiuni intra- și intermoleculare de hidrogen, compusul corespunzător protejat cu benzil **2.7b** a fost de asemenea investigat (**Figure 2.22**), și spectrul a prezentat un singur maxim de emisie în DMSO, la $\lambda_{em}=391$ nm, confirmând că efectul este cauzat de legături de hidrogen.

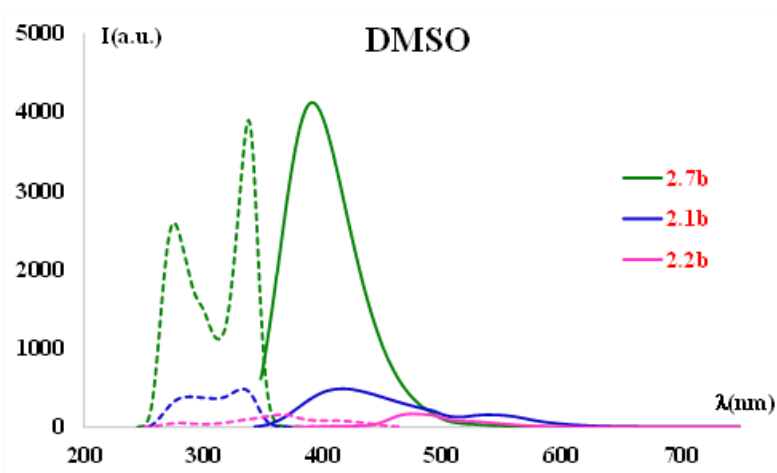


Figura 2.6 Spectrele de excitare și emisie ale compușilor **2.1b**, **2.2b** și **2.7b** în soluție ($5 \cdot 10^{-5}$ M)

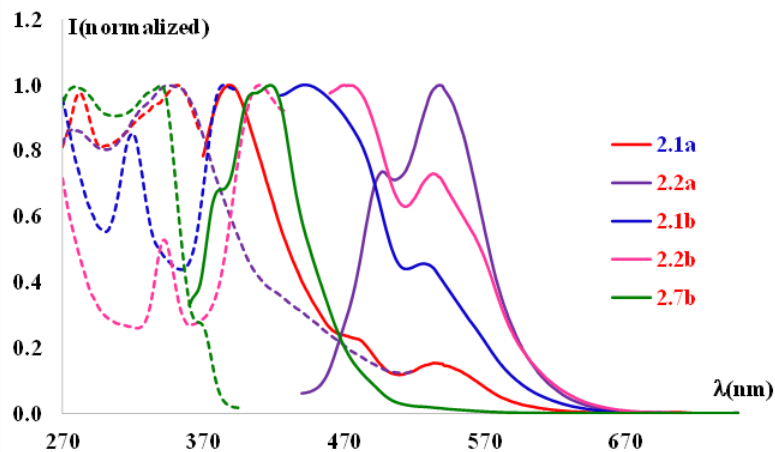


Figura 2.7 Spectrele de excitare și emisie ale compușilor **2.1a,b**, **2.2a,b** și **2.7b** în solid (KBr)

În stare solidă, am putut observa schimbare emisie din albastru în verde. De exemplu, fluorescența compușilor **2.1b**, **2.1b** și **2.2b** au arătat o deplasare batocromică a maximului de emisie. Pe când compusul benzilat a arătat o singură bandă de emisie la $\lambda_{em}=420$ nm, compușii **2.1b** și **2.2b** au prezentat două benzi de emisie: la $\lambda_{em}=438$ nm pentru **2.1b** și la $\lambda_{em}=470$ nm pentru **2.2b** și o bandă mai puțin intensă la o lungime de undă mai mare $\lambda_{em}\sim 530$ nm. Similar cu spectrele în soluție DMSO, banda de emisie de la lungimea de undă mai mica a putut fi atribuită transferului de proton intramolecular și procesului de tautomerizare în stare excitată, în urma iradierii, pe când cea de la lungimea de undă mai mare a putut fi atribuită agregării. Randamentele quantice au prezentat o scădere drastică de la compusul benzilate **2.7b** la derivatul hidroxilic **2.1b** și cel cu formil **2.2b**. Randamentele cuantice ale compușilor finali au fost mici, sub 2%.

2.2.1.3 Sinteza și caracterizarea cocristalelor

Cocristalele organice sunt materiale multicomponent foarte atractive¹⁵ datorită noilor proprietăți aduse de varietatea imensă de blocuri moleculare care pot fi utilizate cât și de interacțiunile non-covalente care se stabilesc între componentele individuale.

În experimentele noastre de cocrystalizare ne-am propus să profităm de două tipuri de interacțiuni non-covalente: legături de hidrogen, interacțiuni electrostatice și $\pi-\pi$. Din acest motiv, partenerii utilizați pentru compușii **2.1a**, **2.1b**, **2.2a** și **2.2b** au fost diferiți derivați de piridină: 2,5-bis(4-piridyl)-1,3,4-oxadiazol; 4,4'-bipiridil; *trans*-1,2-bis(4-piridil)etenă. În

prezența derivaților fenolici, grupările piridinice pot funcționa ca acceptori de legătură de hidrogen pentru a genera cocristale sau ca acceptori de proton pentru a forma săruri organice.¹⁶

Trei tipuri de cocristale au fost obținute prin evaporare lentă, la temperatura camerei, din amestecuri de EtOH și CHCl₃ utilizând o stoechiometrie de 1:1 sau 2:1. Din **2.1a** și 2,5-bis(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (4-bpo) în raport molar 1:1 s-a obținut cocrystalul A (**CoA**). Pentru raportul molar 2:1 între **2.1b** și 4,4'-bipiridil (bipy) și **2.2b** cu *trans*-1,2-bis(4-piridil)etenă (bpete) cocrystalul B (**CoB**), și cocrystalul C (**CoC**) (**Figure 2.27**).

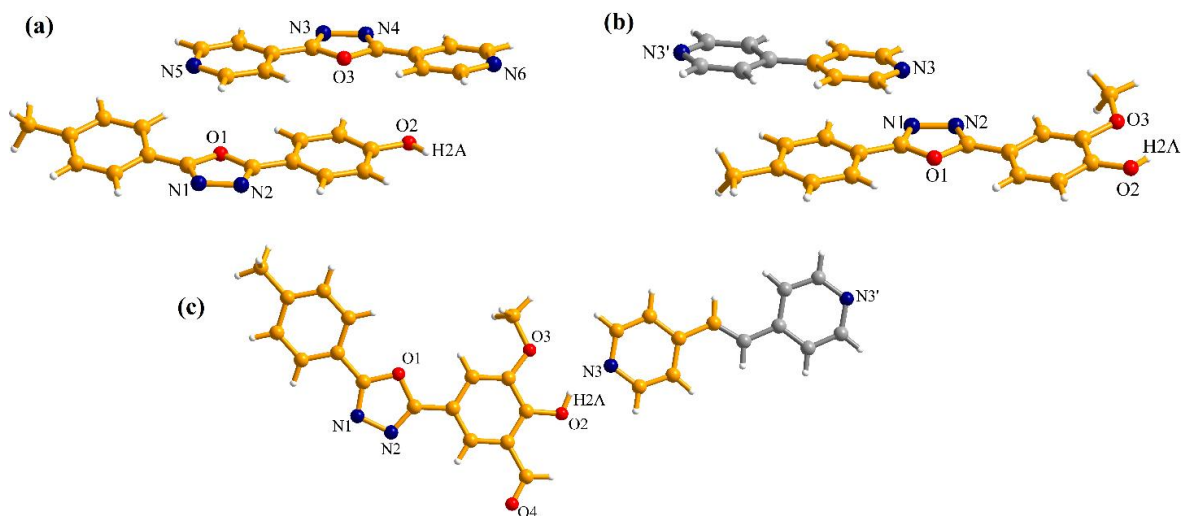


Figura 2.8 Structurile moleculare ale cocrystalurilor **CoA** (a), **CoB** (b) și **CoC** (c). Unitățile asimetriche sunt colorate în portocaliu

2.2.2 Caracterizare proprietăților optice ale bis-oxadiazolilor

Al doilea subcapitol acoperă caracterizare proprietăților fotofizice ESIPT ale bisoxadiazolilor **2.3** (**Figure 2.9**). During the study of the electronic and optical properties, we took into consideration our previous findings¹⁷ of related compounds, precursors of our target compounds **2.3**, namely the corresponding bis-*N*-acylhydrazones, which we found to be photoresponsive. This occurs according to the environment, due to the possibility to display ESIPT, but also because of the aggregation triggered by solvent.

