



*Univerisitatea Babeș-Bolyai*  
*Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,*  
*Departamentul de Chimie*



Rezumatul Tezei De Doctorat

**Arhitecturi supramoleculare inteligente pe bază de  
ciclofani și criptanzi cu unități fenotiazinice, interacțiuni  
supramoleculare ale  $\beta$ -HCH cu anioni și materiale  
fotoluminescente pe bază de Carbon Dots**

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

**Cluj-Napoca**  
**2016**





*Univerisitatea Babeş-Bolyai  
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,  
Departamentul de Chimie*



Rezumatul Tezei De Doctorat

# **Arhitecturi supramoleculare inteligente pe bază de ciclofani și criptanzi cu unități fenotiazinice, interacțiuni supramoleculare ale $\beta$ -HCH cu anioni și materiale fotoluminescente pe bază de Carbon Dots**

Doctorand

MONICA IRINA REDNIC

Susținerea publică: **20 octombrie 2016**

## **Juriu:**

Președinte:

**Prof. Dr. Cristian Silvestru**

Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca,

Conducător științific:

**Prof. Dr. Ion Grosu**

Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca,

Referenți:

**Conf. Dr. Niculina D. Hădade**

Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca,

**Conf. Dr. Ileana C. Fărcășanu**

Universitatea București

**Prof. Dr. Mihail-Lucian Bîrsă**

Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași,

**Cluj-Napoca**

**2016**



# Cuprins

*Cuprins*

*Listă de Abevieri*

*Cuvinte Cheie*

*Mulțumiri*

*Introducere Generală*

**Partea A. Arhitecturi supromoleculare inteligente pe bază de ciclofani și criptanzi cu unități fenotiazinice**

**I. Compuși macrociclici cu unități fenotiazinice, acridinice, acridanice, acridonice și fenazinice--studiu de literatură**

I.1. Introducere

I.2. Macrociclii cu unități fenotiazinice

I.3. Macrociclii cu unități acridinice, acridanice, acridonice și fenazinice

I.4. Concluzii

**II. Contribuții originale**

II.1. Introducere

II.2. Podanzi cu unități fenotiazinice 3,7,10- trisubstituite: sinteză și analiză structurală.

II.3. Ciclofani și criptanzi cu unități *N*-etil-10*H*-fenotiazinice în brațe

II.3.1. Introducere

II.3.2. Sinteza, structura și proprietățile ciclofanilor și criptanzilor

II.3.3. Complexări cu cationi și anioni

II.3.4. Voltametria ciclică pentru ciclofanii **119** și **120**

II.4. Sinteza unor noi macrociclii cu unități fenotiazinice prin procedeele chimiei constitutiv dinamice

II.4.1. Introducere

II.4.2. Sisteme constitutiv dinamice din reacția unor dialdehide având unități 10*H*-fenotiazinice cu bis(aminometil)beneni

II.5. Investigarea unor procese de protecție și deprotecție

**III. Concluzii**

**IV. Partea experimentală**

IV.1. Date experimentale generale

IV.2. Proceduri de sinteză și caracterizarea compușilor

## **Partea B. Interacțiuni ale $\beta$ -HCH cu anioni**

### **I.1. Introducere**

### **II.2. Interacțiuni ale $\beta$ -HCH cu $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ și $\text{HSO}_4^-$**

II.2.1. Investigații în stare solidă

II.2.2. Investigații în soluție

### **III. Concluzii**

## **IV. Partea Experimentală**

IV.1. Date cristalografice

IV.1.1. Obținere cristalelor și condiții experimentale generale

IV.2. Titrări  $^1\text{H}$  RMN și rezultate MS-ESI

## **Partea C. Materiale fotoluminescente pe bază de Carbon Dots**

### **I.1. Introducere**

### **I.2. Obiective**

### **I.3. Grefarea CQD cu molecule mici**

### **I.4. Funcționalizarea nanoparticulelor de carbon cu oligomeri sau polimeri**

### **I.5. Funcționalizarea în microunde a nanoparticulelor de carbon**

## **II. Concluzii**

## **III. Partea experimentală**

III.1. Materiale

III.2. Măsurători

III.3. Nanoparticule de carbon

III.3.1. Metode generale de sinteză pentru funcționalizarea nanoparticulelor de carbon

III.3.2. Funcționalizarea CQD cu rhodamine B

III.3.3. Funcționalizarea CQD cu bromură de izobutiril

III.3.4. Funcționalizarea CQD cu oligomeri carbazolici

III.3.5. Metode generale pentru funcționalizarea CQD în microunde

III.3.6. Filme PVK-Carbon Dots

*Anexe*

*Concluzii Generale*

Cuvinte cheie:

Ciclofani, Criptanzi, Architecturi supramoleculare, Interacțiuni supramoleculare cu anioni, Nanoparticule de carbon.

## Introducere Generală

Teza cu titlul *Arhitecturi supramoleculare inteligente pe bază de ciclofani și criptanzi cu unități fenotiazinice, interacțiuni supramoleculare ale  $\beta$ -HCH cu anioni și materiale fotoluminescente pe bază de Carbon Dots*, este structurată în trei părți care vizează domeniile chimiei supramoleculare bazate pe molecule gazdă macrociclice (A), interacțiuni supramoleculare ale anionilor (B) și materiale inovatoare pe bază de Carbon Dots (C).

În primul capitol din partea A *Arhitecturi supramoleculare inteligente pe bază de ciclofani și criptanzi cu unități fenotiazinice*, s-a efectuat un studiu al literaturii de specialitate asupra sintezei, structurii și proprietățile unor macrocicluri care prezintă unități 10H-fenotiazinice, acridinice, acridanice, acridonice sau fenazinice. În al doilea capitol dedicat contribuțiilor originale au fost investigate sinteza, structura și proprietățile supramoleculare ale ciclofanilor și criptanzilor cu două sau trei unități fenotiazinice în brațe și a precursorilor acestora. Sinteza macrociclurilor a fost adaptată folosind reacții de substituție nucleofilă aromatică, iar studiul spectrelor de emisie au dezvăluit capacitatea de complexare a acestor molecule gazdă cu cationi adecvați și diversi oaspeți din categoria moleculelor organice. S-au efectuat experimente de complexare privind posibilitățile de a obține porți logice moleculare și pe baza proprietățile de emisie ale acestor compuși au fost descrise porți logice moleculare de tip XOR. Tot în capitolul al doilea au fost studiate și unele biblioteci dinamice formate din compuși obținuți prin reacții reversibile între diamine și dialdehide. A fost relevată evoluția acestor sisteme către structurile mai stabile reprezentate de macrocicluri dimere sau catenani. În ultimul subcapitol al primei părți a fost rezolvată și problema unor procese de protecție și deprotecție a grupărilor carbonil în cazul unui criptand împiedicat steric. Deprotejarea (constând în hidroliza unităților 1,3-dioxanice) a implicat transformarea atomilor de C  $sp^3$  în atomi de C  $sp^2$ , proces care conduce la creșterea semnificativă a impedimentului steric din brațele criptandului și care produce dificultăți suplimentare în procesele de deprotecție.

În partea a doua *Interacțiuni ale  $\beta$ -HCH cu anioni* s-a valorificat puterea de complexare a anionilor prezentată de o moleculă simplă și ieftină cum este  $\beta$ -HCH-ul. Recunoașterea supramoleculară a unor anioni ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  și  $HSO_4^-$ ) de către această moleculă a fost investigată atât în stare solidă cât și în soluție. Datorită interacțiunilor C( $sp^3$ )-H- -anion are loc complexarea difacială sau monofacială a  $\beta$ -HCH-ului. Studiile efectuate au scos în evidență eficiența modelului de 1,3,5 – trei atomi de hidrogeni axiali pe un ciclu saturat hexaatomic decorat cu grupări atrăgătoare de electroni pentru recunoașterea anionică.



Investigațiile în soluție au fost efectuate prin ESI(-)-MS și titrări  $^1\text{H}$  RMN. Astfel s-au determinat constantele de stabilitate ale complexilor  $\beta\text{-HCH}$  cu mai mulți anioni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  și  $\text{HSO}_4^-$ )

În a treia parte *Materiale fotoluminescente pe bază de Carbon Dots* au fost investigate proprietățile fotoluminescente ale noilor materiale sintetizate care fac parte din clasa nanoparticulelor de carbon. Carbon Quantum Dots (CQDs) au fost derivatizați cu molecule mici, oligomeri și polimeri pentru investigarea proprietăților fotoluminescente prin metode adecvate. Derivatizarea materialelor CQD a fost realizată fie prin procedee chimice clasice fie prin proceduri care implică activarea în câmp de microunde.

Rezultatele științifice obținute în cadrul acestei teze au fost incluse în cinci articole, patru deja publicate, iar al cincilea articol este în curs de publicare.

## Partea A. Arhitecturi supromoleculare inteligente pe bază de ciclofani și criptanzi cu unități fenotiazinice.

### I. Compuși macrociclici cu unități fenotiazinice, acridinice, acridanice, acridonice și fenazinice--studiu de literatură

### II. Contribuții Originale

#### II.1. Introducere

Studiul de literatură din primul capitol a dezvăluit proprietățile interesante ale unor compuși macrociclici cu unități fenotiazinice sau aparținând altor heterocicluri asemănătoare. În acest context am considerat de mare interes propunerea de noi compuși macrociclici fenotiazinici, proiectarea și adaptarea unor căi de sinteză potrivite pentru obținerea, investigarea și analiza proprietăților speciale ale unor noi macrociclii (coronanzi sau criptanzi) care încorporează două sau mai multe unități fenotiazinice în brațe.

Principalele obiective au fost obținerea podanzilor cu unități fenotiazinice (V), ciclofanilor (VI) și criptanzilor (VII) având ca unități de referință heterocicluri aromatice care conțin atomi de azot, iar în brațe unități 10*H*-fenotiazinice. Ciclofanii și criptanzii care prezintă în brațe două sau mai multe unități fenotiazinice prezintă interes datorită proprietăților spectrale și a celor electrochimice, care sunt influențate de comunicarea electronică (inclusiv prin spațiu) între heterociclurile încorporate în compușii țintă. Strategia de sinteză a fost inspirată din publicații recente<sup>1,2,3,4,5</sup>, care raportează sinteza cu succes a macrociclurilor și criptanzilor prin reacții de substituție nucleofilă aromatică pornind de la difenoli și substrate potrivite din categoria heterocicluri aromatice cu azot. În această lucrare am propus sinteze în care se utilizează substraturi polihalogenate, derivați ai 1,3,5-triazinei, 1,4-, 1,3-diazinei sau a piridinei în reacție cu 3,7-di(*p*-hidroxifenil)-10*H*-fenotiazina având rol de dinucleofil.

Un alt obiectiv în ceea ce privește moleculele gazdă cu unități fenotiazinice a fost obținerea de macrocicluri care prezintă posibilități ulterioare de derivatizare. În scopul îndeplinirii acestor condiții am proiectat obținerea de dipodanzi (V, Figura 1) decorați în poziția 10 (la atomul de N) cu grupări CH<sub>2</sub>-COO*t*C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> și CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN.

---

<sup>1</sup>Hu, W.-J., Zhao, X.-L., Ma, M.-L., Guo, F., Mi, X.-Q., Jiang, B., Wen, K., *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1448–1454

<sup>2</sup>Kory, M. J., Bergeler, M., Reiher, M., Schlüter, A. D., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6934–6938

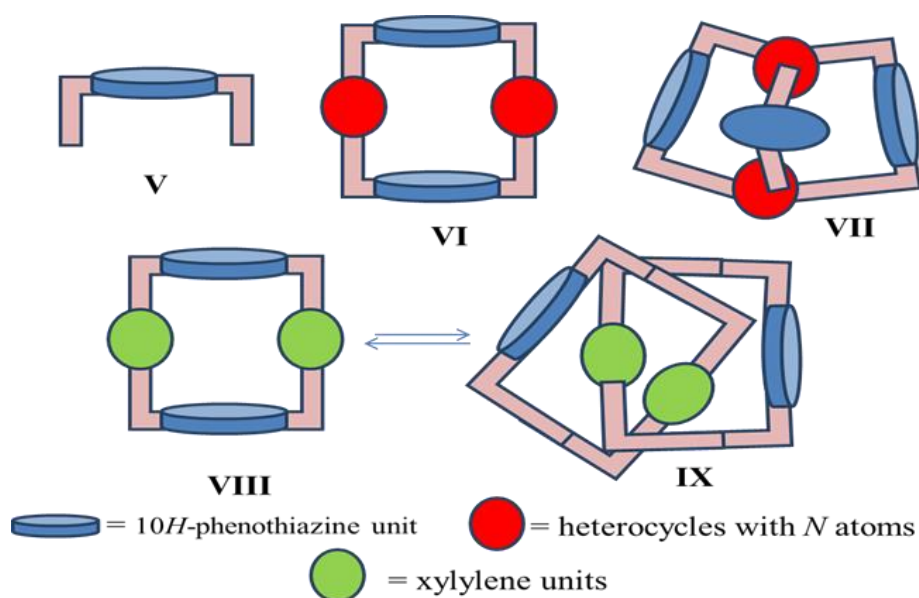
<sup>3</sup>Naseer, M. M., Wang, D.-X., Zhao, L., Wang, M.-X., *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7895–7905

<sup>4</sup>Woiczehowski-Pop, A., Gligor, D., Bende, A., Varodi, C., Bogdan, E., Terec, A., Grosu, I., *Supramol. Chem.*, **2015**, *27*, 52–58

<sup>5</sup>Katz, J.L., Geller, B. J., Conry, R. R., *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 2755–2758

Acești podanzi au fost sintetizați în scopul unor investigații suplimentare vizând sinteza macrociclurilor monomere sau dimere care prezintă grupări reactive conectate la atomul de *N* al heterociclurilor.

