

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI, CLUJ NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE CHIMICA
CATEDRA DE CHIMIE ORGANICA**

**Sinteza si proprietatile electronice ale unor
noi derivati de fenotiazina ca precursori
pentru materiale functionale**

Teza de doctorat

COMISIE

INDRUMATOR STIINTIFIC

Prof. Dr. ION GROSU

PRESEDINTE

**Prof. Dr. LUMINIȚA SILAGHI-DUMITRESCU – Universitatea
Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca**

REFERENTI

**Prof. Dr. THOMAS J.J. MÜLLER – Universitatea Heinrich Heine,
Düsseldorf, Germany**

**Prof. Dr. IONEL MANGALAGIU – Universitatea Alexandru Ioan
Cuza, Iași**

**Prof. Dr. CRISTIAN SILVESTRU – Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-
Napoca**

Sustinere publica: 16 Februarie, 2011, Cluj-Napoca

Cuprins

Mulumiri.....	1
Lista cu abrevieri.....	3
Rezumat.....	5
1. Introducere.....	8
1.1. Generalitati.....	8
1.2. Fenotiazina – structura si proprietati.....	10
2. Derivati fenotiazinici pentru functionalizarea suprafetelor.....	12
2.1. Introducere.....	12
2.2. Rezultate si discutii.....	15
2.3. Concluzii.....	26
2.4. Partea experimentală.....	27
2.4. 1. Observatii generale.....	27
2.4. 2. Sinteza si caracterizarea compusilor.....	27
3. Derivati fenotiazinici fotosensibili.....	43
3.1. Introducere.....	43
3.2. Rezultate si discutii.....	46
3.3. Concluzii.....	52
3.4. Partea experimentală.....	53
3.4.1. Observatii generale.....	53
3.4.2. Sinteza si caracterizarea compusilor.....	53
4. Difenotiazine unite prin puncti aromatice si heteroaromatice.....	58
4.1. Introducere.....	58
4.2. Rezultate si discutii.....	60

4.2.1. Sinteza difenotiazinelor unite prin puncti (hetero)aromatice....	62
4.2.2. Proprietatile electronice ale difenotiazinelor unite prin puncti (hetero)aromatice.....	70
4.3. Concluzii.....	74
4.4. Partea experimentală.....	75
4.4.1. Observatii generale.....	75
4.4.2. Sinteza si caracterizarea compusilor.....	75
5. Diimide naftalinice si perilenice simetrice cu unitati (oligo)fenotiazinice.....	93
5.1. Introducere.....	93
5.2. Rezultate si discutii.....	95
5.2.1. Sinteza diimidelor naftalinice si perilenice cu unitati (oligo)fenotiazinice.....	96
4.2.2. Proprietatile electronice ale diimidelor naftalinice si perilenice cu unitati (oligo)fenotiazinice.....	102
5.3. Concluzii.....	110
5.4. Partea experimentală.....	111
5.4.1. Observatii generale.....	111
5.4.2. Sinteza si caracterizarea compusilor.....	112
Concluzii generale.....	121
Lista de publicatii.....	122

1. Introducere

1.1. Generalitati

Materialele functionale au cunoscut o dezvoltare rapida datorita tendintei de miniaturizare a dispozitivelor electronice precum tranzistorii sau firele moleculare.¹ Structurile propuse cuprind un mare domeniu de sisteme moleculare care variaza de la monostraturi autoasamblate la masini moleculare. Monostraturile autoasamblate sunt sisteme complexe formate prin depunerea unui compus organic pe o suprafata a unui metal, oxid sau semiconductor. Acestea prezinta proprietati precum hidrofilicitate, hidrofobicitate, activitate redox sau fotoactivitate si pot fi utilizate in recunoastere moleculara, cataliza sau simularea membranelor biologice.² Masinile moleculare sunt nanosisteme care executa miscare la nivel molecular ca raspuns la un stimul extern (radiatie, schimbare de pH, variatie de potential).³ O monografie⁴ si cateva review-uri⁵ au fost dedicate masinilor moleculare recent raportate precum sunt: rotorii moleculari, valvele sau lifturile moleculare.

1.2. Fenotiazina: structura si proprietati

Fenotiazinele apartin unei clase importante de compusi heterociclici cunoscute pentru proprietatile lor farmacologice, fiind componentele active in sedative, tranchilizante, antituberculoase sau bactericide.⁶ Fenotiazinele sunt compusi electronodonori cu un potential de oxidare scazut, formand usor radical-cationi.⁷

¹ (a) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram *Nature* **2000**, *408*, 541. (b) S. R. Forrest *Nature* **2004**, *428*, 911.

² (a) S. Shampah, O. Lev *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 410. (b) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.

³ (a) A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, G. C. Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam, R. H. Berg *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 699. (b) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.

⁴ V. Balzani, A. Credi, M. Venturi *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

⁵ W. R. Browne, B. L. Feringa *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 25.

⁶ (a) F. Mietzsch *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 363. (b) C. Bodea, I. Silberg *Adv. Heterocycl. Chem.* **1968**, *9*, 321.

⁷ (a) L. A. Tinker, A. J. Bard *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2316. (b) Y. Ida *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 663.

In ultimii ani fenotiazina a devenit un nucleu des utilizat in stiinta materialelor sau in biochimie ca marker pentru proteine sau ADN.⁸ Fenotiazina se regaseste ca unitate redox activa in sisteme donor-acceptor,⁹ oligophenothiazine,¹⁰ fluorofori¹¹ dar si in liganzi folositi pentru functionalizarea diferitelor suprafete.¹²

2. Derivati fenotiazinici pentru functionalizarea suprafetelor

2.1. Introducere

Printre suprafetele functionalizate cele mai studiate se numara cele formate in urma depunerii pe aur a unor molecule ce contin sulf (tioli, tioeteri, tiocianati sau disulfuri).¹³ Aceste suprafete numite monostraturi autoasamblate pot avea activitate redox, fotosensibilitate sau proprietati catalitice in functie de moleculele adsorbite pe suprafata modificata.¹⁴

Nanoparticule de aur redox active cu unitati de fenotiazina au fost raportate de catre Fujihara et al.¹⁵ iar un exemplu mai recent de monostraturi autoasamblate redox active a fost raportat de Franz et al.¹⁶

⁸ (a) N. Nakadan, S.-I. Imabayashi, M. Watanabe *Langmuir* **2004**, *20*, 8786. (b) C. Wagner, H.-A. Wagenknecht *Chem. Eur. J.* **2005**, *22*, 1871.

⁹ (a) N. Bucci, T. J. J. Müller *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8323.

¹⁰ M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602.

¹¹ M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714.

¹² (a) A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel, T. J. J. Müller *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3895. (b) C. S. Barkschat, S. Stoycheva, M. Himmelhaus, T. J. J. Müller *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 52.

¹³ (a) R. G. Nuzzo, D. L. Allara *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481. (b) A. Ulman *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533. (c) R. A. Gropeanu, M. L. Tintas, C. Pilon, M. Morin, L. Breau, R. Turdean, I. Grosu *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 521.

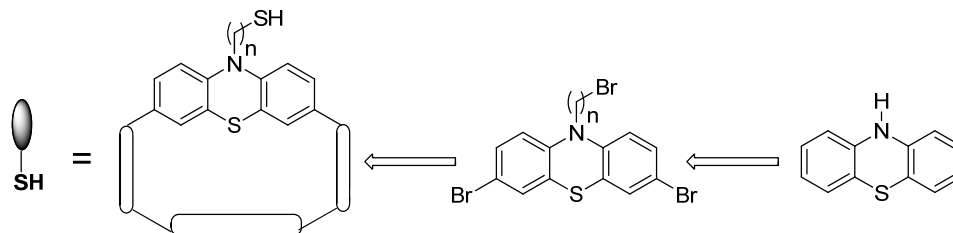
¹⁴ (a) M. Tamura, H. Fujihara *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15742. (b) N. O. Fischer, R. Paulini, U. Dreschsler, V. M. Rotello *Chem. Commun.* **2004**, 2866.

¹⁵ T. Goto, H. Fujihara *J. Mat. Science* **2004**, 2171.

¹⁶ A. W. Franz, S. Stoycheva, M. Himmelhaus, T. J. J. Müller *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1.

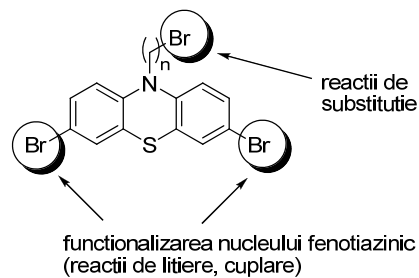
2.2. Rezultate si discutii

Scopul nostru a fost sinteza unor noi derivatii fenotiazinici complexi, precum sunt macrociclurile, pentru a fi utilizati ca si liganzi in experimente de chemisorbtie pe suprafete de aur (Schema 4).



Schema 4

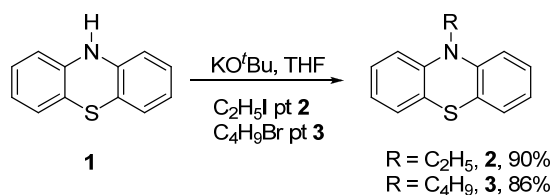
Intermediarul cheie in sinteza este derivatul tribromurat care permite o functionalizare la gruparea alchil de la azotul fenotiazinic prin reactii de substitutie cu grupari ce contin sulf, iar prin intermediul atomilor de brom de pe nucleul fenotiazinic se pot obtine compusi mai complexi prin reactii de litiere sau cuplare (Schema 5).



Schema 5

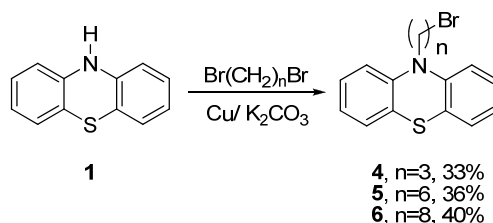
Derivatii alchilici **2** si **3** au fost obtinuti prin tratarea 10H-fenotiazinei **1** cu *tert*-butoxid de potasiu¹⁷ urmata de alchilarea in situ cu iodoetan, respectiv bromobutan (Schema 6).

¹⁷ (a) J. Cymerman-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick *Aust. J. Chem.* **1955**, *8*, 252.



Schema 6

Aceasta metoda dovedindu-se ineficienta in obtinerea de derivati fenotiazinici bromoalchilati, s-a incercat alta procedura adaptata din literatura mai recenta.¹⁸ Incalzind 10H-fenotiazina cu derivati dibromurati in prezenta carbonatului de potasiu si a cuprului pulbere s-au obtinut derivatii tribromurati **4-6** cu randamente modeste (Schema 7).