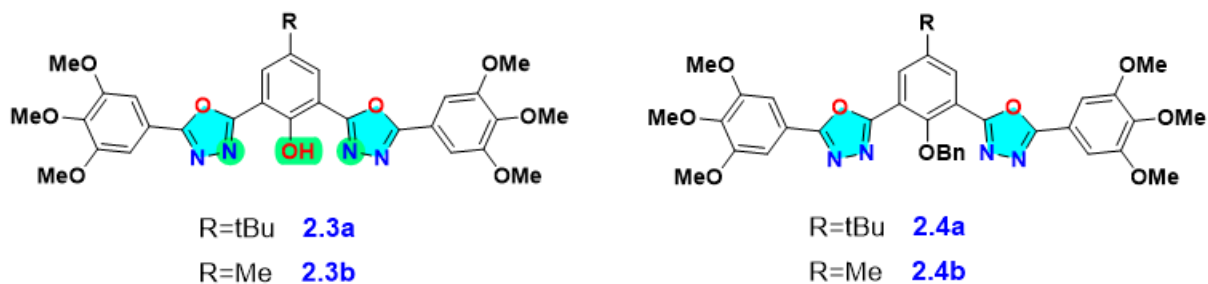


Figura 2.9 Structurile bisoxadiazolilor **2.3** și **2.4**

Din moment ce procesul ESIPT este foarte dependent de solventul utilizat, noi am realizat studiile noastre în solvenți de diferite polarități: diclorometan, DMSO și 10% DMSO în apă. Spectrele de excitare și de emisie diferă în funcție de protecția grupării hidroxil și de polaritatea solventului utilizat (**Figura 2.10**). În diclorometan, spectrele înregistrate 5×10^{-7} M prezintă o emisie clare: lumină verde pentru compușii **2.3** ($\lambda_{em}=535$ nm pentru **2.3a** și $\lambda_{em}=538$ nm pentru **2.3b**) și lumină albastră pentru compușii **2.4** ($\lambda_{em}=421$ nm). Aceste benzi sunt însoțite de benzi slabe la $\lambda_{em}=500$ nm. Deplasările Stokes sunt foarte mari pentru compușii **2.3** (>15000 cm^{-1}) comparat cu lucrări anterioare pe hidroxi-oxadiazoli (~ 12000 cm^{-1}).¹⁸ Structura compușilor **2.3** indică posibilitatea ca procesul ESIPT să aibă loc între hidroxilul fenolic și un atom de azot din nucleul oxadiazolic. Banda intensă de emisie se datorează cel mai probabil tautomerului cetonic rezultat în procesul ESIPT într-o proporție mai mare, care are loc la o lungime de undă mai mare, în zona verde, pe când umărul de la lungimea de undă mai mică poate fi atribuit emisiei formei enolice. Emisia în regiunea verde (emission in green region ($\lambda_{em} \sim 535$ nm)) este o diferență notabilă a compușilor noștri comparat cu marea majoritate a literaturii raportate, care prezintă emisii hipsocromice ($\lambda_{em} \sim 500$ nm¹⁸), cu o excepție, care implică un transfer dublu de proton și emisie în roșu spre portocaliu.¹⁹

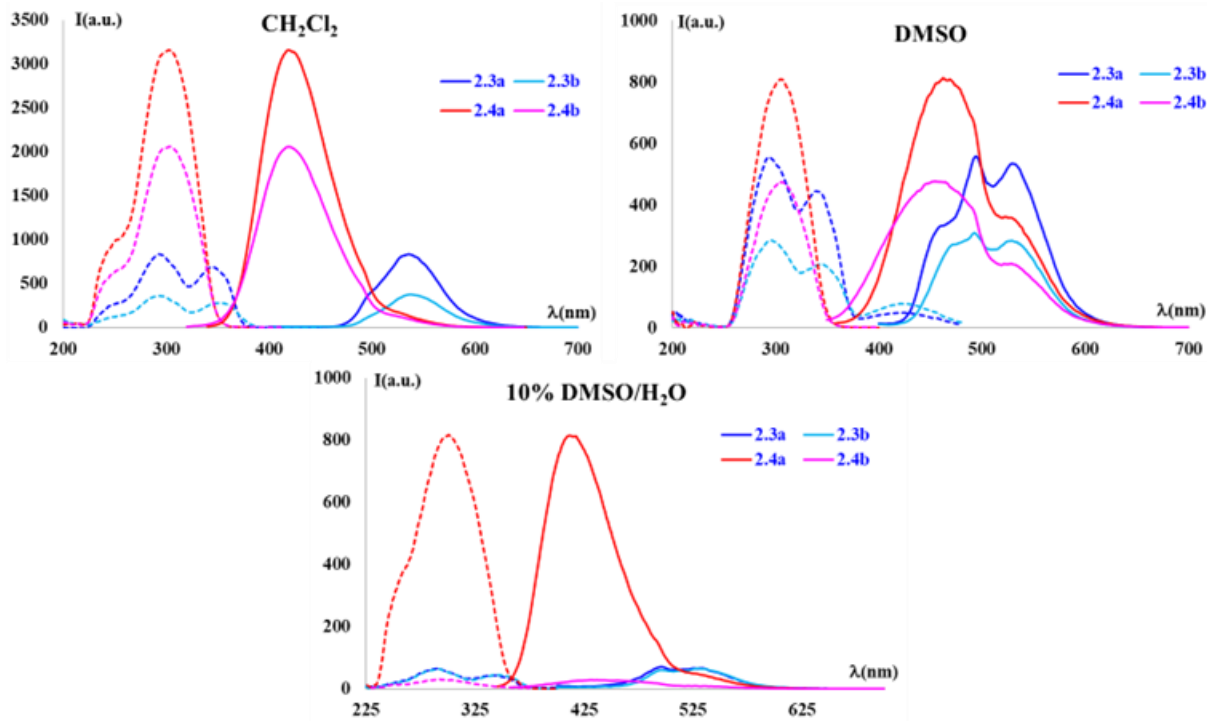


Figura 2.10 Spectrele de excitare (linii punctate) și emisie (linii întregi) ale compușilor **2.3** și **2.4** în DCM, DMSO și 10% DMSO/apă (0,5 μM).

În stare solidă (dispersie în KBr), spectrele de emisie prezintă o emisie verde pentru compușii **2.3** și o emisie albastră pentru compușii **2.4** (Figura 2.11). Compușii **2.3** prezintă maximum de emisie la $\lambda_{em}=545$ nm, cu un umăr mic la $\lambda_{em}=500$ nm, foarte clar vizibil pentru **2.3b**, cel mai probabil datorat formei ceto. Deplasările Stokes pentru compușii **2.3** sunt mari și incomparabile, cum era de așteptat pentru compușii care prezintă ESIPT, chiar și în stare solidă.²⁰ Cu toate acestea, acest lucru nu este valabil și în cazul randamentelor cuantice, care sunt foarte diferite, compusul **2.3a**, cu gruparea t-butil prezintă un randament cuantic foarte bun de 54%, pe când determinările pentru **2.3b**, cu gruparea metil a indicat o stingere aproape completă a fluorescenței.

Compușii protejași **2.4** arată emisii intense în jurul valorii $\lambda_{em}=410$ nm, cu un umăr mic la $\lambda_{em}=480$ nm și o bandă la $\lambda_{em}=525$ nm, cu intensitate mai mică. Deplasările Stokes sunt aproape jumătate din valorile corespunzătoare compușilor **2.3**, sugerând importanța legăturii de hidrogen intramolecular preformate care permite transferul protonului în starea excitată. Se poate remarca randamentele foarte mari ale acestor compuși, raportându-ne la articolele publicate anterior, care confirm proprietățile pe care le confer t-butilul, având în vedere că randamentul

cuantic al compusului **2.4b** este jumătate din valoarea randamentului cuantic al lui **2.4a**, cel mai probabil din cauza stingerii fluorescenței prin legături intermoleculare.

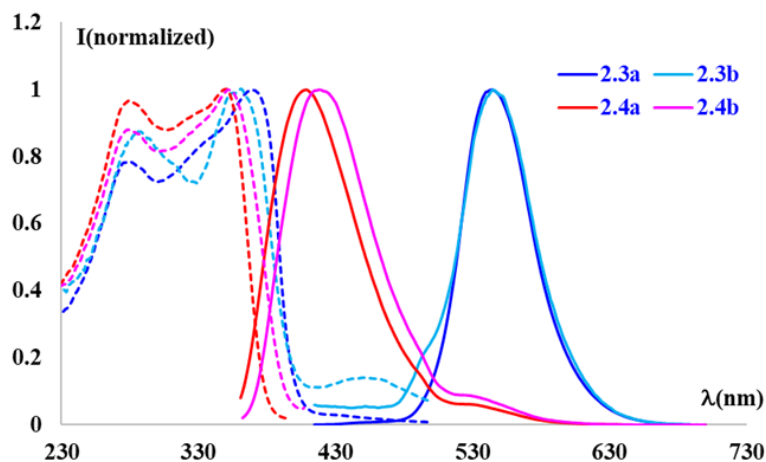


Figura 2.11 Spectrele de excitare (linii punctate) și emisie (linii întregi) normalizate ale compușilor **2.3** și **2.4** dispersate în KBr

2.3 Concluzii

În concluzie, prima parte a capitolului a descris sinteza unei noi serii de compuși 1,3,4-oxadiazolici decorati cu reziduuri de salicilaldehidă și o-vanilină, având în plan studiul proprietăților lor optice și electronice. Structurile compușilor au fost pe deplin caracterizate prin experimente de RMN, HRMS și difracție de raze X, arătând apariția legaturilor intra- și intermoleculare de hidrogen, atât în soluție cât și în stare solidă. Investigarea experimentală și teoretică a comportamentului de absorpție și emisie a compușilor studiați, a indicat, pe lângă proprietățile optice caracteristice compușilor 1,3,4-oxadiazolici, și influența solventului și a legăturilor de hidrogen asupra proprietăților de emisie prin ESIPT (for compounds **2.2a** and **2.2b**) și ESPT, atât în soluție cât și în stare solidă. Mai mult decât atât, compușii investigați au fost utilizați cu succes în experimente de cocrystalizare cu derivați de piridină. Legăturile de hidrogen și interacțiunile non-covalente de tip π - π -stacking au fost găsite responsabile pentru recunoșterea supramoleculară între cele două tipuri de componente ale cocrystalurilor, lucru dedus din experimentele de difracție de raze X pe monocristal.