Pe de altă parte capacitatea de ‘stacking’ a derivaților de fenotiazină,<sup>6</sup> face ca acești compuși să prezinte interes pentru experimentele de tipul celor caracteristice Chimiei Constitutiv Dinamice (DCC). În acest context ne-am planificat să investigăm bibliotecile de compuși ce rezultă din reacția dintre 1,3-diaminometilbenzeni și dialdehide cu unități fenotiazinice (Figura 1). Ne-am propus să evaluăm competiția între formarea macrociclurilor (de exemplu macrociclul dimer VIII) și a moleculelor întrepătrunse mecanic (de exemplu catenani de tipul IX)



Tablou 1. Molecule țintă: dipodanzi (V), ciclofani (VI), criptanzi (VII) și bibliotecile dinamice VIII ⇌ IX)

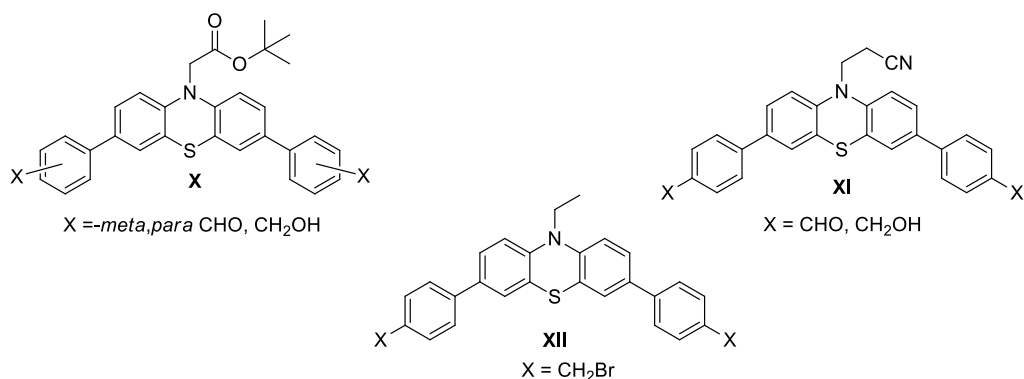
## II.2 . Podanzi cu unități fenotiazinice 3,7,10- trisubstituite: sinteză și analiză structurală

Moleculele gazdă cu unități fenotiazinice prezintă un interes deosebit. În acest context am considerat că este important să dezvoltăm noi căi de sinteză pentru a avea acces la podanzi cu unități fenotiazinice decorați cu diferite grupări funcționale. Compușii țintă (X-XII, Figura 2) prezintă grupări reactive (-CHO sau CH<sub>2</sub>OH) în pozițiile 3 și 7 care permit reacții de macrociclizare, iar grupările funcționale din poziția 10, pot fi folosite în continuare

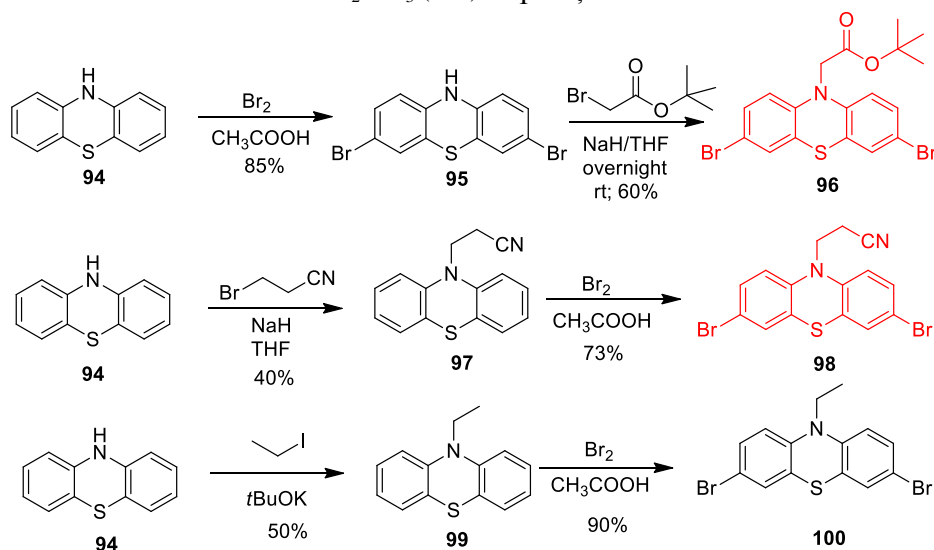
<sup>6</sup>a) **Rednic, M. I.**, Hădade, N. D., Bogdan, E., Grosu, I., *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2015**, *81*, 263–293.  
b) Bende, A.; Grosu, I., Turcu, I., *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 12479–12489

(după deprotejare) pentru legarea altor entități relevante sau pentru a se lega cu alte macrocicluri care conțin unități fenotiazinice ( $-\text{CH}_2\text{COO}t\text{Bu}$  în **X**,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  în **XI**).

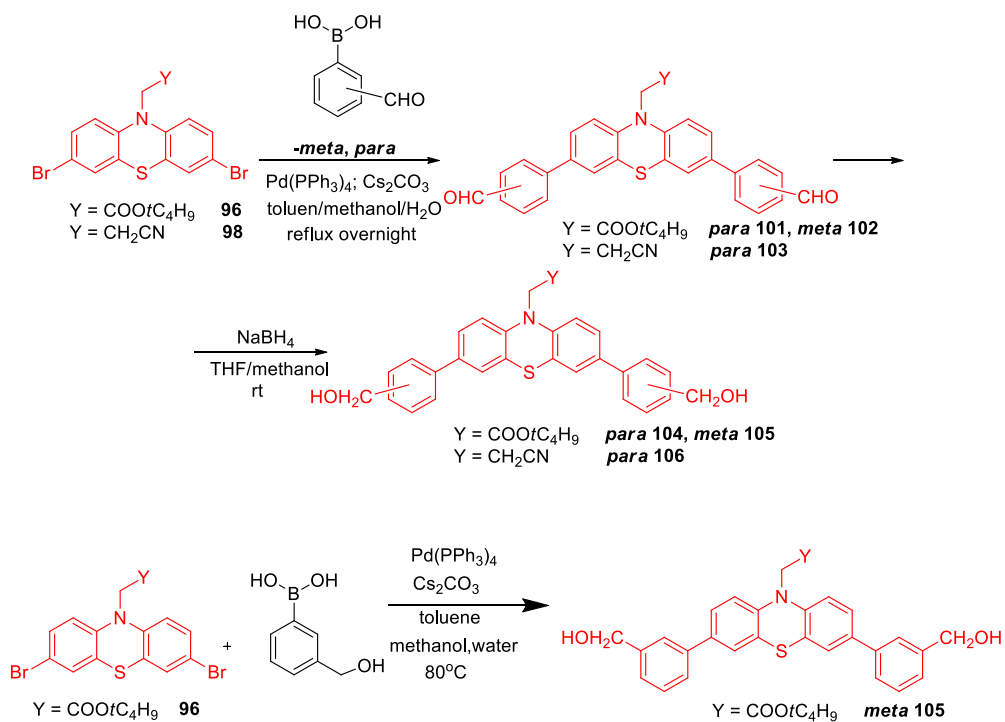
Podanzii au fost obținuți conform schemelor 1-3



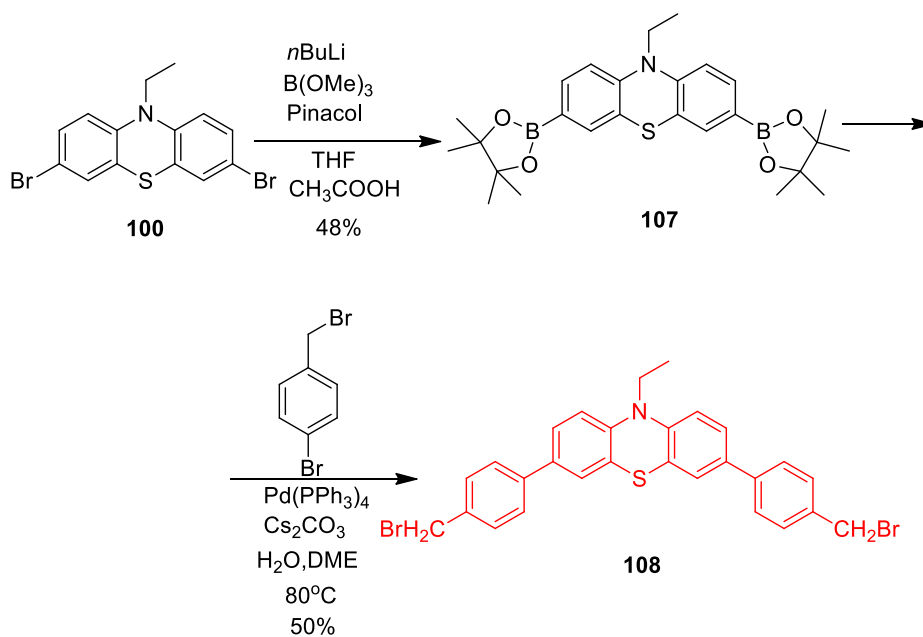
Tablou 2. Molecule țintă conținând dipodanzi cu grupări  $-\text{CH}_2\text{COO}t\text{Bu}$  (**X**),  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  (**XI**) și  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  (**XII**) în poziția 10



Schema 1. Sinteza derivaților **94-100**



Schema 2. Sinteza podanzilor **101-106**



Schema 3. Sinteza podandului **108**

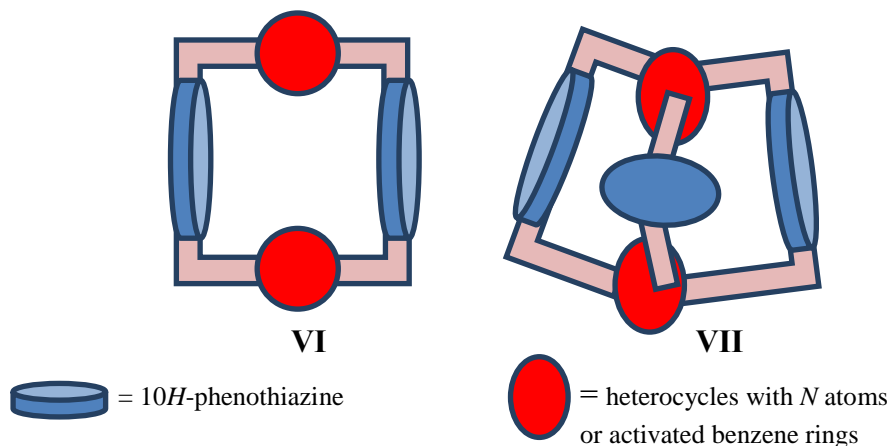
## II.3. Ciclofani și criptanzi cu unități *N*-etil-10*H*-fenotiazinice

### II.3.1. Introducere

Substituția nucleofilă aromatică a devenit în ultima perioadă o cale de acces mult utilizată în obținerea compușilor macrociclici.<sup>1-5</sup>

Reactivitatea ridicată a substratelor aromatice necesară SNA poate fi obținută cu ajutorul heterociclurilor hexaatomice cu unul sau mai mulți atomi de *N* în ciclu (compuși  $\pi$  deficitari: piridine, pirimidine, pirazine sau 1,3,5-triazine) sau/și în prezența unor grupări acceptoare de electroni (în pozițiile *orto* și *para*) pe substratul aromatic dihalogenat, care îmbunătățesc în mod substanțial reactivitatea în reacția de substituție nucleofilă aromatic (SNA).

În acest context, am considerat de interes de a explora, prin reacția de substituție nucleofilă aromatică, accesul la noi macrociclii (ciclofani VI sau criptanzi VII, Figura 1) care prezintă două sau mai multe unități *N*-etil-10*H*-fenotiazinice în brațe și de a investiga proprietățile de complexare și electronice ale acestora.

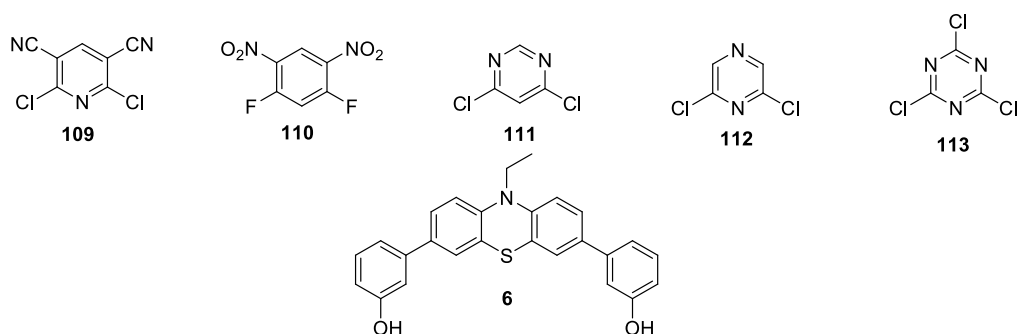


Tablou 3. Ciclofani (VI) și criptanzi (VII) țintă cu unități 10*H*-fenotiazinice în brațe

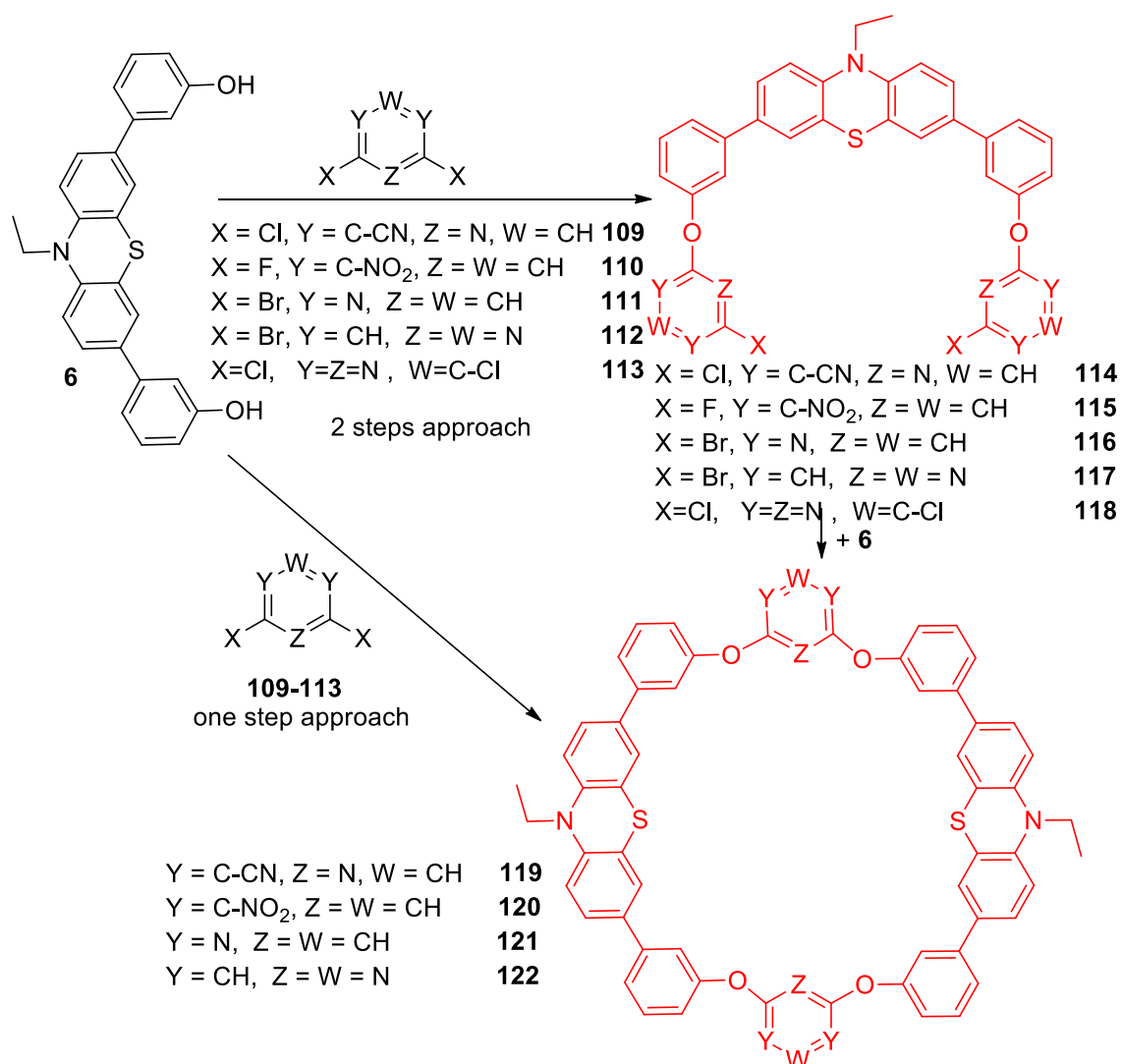
### II.3.2. Sinteza, structura și analiza proprietăților ciclofanilor și criptanzilo cu unități fenotiazinice

Accesul la macrociclii țintă s-a realizat prin intermediul reacțiilor dintre substratele **109-113** și reactantul nucleofil 10*H*-fenotiazinic (**6**). (Schema 4). Pentru sintezele ciclofanilor **119-123** (Schema 5) s-au luat în considerare două strategii: sinteza one-step (macro ciclizare directă) și sinteza în două etape. În al doilea caz, în prima etapă s-au obținut dipodanzii **114-**