Schema 7

Structura compusilor a fost dovedita prin intermediul spectrelor RMN de proton si carbon. In figura 1 este prezentat spectrul ¹H-RMN al derivatului **4**. Acesta prezinta in regiunea alifatica, un semnal triplet la 4.04 ppm corespunzator gruparii metilen legata de atomul de azot si un semnal triplet la 3.60 ppm corespunzator gruparii metilen legata de brom.

¹⁸ W. Huang, M. Helvenston, J. L. Casson, R. Wang, J.-F. Bardeau, Y. Lee, M. S. Johal, B. I. Swanson, J. M. Robinson, D. Li *Langmuir* **1999**, *15*, 6510.

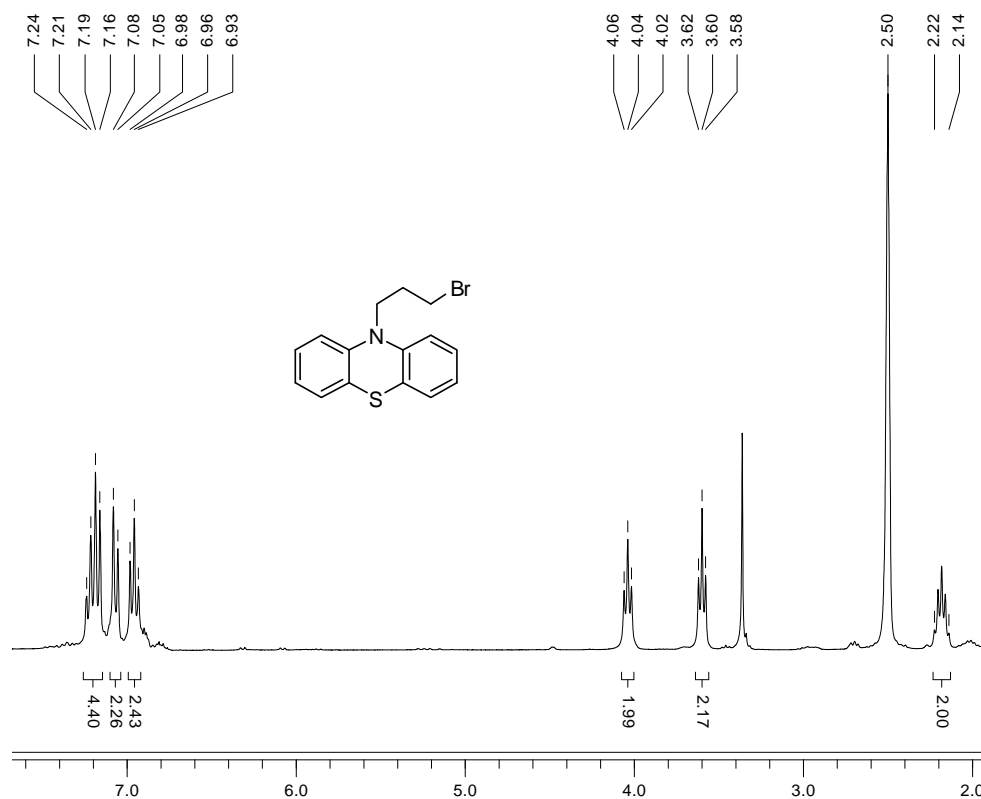
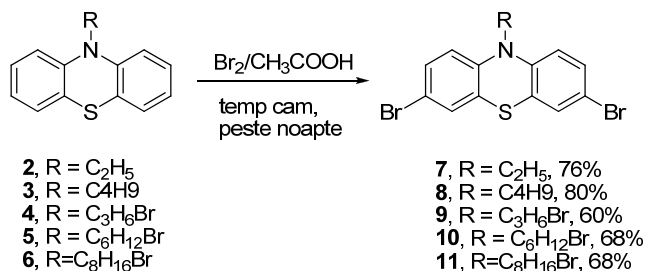


Figura 1 Spectrul ¹H-RMN al compusului 4 (DMSO-*d*₆, 300 MHz, temp cam).

Derivatii **7-11** au fost obtinuti cu randamente bune prin bromurarea compusilor **2-6** cu brom in acid acetic glacial la temperatura camerei (Schema 8).¹⁹



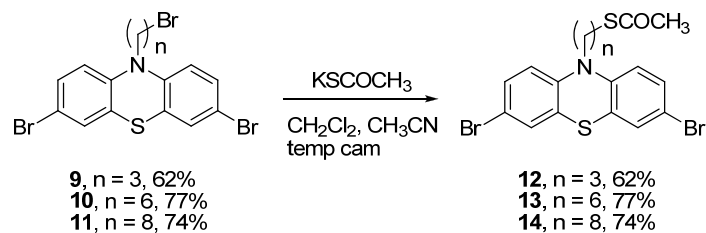
Schema 8

Compusii **9-11** au fost tratati cu tioacetat de potasiu, adaptand o procedura descrisa in literatura²⁰ pentru a obtine tioacetatii fenotiazinici **12-14** cu randamente bune (Schema 9).²¹

¹⁹ H. Chiou, P. Reeves, E. R. Biehl *J. Het. Chem.* **1976**, *13*, 77.

²⁰ T. Tsukatani, H. Fujihara *Langmuir* **2005**, *21*, 12093.

²¹ R. Turdean, E. Bogdan, A. Terec, A. Petran, L. Vlase, I. Turcu, I. Grosu *Cent. Eur. J. Chem.* **2009**, *7*, 111.



Schema 9

Structura tioacetatilor obtinuti a fost dovedita prin intermediul spectrelor RMN de proton si carbon. Diferenta dintre spectrul derivatului bromurat folosit ca materie prima si a derivatului tioacetat obtinut consta in aparitia semnalului singlet corespunzator gruparii metil din tioacetat si ecranarea observata in cazul protonilor legati de atomul de sulf (Figura 4).

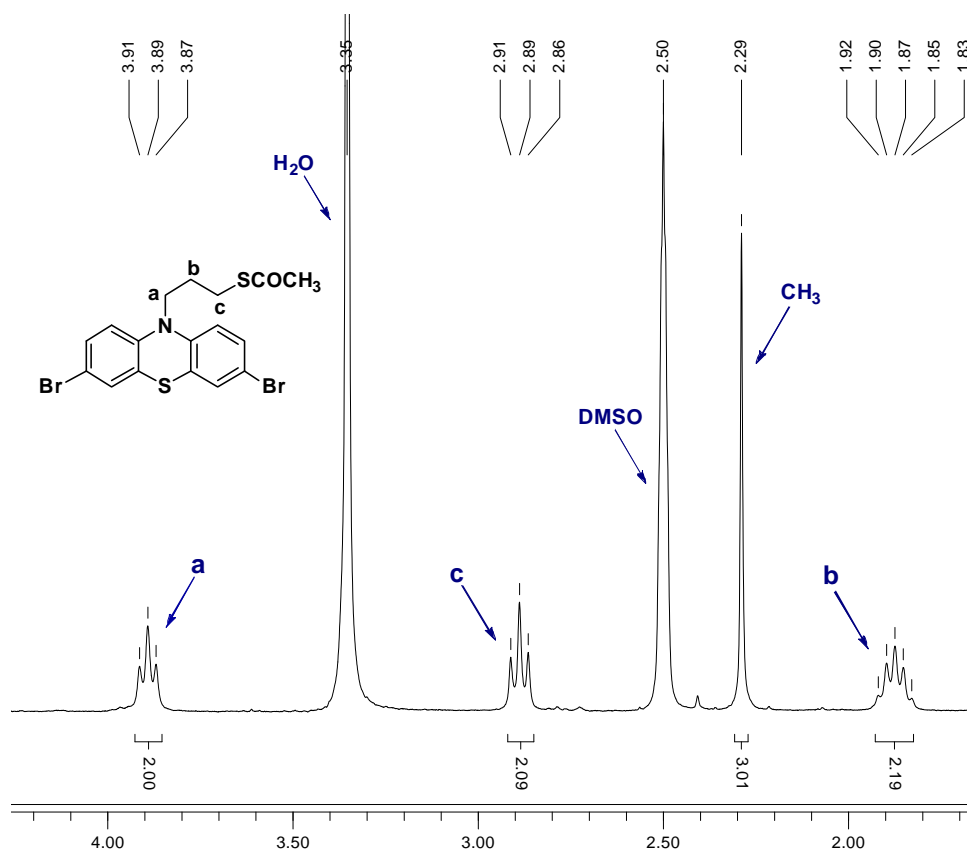
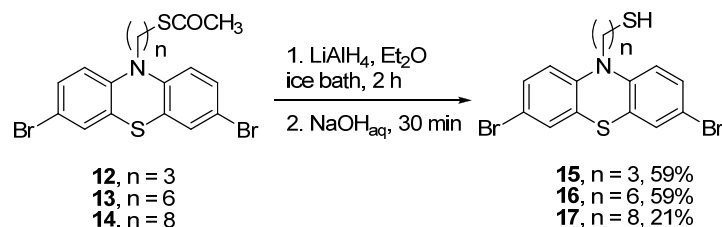


Figura 4 Spectrul ^1H -RMN al compusului **12** (DMSO-*d*, 300 MHz, temp cam).

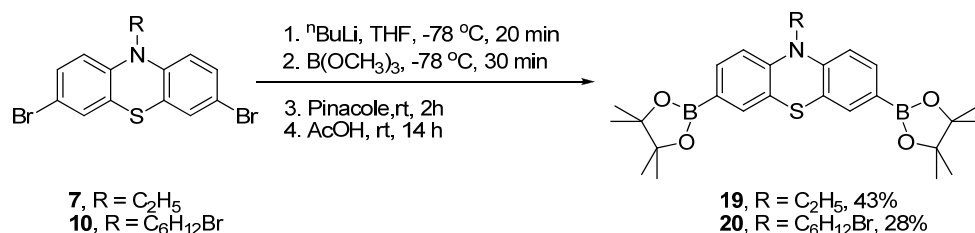
Tioacetatii **12-14** au fost reduși la tiolii corespunzatori **15-17** cu hidrura de litiu și aluminiu în eter etilic anhidru²² (Schema 10).



Schema 10

Structura tiolilor a fost demonstrată cu ajutorul spectrelor RMN de proton și carbon. În spectrul de carbon dispăre semnalul singlet corespunzător grupării metil din tioacetati și apare semnalul generat de gruparea mercapto.

Pentru funcționalizarea nucleului fenotiazinic s-au obținut derivații boronici **19** și **20** din derivații bromurați **7** și **9** care au fost supuși unei reacții de schimb Br-Li cu ⁿBuLi la temperaturi joase, urmată de aditia electrofilului trimetil borat și de transesterificare in situ cu pinacol²³ (Schema 12).