A doua parte a acestui capitol s-a concentrat pe investigarea bis-oxadiazolilor 2.3 și 2.4 prin spectroscopie de absorpție UV-VIS și emisie. Spectrele lor de emisie prezintă maxime de emisie în regiunea verde pentru compușii neprotejați și în regiunea albastră pentru compușii

protejați. Pe când lumina albastră este comună pentru oxadiazoli, emisia verde a fost atribuită transferului de proton de la fenol la atomul de hydrogen al unui nucleu oxadiazolic când a fost iradiat, prin fenomenul ESIPT. Spectrele au fost diferite în funcție de polaritatea solventului utilizat, indicând posibilitatea modulării emisiei. Parametrii optici sunt remarcabil de diferiți față de datele raportate, cu deplasări Stokes mai mari decât 15000 cm^{-1} și cu randamente cuantice foarte mari. Particularitățile structural ale compușilor nou-sintetizați nu permite stingerea intramoleculară fluorescenței și randamentul cuantic reprezintă aproape jumătate din cel standardului de fluorescenină pentru compușii care emit în verde **2.3**. Pentru compușii protejați cu benzil **2.4**, care emit în albastru, randamentele cuantice sunt aproape egale cu cel al chininei. În stare solidă, compusul **2.3a** este foarte luminescent comparative cu compusul **2.3b**, demonstrând importanța tert-butilului ca substituent al metilului.

Capitolul 3. Sinteza de noi [2]rotaxane prin metal active CuAAC clipping

3.1 Introducere

[2]Rotaxanii sunt molecule interconectate mecanic (MIMs) compuse din doua structuri independente, care nu sunt conctate covalent, și anume molecula halteră, care este o structură chimică liniară numită ax, prevazută la capăt cu grupări voluminoase, având un macrociclu “înfiletat” pe ax. (**Figura 3.1**).²¹ Grupările voluminoase sunt cunoscute ca stopperi și rolul acestora este de a preveni macrociclu din a părăsi ansamblul chimic.

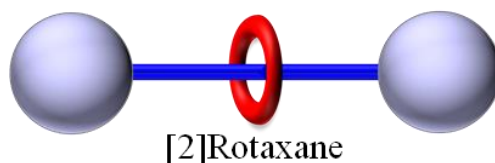


Figura 3.1 Structura generală a unui [2]rotaxan

3.1.1 Strategii sintetice ale [2]rotaxanilor

Cele mai importante metode de sinteză ale [2]rotaxanilor sunt capping, clipping, metal active template și snapping, care este foarte asemănător capping-ului (**Figura 3.2**).²¹⁻²⁸ Se cunosc și alte metode de sinteză precum shrinking,^{29,30} swelling³¹ și stabilizare prin stare de tranziție,³²⁻³⁴ ultima având aspecte comune cu metal active template.

Metoda de capping necesită pregătirea inițială a structurii supramolecule numită [2]pseudorotaxan, formată dintr-un macrociclu și un ax care trece prin macrociclu. Sinteza este

finalizată prin atașarea stopperilor. Această metodă permite sinteza rotaxanilor simetrici. Snapping pe de altă parte, deși necesită formarea inițial a unei structuri supramoleculare [2]semirotaxane, i.e. complexul dintre macrociclu și ax care mai conține la un capăt un stopper, generează structuri nesimetrice.

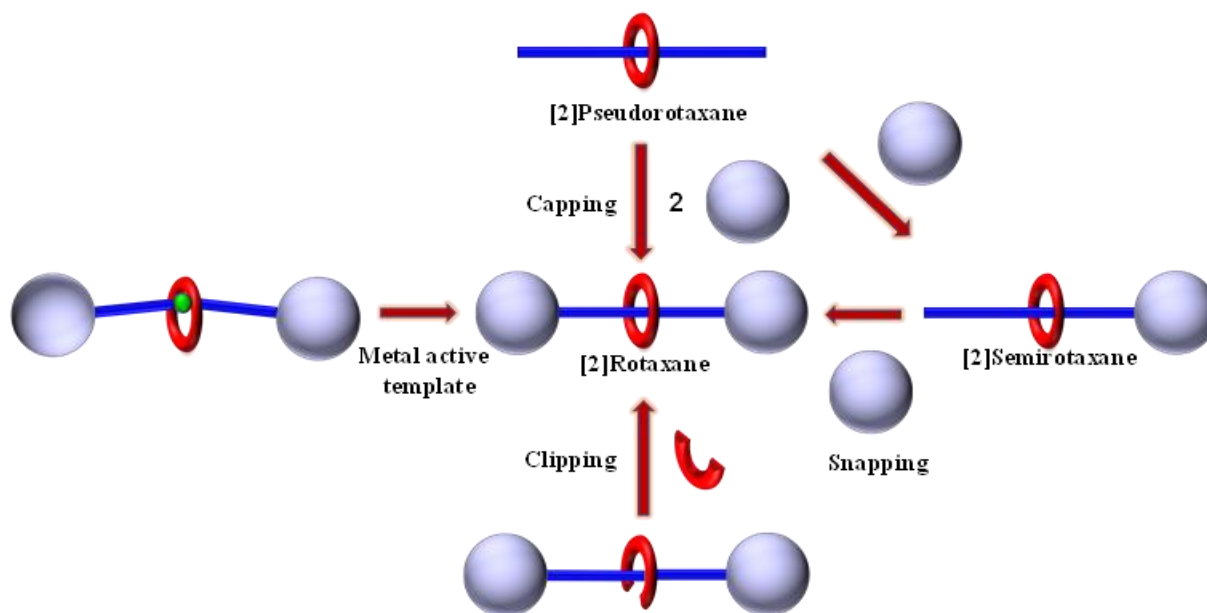


Figura 3.2 Strategii sintetice ale [2]rotaxanilor

3.1.2 Aplicații ale [2]rotaxanilor

Literatura [2]rotaxanilor este de asemenea bogată când vine vorba de aplicații. Începând de ș-a cea mai simplă mașină moleculară, naveta spațială degenerată, i.e. naveta spațială care are două situsuri de recunoaștere identice (stații) sintetizată de Stoddart în The [2]rotaxane literature is also rich when it comes to applications. Starting from the simplest molecular machine, the degenerate molecular shuttle *i.e.* molecular shuttle that have two identical recognition sites (stations), synthesized by Stoddart in 1991,³⁵ domeniul aplicațiilor nu a încetat să avanseze/ Numeroase review-uri sumarizează dezvoltarea switch-urilor moleculare, în care poziția macrocicluului pe ax poate fi controlată aplicând diferiți stimuli: adăugarea de diferiți ioni,³⁶ modificarea pH-ului,³⁷ lumină³⁸⁻⁴⁰ sau potențial redox^{41,42}. Grație răspunsului rotaxanilor la diferiți ioni, [2] rotaxanes au fost descriși ca senzori.⁴³

3.1.3 Carbene *N*-heterociclice de cupru (I) (CuNHCs)

Carbenele au fost cunoscute ca o clasă foarte instabilă de compusi, observând intermediarii acestia în varii reacții. Cu toate acestea, în ultimele decenii, o clasă de carbene, carbene *N*-heterociclice (NHCs), care arată o stabilitate foarte mare la temperatura camerei și în aer au fost dezvoltate.