**118** (folosind un exces de substrat), urmată de macrociclizarea dintre dipodanzi și difenolul **6** (Schema 5).



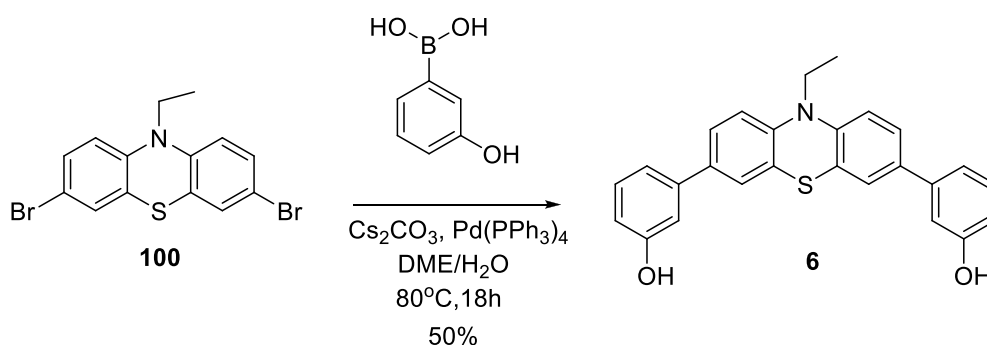
Schema 4. Principalele substraturi utilizate pentru obținerea macrociclurilor țintă



Schema 5. Sinteza ciclofanilor **119-122**

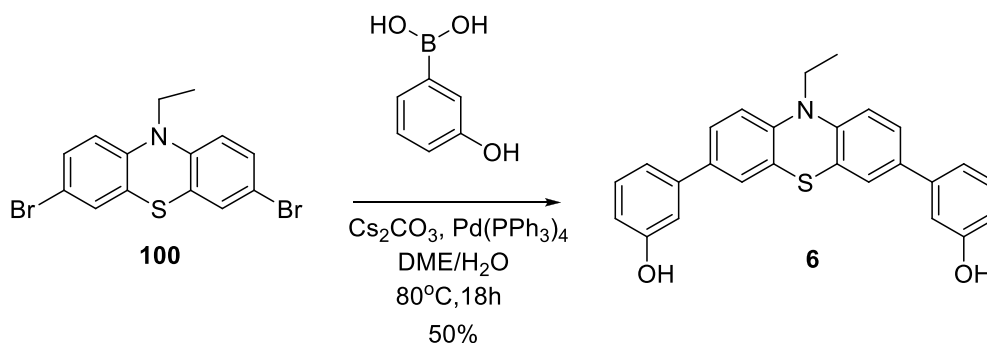
Pentru a obține ciclofanii și criptanzi doriți, prima dată am sintetizat difenolul **6**, fie printr-o metodă descrisă în literatură<sup>14b,15d</sup> fie folosind o nouă procedură elaborată pe parcursul acestei lucrări. Astfel în metoda descrisă în literatură, diesterul diboronic **107**

(obținut de la dibromofenotiazina **100**) a fost transformat în precursorul **6** printr-o reacție de cuplare Suzuki cu *m*-bromo-fenolul (disponibil comercial, Schema 6).



Schema 6. Sinteza difenolului **6** pornind de la diesterul diboronic **107**

În procedura elaborată de noi rolul bromoarilului și a esterului boronic sunt schimbate. Derivatul dibromurat **100** a fost supus unei reacții cu acidul (3-hidroxifenil) boronic în prezența unui exces de carbonat de cesiu, în amestecul de solvenți DME/H<sub>2</sub>O = 2/1, având ca și catalizator paladiu tetrakis(trifenilfosfina), obținându-se difenolul **6** într-o singură etapă (Schema 7).



Schema 7. Sinteza “one step” a difenolului **6**

Procedurile de sinteză pentru strategia one-pot dintre (difenolul **6** și substraturile **109-113** în raport de 1/1.1) și pentru strategia în două etape (intermediarii **114-118** cu nucleofilul **6** în raport de 1/1.1) au fost similare. A fost necesară optimizarea condițiilor de reacție pentru sinteza macrociclurilor **119-122**, astfel au fost variate și monitorizate condițiile de reacție. Au fost încercate diverse combinații de baze, solvenți și temperaturi de reacție, iar aceste încercări au relevat rolul important al acestor parametri în determinarea cursului reacțiilor (Tabel 1)



Tabel 1. Rezultatele diferitelor strategii de sinteză pentru obținerea ciclofanilor **119-122**

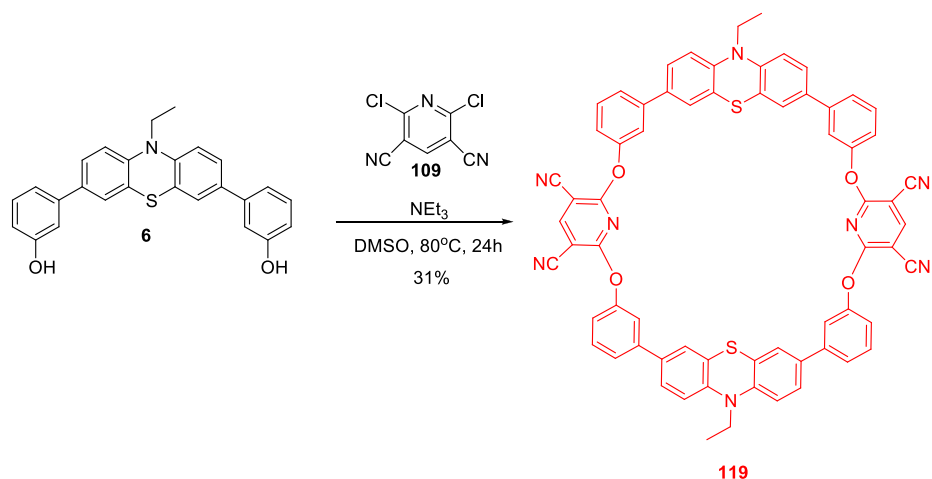
Ciclofani	Procedura A (reacția “one pot”)					Procedura B (cu intermediari)				
	Baze	Solvenți	t (°C)	t (h)	randamente (%)	Baze	Solvenți	t (°C)	t (h)	Randamente (%)
<b>119</b>	NEt <sub>3</sub>	DMSO	80	24	31	DIPEA	THF	40	24	-
	-	-	-	-	-	DIPEA	1,4-dioxane	80	24	-
	-	-	-	-	-	NEt <sub>3</sub>	DMSO	80	48	39
<b>120</b>	NEt <sub>3</sub>	DMSO	80	24	17	NEt <sub>3</sub>	DMSO	80	24	33
<b>121</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	120	24	20	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	120	24	24
<b>122</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	120	24	11	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	120	48	21

Intermediarii joacă un rol important în sinteza macrociclorilor **119-122** prin procedura B (în două etape) și de aceea ne-am concentrat pe eficientizarea obținerii acestora. Pentru sinteza intermediarilor **114-118** am folosit nucleofilul **6** și substraturile **109-112**, într-un raport de 1/5. Experimentele au fost realizate în diverse condiții modificând bazelor, solvenții și timpii de reacție. Concluzii importante se obțin dacă se compară datele din cele două tabele (1 și 2). Intermediarul **114** a fost obținut cu un randament bun (65%) utilizând THF ca și solvent și DIPEA ca și bază, dar pentru sinteza ciclofanului **119** (procedura B, a se vedea Tabelul 1), în aceleași condiții nu s-au obținut rezultatele așteptate.

Tabel 2. Rezultatele sintezelor intermediarilor **114-118**

Intermediari	Condiții de reacție				
	Baze	Solvenți	T(°C)	t (h)	Randamente (%)
<b>114</b>	DIPEA	THF	40	72	65
<b>115</b>	NEt <sub>3</sub>	DMSO	80	48	41
<b>116</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	120	48	52
<b>117</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMSO	120	24	33
<b>118</b>	DIPEA	THF	40	24	50

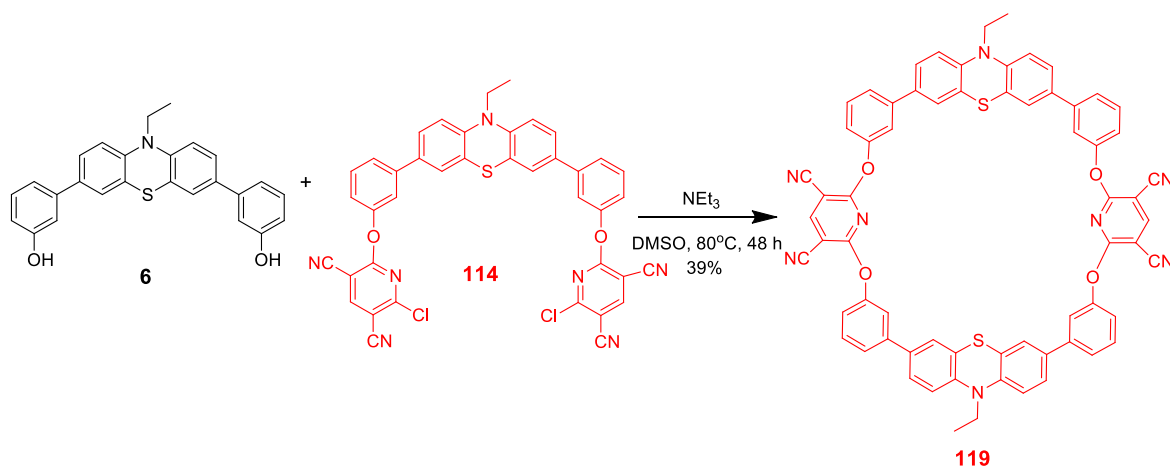
Reacția dintre **6** și **109** în raport de 1:1.1 în DMSO în prezență de trietilamina a decurs cu randament de 31% (Schema 8)



Schema 8. Sinteza “one pot” a macrociclului **119**

Randamentele reacției lui **6** cu **114** au fost în funcție de condițiile utilizate (Tabelul 3). După cum s-a observat din tabelul **2**, când DIPEA a fost folosită ca și bază, iar solvent fie THF, fie 1,4-dioxan la  $40^\circ\text{C}$  respectiv  $80^\circ\text{C}$ , ciclofanul **119** a fost obținut doar în urme.

În momentul schimbării solventului cu DMSO și a bazei cu trietilamină, la  $80^\circ\text{C}$  s-a obținut compusul dorit cu randament de 39% (Schema 9).



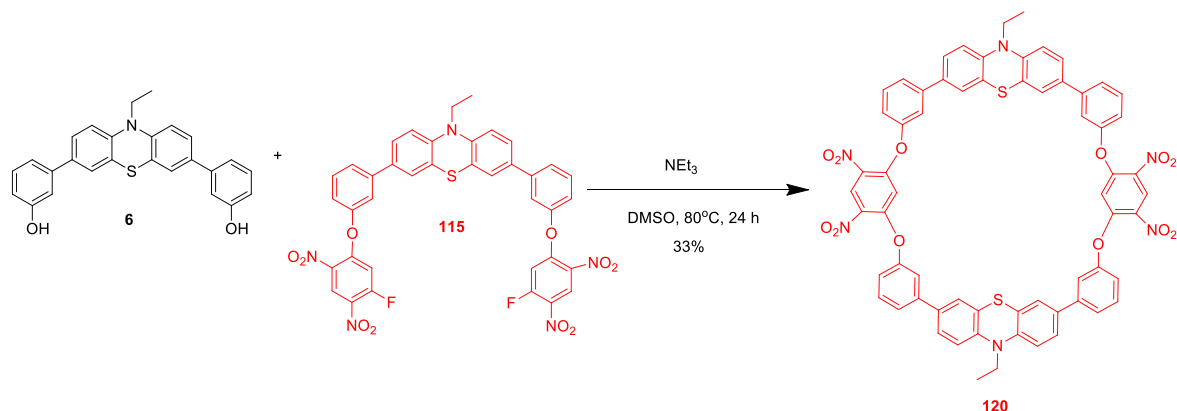
Schema 9. Sinteza macrociclului **119** în reacția dintre **6** și intermediarul **114**

Tabel 3. Rezultatele sintezei ciclofanului **119** prin reacții de substituție nucleofilă aromatică între **6** și **114** în diferite condiții

Solvenți	Baze	Temperaturi ( $^\circ\text{C}$ )	Randamente
THF	DIPEA	40	Urme
1,4-dioxane	DIPEA	80	Urme
DMSO	$\text{NEt}_3$	80	39 %

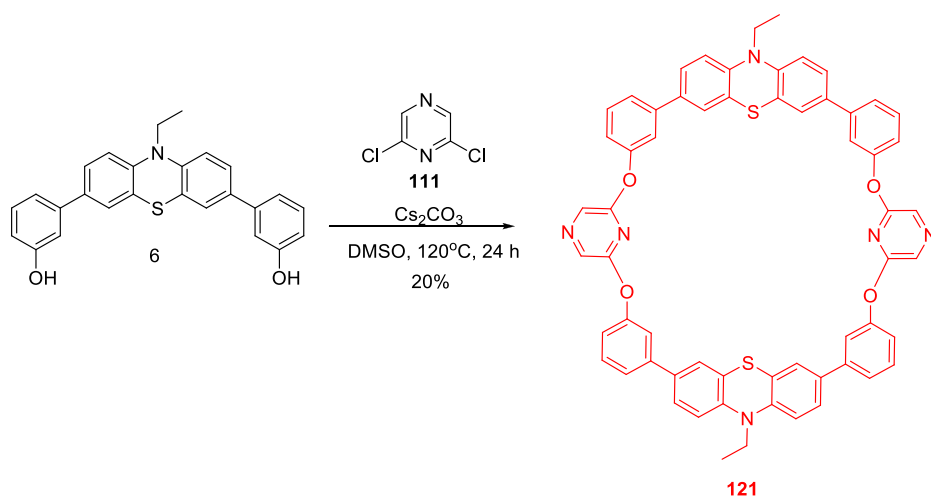
În cazul reacției dintre 1,5-difluoro-2,4-dinitrobenzenul **110** și difenolul **6** prin procedura one-pot ciclofanul **120** a fost obținut cu 17% (Schema 10). Reacția dintre intermediarul **115** și difenolul **6** în prezență de trietilamină ca și bază și DMSO ca și solvent a dat ciclofanul **120** cu un randament de 33% (Schema 11).

Schema 10. Sinteza “one pot” a macrociclului **120**

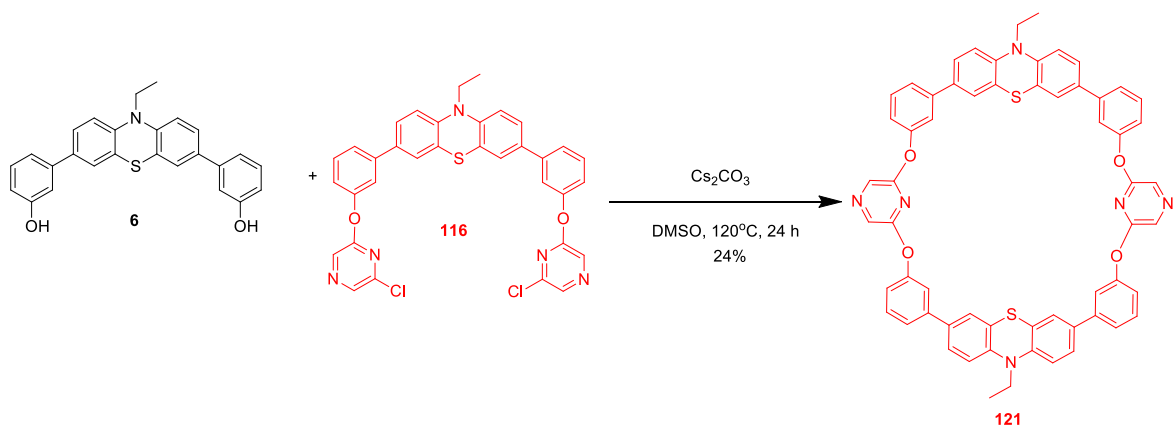


Schema 11. Sinteza macrociclului **120** în reacția dintre **6** și intermediarul **115**

Ciclofanul **121** a fost obținut prin reacția „one pot” dintre nucleofilul **6** și electrophilul 2,6-dicloropirazină în DMSO, în prezență de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ca și bază, la  $120^\circ\text{C}$  cu 20% randament. Reacția dintre **6** și intermediarul **116**, în condiții similare, a dat ciclofanul dorit cu randament de 24% (Schema 12).