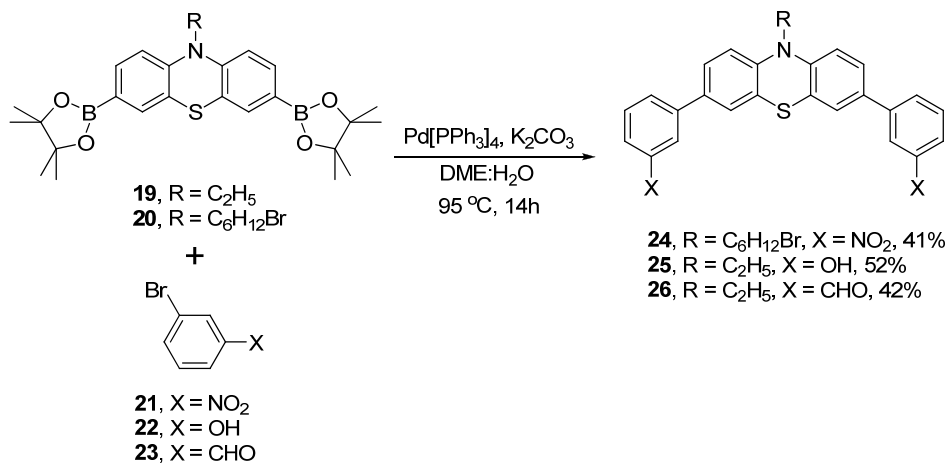


Schema 12

Esterii pinacolil boronici **19** și **20** au fost folosiți în reacții de cuplare Suzuki cu diferiți derivați aril halogenați pentru a obține compușii **24-26** (Schema 14).

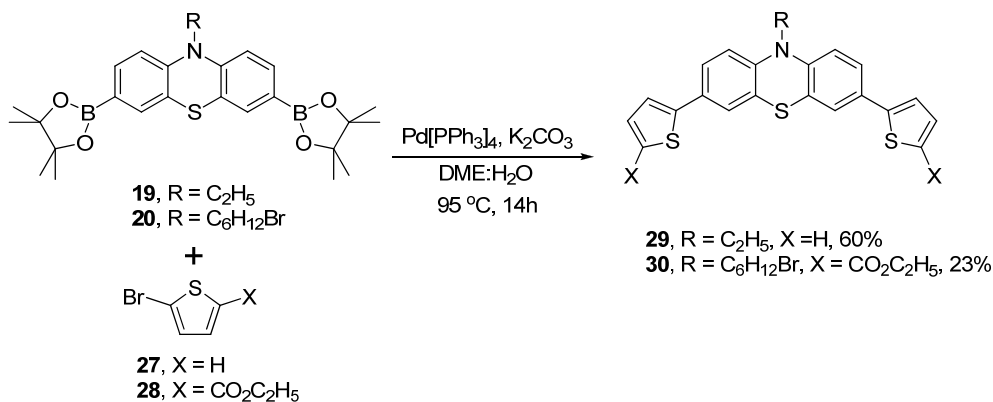
²² S.-L. Tseng, T.-K. Yang *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3375.

²³ C. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller *Synthesis* **2002**, *9*, 1163.



Schema 14

Reactia decurge in conditii standard pentru cuplarile Suzuki.²⁴ Prin reactia de cuplare Suzuki cu derivati tiofenici au fost obtinuti alti noi derivati tienil fenotiazinici (Schema 15).



Schema 15

Acesti derivati pot fi supusi unor reactii de inchidere de ciclu cu formare de macrocicluri, apoi unei reactii de substitutie a bromului cu grupari purtatoare de sulf pentru a asigura chemisorbtia sistemelor pe suprafete de aur.

²⁴ M. Sailer, R.-A. Gropeanu, T. J. J. Müller *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7509.

2.3. Concluzii

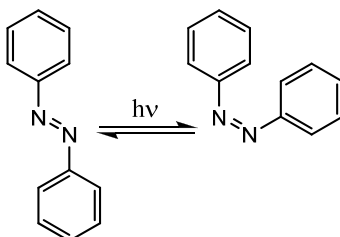
Au fost sintetizati noi derivati fenotiazinici cu grupari terminale tioacetat si mercapto, structura acestora fiind confirmata de spectrele RMN. Acesti derivati au fost utilizati ca si liganzi in experimente de depunere pe suprafete de aur, iar studiile efectuate pe suprafetele rezultate au demonstrat formarea de monostraturi autoasamblate.

Au fost obtinuti noi derivati (hetero)aril fenotiazinici care sunt materii prime utile in obtinerea unor structuri mai complexe cum sunt macrociclurile.

3. Derivati fenotiazinici fotosensibili

3.1. Introducere

Fotoizomerizarea *cis-trans* a azobenzenului este o forma de miscare la nivel molecular, astfel acesta la diferite lungimi de unda poate trece reversibil de la configuratia *trans* mai extinsa la configuratia *cis* mai impiedicata steric (Schema 1).²⁵



Schema 1

Azobenzenul este considerat prototipul dispozitivelor moleculare si este prezent ca unitatea fotoactiva in molecule precum eteri azacoroana²⁶ sau mai recent raportatul “cleste”molecular.²⁷

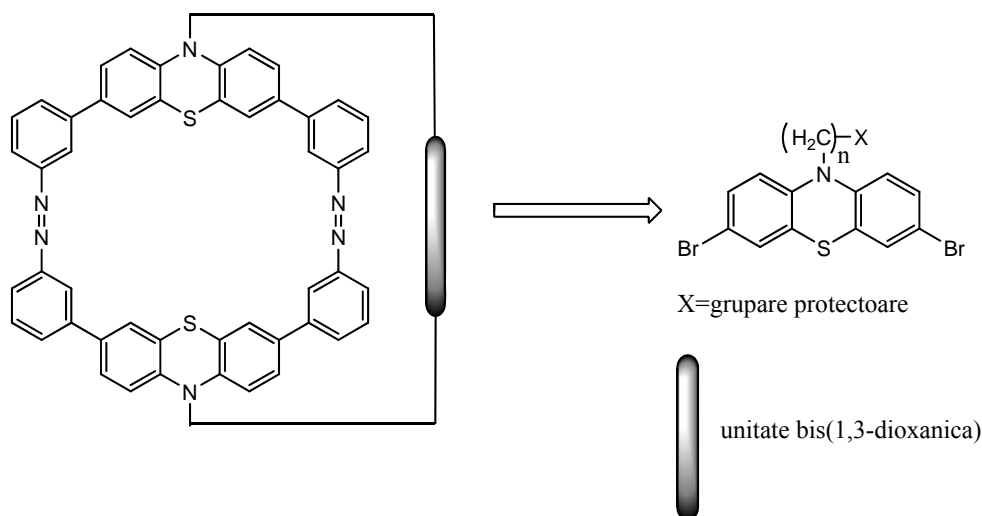
²⁵ (a) G. S. Kumar, D. C. Neckers *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915. (b) T. Ishikawa, T. Noro, T. Shoda *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7503.

²⁶ S. Shinkai, M. Ishibara, K. Ueda, O. Manabe *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1985**, 2, 511.

²⁷ K. Kinbara, T. Muraoka, T. Aida *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1871.

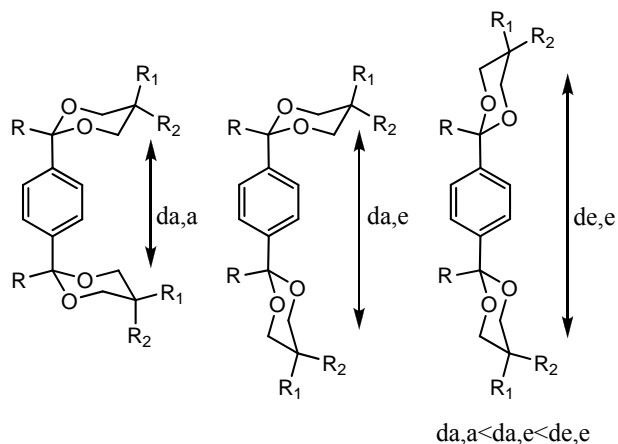
3.2. Rezultate si discutii

Scopul nostru este sinteza unui compus azobenzenic ciclic cu unitati fenotiazinice care sa execute pe baza izomerizarii *cis-trans* miscari asemanatoare unei balamale din viata de zi cu zi. Cele doua unitati fenotiazinice din dimerul ciclic sunt legate prin legaturi C-C de unitatile azobenzenice iar prin intermediul atomului de azot fenotiazinic de o unitate dioxanica (Schema 5).



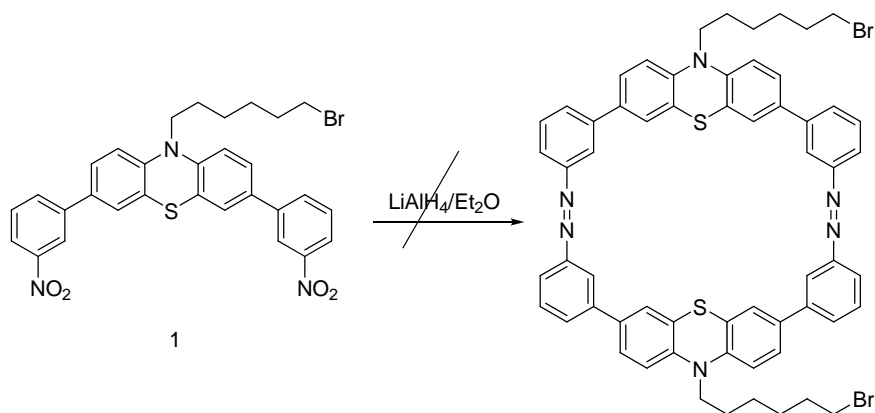
Schema 5

Aceasta structura, datorita prezentei celor doua unitati azobenzenice, poate trece de la o forma "deschisa" cand ambele unitati azobenzenice sunt *trans*, la o forma "inchisa" cand ambele sunt *cis*. Aceasta miscare poate fi preluata de catre puntea dioxanica care poate suferi modificari conformationale. O astfel de punte dioxanica ar putea fi 1,4-bis(1,3-dioxan-2-il)benzenul care poate trece de la conformerul axial-axial cand unitatea benzenica centrala este orientata axial fata de unitatile dioxanice, la conformerul ecuatorial-ecuatorial cand inelul benzenic are orientare ecuatoriala fata de ambele unitati dioxanice. In cazul conformerului axial-axial distanta dintre cele doua unitati dioxanice marginale este mai mica decat in cazul conformerului ecuatorial-ecuatorial (Schema 6).



Schema 6

Unitatea de baza a acestei structuri este dimerul ciclic azobenzenic. O incercare de a-l obtine a fost reducerea derivatului dinitro fenotiazinic **1** cu hidrura de litiu si aluminiu in eter etilic la ultradilutie, adaptand o metoda descrisa in literatura.²⁸ Analiza amestecului de reactie prin spectrometria de masa a aratat un amestec complex de compusi greu de identificat din care a lipsit dimerul dorit (Schema 7).