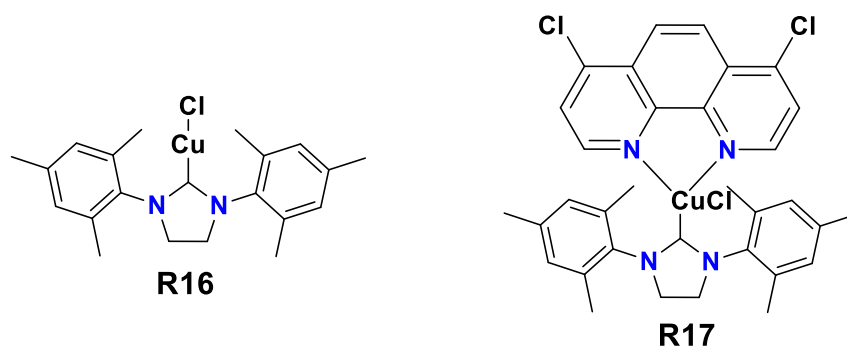


Figura 3.3 Carbene *N*-heterociclice de cupru (I) pentru reacții CuAAC

Comparați cu catalizatorii clasici de Cu (I) pentru reacții CuAAC reactions, catalizatorii de Cu(I)-NHC sunt foarte stabili, condiții inderte pentru reacțiile realizate cu aceștia sau pentru depozitare nefiind necesare. Ei sint foarte eficienți în reacțiile CuAAC. Rezultatele furnizate de compusul R16 nu sunt entuziasmante, însă transformat *in situ*⁴⁴ sau înaintea reacției⁴⁵ în complecși de tipul R17 cu liganzi piridinici, rezultatele sunt îmbunătățite considerabil.

3.2 Rezultate și discuții

Având în vedere versatilitatea rotaxanilor de a funcționa ca mașini moleculare acționate de varii stimuli, precum și numărul în creștere al potențialelor aplicații, noi ne-am decis să dezvoltăm rotaxani folosind o nouă metodă de sinteză, și anume metal active clipping cu situsul unde are loc coordinarea ionului metalic pe ax (**Figure 3.4**).

Metoda noastră combină metodele descrise anterior: clipping și metal-active template. Așa cum am arătat în secția introductivă metoda metal-active template utilizează un complex ion metalic-macrociclu care catalizează reacția de formare a axului și implică [2]rotaxanului (**Figura 3.4, dreapta**). Aceasta este de cele mai multe ori cuplată cu reacția click CuAAC, care are loc cu randamente de reacție foarte bune de which 60-90% și a fost utilizată cu succes pentru sinteza de [2]rotaxani chirali.⁴⁶

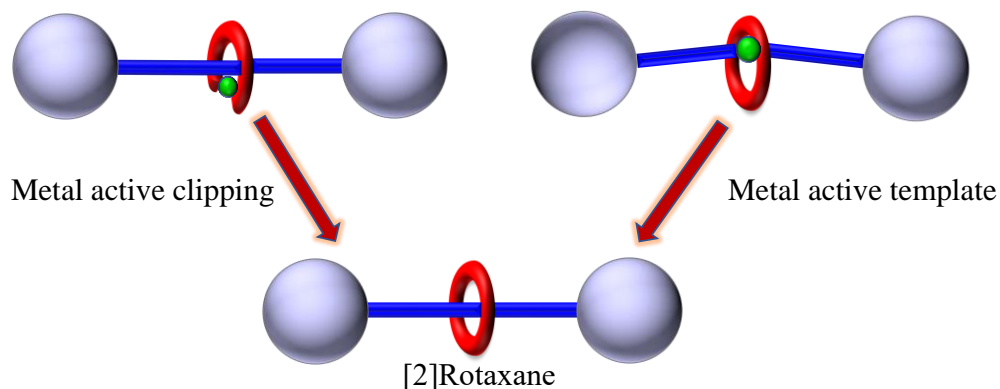


Figura 3.4 Metodele Metal active clipping (utilizat în această lucrare) și metal active template

Pentru a obține [2]rotaxanul țintă prin metoda noastră, ionul metalic va fi conectat la molecula halteră printr-o legătură de coordinare. Ionul metalic catalizează reacția de macrociclizare în jurul axului.

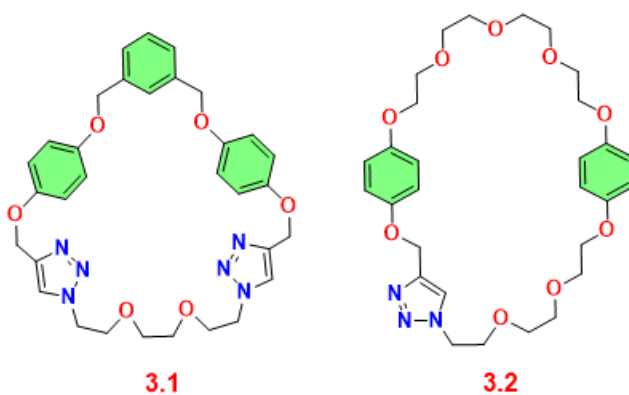


Figura 3.5 Componentele macrociclice ale [2]rotaxanilor

Designul axurilor pentru [2]rotaxani (**Figure 3.6**) include stopperi pe bază de tetraarilmetan, o stație piridinică pentru coordonarea la ionul de Cu (I), precum și două grupări triazolice, care pot fi transformate prin alchilare în stații de triazoliu. Având în vedere eficiența reacției click CuAAC, ne-am decis să aplicăm această reacție nu doar pentru metoda noastră, cât și pentru formarea moleculei de tip halteră.

Din cauza rezultatelor slabe obținute în timpul sintetizării primului rotaxan 3.3, care pot fi atribuite coordonării triazolului la Cu(I),⁴⁷ am introdus un spațiu fenil între stația piridinică și fragmentul de triazol pentru a scădea probabilitatea acesteia.

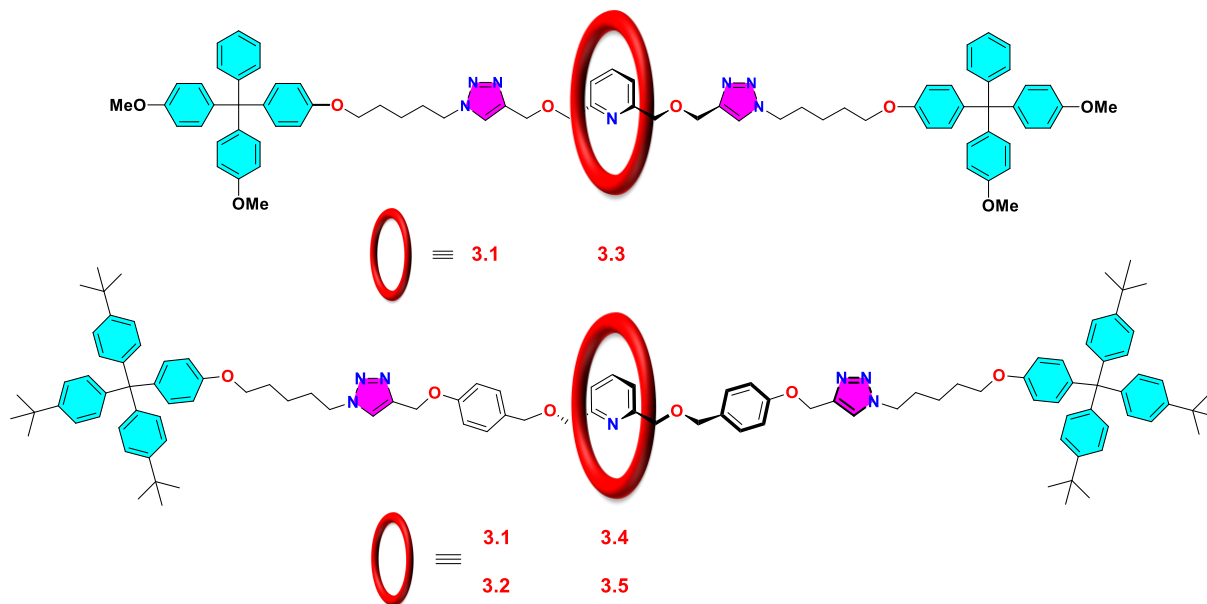
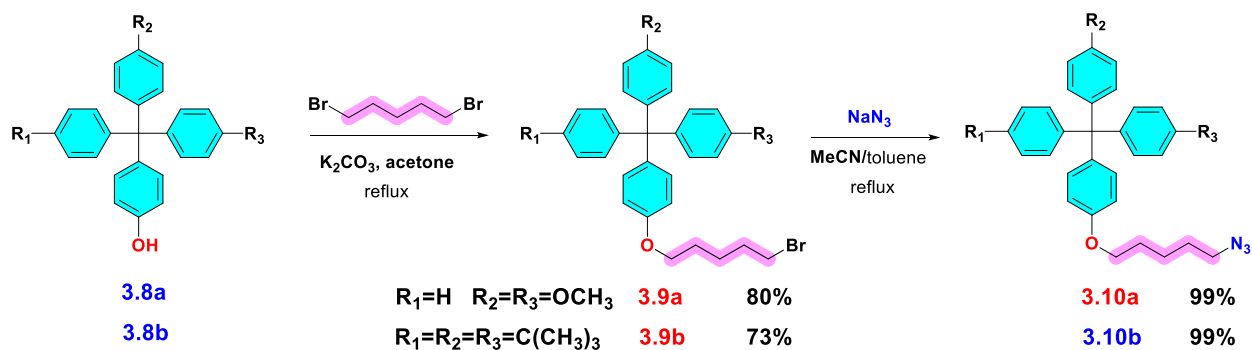