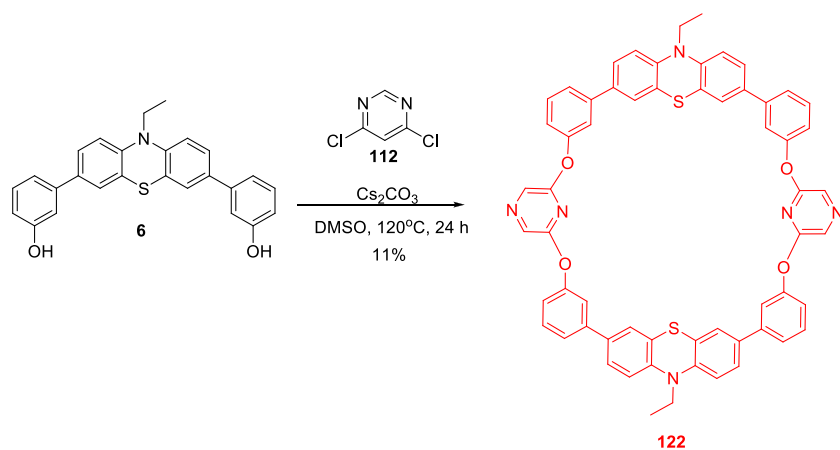


Schema 12. Sinteza “one pot” a ciclofanului **121**

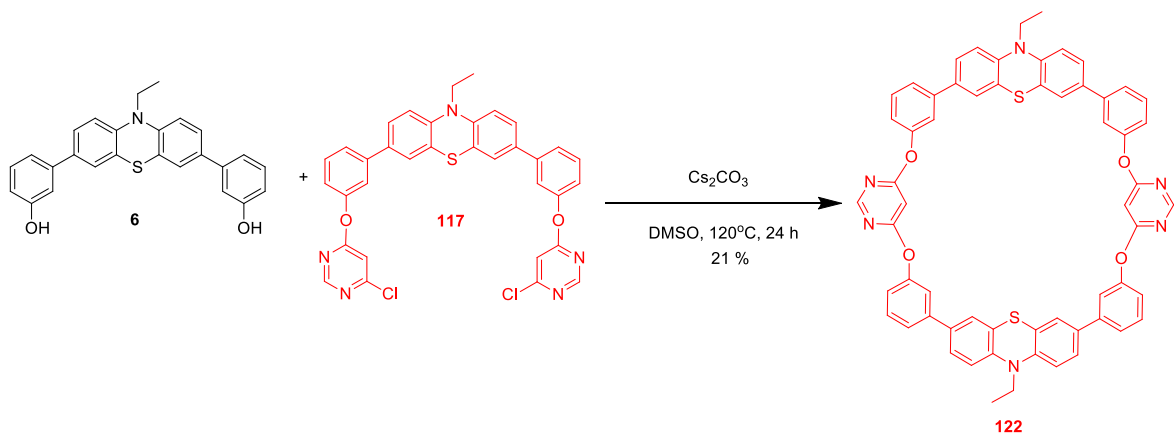


Schema 13. Sinteza macrocicului **121** prin reacția lui **6** cu intermediarul **116**

Reacția de macrociclizare folosind 4,6-dicloropirimidină ca și substrat prin strategia „one pot” a dat ciclofanul **122** cu randament de 11% (Schema 14), în timp ce în cazul strategiei în două etape, închiderea macrociclului folosind intermediarul **117** a dat ciclofanul **122** cu randament de 21% (Schema 15).



Schema 14. Sinteza “one pot” a ciclofanului **122**



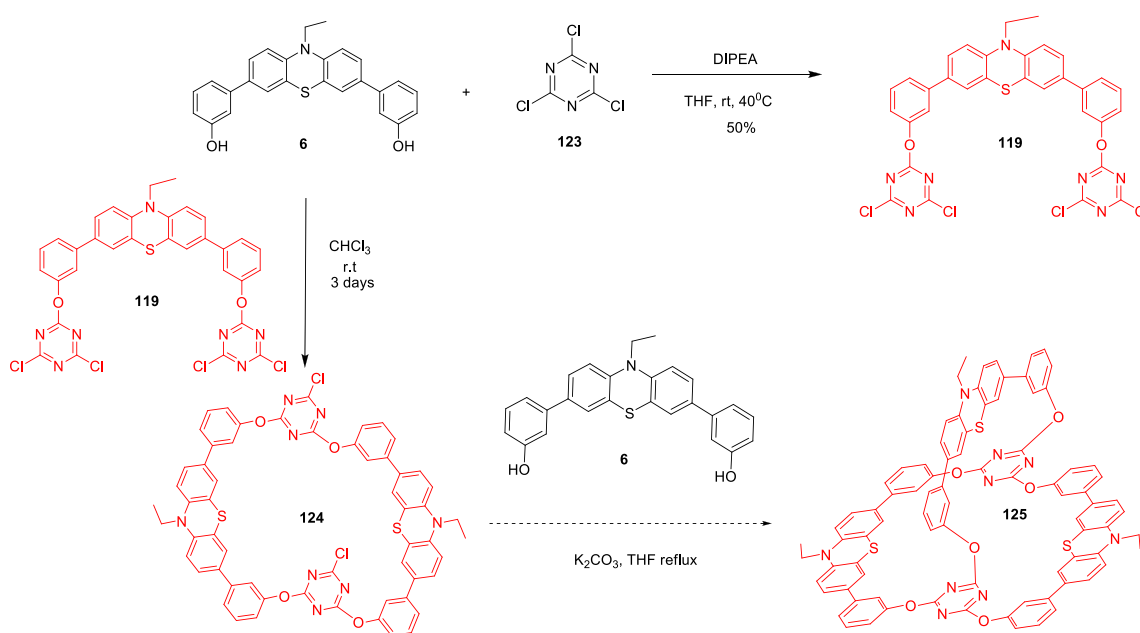
Schema 15. Sinteza ciclofanului **122** prin reacția lui **6** cu intermediarul **117**

Strategia de obținere a criptandului **125** (având ca și substrat clorura de cianuril) s-a bazat pe date din literatura.<sup>36,1</sup> Clorura de cianuril prezintă în diferitele etape de substituție diferențe remarcabile ale reactivității la cei trei atomi de clor. În acest context, aplicarea unei strategii în trei etape, bazate pe formarea pas cu pas a celor trei brațe ale criptandului a fost considerată pe baza avantajului oferit de a asigurarea un control asupra reacțiilor de substituție.

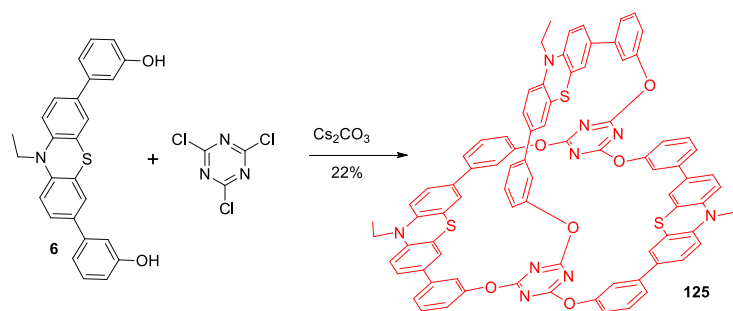
Cele trei etape de formare ale criptandului **125** sunt prezentate în schema 16. Sinteza a pornit de la difenol **6**, care a reacționat cu clorura cianurică folosind un raport de 1:5 obținându-se podandul **119** (THF, baza Hünig, 40°C). Următorul pas a fost transformarea intermediarului **119** în ciclofanul **124** folosind un raport de 1:1.1 între reactanți (CHCl<sub>3</sub> anhidru, DIPEA, la temperatura camerei timp de 3 zile). În etapa finală, atașarea celui de al treilea braț a fost planificat să se realizeze într-o reacție în diluție la reflux de THF, având ca și bază K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și un raport stoichiometric substrat/nucleofil.

Din păcate, această strategie a eșuat, deoarece nu am obținut dipodandul **119** cu randamente ridicate, iar sinteza ciclofanului **124** a decurs de asemenea cu randamente slabe și a fost obținut în cantități insuficiente pentru realizarea cu succes a celui de al treilea pas.

Datorită acestor condiții am decis sa efectuăm sinteza prin procedura „one pot” utilizând reacția directă dintre difenol **6** și clorura de cianuril, în diluție ridicată și raport de 2/3 între reactanți folosind condițiile aplicate cu succes în cazul sintezelor „one pot” ale ciclofanilor **119-122** (Schema 17).



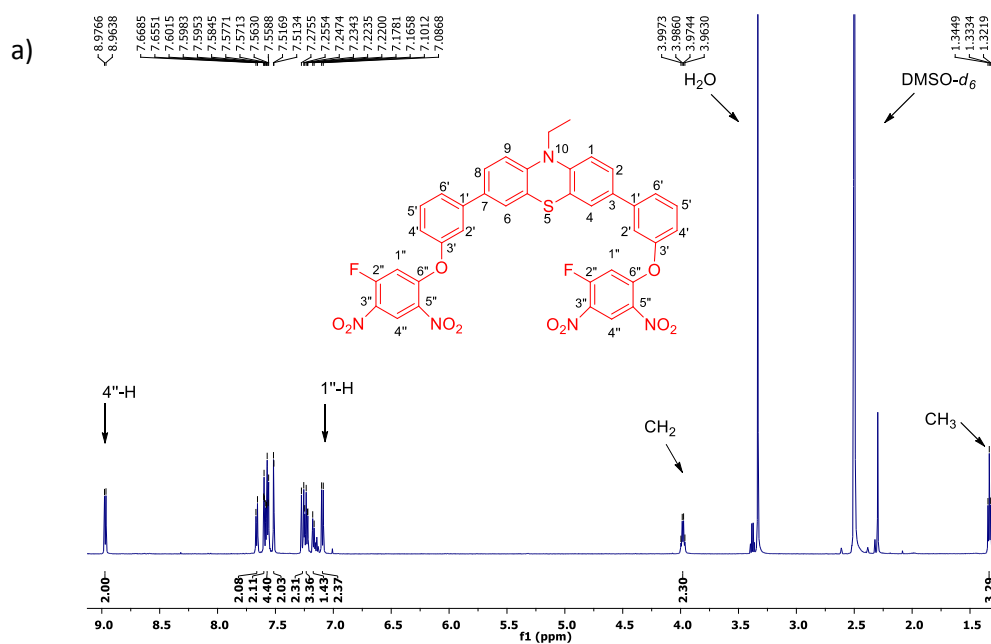
Schema 16. Sinteza în trei etape a criptandului **125**



Schema 17. Sinteza “one pot” a criptandului **125**

Toți compușii nou sintetizați au fost investigați prin spectroscopie RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY) și prin spectrometrie de masă de înaltă rezoluție (HRMS). Spectrele  $^1\text{H}$  RMN au dezvăluit numărul de semnale corespunzător structurii compușilor țintă. În zona aromatică am întâlnit semnalele caracteristice unităților de tip 10H-fenotiazină-3,7-disubstituită simetric.

Spectrul  $^1\text{H}$  RMN al intermediarului **115** și al ciclofanului **120** prezintă în zona alifatică două semnale, un triplet corespunzător grupării metil la 1.33 (1,28) ppm și un cvartet corespunzător protonilor metilenici la 3.98 (3.79) ppm.



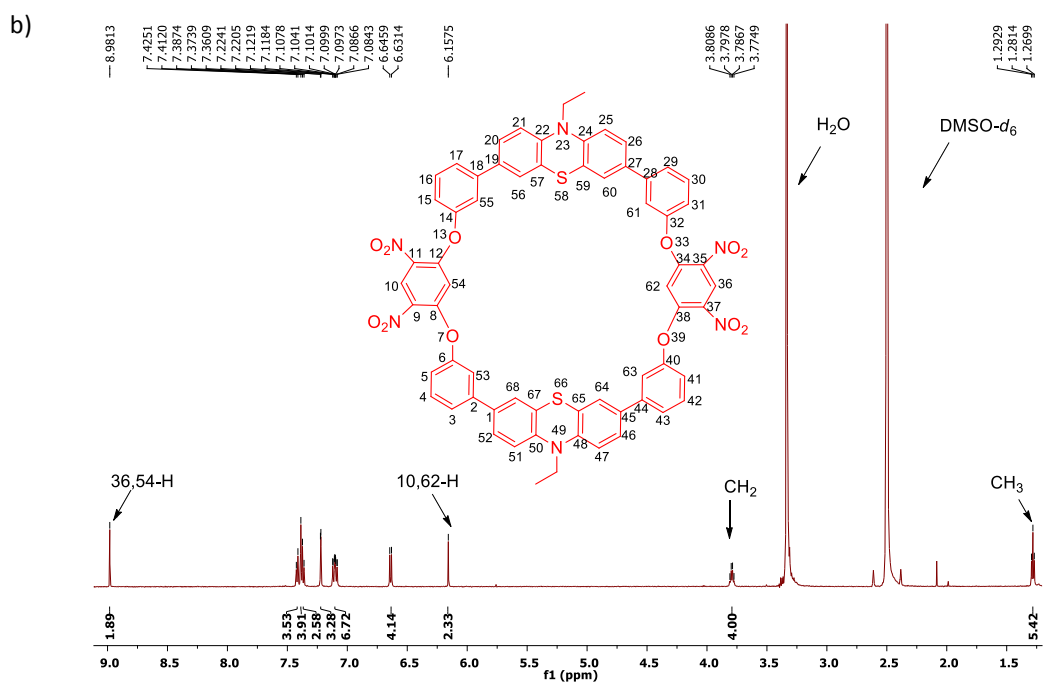


Figura 1. Spectrele (fragmente)  $^1\text{H}$  RMN (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) ale intermediarului **115** (a) și ale ciclofanului **120** (b)

Diferențele în spectre apar în zona semnalelor părții aromatice, unde în cazul intermediarului **115**, alături de semnalele corespunzătoare patern-ului clasic al 10H-fenotiazinei 3,7-disubstituite, avem două dublete (Figura 1a) pentru protonii din pozițiile 4" ( $\delta = 8,97$  ppm,  $J = 7,7$  Hz) și 1" ( $\delta = 7,09$  ppm,  $J = 8,6$  Hz). Multiplicitatea acestor semnale se datorează cuplajului heteronuclear cu atomii de fluor adiacenți. În spectrul  $^1\text{H}$  RMN al ciclofanului **120** protonii similari (din pozițiile 10, 36 și 54, 62) dau doi singlete [ $\delta = 8,98$  și 6,16 ppm, Figura 1b)].