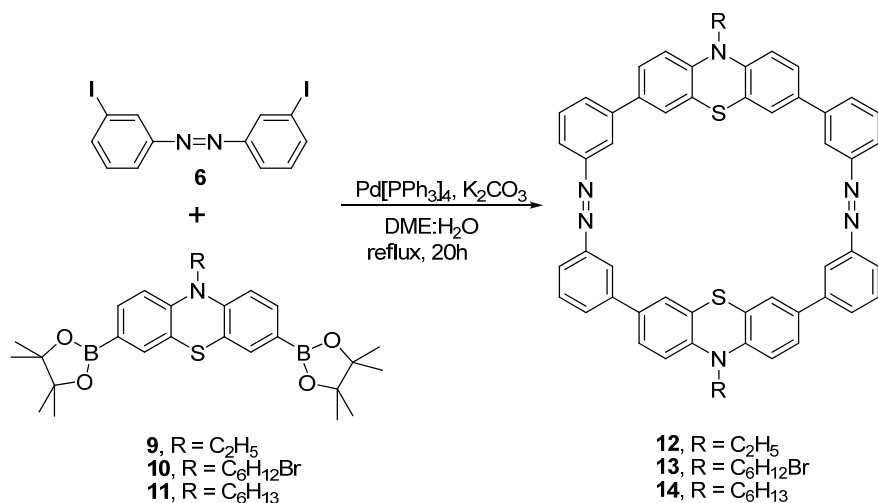


Schema 7

Strategia de sinteza a fost schimbata si s-a recurs la o macrociclizare prin cuplare Suzuki²⁹ catalizata de paladiu dintre diesterul boronic al fenotiazinei cu diiodoazobenzen la ultradilutie in prezenta de carbonat de potasiu (Schema 12).

²⁸ N. Tamaoki, M. Wada *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6284.

²⁹ K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797.



Schema 12

Spectrele de masa ale compusilor dupa prelucrarea maselor de reactie arata picurile corespunzatoare maselor compusilor **12-14**. In figura 2 este redat spectrul de masa al derivatului protejat cu etil.

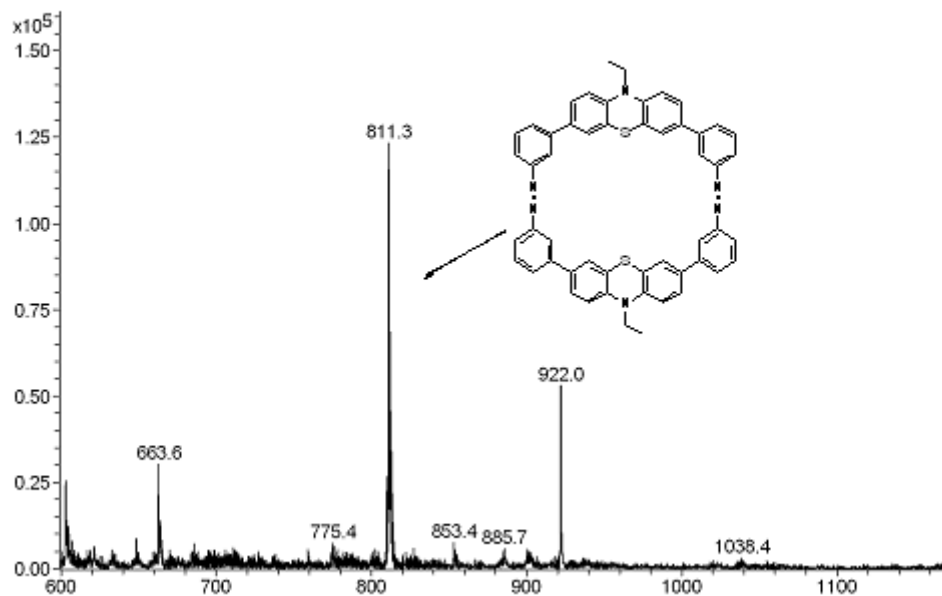


Figura 2 Spectrul de masa APCI+ al compusului **12**.

Incercarile repetate de a purifica derivatii **12-14**, pentru a efectua si alte experimente pentru a le dovedi structura au esuat. Dupa purificare, derivatul **13**, poate fi derivatizat in continuare prin reactii de substitutie cu tioacetat sau unitatile fenotiazinice pot fi unite prin punte dioxanica datorita prezentei atomilor de brom.

3.3. Concluzii

Macro ciclizarea intermoleculara prin cuplare Suzuki a furnizat dimerii ciclici azobenzenici, dar incercarile repetate de a-i purifica pentru a-i analiza si prin alte metode au esuat. Dimerul ciclic protejat cu gruparea bromohexil poate fi unit cu o punte dioxanica pentru a studia transmiterea miscarii generate de izomerizarea *cis-trans* a unitatilor azobenzenice la unitatile dioxanice.

4. Difenotiazine unite prin punti aromatice si heteroaromatice

4.1. Introducere

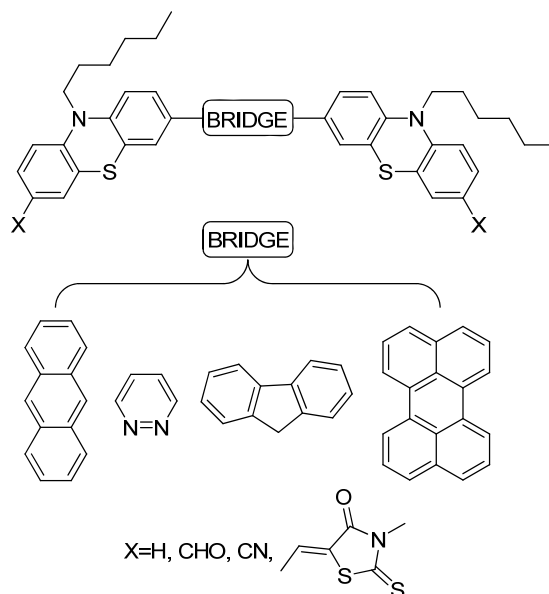
Recent au fost raportate o serie de difenotiazine unite prin punti (hetero)aromatice, fie prin legaturi C-C,³⁰ fie prin intermediul atomului de azot fenotiazinic.³¹ Acesti derivati au proprietati electronice interesante precum randamente cuantice ridicate si prezinta comunicare electronica intre unitatile de fenotiazina din molecula.

4.2. Rezultate si discutii

Scopul nostru a fost sinteza unor difenotiazine similare unite prin punti (hetero)aromatice si investigarea structurii si a proprietatilor lor electronice (Schema 3).

³⁰ C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8619.

³¹ A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 469.



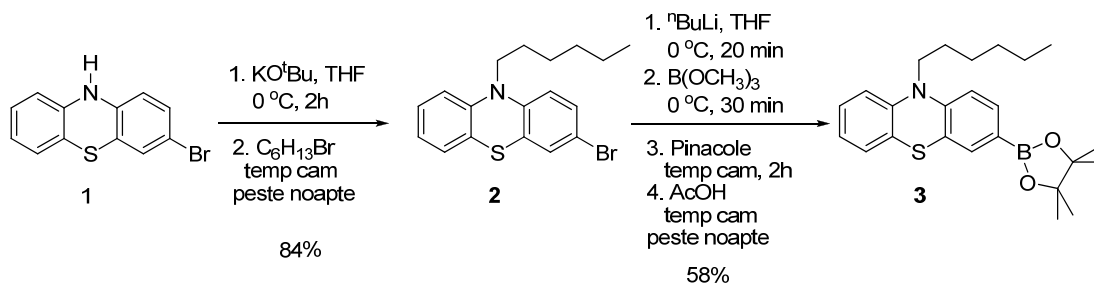
Schema 3

Acesti derivati se pot obtine prin reactii de cuplare Suzuki dintre un ester boronic si un derivat halogenat perilenic, piridazinic, fluorilenic sau antracenic.

4.2.1. Sinteza difenotiazinelor unite prin puncti (hetero)aromatice

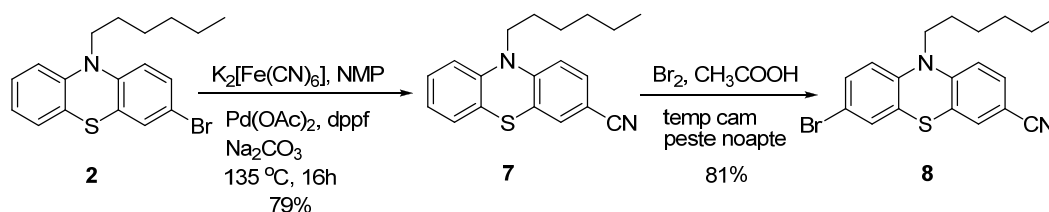
Pentru a obtine difenotiazinele urmarite s-au sintetizat o serie de materii prime care au fost folosite in reactiile finale de cuplare.

Esterul boronic al fenotiazinei **3** a fost obtinut din derivatul monobromurat **2** printr-o reactie de schimb Br-Li cu ⁿBu-Li urmata de aditia trimetil boratului si de transesterificare cu pinacol.²³ Derivatul bromurat **2** a fost obtinut prin deprotonarea 3-bromo-10*H*-fenotiazinei **1** cu tert-butoxid de potasiu,¹⁷¹⁷ urmata de alchilare cu bromura de ⁿhexil (Schema 5).



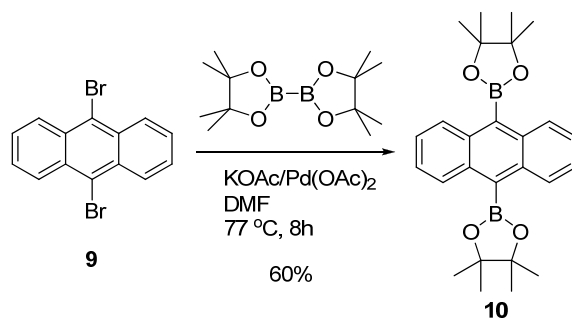
Schema 5

Un alt derivat fenotiazinic util in reactii de cuplare Suzuki este cianoderivatul **8** obtinut in doua etape pornind de la derivatul monobromurat **2**. Intr-o prima etapa se obtine derivatul **7** din 3-bromo-10-hexil-10*H*-fenotiazina **2**, prin reactia de cianare Beller³² catalizata de paladiu in *n*-metilpirolidina in prezenta carbonatului de sodiu cu randament bun. In a doua etapa se obtine derivatul cianobromurat **8** prin reactia de bromurare a compusului **7** cu brom in acid acetic glacial la temperatura camerei¹⁹¹⁹ (Schema 8).



Schema 8

Alti doi esteri pinacolil boronici au fost sintetizati ca parteneri de cuplare pentru reactiile Suzuki. Esterul pinacolil boronic al antracenului **10** a fost sintetizat prin cuplarea Miyaura a 9,10-dibromoantracenului **9** cu bispinacolatodiboron catalizata de acetat de paladiu³³ (Schema 10).