Figura 3.6 Structura [2]rotaxanilor țintă

3.2.1 Sinteza precursorilor pentru rotaxani

3.2.1.1 Sinteza stopperilor

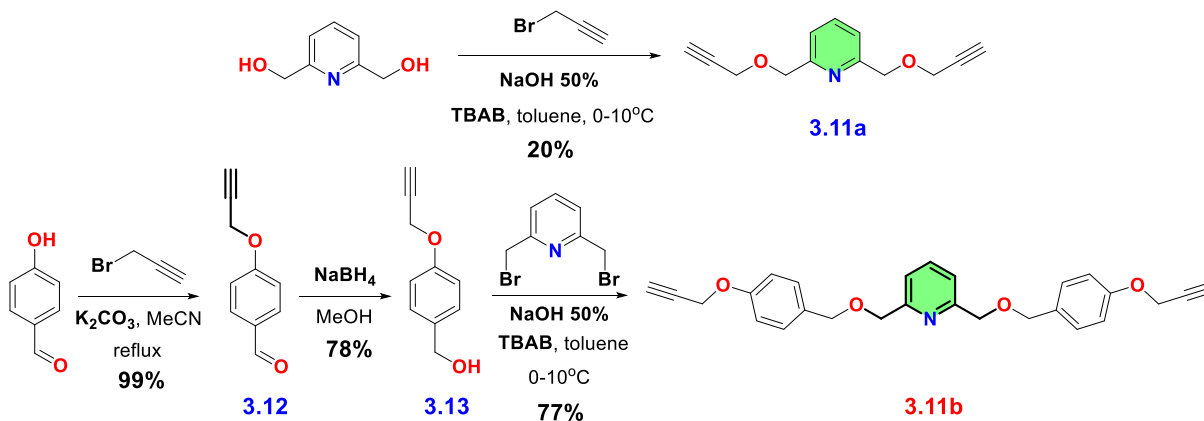
Pentru sinteza stopperilor am utilizat doua fragmente voluminoase de tetraarilmetan, primul având la bază structura 4,4'-dimetoxitritilului, o grupare de obicei utilizată pentru protejarea alcoolilor⁴⁸. Cel de-al doilea stopper se bazează pe tris(4-tert-butilfenil)metane și este utilizat pe larg în sinteza MIM-urilor datorită simetriei acestuia care se traduce printr-un spectru RMN mai simplu. Sinteza stopperului a implicat formarea fragmentului de tetraarilmetan (compounds **3.8** in **Scheme 3.1**), urmată de atașarea spacer-ului pentil și de funcționalizarea cu azidă (**Scheme 3.1**).



Schema 3.1 Transformarea tritilfenolilor în azide

3.2.1.2 Sinteza stației piridinice

Sinteza dialchinei **3.11** a fost din nou foarte direct, o reacție SN2 catalizată prin transfer de fază catalizată cu bromură de tetra-n-butilamoniu (TBAB). În cazul compusului **3.11a**, legăturile intramoleculare de hidrogen dintre hidroxil și azotul piridinic limitează randamentul reacției. O alternativă mai bună ar putea fi utilizată pentru cantități mai mari (e.g. formarea alcoxidului în prezență de NaH), însă cantitatea obținută a fost suficientă pentru scopul nostru.

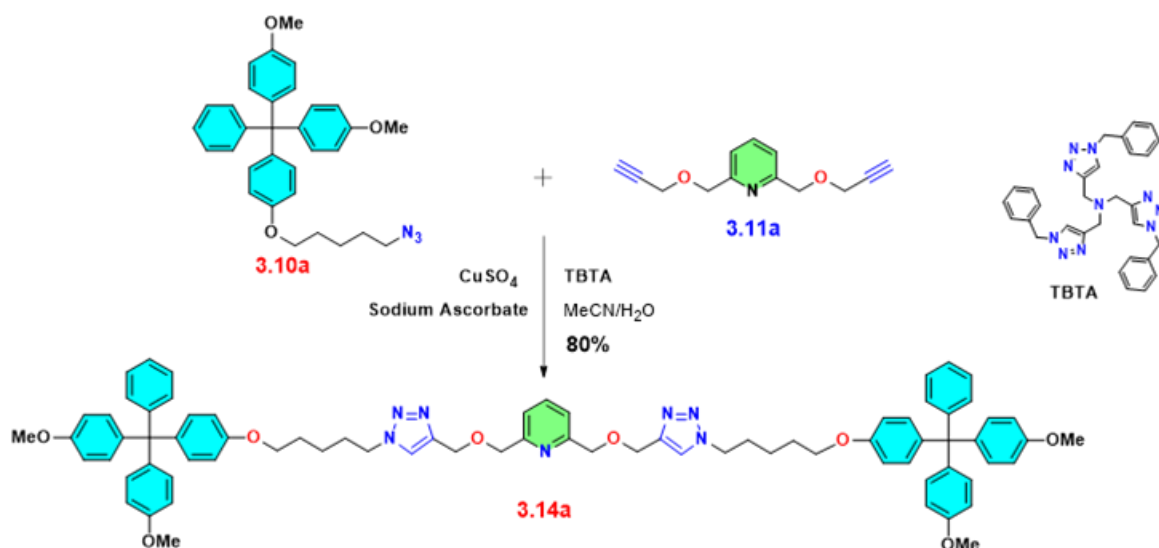


Schema 3.2 Sinteza dialchinelor piridinice **3.11**

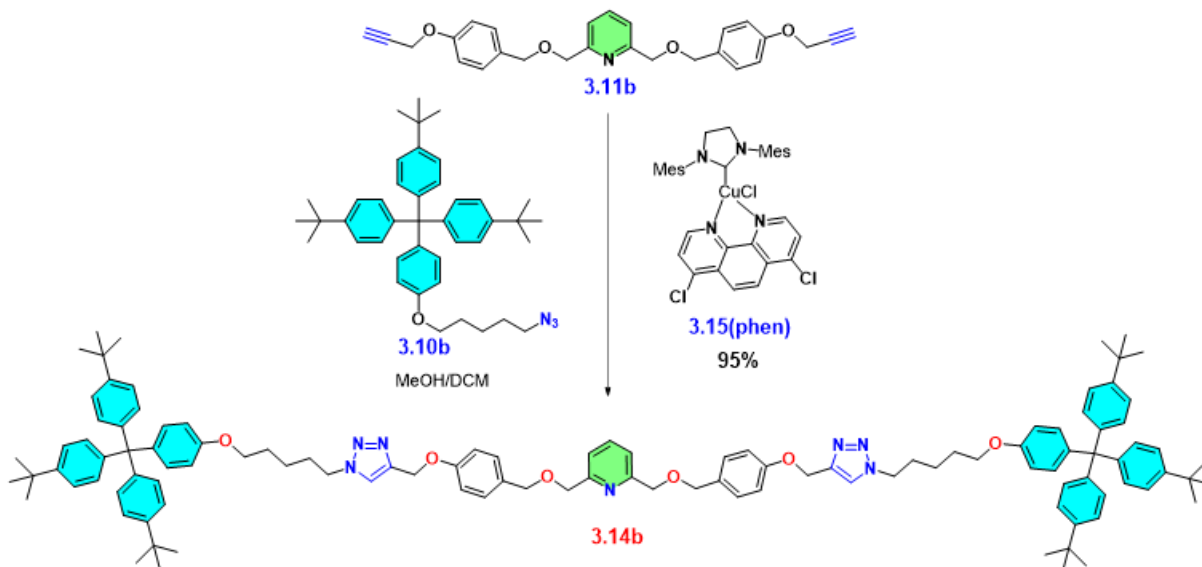
3.2.1.3 Sinteza moleculelor de tip halteră

Având atât dialchinele cât și diazidele, am realizat reacția click CuAAC pentru a forma moleculele de tip halteră **3.14** (Schemele **3.3** și **3.4**). Ambele reacții au fost catalizate de Cu(I), însă în primul caz acesta a fost obținut *in situ* prin reducerea Cu(II) cu ascorbat de sodiu în exces (10 echiv.) Pentru o reacție eficientă am adăugat tris((1-benzil-4-triazolil)methyl)amine (TBTA) pentru a stabili Cu(I) și pentru a-i crește activitatea catalitică.

Pentru sinteza **3.14b**, ne-am decis să utilizăm un catalizator CuNHC, și anume **3.15(phen)**, care ne-a fost pus la dispoziție de Dr. Arnaud Gautier de la Université Clermont Auvergne. Acest catalizator este stabil, în aer, atât în stare solidă și în soluție, și a catalizat reacția cu un randament de 95%. Activitatea catalitică impresionantă a acestui tip de CuNHC și stabilitatea arătată sunt principalele motive din spatele deciziei noastre de a aplica acest tip de compus și în formarea rotaxanilor prin metoda noastră de metal active clipping.