În figura 2 sunt prezentate fragmentele relevante din spectrele  $^1\text{H}$  RMN ale intermediarului **116** (Figura 2a) și ciclofanului **121** (Figura 2b). Spectrul ciclofanului **121** prezintă în zona aromatică un singlet pentru protonii din pozițiile 9,11,35 și 37 ( $\delta = 8,30$  ppm) și un grup de semnale (două dublete, două dublete de dublete, un triplet și două dublete suprapuse) care sunt atribuite paternului 10H-fenotiazinic 3,7-disubstituit. În zona alifatică semnalele grupării etil prezintă un cuartet ( $\delta = 3,66$  ppm) și un triplet ( $\delta = 1,21$  ppm).

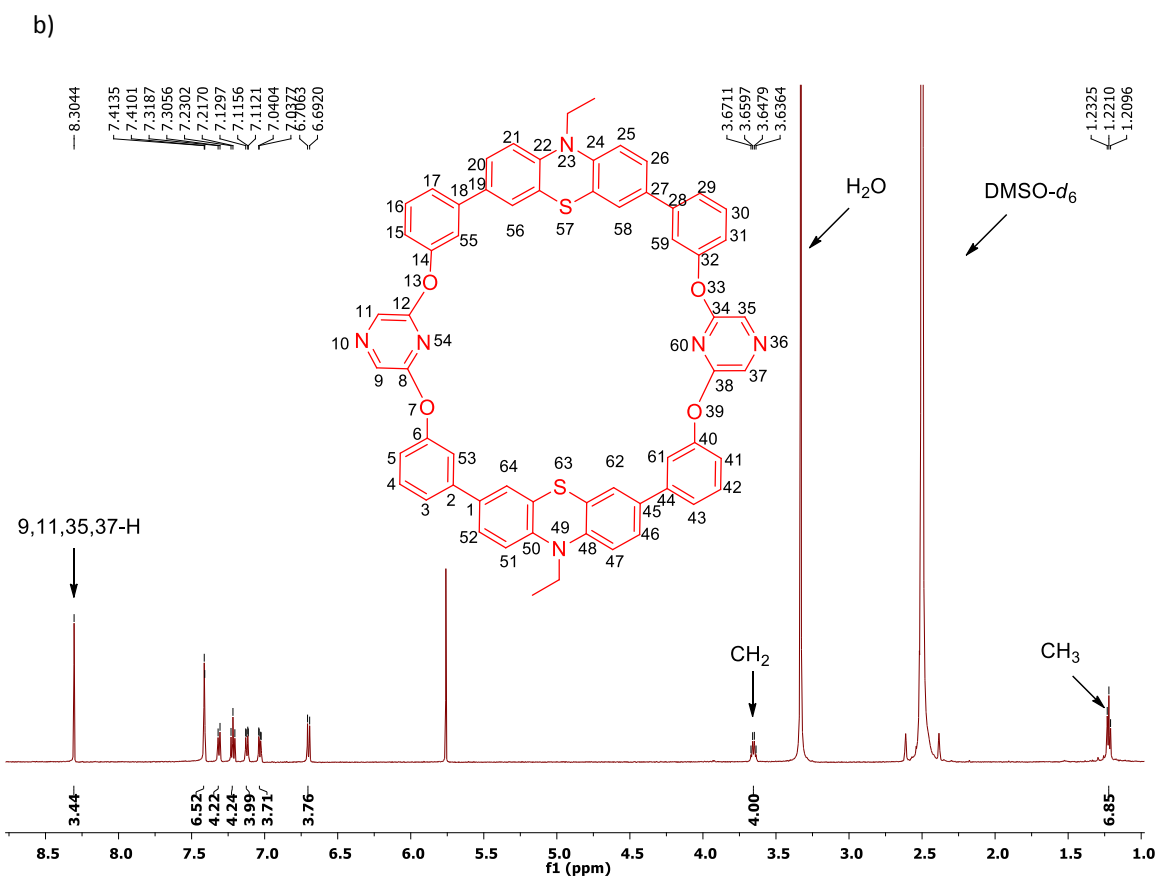
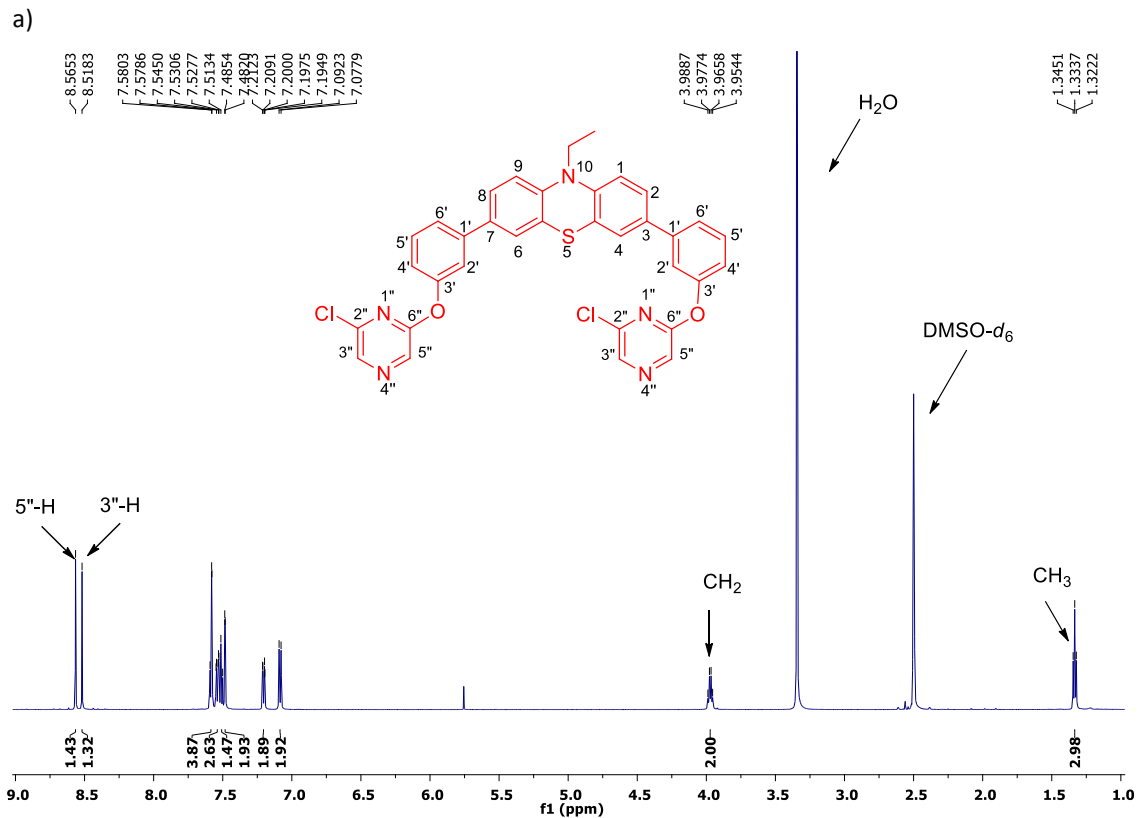


Figura 2. Spectre (fragmente) <sup>1</sup>H NMR ale intermediarului **116** (a) și ale ciclofanului **121** (b)



Intermediarul **116** are în zona aromatică două singlete pentru protonii din pozițiile 3" ( $\delta = 8,52$  ppm) și 5" ( $\delta = 8,57$  ppm) și modelul clasic de semnale pentru protonii din unitatea fenotiazinică. În spectrul ciclofanului **121**, a fost înregistrat numai un singlet ( $\delta = 8,30$  ppm) pentru protonii similari (din pozițiile 9,11,35 și 37).

Spectrele de  $^1\text{H}$  RMN și  $^{13}\text{C}$  RMN ale criptandului **125** (Figurile 3 și 4) prezintă un număr redus de semnale datorită simetriei ridicate a compusului (dovedind obținerea criptandului dorit). Spectrul  $^1\text{H}$  RMN afișează numai șapte semnale pentru protonii aromatici care corespund paternului 10-etil-10*H*-fenotiazinic 3,7-disubstituit (trei semnale pentru heterociclu și patru semnale pentru unitățile meta disubstituite ale benzenului) cuartetul și tripletul aparținând grupărilor etil. Spectrul  $^{13}\text{C}$  RMN dezvăluie pentru atomii de carbon aromatici șapte semnale pentru grupările terțiare și cinci semnale pentru atomii de carbon cuaternari. Cele două semnale care aparțin grupării etil pot fi observate în regiunea alifatică a spectrului.

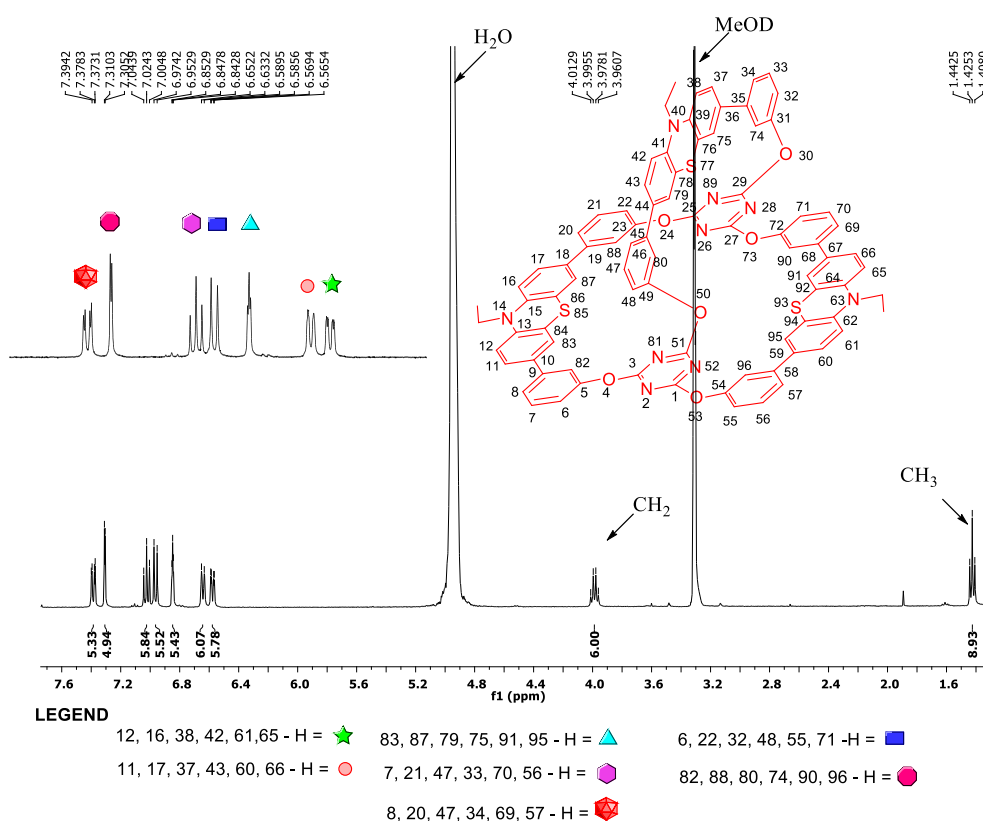


Figura 3. Spectrul (fragment)  $^1\text{H}$  NMR (600MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) al criptandul **125**

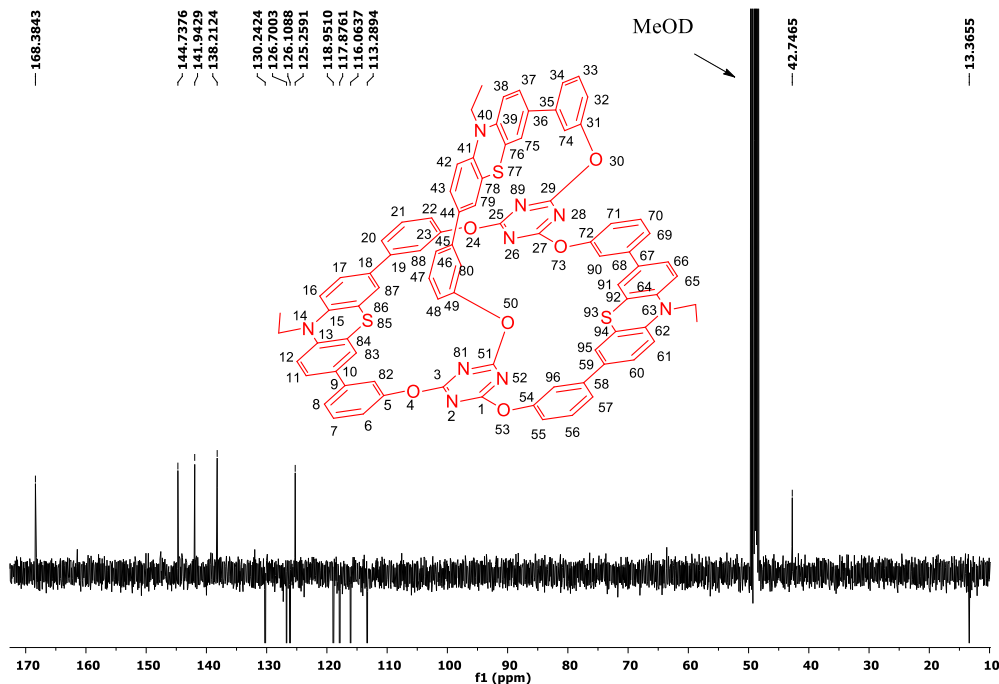


Figure 4. Spectrul (fragment)  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) al criptandul **125**

### II.3.3. Complexări cu cationi și anioni

Datorită cavității din macrociclii, ciclofanii cu unități fenotiazinice se comportă ca și molecule gazdă pentru diferiți oaspeți cationici sau anionici. În interesul de a evalua capacitatea de legare a diferiților oaspeți de către ciclofanii-gazdă **119-121**, o serie de cationi ai metalelor tranziționale și o serie de molecule organice au fost utilizați ca oaspeți (Tabel 4) și interacțiunea lor cu macrociclii **119-121** a fost investigată prin metode spectroscopice și prin măsurători electrochimice.

Tabel 4. Săruri și molecule organice utilizate ca oaspeți

<b>Săruri ale metalelor tranziționale</b>	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{CdSO}_4$ ; $\text{CoSO}_4$ ; $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Molecule organice</b>	

Toți ciclofanii prezintă maxime de absorbție în jur de 280 nm (Figura 5) și benzi de emisie între 470-485 nm (Figura 6).