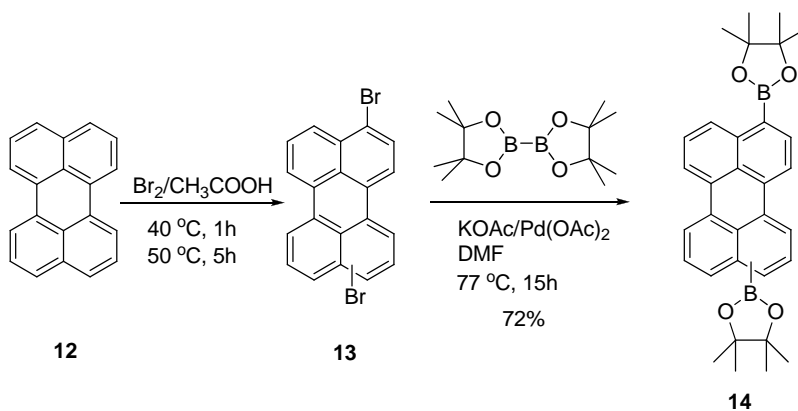
Schema 10

Pentru obtinerea derivatului bisboronic al perilenului **14**, mai intai s-a sintetizat derivatul dibromurat **13** prin bromurarea perilenului **12** cu brom in acid acetic glacial. In urma reactiei s-a

³² (a) T. Schareina, A. Zapf, M. Beller *Chem. Commun.* **2004**, 1388. (b) A. W. Franz, L. N. Popa, T. J. J. Müller *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3300.

³³ Y. Zhu, A. R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke *Macromolecules* **2007**, 6981.

obtinut un amestec inseparabil de izomeri 3,9 si 3,10-dibromoperilen³⁴ care s-a derivatizat la esterul pinacolil boronic urmand aceeași metoda ca și în cazul antracenului^{33,33} (Schema 11).

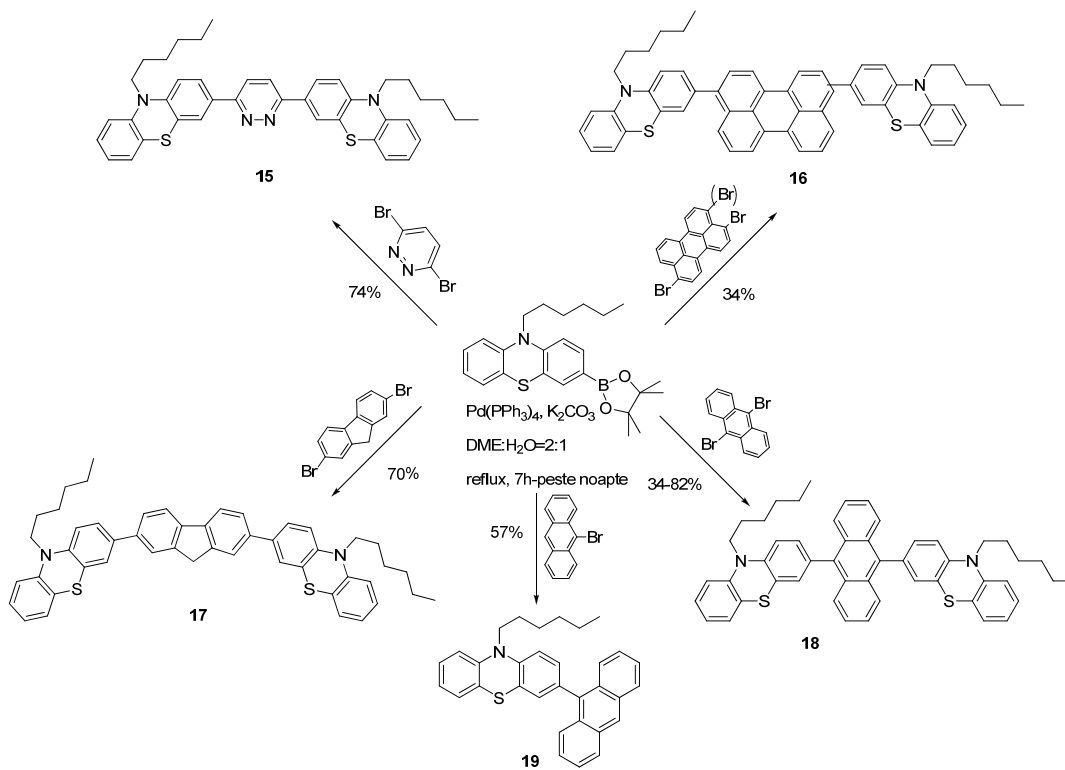


Schema 11

Esterul pinacolil boronic al fenotiazinei **3** a fost supus unor reacții de cuplare Suzuki în condiții standard²⁴ cu diferiți derivați halogenați (hetero)aromatici rezultând difenotiazinele **15-18** și derivatul **19** cu randamente bune³⁵ (Schema 12).

³⁴ P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 395.

³⁵ M. Hauck, R. Turdean, K. Memminger, J. Schönhaber, F. Rominger, T. J. J. Müller *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8591.



Schema 12

Structura acestor difenotiazine este confirmata de spectrele ^1H si ^{13}C RMN, UV-Vis, IR, si de masa dar si de analiza elementala corecta.

In cazul compusului **16** desi ca derivat halogenat la cuplare s-a folosit amestecul de izomeri 3,9 si 3,10-dibromoperilen, in spectrul RMN de proton nu se observa semnale diferite pentru cei doi izomeri de pozitie (3,9 si 3,10) ai produsului, precum s-a observat in cazul derivatului dibromurat **13**.

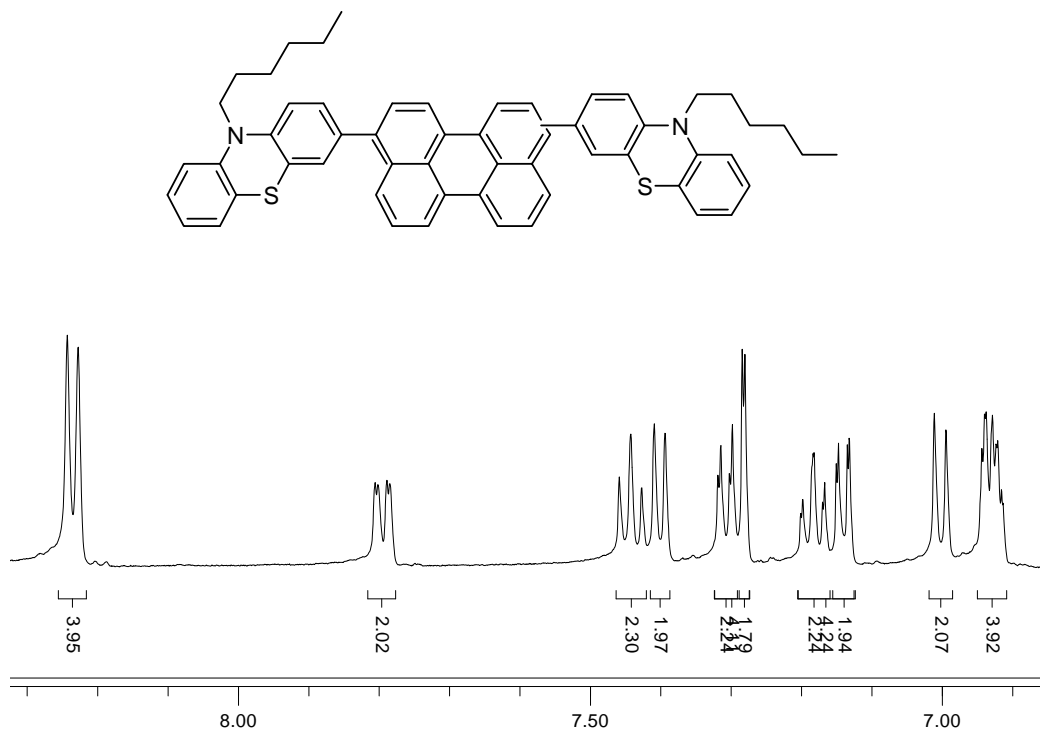
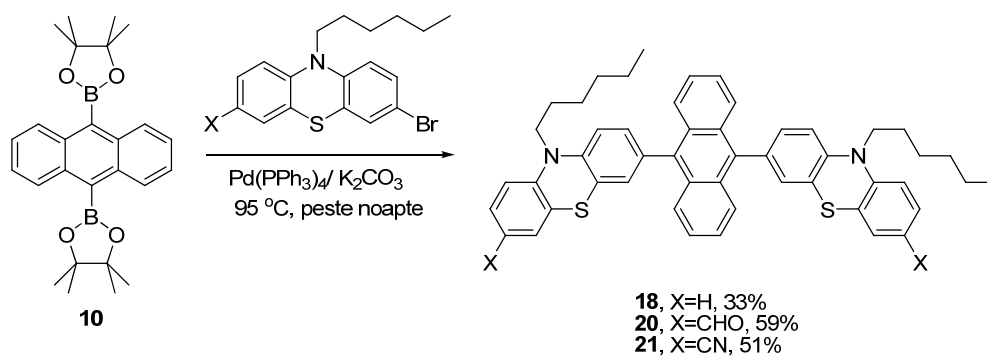


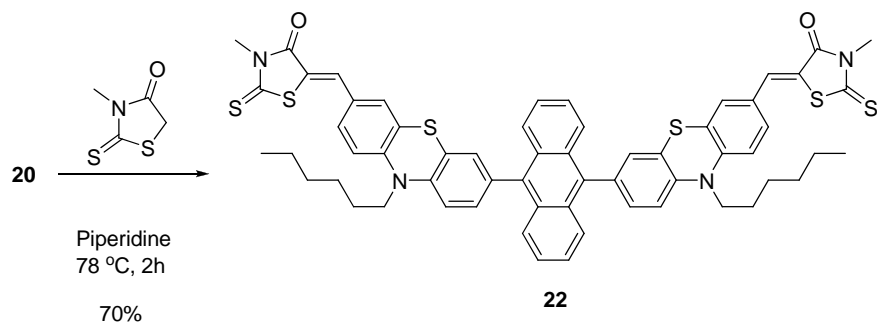
Figura 2 Spectrul $^1\text{H-NMR}$ al compusului **16** (CH_2Cl_2 , temp cam).

S-au obtinut o serie de difenotiazine cu puncti antracenicе substituite pe nucleu prin reactia de cuplare Suzuki dintre esterul pinacolil boronic al antracenui si diferiti derivati halogenati ai fenotiazinei (Schema 13).



Schema 13

Dialdehida **20** a fost supusa unei alte derivatizari cu rodanina³⁶ in piperidina pentru a obtine derivatul **22** (Schema 14).



Schema 14

In spectrul de masa apare picul corespunzator masei compusului **22**, dar din cauza solubilitatii foarte reduse nu s-a putut inregistra nici un spectru ¹H-RMN care sa confirme structura compusului.