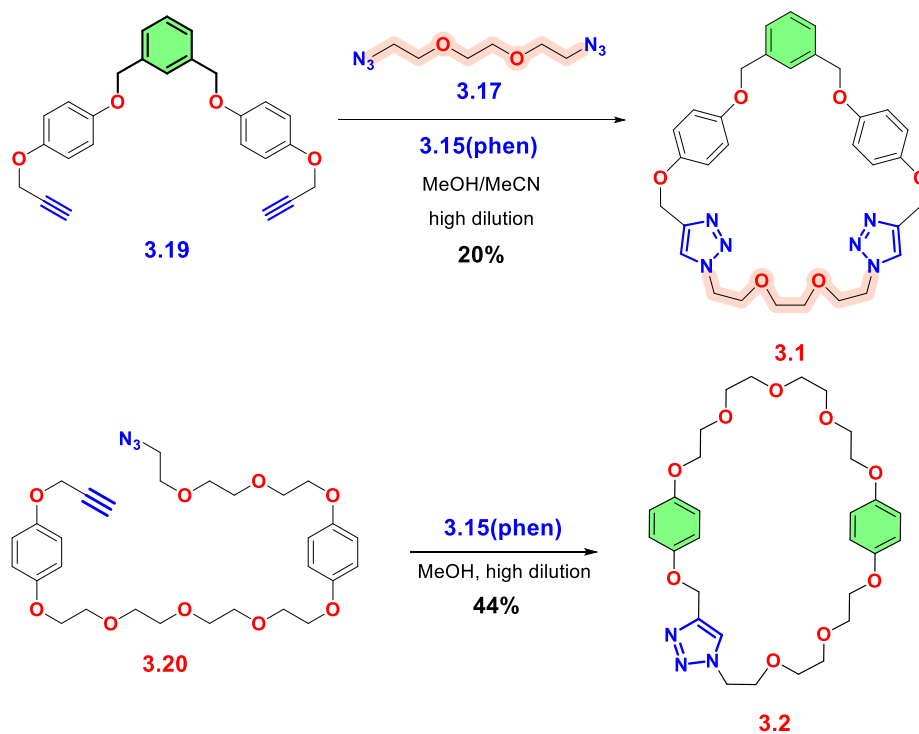
Schema 3.3 Sinteza primei noastre molecule de tip halteră **3.14a**



Schema 3.4 Sinteza celei de-a doua molecule de tip halteră **3.14b**

3.2.1.4 Sinteza precursorilor macrociclici și a macrociclurilor

Structurile macrociclurilor țintp **3.1** and **3.2** împart două grupări funcționale importante, care conduce la asemănarea sintezei precursorilor și a macrociclurilor, și anume triazolul și fragmentul etilenglicolic. Pe când compusul **3.1** este simetric și este mai accesibil (Scheme 3.5) în doar 5 etape, compusul **3.2** este nesimetric și strategia de sinteză este mai complicată, implicând 9 etape.⁴⁹ În ambeșe cazuri ultima reacție este o reacție de macrociclizare click CuAAC catalizată de **3.15(phen)**, care necesită o diluție mare pentru randamente bune.

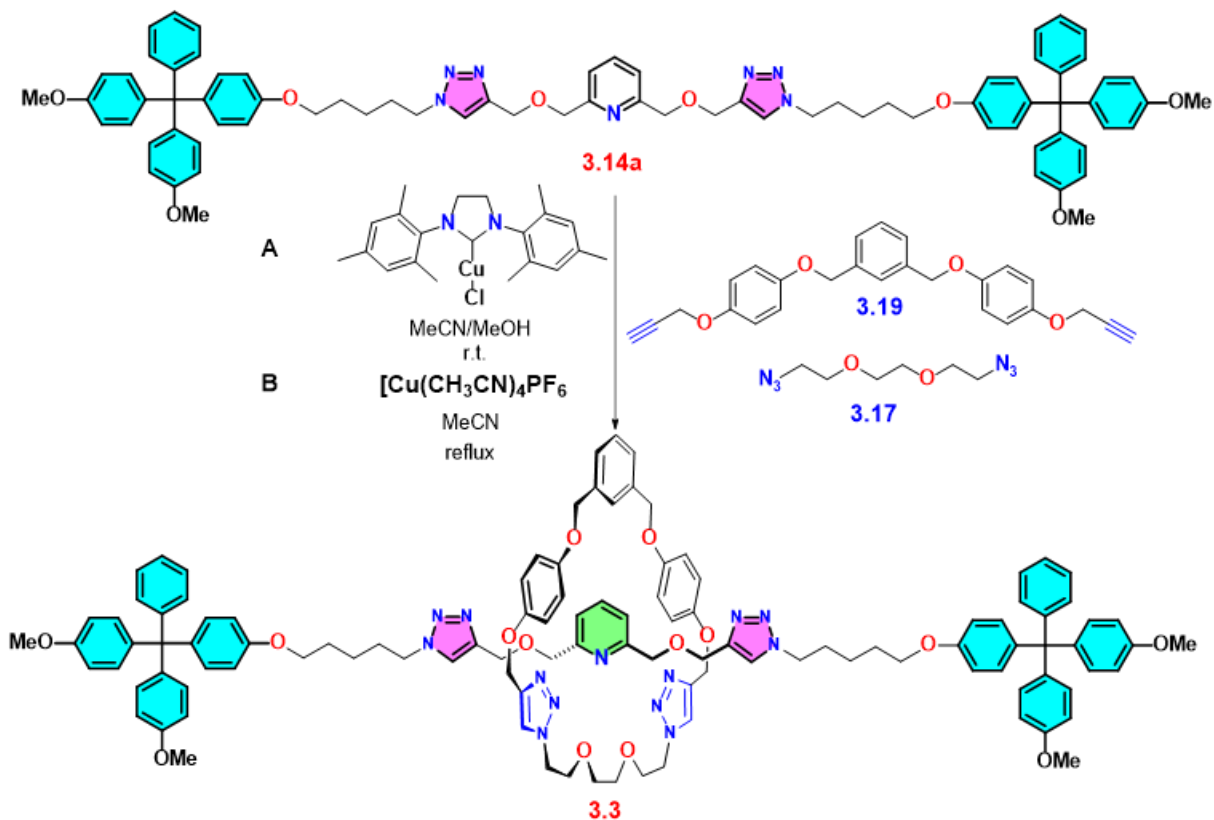


Schema 3.5 Sinteza macrociclorilor **3.1** și **3.2**

3.2.2 Sinteza rotaxanilor **3.3** și **3.4** printr-o reacție click “două componente”

Reacțiile de clipping au fost realizate inițial din soluții stock de **3.14a**, **3.19**, **3.17** și $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ în MeCN, și de **3.15** în MeOH (**Scheme 3.6**).

Prezența rotaxanului în amestecul de reacție a fost confirmată prin analiză HRMS. Spectrul MS în urma metodei A a prezentat un pic de ionizare mai intens corespunzător rotaxanului **3.3**. Această informație coroborată cu condițiile inerte necesitate de catalizatorul comercial, ne-a direcționat atenția către catalizatorul CuNHC, care este foarte stabil în stare solidă și în soluție în aer..



Schema 3.6 Sinteza rotaxanului **3.3** cu CuCl(SIMES) (metoda A) sau Cu(CH₃CN)₄PF₆ (metoda B)

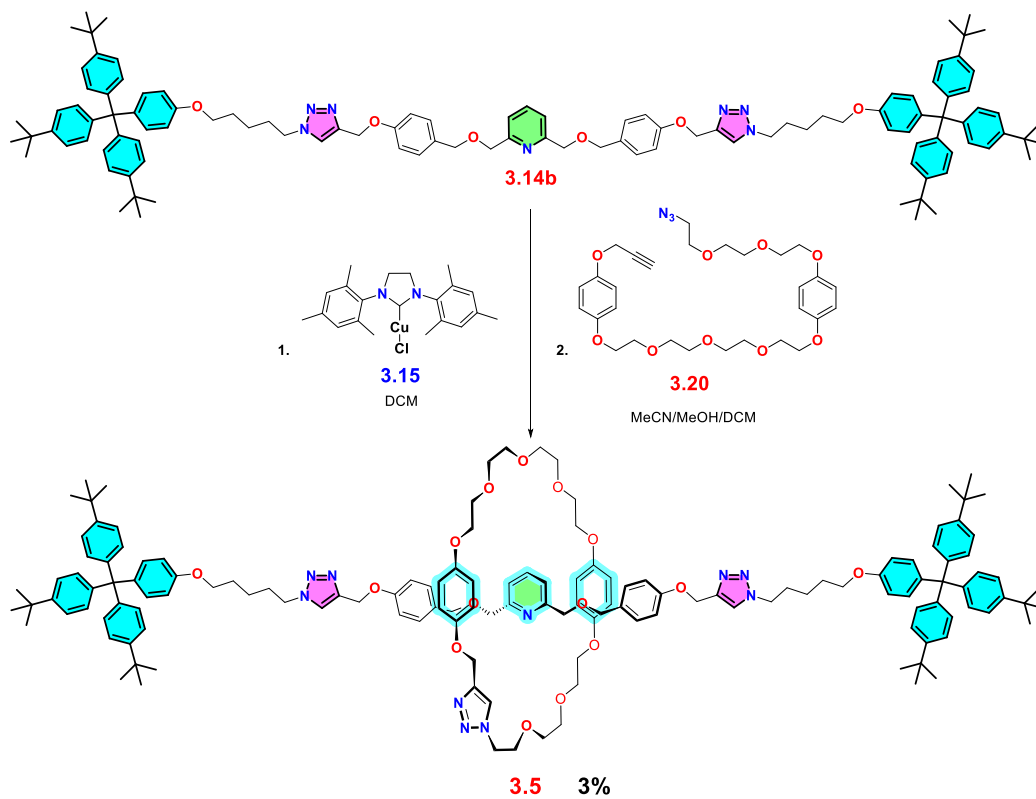
De aceea, următorul nostru pas natural a fost să aplicăm reacția de macrociclizare pe axul **3.14b**, având rotaxanul **3.4** ca țintă, bazându-ne pe spacer-ul fenil să contribuie la îmbunătățirea reacției.