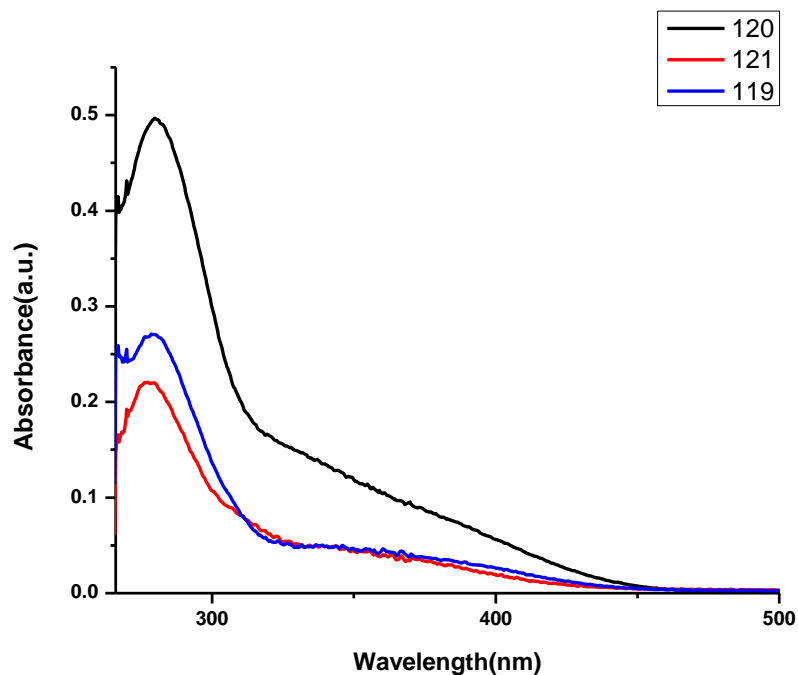


Figura 5. Spectrele UV-VIS ale **119** (albastru), **120** (negru) și **121** (roșu)

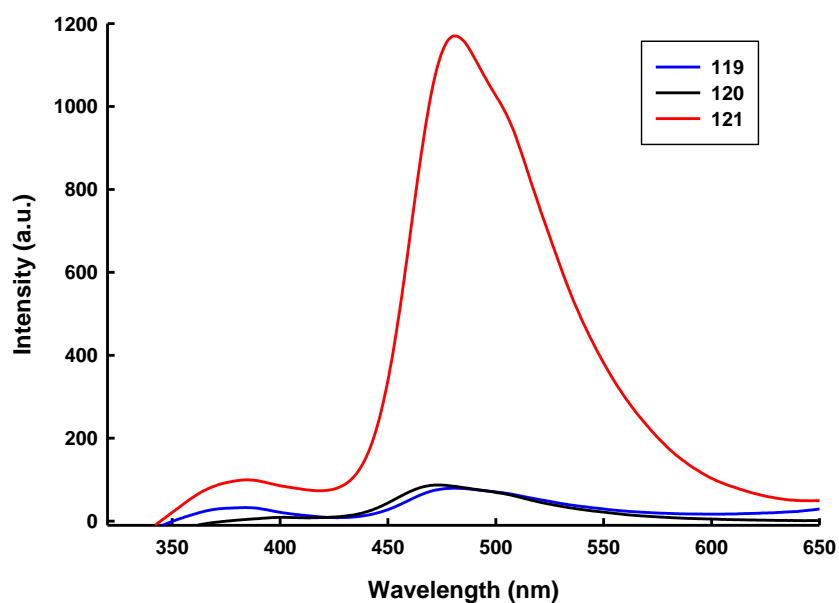


Figura 6. Spectrele de emisie ale compușilor **119** (albastru), **120** (negru) și **121** (roșu)

Complexările cu sărurile metalelor tranzitionale și cu moleculele organice au fost studiate pe probe obținute prin adăugarea de volume egale din soluția ionilor - compușilor organici sau anorganici - la soluția de aceeași concentrație a ciclofanilor. În toate cazurile, concentrația soluțiilor ciclofanilor au fost menținute constante la  $1.65 \times 10^{-6}$  M. Probele au fost sonicate timp de 3 minute pentru omogenizare.

Figura 7 ilustrează spectrele de fluorescență ale ciclofanului **119** cu cationii ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) proveniți din azotații corespunzători. În acest caz, valoarea (17.82) a raportului intensităților ( $I_{\text{complex}}/I_{119}$ ) pentru complexul cu  $\text{Co}^{2+}$  arată o complexare mai puternică decât în cazul complexului cu  $\text{Pb}^{2+}$  când valoarea raportului intensităților  $I_{\text{complex}}/I_{119}$  este 9.30 (Tabelul 5).

Tabel 5. Date spectrale UV-Vis și fluorescență [(s):  $\sim 1.65 \times 10^{-6}$  M în DMF] ale **119** cu cationi ai unor metale tranzitoriale proveniți din azotații corespunzători.

Probe	$\lambda_{\text{max}}$ (s) [nm]	$\epsilon_{\text{max}}$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{em}}$ (s) [nm]	$I_{\text{em}}$ [a.u.]	$I_{\text{complex}}/I_{119}$
<b>119</b>	280	81818	482	79	
<b>119 + <math>\text{Cd}(\text{NO}_3)_2</math></b>	279	71560	477	222	2.8
<b>119 + <math>\text{Co}(\text{NO}_3)_2</math></b>	280	62289	477	1408	17.82
<b>119 + <math>\text{Pb}(\text{NO}_3)_2</math></b>	280	71348	476	735	9.30

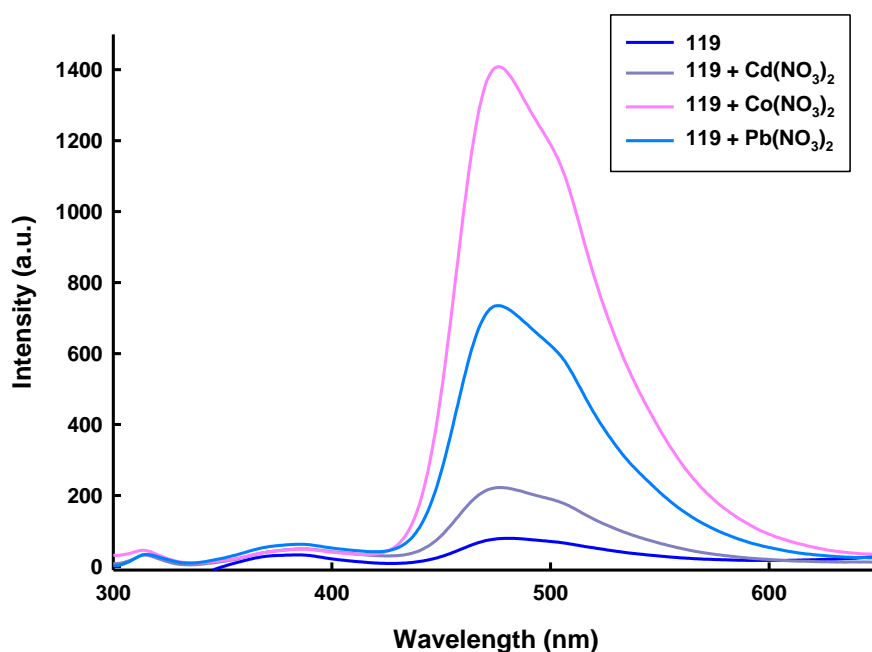


Figura 7. Spectrele de emisie pentru ciclofanul **119** cu diferiți azotați ((s):  $\sim 1.65 \times 10^{-6}$  M în DMF)

Interesante s-au dovedit rezultatele obținute la complexările cu compuși organici. De exemplu, la complexarea cu iodobenzen se observă o creștere a intensității fluorescenței față de spectrul de emisie al gazdei cu un factor de 73, în timp ce în cazul complexării cu aminonaftalină intensitatea fluorescenței este crescută cu un factor de 56. În mod surprinzător, când ambii oaspeți organici se adaugă împreună intensitatea emisie scade în comparație cu cazul în care este utilizat doar un oaspete, dar este crescută totuși cu un factor

de 47 în comparație cu intensitatea emisiei din spectrul moleculei gazdă necomplexate **119** (Tabel 6).

Tabel 6. Date spectrale UV-Vis și de fluorescență ((s):  $\sim 1.65 \times 10^{-6}$  M în DMF)) ale **119** cu iodobenzenul și aminonaftalina.

Probe	$\lambda_{\max}$ (s) [nm]	$\epsilon_{\max}$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]	$\lambda_{em}$ (s) [nm]	$I_{em}$ [a.u.]	$I_{complex}/I_{119}$
<b>119</b>	280	81818	482	79	
<b>119 + iodobenzen</b>	268	102463	490	5745	73
<b>119 + aminonaftalină</b>	278	117730	476	4462	56
<b>119 + iodobenzen+aminonaftalină</b>	278	79458	476	3760	47

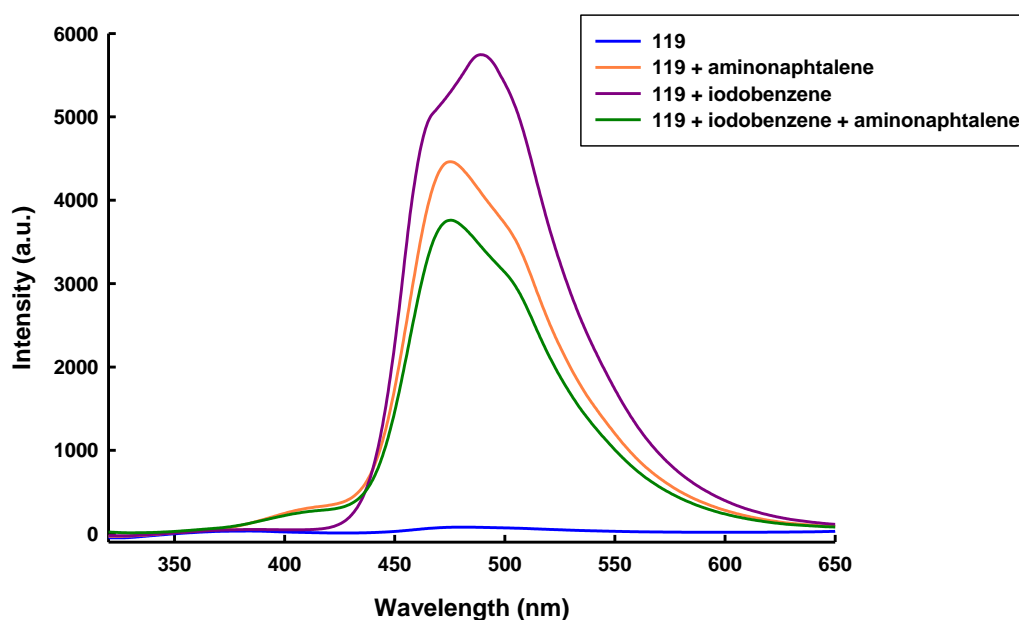


Figura 8. Spectrele de fluorescență ale ciclofanului **119** cu iodobenzenul, aminonaftalina și amestecul de molecule oaspete [(s):  $\sim 1.65 \times 10^{-6}$  M în DMF]

Un comportament asemănător al intensității spectrelor de emisie a fost observat și în cazul ciclofanului **120** cu diferiți cationi anorganici.

Complexarea ciclofanului **120** cu  $Pb^{2+}$  a dus la creșterea intensității fluorescenței cu un factor de 11 și la complexarea cu  $Cd^{2+}$  cu un factor de 7.6, însă când ambii cationi au fost adăugați intensitatea fluorescenței a scăzut la 1.2 (Tabel 7).

Tabel 7. Date spectrale UV-Vis și fluorescență ((s):  $\sim 1.65 \times 10^{-6}$  M în DMF)) ale ciclofanului **120** cu cationi ai metalelor tranziționale proveniți din sărurile de tip azotat.

Probe	$\lambda_{\max}$ (s) [nm]	$\epsilon_{\max}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{em}$ (s) [nm]	$I_{em}$ [a.u.]	$I_{\text{complex}}/I_{120}$
<b>120</b>	280	151515	473	87	
<b>120 + Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	280	91024	473	661	7.6
<b>120 + Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	280	97521	473	956	11
<b>120 + Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	280	78715	472	112	1.2

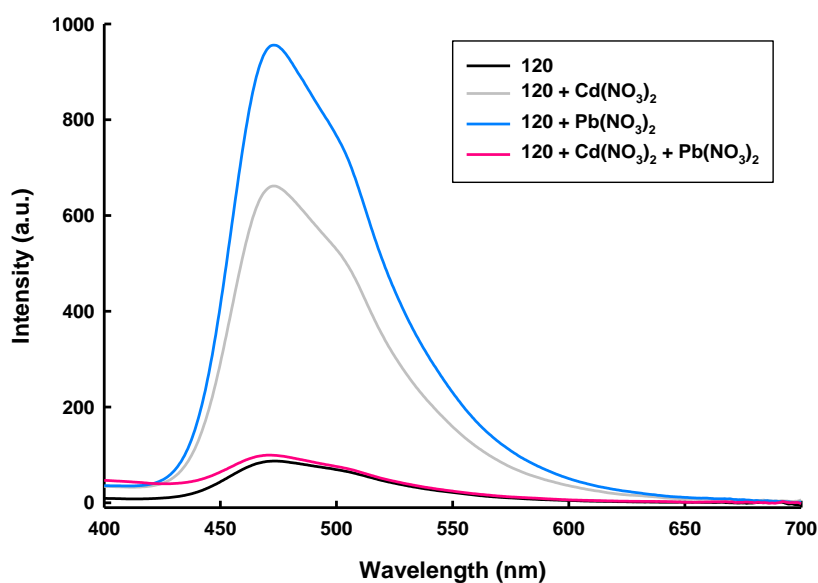


Figura 9. Spectrele de fluorescență ale ciclofanului **120** în prezență de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și a amestecului de săruri [(s):  $\sim 1.65 \times 10^{-6}$  M în DMF]

Complexarea ciclofanului **120** cu cationi de Cd<sup>2+</sup> și Pb<sup>2+</sup> (prezentată în figura 9) produce rezultate care indică un comportament asemănător cu cel întâlnit la operația logică XOR (Tabel 8).

Tabel 8. Tabelul de adevăr pentru poarta logică XOR obținută cu **120**

Input 1	Input 2	Output
Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fluorescence
0	1	1
1	0	1
1	1	0

Aprinderea fluorescenței ciclofanului **120** în prezența cationilor de  $\text{Cd}^{2+}$  și  $\text{Pb}^{2+}$  reprezintă o proprietate importantă cu aplicații în detecția acestor cationi sau în dezvoltarea de noi porți logice sau switch-uri moleculare.

### II.3.4. Voltametria ciclică a ciclofanilor **119** și **120**

Măsurătorile electrochimice au fost realizate pentru ciclofanii **119** și **120** într-un sistem convențional de trei electrozi, furnizând informații despre proprietățile redox ale noilor ciclofani sintetizați.

Voltamogramele ciclice ale ciclofanilor **119** și **120** în prezența unor ioni sunt ilustrate în figura 10, iar rezultatele numerice sunt prezentate în tabelul 9.