4.2.2. Proprietatile electronice ale difenotiazinelor unite prin punti (hetero)aromatice

Proprietatile electronice ale derivatilor difenotiazinici au fost investigate folosind spectrele de absorbtie si emisie si voltamogramele ciclice.

Spectrele UV-Vis ale acestor derivati prezinta benzi de absorbtie variind de la 345 nm la 468 nm. De asemenea acesti derivati au o emisie de la albastru la galben si portocaliu in cazul derivatului perilenic, prezentand benzi largi de la 488 nm la 579 nm (Figura 3).

³⁶ S. S. Park, Y. S. Won, Y. C. Choi, J. H. Kim *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3732.

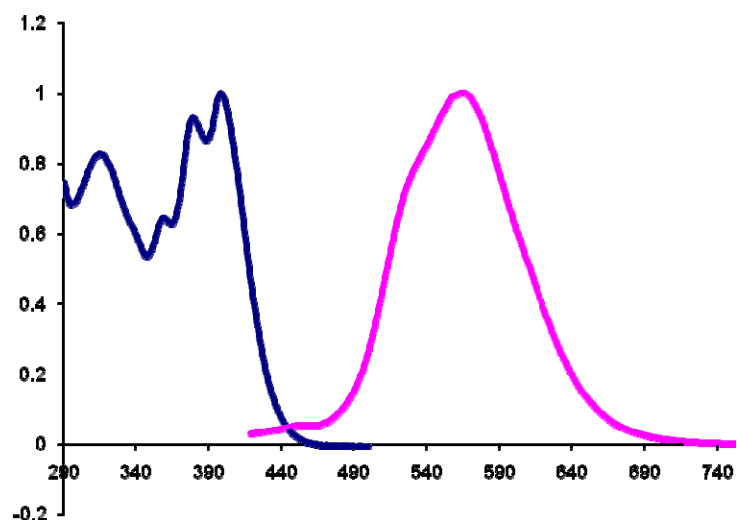


Figura 3 Spectrul de absorbtie si emisie al compusului **18** (CH_2Cl_2 , temp cam).

Cromoforii **15-17** prezinta randamente cuantice ridicate, calculate folosind ca standarde derivati de cumarina. In tabelul 1 sunt redate datele spectroscopice de absorbtie si emisie ale derivatilor **15-18**.

Compound	Absorption λ_{max} (nm)	Emission λ_{max} (nm)	Stokes shift (cm^{-1})	Quantum yield (%)
15	278, 394	521	6200	34
16	259, 468	579	4100	36
17	262, 329, 362	488	7200	60
18	258, 315, 398	572	7600	1
21	259, 327, 360, 379, 398	509	5500	14

Tabelul 1 UV/vis, fluorescenta si randamentele cuantice ale derivatilor **15-18** si **21** masurate in diclorometan la temp cam folosind ca standarde cumarina 151 ($\Phi_f=0.49$) pentru **15** si **17** si cumarina 153 ($\Phi_f=0.38$) pentru **16** si **18**.

Voltametria ciclica a fost de asemenea folosita pentru a determina proprietatile electronice ale derivatilor difenotiazinici in stare fundamentala (Figura 5).

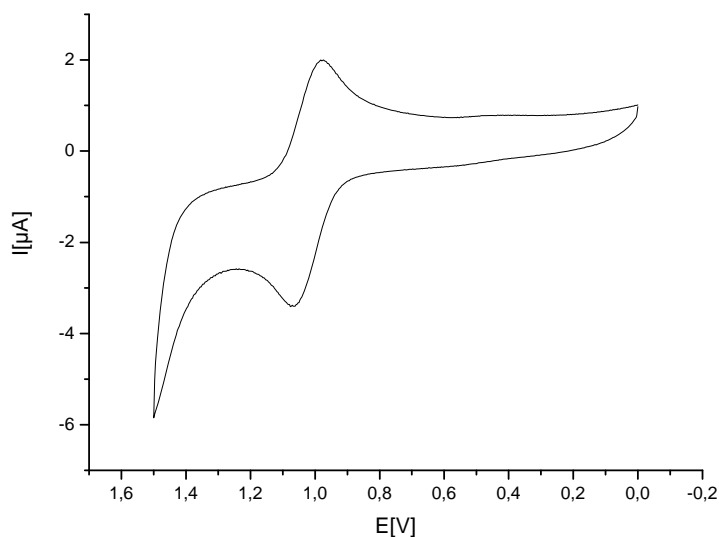


Figura 5 Voltamograma ciclica a compusului **21** (CH_2Cl_2 , 20°C , scan rate=100 mV/s, electrolit: ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$; Pt electrod de lucru, Pt sarma electrod auxiliar, Ag/AgCl electrod de referinta).

Potentialele de oxidare reversibila a derivatilor sintetizati nesubstituiti pe nucleul fenotiazinic se afla intr-un domeniu restrans variind de la 678 la 764 mV. De exemplu, in cazul difenotiazinei cu punte piridazilenica oxidarea apare deplasata anodic la 764 mV, potential mai mare decat al *N*-hexil fenotiazinei ($E_0^{0/+1}=728$ mV). In cazul derivatului **21** care este ciano substituit pe nucleul fenotiazinic se observa o deplasare anodica foarte mare (974 mV) datorita caracterului electronoatragator al gruparii nitril.

4.3. Concluzii

Au fost sintetizati noi derivati difenotiazinici cu punti (hetero)aromatice prin reactii de cuplare Suzuki-Miyaura. Acesti derivati prezinta randamente cuantice ridicate si potentiale de oxidare reversibila in limitele cunoscute pentru derivatii de fenotiazina.

5. Diimide naftalinice si perilenice simetrice cu unitati (oligo)fenotiazinice

5. 1. Introducere

Diimidele naftalinice sunt o clasa importanta de compusi organici care apar ca unitati electronoacceptoare in senzori moleculari,³⁷ semiconductori organici³⁸ sau mai recent si in chimia supramoleculara in componenta unor rotaxani sau catenani.³⁹ Diimidele naftalenice pot fi obtinute cu randamente foarte bune prin condesarea unei amine cu bisanhidrida 1,4,5,8-tetracarboxilnaftalinica in dimetilformamida,⁴⁰ in acid acetic glacial⁴¹ sau in chinolina in prezenta acetatului de zinc.⁴²

Diimidele perilenice sunt sisteme electronoacceptoare care pot fi reduse reversibil in conditii blande.⁴³ Se folosesc ca si standarde de fluorescenta,⁴⁴ in celule solare,⁴⁵ sau in experimente de autoasamblare⁴⁶ si se pot obtine relativ usor prin reactia de condensare dintre o amina si bisanhidrida 3,4,9,10-tetracarboxilperilenica in dimetilformamida,⁴⁷ trietilamina, toluen sau imidazol.⁴⁸

5.2. Rezultate si discutii

Scopul nostru a fost sinteza unor noi diimide naftalinice si perilenice cu unitati (oligo)fenotiazinice si investigarea proprietatilor lor electronice (Schema 3).

³⁷ S. V. Bhosale, C. H. Jani, S. J. Langford *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331.

³⁸ M. Takahashi, N. Nishizawa, S. Ohno, M. Kakita, N. Fujita, M. Yamashita, T. Sengoku, H. Yoda *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2669.

³⁹ G. D. Pantos, P. Pengo, J. K. M. Sanders *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 194.

⁴⁰ Y. S. Chong, K. D. Shimizu *Synthesis* **2002**, *9*, 1239.

⁴¹ F. Würthner, S. Ahmed, C. Thalacker, T. Debaerdemaeker *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742.

⁴² H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, A. Dodalabapur *Nature* **2000**, *404*, 478.

⁴³ (a) H. Langhals *Heterocycles* **1995**, *40*, 477. (b) A. Arnaud, J. Bellenev, F. Boue, L. Bouteiller, G. Carot, V. Wintgens *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1718.

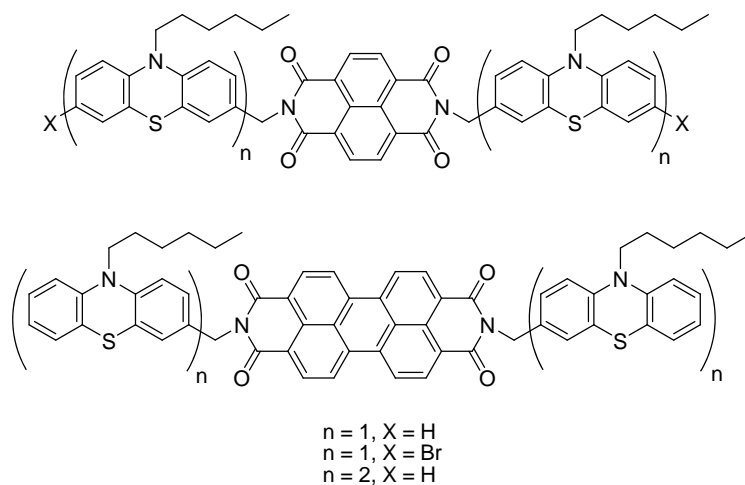
⁴⁴ H. Langhals, R. Ismael, O. Yürück *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5435.

⁴⁵ Q. Zhang, A. Cirpan, T. P. Russell, T. Emrick *Macromolecules* **2009**, *42*, 1079.

⁴⁶ W. Wang, J. J. Han, L.-S. Li, W. J. Shaw, A. D. Q. Li *Nano Lett.* **2003**, *3*, 455.

⁴⁷ J. Hou, S. Zhang, T. L. Chen, Y. Yang *Chem. Commun.* **2008**, 6034.

⁴⁸ J. Feng, Y. Zhang, C. Zhao, R. Li, W. Xu, X. Li, J. Jiang *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7000.

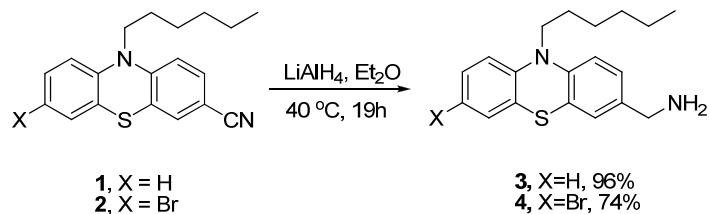


Schema 3

Compusii tinta se obtin prin reactii de condensare dintre amine fenotiazinice si bisanhidrida 1,4,5,8-tetracarboxilnaftalinica, respectiv bisanhidrida 3,4,9,10-tetracarboxilperilenica.