În ciuda eforturilor noastre, rotaxanul **3.4** s-a dovedit la fel de evaziv ca și predecesorul acestuia. Spacer-ul nu pare să fi avut un efect suficient asupra activității catalitice de formare a rotaxanului.

3.2.3 Sinteza și caracterizarea rotaxanului **3.5**

Pentru a avea o șansă de a izola [2]rotaxanul prin metoda noastră de clipping, am utilizat o reacție de macrociclizare intermoleculară, pentru care am utilizat compusul **3.20** (Schema 3.7). Aceasta a permis izolarea rotaxanului țintă cu un randament de 3%.

Suprapunerea spectrelor ¹HRMN ale componentelor și al rotaxanului arată o mică ecranare a protonilor axului. Semnalele macrociclului sunt mai deplasate, protonul triazolic prezentând cea mai mare ecranare de la δ = 7.95 ppm la δ = 7.65 ppm și semnalele protonilor din fragmentul de hidrochinonă de la δ = 6.77/6.67 ppm la δ = 6.60/6.58 ppm (Figura 3.7).



Schema 3.7 Sinteza rotaxanului **3.5** cu CuCl(SIMes)

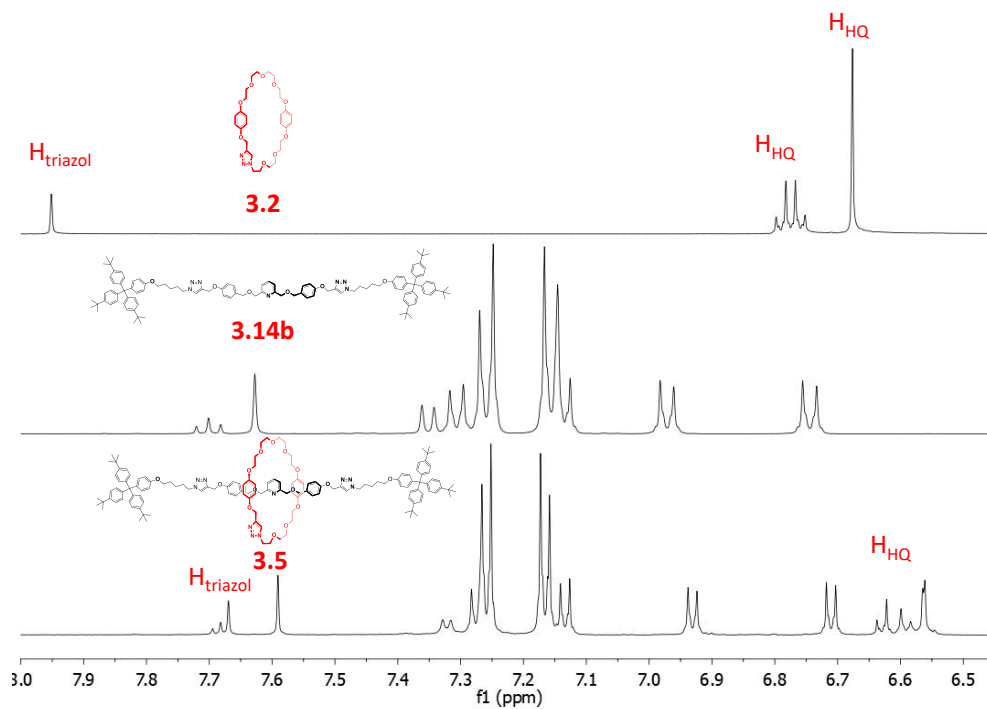


Figura 3.7 Spectru ¹HRMN comparativ al rotaxanului **3.5** cu macrociclul și cu axul (zona aromatică, CD₂Cl₂, 400MHz)

3.3 Concluzii

În concluzie, am produs trei noi molecule interconectate mecanic, [2]rotaxani, printr-o nouă metodă imaginativă numită metal active clipping. Ca dovadă de concept, această metodă nu a dat cele mai bune rezultate, și îmbunătățiri viitoare pot fi gândite și aplicate. Primii doi rotaxani **3.3** și **3.4**, cu axurile diferite, nu au putut fi izolați, însă formarea lor a fost confirmată prin HRMS. Acest insucces poate fi atribuit designului macrociclului 3.1, format printr-o reacție de macrociclizare [1+1]. Rotaxanul 3.5 a fost izolat după ce designul macrociclului a fost schimbat. Ultima etapă a fost o reacție de macrociclizare intramoleculară de la precursorul **3.20**. Structura compusului a fost validată de analizele TLC, HRMS și NMR.

Cercetarea noastră a demonstrat eficiența reacțiilor click CuAAC catalizate de carbene *N*-heterociclice copper(I) în sinteza de [2]rotaxani. Aceasta combinată cu asamblarea rapidă și eficientă [CuCl(SIMes)] ar putea duce la dezvoltarea unei chimii click cu compuși CuNHC în domeniul MIM-urilor.

Concluzii generale

Încercarea de a sintetiza un nou NFA pe baza de tertiofen rigidizat ne-a condus la formarea neașteptată a derivatului nafto[2,3-*b*]tiofenic 1.2b, care a fost confirmată prin RMN, HRMS și difracție de raze X pe monocristal. Am sintetizat și caracterizat o nouă serie de diesteri tertiofenici și tetraesteri hexatiofenici. Inițial compușii au fost proiectați cu ester metilic, însă solubilitatea scăzută a compusului **1.3a** a condus la compușii cu hexil **1.3b-d**. Eficiențele scăzute ale OSC-urilor cu **1.3b** și **1.3c**, și eficiența mai bună de 1.72% a OSC-urilor cu **1.3d** a condus la designul compușilor **1.4a** și **1.4b**. Creșterea lanțului tiofenic nu a condus la o îmbunătățire a rezultatelor.

Contribuții la sinteza și caracterizarea unor donor triarilaminici de tip D-A, which were utilizați ca materiale unicomponent pentru OSC-uri, au fost de asemenea prezentate. Deși o explicare clară a modului de funcționare al acestui tip de material este în curs de formulare, noi credem că rezultatele noastre sunt o piatră importantă la bază explicării mecanismului de funcționare al acestui tip de dispozitiv.

Am analizat de asemenea proprietățile de absorpție și emisie ale unei serii de compuși 1,3,4-oxadiazolici. Acestea au indicat influența solventului precum și a legăturilor de hydrogen

asupra emisiei prin fenomenul ESIPT (pentru compușii 2.2a și 2.2b) și procesul ESPT atât în soluție cât și în solid. Mai mult de cât atât compușii investigați au fost utilizați cu succes în experimente de cocrystalizare cu derivați piridinici.

Același tip de analiză a fost realizat pentru o altă serie de bis-oxadiazoli, sintetizați de Drd. Codruța Bădescu în timpul studiilor de master. Spectrele lor de emisie prezintă o emisie în zona verde pentru compușii neprotejați și în zona albastră pentru compușii protejați. Parametrii optici sunt vizibil diferiți față de cei ai compușilor **2.1** și **2.2**, cu deplasări Stokes mai mari de 15000 cm^{-1} și randamente cuantice mult mai mari, datorate de cel de-al doilea nucleu oxadiazolic și fenomenului ESIPT. Particularitățile structurale ale compușilor nou sintetizați nu permite stingerea intermoleculară a fluorescenței cu randamente cuantice la jumătate față de cel al standardului de fluoresceină pentru compușii care emit în verde (**2.3**) și cu randamente apropiate de ce al chininei, pentru compușii protejați, care emit în albastru (**2.4**). În stare solidă. Compusul **2.3a** este foarte luminescent comparativ cu **2.3b**, demonstrând importanța utilizării t-butilului în locul metilului ca substituent pentru proprietăți luminescente îmbunătățite.