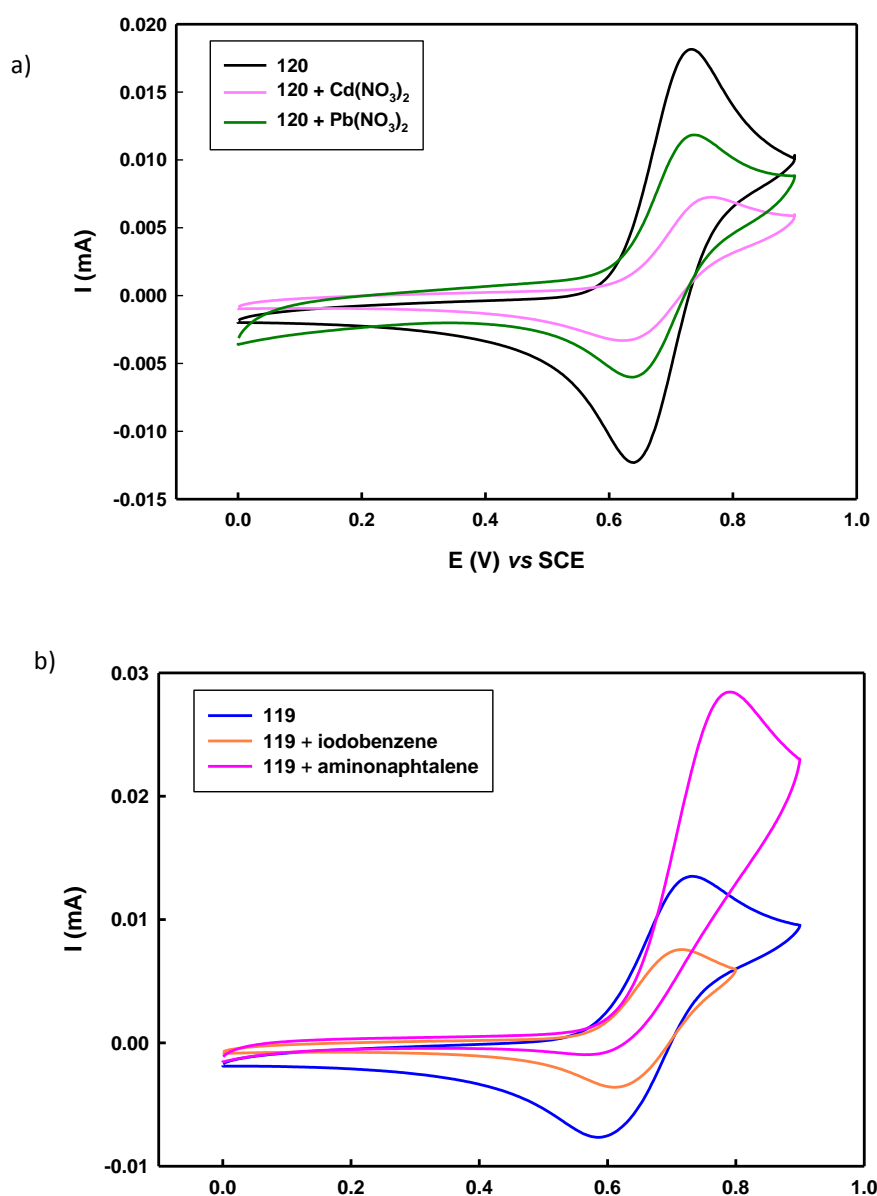


Figura 10. Voltamogramele ciclice ale ciclofanilor **119** (a) și **120** (b) în DMF, la *r.t.*; soluția de electrolit folosită:  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ ;  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt ca electrod de lucru, electrodul de calomel saturat-electrod de referință și fir de Pt ca și contra-electrod.

Comportamentul electrochimic în prezența diferiților cationi nu produce modificări semnificative în comportamentul redox, dar se poate observa o descreștere a curentului de la  $\text{Cd}^{2+}$  la  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 10 a). În sistemul cu molecule organice ca și molecule oaspete potențialul redox al ciclofanului **119** cu iodobenzen descrește în comparație cu potențialul redox al ciclofanului **119** și acesta crește în cazul sistemului **119** / aminonaftalina (Figura 10 b)

Tabel 9. Date electrochimice ale ciclofanilor **119** și **120**

Probe	$\lambda_{\text{max}}$ (s) [nm]	$\Delta E$ [eV]	$E_{\text{pa}}$ [mV]
<b>119</b>	280	4.43	732
<b>120</b>	280	4.43	734
<b>119 + iodobenzen</b>	268	4.63	715
<b>119+aminonaftalină</b>	278	4.46	790
<b>120 + Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	280	4.43	765
<b>120 + Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	280	4.43	735

## II.4. Sinteza unor noi macrociclii cu unități fenotiazinice prin procedeele chimiei constituțional dinamice

### II.4.1. Introducere

Chimia Constitutional (Constitutiv) Dinamică (CCD) aduce o metodă cheie în sinteza organică. DCC utilizează reacții chimice reversibile care au loc sub control termodinamic cu formare de biblioteci dinamice constituționale (DCL), în care compușii sunt în echilibru. Rapoartele de echilibru pot fi schimbate cu creșterea dramatică a conținutului (amplificarea) în una dintre componentele bibliotecii atunci când un compus al bibliotecii (care devine favorizat) este puternic stabilizat (în multe cazuri, prin interacțiuni cu o moleculă oaspete prin intermediul contactelor supramoleculare). Datorită acestei stabilizări, echilibrul este deplasat către componenta stabilă (în detrimentul altor compuși ai bibliotecii) și compusul favorizat se obține după (înghețarea echilibrului) ca produs major sau unic. Compușii din DCL prezintă o



continuă schimbare în constituție prin încorporarea, reorganizarea și schimbul de diverse unități<sup>7</sup>, și DCL arată o continuă modificare până când se atinge echilibrul.

CDC deschide perspective noi în trei domenii principale de cercetare<sup>8</sup>:

- i) Chimia supramoleculară<sup>9</sup> –identificarea de receptori dinamici
- ii) Biochimie<sup>10</sup>
- iii) Materiale funcționale<sup>11</sup> –dezvoltarea de materiale dinamice

În DLs (biblioteci dinamice), interacțiunile dintre unitățile constitutive pot fi covalente (Biblioteci Dinamice Covalente, DCL) sau non-covalente (Biblioteci Dinamice Non-covalente, DNCL). Compoziția unei biblioteci dinamice este dependentă de mediu, de proprietățile interne ale produsului (auto-selecție, auto-asamblare) sau de interacțiuni cu entități externe (e. g. moleculă template sau stimuli fizici) care pot duce la amplificarea unui anumit tip de compus (Figura 11).

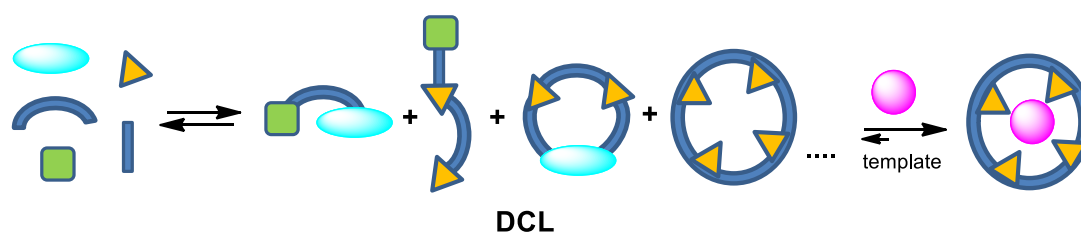


Figura 11. Reprezentarea schematică a formării și evoluției unei biblioteci dinamice covalente în prezența unei molecule template

Adăugarea unei molecule template modifică echilibrul prin formarea de interacțiuni non-covalente cu una sau mai multe componente ale bibliotecii. Potrivit principiului lui Le Châtelier biblioteca recunoaște noul minim de energie și își ajustează compoziția pentru a atinge acest minim de energie.

În ultimii ani, chimiștii au exploatat numeroase interacțiuni covalente reversibile în studiul CDC. Cele mai folosite sunt schimburile de imine<sup>12</sup>, care reprezintă entități duble dinamice<sup>7</sup>:

<sup>7</sup>Lehn, J.-M. *Top. Curr. Chem.* **2012**, 322, 1-32

<sup>8</sup>Matache, M., Bogdan, E., Hädade, N. D. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2016-2131

<sup>9</sup>a) Furlan, R. L. E., Otto, S., Sanders, J. K. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4801–4804; b) de Bruin, B., Hauwert, P., Reek, J. N. H. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2726–2729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2660–2663

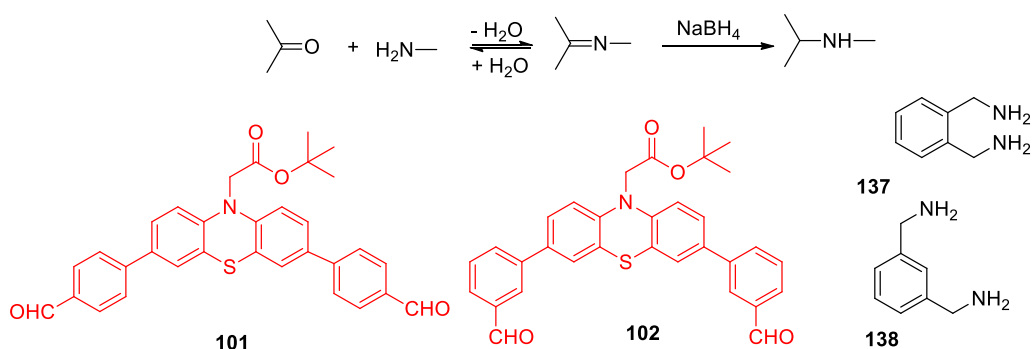
<sup>10</sup>a) Sakulsombat, M., Zhang, Y., Ramström, O. *Top. Curr. Chem.* **2012**, 322, 55–86; b) Herrmann, A. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 3195–3204; c) Lehn, J.-M., Eliseev, A. V. *Science* **2001**, 291, 2331–2332; d) Ramström, O., Lehn, J.-M. *Nat Rev Drug Discov.* **2002**, 1, 26–36; e) Miller, B. L. *Top. Curr. Chem.* **2012**, 322, 107–138.

<sup>11</sup>a) Mahon, E., Aastrup, T., Barboiu, M. *Top. Curr. Chem.* **2012**, 322, 139–164; b) Moulin, D. E., Cormos, G.; Giuseppone, N. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1031–1049; c) Lehn, J.-M. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 611–623

- i) Dinamică configurațională- izomerizări *cis-trans* (fotochimică și termică)
- ii) Dinamică constituțională- schimbul componentelor aminice sau/și carbonilice.<sup>13</sup>

#### II.4.2. Sisteme constitutiv dinamice din reacția unor dialdehide având unități 10H-fenotiazinice cu bis(aminometil)benzeni

În această lucrare am urmărit investigarea bibliotecilor dinamice și posibilele amplificări în reacțiile de formare a iminelor între dialdehidele **101** și **102** (cu unități fenotiazinice) cu *orto*-bis(aminometil)benzenul **137** și *meta*-bis(aminometil)benzenul **138** (Tablou 4). Au fost investigate reacțiile diaminei **138** cu dialdehidele **101** și **102** și ale diaminei **137** cu dialdehida **102**.



Tablou 4. Dialdehide si diamine utilizate pentru formarea bibliotecilor de imine

Reacțiile cu formare de imine s-au efectuat în diclorometan anhidru la reflux, sub argon. În toate cazurile, la diferite momente (una, trei, șase ore sau una, două, cinci și șase zile) au fost colectate probe ale amestecurilor de reacție al căror echilibru a fost înghețat prin reducerea imediată cu NaBH<sub>4</sub> când grupările iminice au fost transformate în amine.

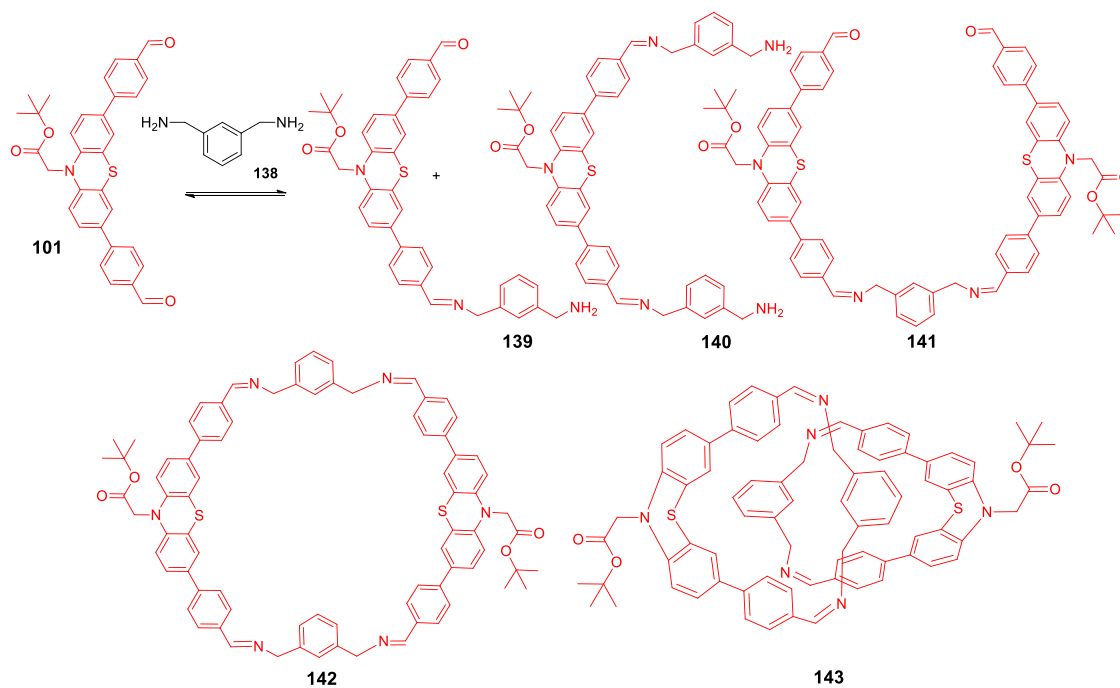
În toate cazurile investigate echilibrul termodinamic a fost atins după șase zile de monitorizare a reacțiilor (în alte experimente, reacțiile au fost monitorizate perioade mai lungi, însă după șase zile nu au mai fost observate modificări semnificative).

În cazul reacției dintre dialdehida **101** și diamina **138** (Schema 18), primele cromatograme (după 3 și 6h) au arătat formarea monoiminei **139** ( $R_t = 4.59$ ,  $m/z = 644$ , 65%), diiminei **140** ( $R_t = 4.66$ ,  $m/z = 759$ , 15%) și apariția unui compus cu  $m/z = 1252$  ( $R_t = 4.57$ , 20%). Cromatograma înregistrată după o zi a arătat formarea ca produs majoritar (90%)

<sup>12</sup>a) Huc, I., Lehn, J. -M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 2106-2110; b) Cantrill, S. J., Rowan, S. J., Stoddart, J. F. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1363-1366; c) Oh, K., Jeong, K. S., Moore, J. S. *Nature* **2001**, *414*, 889-893; d) Storm, O. Lüning, U. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 793-798; e) Chichak, K. S., Cantrill, S. J., Pease, A. R., Chiu, S.-H., Cave, G. W. V., Atwood, J. L., Stoddart, J. F. *Science* **2004**, *304*, 1308-1312

<sup>13</sup>Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5910-5915

a compusului cu  $R_t = 4.57$ . Măsurătorile MS (după reducerea probei cu  $\text{NaBH}_4$ ) a dezvăluit pentru acest pic prezența ionului cu sarcină 1+ cu  $m/z = 1252$  și a ionului cu sarcină 2+ cu  $m/z = 626$ . Aceste valori  $m/z$  pot fi asociate fie cu catenanului **143** fie macrociclului izomer **142** ca membrii ai DCL.



Schema 18. Componentele bibliotecii generate de dialdehida **101** și diamina **138**

Cromatograma după 2 zile (Figura 12a) prezintă o diminuare considerabilă a intensităților picurilor compușilor aciclici și formarea unui al doilea compus ( $R_t = 5.09$  min) cu aceeași valoarea a  $m/z = 1252$ . Cele două picuri cu  $m/z = 1252$  sunt componentele majore (aproximativ 50% și 50%) și corespund formelor reduse ale macrociclului izomer **142** sau ale catenanului **143**. Când s-a ajuns la echilibru (după 6 zile) s-a format compusul majoritar (90%) cel cu  $m/z = 1252$  la  $R_t = 4.57$  min (Figura 12b) și care corespunde fie macrociclului fie catenanului.