5.2.1. Sinteza diimidelor naftalinice si perilenice cu unitati (oligo)fenotiazinice

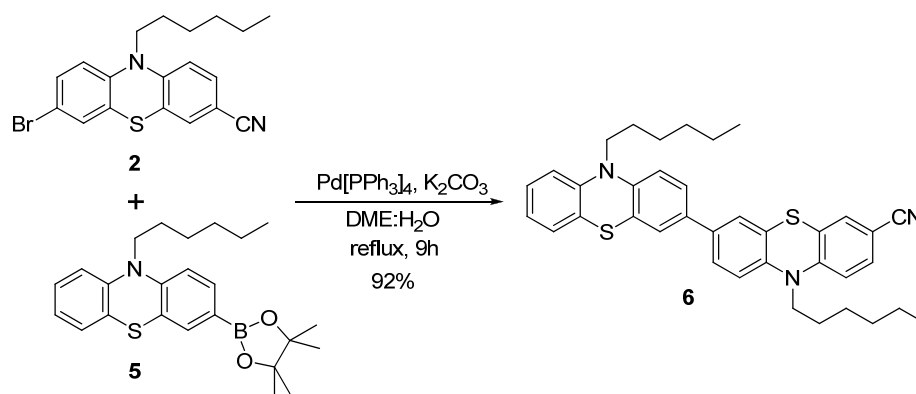
Aminele fenotiazinice necesare pentru obtinerea derivatilor diimidici au fost obtinute prin reducerea cu hidrura de litiu si aluminiu in eter etilic a unor ciano derivati.⁴⁹ Astfel aminele **3** si **4** au fost obtinute prin reducerea nitrilului **1** si respectiv a bromonitrilului **2** a caror sinteza a fost descrisa in capitolul anterior (Schema 4).



Schema 4

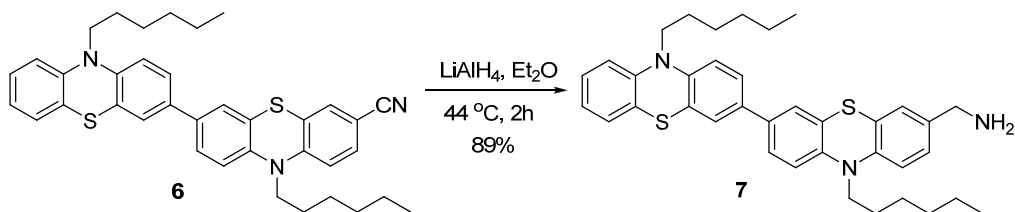
⁴⁹ A. W. Franz *Dissertation* 183.

Bromonitrilul **2** a fost folosit si in reactia de cuplare Suzuki²⁴²⁴ cu esterul pinacolil boronic al fenotiazinei **5** pentru a obtine nitrilul difenotiazinic cu randament foarte bun (Schema 5).



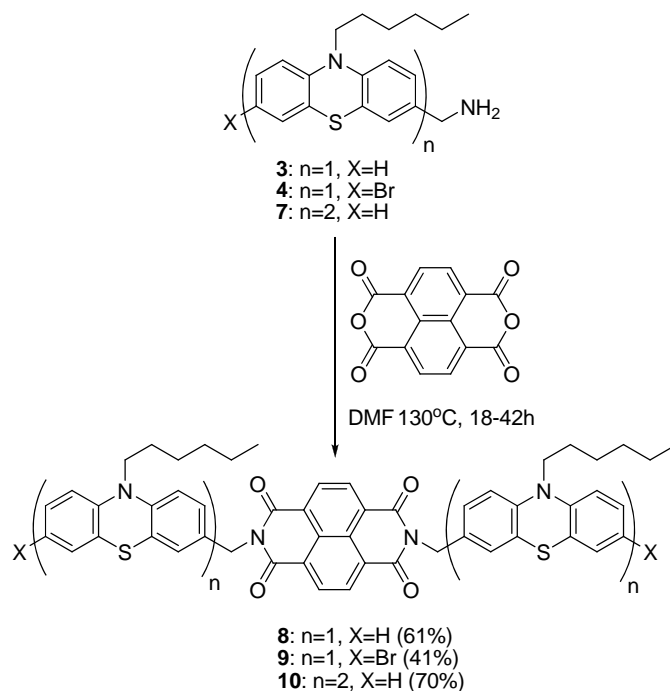
Schema 5

Cianoderivatul **6** a fost redus la amina **7** cu randament foarte bun, in aceleasi conditii prezentate mai sus (Schema 6).



Schema 6

Aminele **3**, **4** si **7** au fost condensate cu bisanhidrida 1,4,5,8-tetracarboxilnaftalinica in dimetilformamida, dupa o metoda descrisa in literatura³⁷ rezultand diimidele **8-10** cu randamente foarte bune (Schema 7).



Schema 7

Structura acestor diimide este confirmata de spectrele de masa, 1H RMN, ^{13}C RMN, UV-Vis si IR dar si de analiza elementala corecta. In spectrele 1H RMN apare semnalul singlet la 5.23-5.24 ppm caracteristic gruparii metilenice imidice si semnalul singlet in jurul valorii de 8.72-8.73 ppm corespunzator protonilor din nucleul naftalinic (Figura 1).

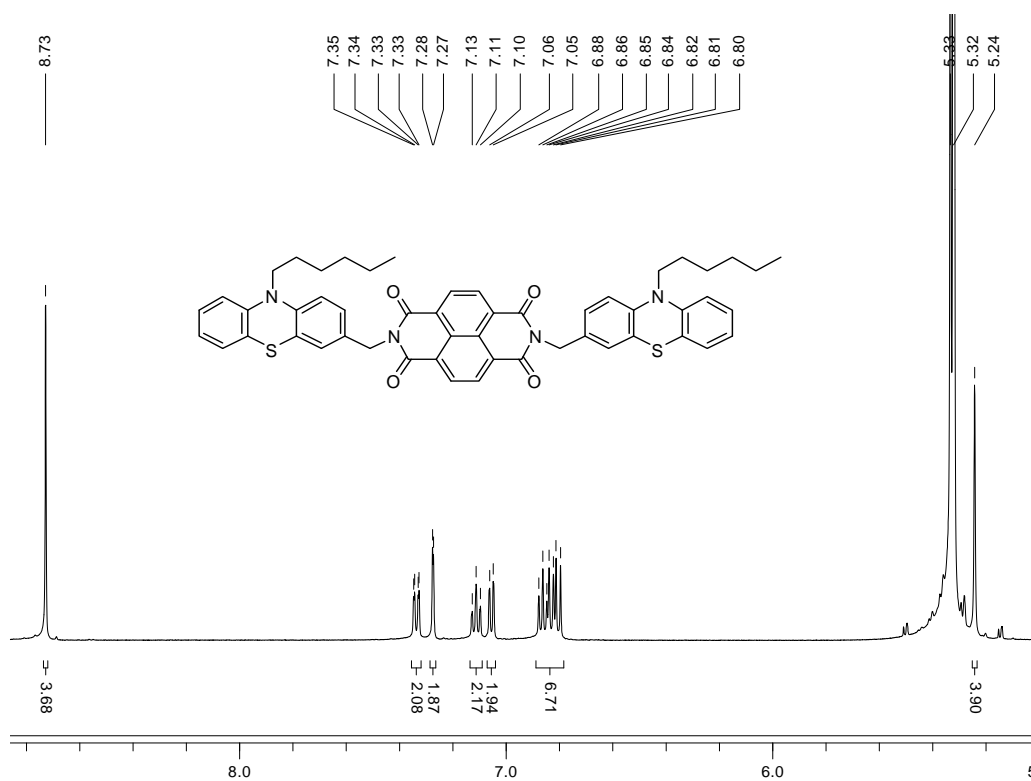
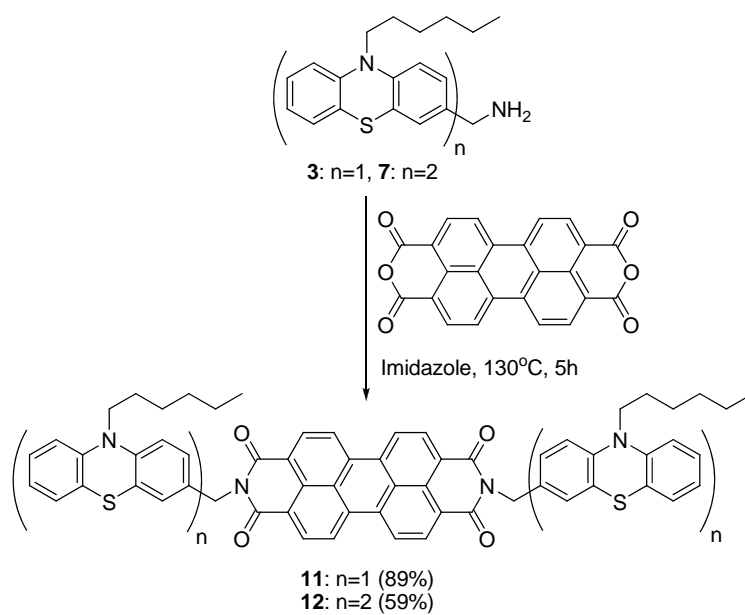


Figura 1 Spectrul ^1H -RMN al compusului 8 (CD_2Cl_2 , temp cam).

Respectand o procedura din literatura folosita pe alte substraturi, s-au obtinut analogii perilenici cu randamente bune incalzind aminele **3** si **7** cu bisanhidrida 3,4,9,10-tetracarboxilperilenica in imidazol, adaptand o metoda din literatura⁴⁸ (Schema 8).



Schema 8

Spectrele ^1H RMN prezinta semnalul singlet corespunzator gruparii metilenice imidice la 5.24 ppm si setul de semnale dublet caracteristic nucleului perilenic la 8.54-8.61 ppm (Figura 3).