Am obținut trei noi molecule interconectate mecanic (MIM-uri), urmând o nouă metodă imaginativă, metoda metal active clipping. Primii doi [2]rotaxani **3.3** și **3.4**, cu diferite axuri, nu au putut fi izolați dar formarea lor a fost confirmată prin HRMS. Modificarea macrociclului, format printr-o reacție intramoleculară a permis izolarea rotaxanului 3.5. Acest lucru a fost confirmat prin măsurători RMN și HRMS. Această cercetare oferă o nouă cale de a aplica reacția click CuAAC în sinteza [2]rotaxanilor

Bibliografie

- 1 K. E. Dalle, J. Warnan, J. J. Leung, B. Reuillard, I. S. Karmel and E. Reisner, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 2752–2875.
- 2 G. Zhang, J. Zhao, P. C. Y. Chow, K. Jiang, J. J. Zhang, Z. Zhu, J. J. Zhang, F. Huang and H. Yan, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 3447–3507.
- 3 A. Wadsworth, M. Moser, A. Marks, M. S. Little, N. Gasparini, C. J. Brabec, D. Baran and I. McCulloch, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 1596–1625.
- 4 C. C. Anghel, I. Stroia, A. Pop, A. Bende, I. Grosu, N. D. Hădade and J. Roncali, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 9894–9900.
- 5 A. Leliège, C. H. Le Régent, M. Allain, P. Blanchard and J. Roncali, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8907–8909.
- 6 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. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 5716–5726.
- 7 C. Anghel, M. Matache, C. C. Paraschivescu, A. M. Madalan and M. Andruh, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, **76**, 22–25.
- 8 A. Yoshimura and V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 3328–3435.
- 9 C. C. Paraschivescu, M. Matache, C. Dobrotai, A. Nicolescu, C. Maxim, C. Deleanu, I. C. Faircaisanu and N. D. Hădade, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 2670–2679.
- 10 W. Yu, G. Huang, Y. Zhang, H. Liu, L. Dong, X. Yu, Y. Li and J. Chang, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 10337–10343.
- 11 C. C. Anghel, C. Bădescu, A. G. Mirea, N. D. Hădade, A. M. Mădălan, M. Matache and C. C. Popescu, *Dye. Pigm.*, 2022, **197**, 109927.
- 12 C. C. Paraschivescu, N. D. Hădade, A. G. Coman, A. Gautier, F. Cisnetti and M. Matache, *Tetrahedron Lett.*, 2015, **56**, 3961–3964.
- 13 A. D. Beldovskaya, G. A. Dushenko, N. I. Vikrishchuk, L. D. Popov, Y. V. Revinskii, I. E. Mikhailov and V. I. Minkin, *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, **49**, 1861–1863.
- 14 S. Ma, S. Du, G. Pan, S. Dai, B. Xu and W. Tian, *Aggregate*, 2021, **2**, e96.
- 15 Y. Wang, W. Zhu, H. Dong, X. Zhang, R. Li and W. Hu, *Top. Curr. Chem.*, 2016, **374**, 1–34.
- 16 M. Răducă and A. M. Mădălan, *Crystals*, 2021, **11**, 1217.
- 17 A. G. Coman, A. Paun, C. C. Popescu, N. D. Hădade, C. C. Anghel, A. M. A. M. Mădălan, P. Ioniță and M. Matache, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 14111–14119.
- 18 A. O. Doroshenko, E. A. Posokhov, A. A. Verezubova and L. M. Ptyagina, *J. Phys. Org. Chem.*, 2000, **13**, 253–265.
- 19 J. Seo, S. Kim, Y. S. Lee, O. H. Kwon, K. H. Park, S. Y. Choi, Y. K. Chung, D. J. Jang and S. Y. Park, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2007, **191**, 51–58.

- 20 L. Chen, P. Y. Fu, H. P. Wang and M. Pan, *Adv. Opt. Mater.*, 2021, **9**, 2001952.
- 21 M. Xue, Y. Yang, X. Chi, X. Yan and F. Huang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7398–7501.
- 22 F. Coutrot, *ChemistryOpen*, 2015, **4**, 556–576.
- 23 A. Diac, M. Matache, I. Grosu and N. D. Hădade, *Adv. Synth. Catal.*, 2018, **360**, 817–845.
- 24 É. M. Foyle and N. G. White, *Chem. – Asian J.*, 2021, **16**, 575–587.
- 25 N. H. Evans, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, **2019**, 3320–3343.
- 26 X. Han, G. Liu, S. H. Liu and J. Yin, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, **14**, 10331–10351.
- 27 A. Inthasot, S. Te Tung and S. H. Chiu, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 1324–1337.
- 28 J. E. Beves, B. A. Blight, C. J. Campbell, D. A. Leigh and R. T. McBurney, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9260–9327.
- 29 I. Yoon, M. Narita, T. Shimizu and M. Asakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16740–16741.
- 30 S. Y. Hsueh, J. L. Ko, C. C. Lai, Y. H. Liu, S. M. Peng and S. H. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6643–6646.
- 31 C. W. Chiu, C. C. Lai and S. H. Chiu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3500–3501.
- 32 B. Taghavi Shahraki, S. Maghsoudi, Y. Fatahi, N. Rabiee, S. Bahadorikhalili, R. Dinarvand, M. Bagherzadeh and F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **423**, 213484.
- 33 S. D. P. Fielden, D. A. Leigh, C. T. McTernan, B. Pérez-Saavedra and I. J. Vitorica-Yrezabal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 6049–6052.
- 34 G. De Bo, G. Dolphijn, C. T. McTernan and D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 8455–8457.
- 35 J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 11094–11125.
- 36 S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan and A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 10081–10206.
- 37 H. Y. Zhou, Y. Han and C. F. Chen, *Mater. Chem. Front.*, 2019, **4**, 12–28.
- 38 M. Baroncini, M. Canton, L. Casimiro, S. Corra, J. Groppi, M. La Rosa, S. Silvi and A. Credi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 4589–4603.
- 39 B. Yao, H. Sun, L. Yang, S. Wang and X. Liu, *Front. Chem.*, 2022, **9**, 1236.
- 40 S. Yu, N. D. McClenaghan and J. L. Pozzo, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019, **18**, 2102–2111.
- 41 M. Baroncini, S. Silvi and A. Credi, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 200–268.
- 42 H. V. Schröder and C. A. Schalley, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 9626–9639.
- 43 K. M. Bāk, K. Porfyarakis, J. J. Davis and P. D. Beer, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 1052–1073.

- 44 M. L. Teyssot, A. Chevry, M. Traïkia, M. El-Ghozzi, D. Avignat and A. Gautier, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 6322–6326.
- 45 M. L. Teyssot, L. Nauton, J. L. Canet, F. Cisnetti, A. Chevry and A. Gautier, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, **2010**, 3507–03515.
- 46 M. A. Jinks, A. de Juan, M. Denis, C. J. Fletcher, M. Galli, E. M. G. Jamieson, F. Modicom, Z. Zhang and S. M. Goldup, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 14806–14810.
- 47 A. Noor, J. E. M. Lewis, S. A. Cameron, S. C. Moratti and J. D. Crowley, *Supramol. Chem.*, 2012, **24**, 492–498.
- 48 S. Shahsavari, J. Chen, T. Wigstrom, J. Gooding, A. Gauronskas and S. Fang, *Tetrahedron Lett.*, 2016, **57**, 3877–3880.
- 49 T. A. Cucuiet, C. C. Anghel, E. Bogdan, A. Crişan, M. Matache, L. Pop, A. Terec and N. D. Hădade, *Rev. Roum. Chim.*, 2020, **65**, 567–572.

Lista publicațiilor

1. *Click synthesis and complexation properties of a new unsymmetrical macrocycle bearing 1,4-dioxabenzene and triazole units*

Teodor A. Cucuiet, **Cătălin C. Anghel**, Elena Bogdan, Andreea Crișan, Mihaela Matache, Lidia Pop, Anamaria Terec, Niculina D. Hădade
Revue Roumaine de Chimie, 2020, 65(6), 567-572.

2. *An attempt to synthesize a terthienyl-based analog of indacenedithiophene (IDT): unexpected synthesis of a naphtho[2,3-b]thiophene derivative*

Cătălin C Anghel, Ioan Stroia, Alexandra Pop, Attila Bende, Ion Grosu, Niculina D. Hădade, Jean Roncali
RSC Advances, 2021, 11, 9894-9900.

3. *Two are better than one - Synthesis of novel blue and green emissive hydroxy-oxadiazoles*

Cătălin C. Anghel, Codruța Bădescu, Anca G. Mirea, Niculina D. Hădade, Augustin M. Mădălan, Mihaela Matache, Codruța C. Popescu
Dyes and Pigments, 2022, 197, 109927.

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

Natalia Terenti, Gavril-Ionel Giurgi, Andreea Petronela Crișan, **Cătălin C. Anghel**, Alexandra Bogdan, Alexandra Pop, Ioan Stroia, Anamaria Terec, Lorant Szolga, Ion Grosu, Jean Roncali
Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10, 5716-5726.

5. *Shifting emission of oxadiazoles via inter- or intramolecular hydrogen bonding*

Cătălin C. Anghel, Anca G. Mirea, Codruța C. Popescu, Augustin Mădălan, Anamaria Hanganu, Attila Bende, Niculina D. Hădade, Mihaela Matache, Marius Andruh
Submitted.