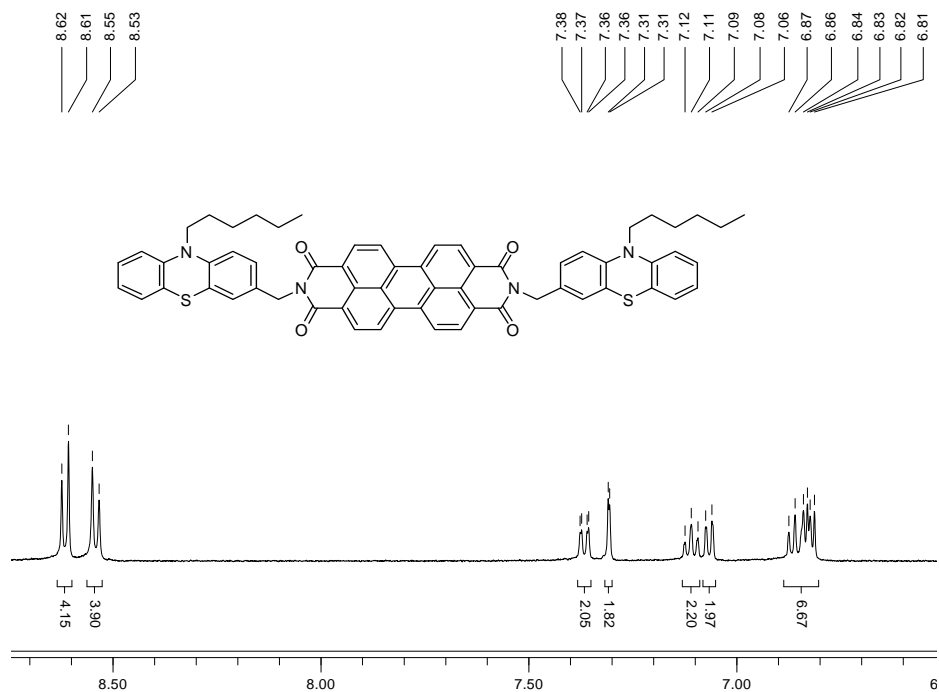
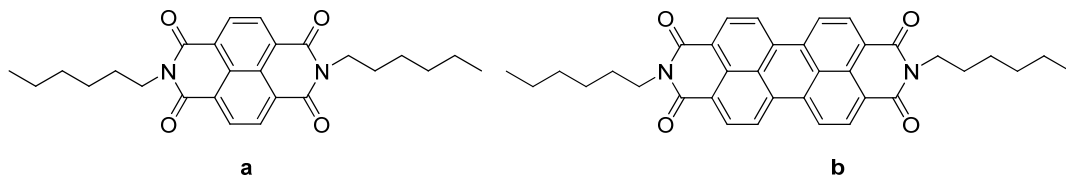


Figura 3 Spectrul ^1H -RMN al compusului **11** (CD_2Cl_2 , temp cam).

Structura diimidelor perilenice **11** si **12** este confirmata de spectrele ^1H si ^{13}C RMN (doar pentru **12** din cauza solubilitatii reduse a compusului **11**), de spectrele de masa, IR si UV-Vis dar si de analiza elementala corecta.

5.2.2. Proprietatile electronice ale diimidelor naftalinice si perilenice cu unitati (oligo)fenotiazinice

Proprietatile electronice au fost investigate folosind spectroscopia de absorbtie si emisie si voltametria ciclica si au fost comparate cu cele ale diimidelor substituie cu grupari hexil (**a** si **b**) (Schema 9).



Schema 9

Spectrele de absorbtie ale diimidelor naftalinice **8-10** prezinta benzile caracteristice componentei fenotiazince in domeniul 260-323 nm dar si benzi caracteristice nucleului naftalinic intre 342 si 382 nm (Figura 4).

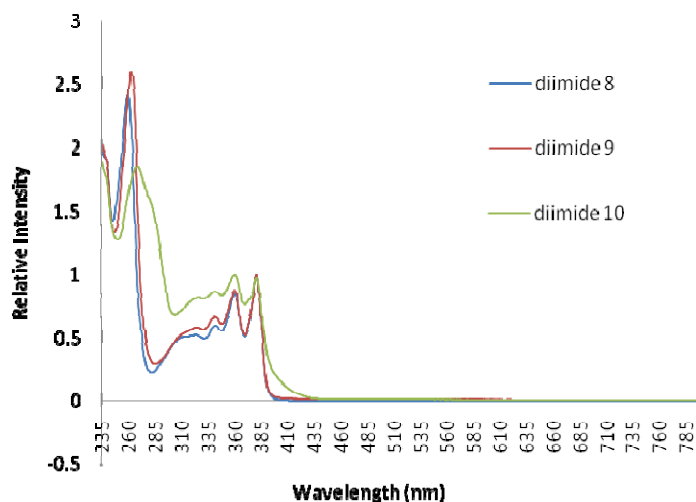


Figura 4 Spectrele UV-Vis ale compusilor **8-10** (CH_2Cl_2 , temp cam).

Derivatii perilenici **11** si **12** prezinta benzile de absorbtie ale nucleului perilenic intre 460 si 528 nm pe langa cele asteptate pentru componenta fenotiazinica (Figura 5).

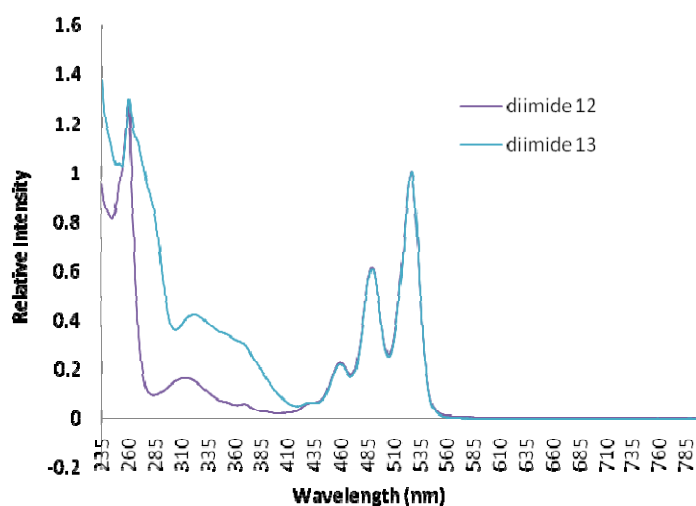


Figura 4 Spectrele UV-Vis ale compusilor **11** am **12** (CH_2Cl_2 , temp cam).

In tabelul 1 sunt redacte datele UV-Vis ale derivatilor diimidici **8-12**.

	λ_{\max} (ϵ) (nm)				
8	260 (70600)	323 (15200)	343 (17500)	361 (24800)	382 (29300)
9	263 (80100)	325 (17800)	342 (20400)	361 (26800)	382 (30700)
10	269 (97100)	343 (45400)	361 (52300)	382 (51000)	-
11	260 (122200)	313 (15700)	460 (21300)	491 (58700)	527 (96300)
12	261 (113500)	323 (36900)	460 (19100)	491 (53100)	528 (87900)

Tabelul 1 Date UV-vis ale derivatilor diimidici **8-12**.

Diimidele sintetizate sunt decuplate in stare fundamentala dupa cum arata si voltamogramele ciclice. Aceste se prezinta ca niste suprapuneri ale curbelor date atat de componenta donoare de electroni (fenotiazina) cat si de componenta acceptoare de electroni (centrul diimidic).

Potentialele redox ale compusilor sunt redacte in tabelul 2.

	$E_0^{0/+1}$ mV	$E_0^{+1/+2}$ mV	$E_0^{0/+2}$ mV	$E_0^{0/-1}$ mV	$E_0^{-1/-2}$ mV
8	730	-	-	-612	-1073
9	809			-580	-1015
10	659	804	1481	-595	-1014
11	721	-	-	-566	-751
12	568	794	-	-592	-810
a	-	-	-	-657	-1084
b	-	-	-	-584	-780

Tabelul 2 Potentialele redox ale diimidelor **8-12** si ai compusilor de referinta **a** si **b**.

Potentialele determinate se afla in limitele cunoscute pentru derivatii de fenotiazina si derivatii imidici naftalinici si perilenici (Figura 8).

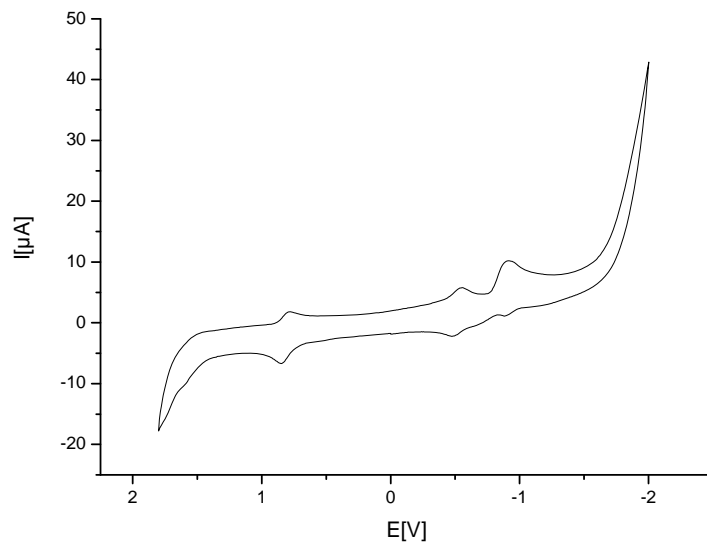


Figura 5 Voltamograma ciclica a compusului **8** (CH_2Cl_2 , 20°C , scan rate=100 mV/s, electrolit: ${}^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$; Pt electrod de lucru, Pt sarma electrod auxiliar, Ag/AgCl electrod de referinta).

In cazul derivatului **8**, in regiunea anodica se observa curba de oxidare reversibila a componentei fenotiazinice, iar in zona catodica doua curbe corespunzatoare reducerii centrului imidic naftalinic.

5.3. Concluzii

Cinci noi diimide arilenice cu unitati (oligo)fenotiazinice au fost sintetizate cu randamente foarte bune prin condensarea aminelor (oligo)fenotiazinice cu bisanhidride arilenice. Spectrele UV-Vis si voltametria ciclica apar ca suprapuneri ale componentei donoare si ale componentei acceptoare si demostreaza decuplarea lor in starea electronica fundamentala.

Concluzii generale

Au fost sintetizati noi derivati fenotiazinici cu grupari terminale tioacetat si mercapto care au fost folositi ca adsorbati pentru experimente de chemisorbtie pe aur. Au fost sintetizati noi derivati (hetero)aril fenotiazinici ca precursori pentru structuri mai complexe precum sunt macrociclurile.

Macro ciclizarea intermoleculara Suzuki a permis formarea unor noi dimeri ciclici azobenzenici cu unitati de fenotiazina. Amestecurile de reactie s-au dovedit a fi foarte greu de purificat datorita formarii oligomerilor si polimerilor, compusi nedoriti dar prezenti in reactiile de macro ciclizare. Acesti compusi avand unitatea azobenzenica fotoizomerizabila pot fi folositi ca intermediari in obtinerea masinilor moleculare.

Cuplarea Suzuki-Miyaura dintre fenotiazina si diferite (hetero)arene a permis formarea unor noi difenotiazine legate prin puncti (hetero)aromatice cu randamente bune. Spectroscopia de absorbtie si emisie arata fluorescanta cu emisie de lumina de la galbena la portocalie si randamente cuantice ridicate, in timp ce voltametria ciclica arata comportamentul electronic corespunzator componentei fenotiazinice in regiunea anodica.

Prin condensarea bisanhidridelor perilenice si naftalinice cu amine (oligo)fenotiazinice s-au obtinut noi diimide simetrice redox active cu randamente bune. Proprietatile electronice ale acestor derivati au fost studiate cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis si a voltametriei ciclice. S-a observat ca aceste diimide sunt decuplate in stare fundamentala si fluorescanta ambelor componente (atat fenotiazinica cat si imidica) este anulata.

Cuvinte cheie: fenotiazina, tioacetat, azobenzen, macrocicluri, redox, diimide, voltametrie ciclica, fluorescanta, Suzuki, Stokes shifts.