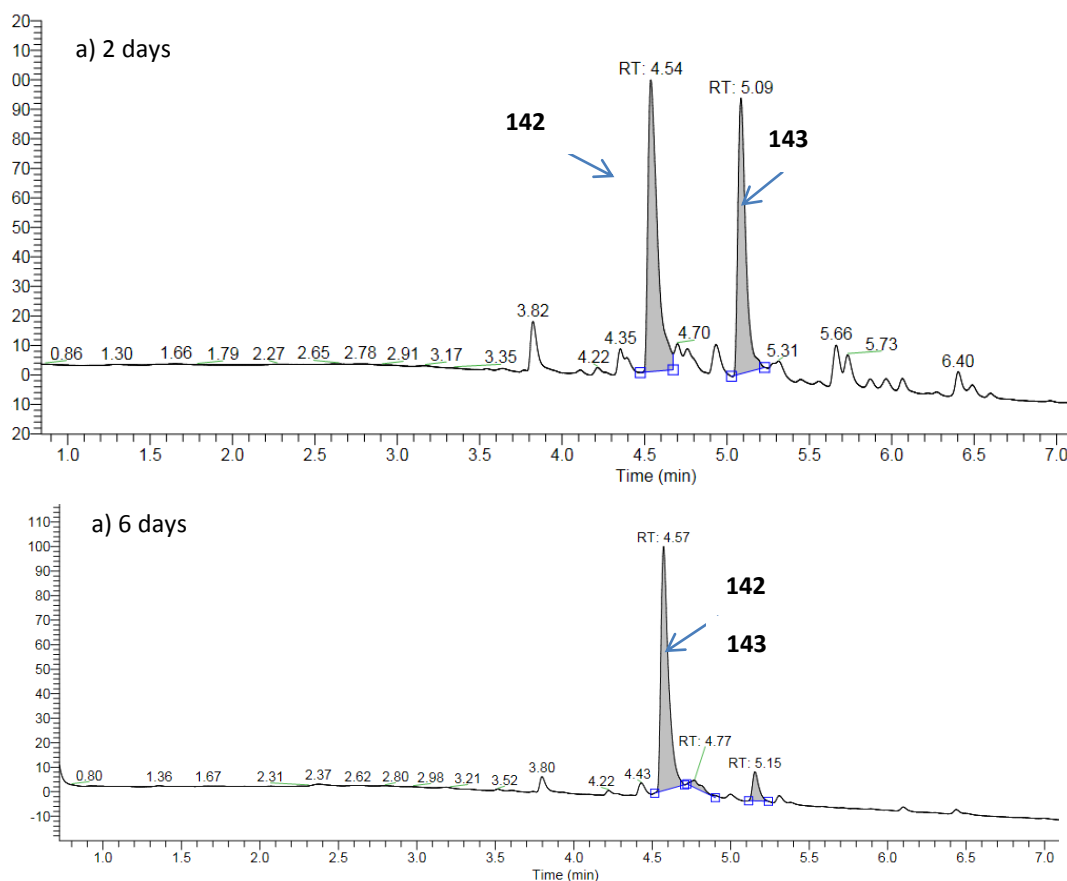


Figura 12. Analiza HPLC-MS a membrilor bibliotecii la 2 zile (a) și 6 zile (b)

Produsul final cu  $m/z = 1252$  a fost separat folosind metoda semipreparativă HPLC [ $C_{18}$ , cu gradient 30%-70% apă (0.1% TFA) / acetonitril, cu un debit de 5 mL/min și detecție UV la 230, 254 și 280 nm]. Spectrul  $^1H$  RMN al acestui compus este prezentat în figura 13. Semnalele înregistrate corespund structurilor propuse (macrociclu sau catenan), dar o atribuire a spectrului la una dintre aceste structuri nu a fost posibilă. Spectrul prezintă un singlet pentru protonii grupărilor *t*-butil ( $\delta = 1,53$  ppm), trei singleți ( $\delta = 4,25$ ,  $4,28$  și  $4,53$  ppm, cu raporturi ale intensității = 2/2/1) care corespund unităților metilen fie conectate cu grupările amino sau aparținând grupelor *N*-metilester. Protonii aromatici corespund paternului specific fenotiazinei  $\delta = 6,74$  (dublet, 1-H, 9-H);  $7,32$  (dublet, 4-H, 6-H);  $7,39$  ppm (dublet de dublete, 2-H, 8-H)], în timp ce ceilalți protoni aromatici dau picuri suprapuse, iar atribuirea lor nu a fost posibilă.

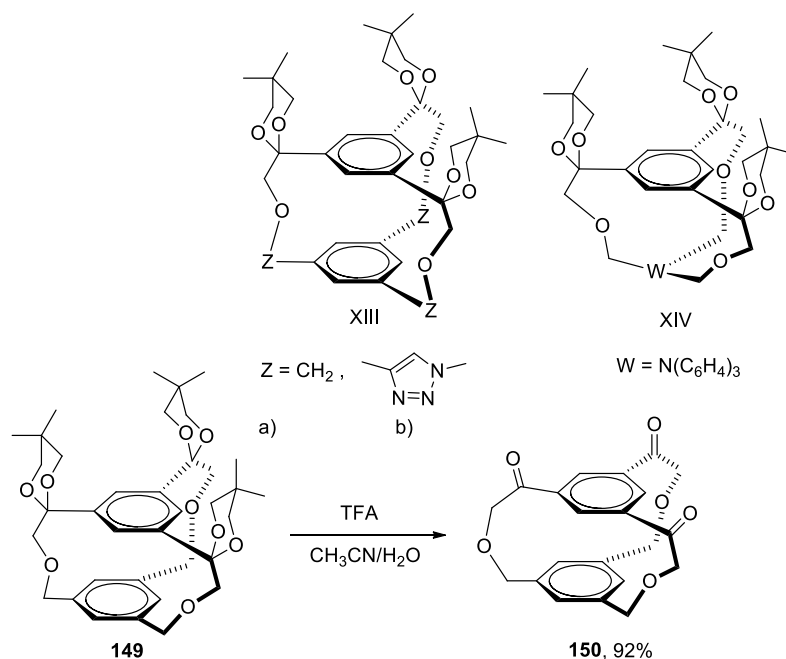


## II. 5. Investigarea unor procese de protecție și deprotecție

În acest capitol sunt discutate unele aspecte privind reacțiile de protecție și deprotecție pentru unele grupări funcționale întâlnite în compușii noștri. Una dintre provocările pe care chimia organică trebuie să le rezolve sunt reacțiile secundare nedorite, apărute ca urmare a mai multor grupări funcționale prezente în substrat. Apariția produșilor secundari face dificilă izolarea compușilor doriți, iar formarea lor diminuează randamentele. Îndepărtarea grupărilor protectoare trebuie să se facă în condiții blânde, fără deterioarea celorlalte grupe funcționale ale substratului.

Aldehidele și cetonele de obicei sunt protejate sub formă de (a)cetali ciclici (1,3-dioxani, 1,3-dioxalani) deoarece aceștia sunt stabili în mediu bazic și pot fi apoi ușor îndepărtați folosind condiții acide.

Protejarea ca derivați 1,3-dioxanici se realizează cu 1,3-propandioli. O serie de criptanzi care prezintă fragmente 1,3-dioxanice (grupări carbonil protejate) în unitatea structurală principală au fost sintetizați în grupul nostru. (Tablou 5)<sup>14</sup>



Tablou 5. Criptanzi (XIII and XIV) prezentând grupări carbonil<sup>14</sup>

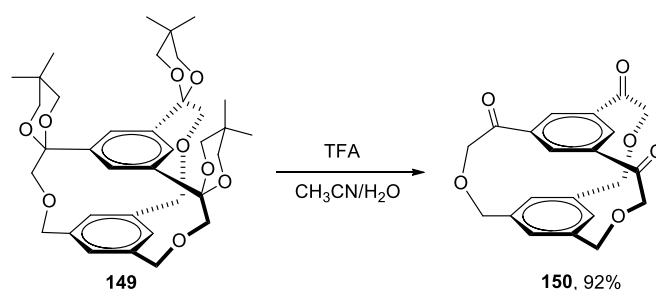
Pentru deprotejarea criptandului (Tablou 5, XIII, Z = CH<sub>2</sub>, Schema 19) au fost investigate mai multe condiții și sisteme (prezentate în tabelul 10), fie pe bază de CAN și HCl

<sup>14</sup> Cîrcu, M., Soran, A., Hădade, N. D., **Rednic, M.**, Terec, A., Grosu, I. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 8722-8729.

sau acid trifluoroacetic (TFA). Metodele raportate anterior (așa cum arată tabelul 10) nu au avut succes și doar deprotejarea cu acid trifluoroacetic (TFA) în acetonitril / apă ca și solvent a dat randamente foarte bune (92%, schema 19). Deprotejarea totală a fost confirmată și de spectrul de  $^1\text{H}$  RMN al compusului **150** (Figura 14)

Tabel 10. Rezultatele experimentelor de deprotecție pentru criptandul XIII a

Solvenți	Sisteme de deprotecție	Temperaturi (°C)	Rezultate
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$	CAN/HCl	20, 60	Amestec de compuși parțial deprotejați
$\text{DCM}/\text{H}_2\text{O}$	TFA	20, 40	Amestec de compuși parțial deprotejați
$\text{DCM}/\text{H}_2\text{O}$	CAN/TFA	20	Amestec de compuși parțial deprotejați
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$	TFA	50	Deprotecție totală Randament 92%



Schema 19. Reacția de deprotecție a **149** în prezență de TFA

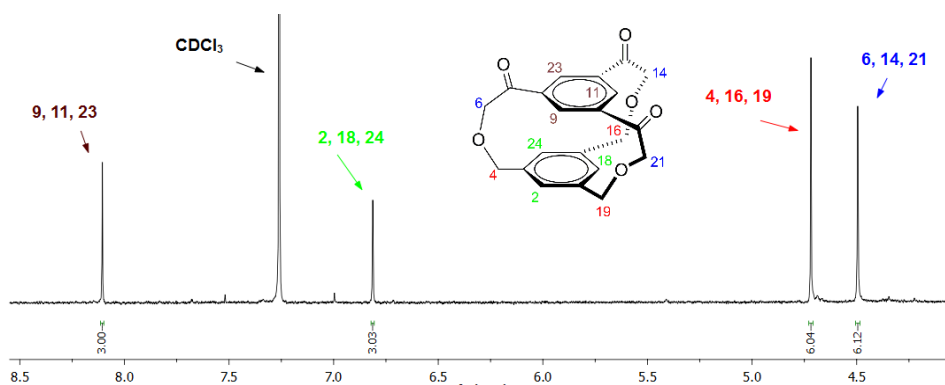


Figura 14. Spectrul (fragment)  $^1\text{H}$  RMN a compusului **150** (reprodus din referința 14)

### III. Concluzii

A fost realizat un studiu de literatură detaliat cu privire la compușii macrociclici cu unități fenotiazinice, acridinice, acridanice sau fenazinice

S-au obținut dipodanzi cu unități de fenotiazinice decorate cu grupări reactive în pozițiile 3,7 și 10 (în unele cazuri) cu randamente bune, care au fost folosiți în continuare pentru sinteza macrociclicurilor.

Patru ciclofani și un criptand care prezintă două sau trei unități fenotiazinice în brațe s-au obținut cu randamente corecte, folosind o strategie care implică reacții de substituție nucleofilă aromatică. Spectrele de absorbție și emisie ale acestor macrociclii au relevat modificări spectaculoase atunci când s-au folosit anumiți cationi sau molecule organice ca oaspeți. Pentru un sistem format din doi cationi și un ciclofan modificările spectrului de emisie a permis construirea unei porți logice moleculare XOR.

S-au obținut biblioteci dinamice constituționale folosind dialdehidele cu unități fenotiazinice și bis(metilamino)benzen. Investigațiile HPLC-MS a acestor biblioteci dinamice a subliniat evoluția sistemului către compuși macrociclici, iar unul dintre aceștia a devenit după șase zile produsul majoritar. Identitatea acestor compuși macrociclici nu a putut fi determinată univoc, fiind posibil fie un macrociclu dimer fie un catenan (ambele structuri prezintă aceeași masă moleculară și spectrele  $^1\text{H}$  RMN sunt similare prezentand aceleași semnale).

A fost elaborată o metodă eficientă pentru tripla deprotejarea a unui criptand decorat cu trei unități 1,3-dioxanice.

## **Partea B. Interacții ale $\beta$ -HCH cu diferiți anioni**

### **I.1. Introducere**

Chimia Supramoleculară, definită de Jean-Marie Lehn ca și ‘chimia de dincolo de moleculă’ sau chimia interacțiunilor intermoleculare (secundare), investighează arhitecturile construite între moleculele gazdă și moleculele oaspete. Gazdele sunt în multe cazuri, compuși macrociclici, în timp ce oaspeții sunt cationi, anioni sau molecule neutre.<sup>15,16,17</sup>

Majoritatea lucrărilor de până acum s-au bazat în principal pe investigarea complexilor formați între compuși macrociclici sofisticăți și anioni atomici sau moleculari. Mulți macrociclii (de ex. eteri coroană, rezorcinol sau „pillar” arene)<sup>18</sup>,

<sup>15</sup>a) Steed, J. W., Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, Wiley & Sons, New-York, 2009; b) Davis, F., Higson, S. *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications*, Wiley & Sons, New York, 2011; c) Lee, M. H., Kim, J. S., Sessler, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4185-4191; d) Langton, M. J., Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1935-1949; e) He, Q., Zhang, Z., Brewster, J. T., Lynch, V. M., Kim, S. K., Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9779-9782

<sup>16</sup> Evans, N. H. Beer, P. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11716 - 11754; b) Gale, P. A., Caltagirone, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 4212-4227; c) Frontera, A., Gamez, P., Mascal, M., Mooibroek, T. J., Reedijk, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9564 - 9583; d) Dutta, R., Ghosh, P., *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9070 - 9084; e) Zhang, Z., Kim, D. S. Lin, C.-Y., Zhang, H., Lammer, A. D., Lynch, V. M., Popov, I. Miljanić, O. Š., Anslyn, E. V., Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7769-7774,

<sup>17</sup>Barnes, J. C., Juriček, M., Strutt, N. L., Frascioni, M., Sampath, S., Giesener, M. A., McGrier, P. L., Burns, C. J., Sterm, C. L., Sarjeant, A. A., Stoddart, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 183-192; b) Chi, X., Zhang, H., Vargas-Zúñiga, G. I., Peters, G. M., Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5829-5832,

<sup>18</sup>a) Howe, E. N. W, Bhadbhade, M., Thordarson, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7505-7516; b)



criptanzi<sup>19</sup>, rotaxani<sup>20</sup> sau catenani<sup>21</sup> au prezentat o capacitate remarcabilă de a complexa diferiți anioni (s-a observat o preferință pentru studiul complexilor cu halogenuri).

În 1968 Sorin Mager<sup>22</sup> la Universitatea Babeș Bolyai a elaborat o metodă ingenioasă de a separa cantitativ  $\beta$ -HCH din amestecul de izomeri formați în reacția de clorurare a benzenului (Tablou 6) prin cristalizare cu PyxHCl sau PyxHBr. Complexii moleculari formați au putut fi separați prin filtrare.  $\beta$ -HCH formează complexi moleculari cu diferite săruri ale heterociclorilor hexaatomice aromatice cu azot (precum hidrocloruri, hidrobromuri ale  $\beta$ - și  $\gamma$ -picolinei, 2,4,6-colidinei, 2,2'-bipiridinei, izoquinolinei și acridinei).<sup>23</sup> Autorii au luat în considerare interacțiunile dintre atomii de clor din  $\beta$ -HCH într-o conformație cu toți atomii de clor orientați axial și cationii aromatici ai sărurilor ca și forțe motrice în formarea acestor complecși. În contextul interesului ridicat pentru detectarea anionilor și luând în considerare similitudinea stereochemiei 1,3,5-trioxanului din lucrarea lui Cho<sup>24</sup> și a izomerului "all-cis" al hexafluorociclohexanului din lucrarea lui McMahon<sup>25</sup> (Tablou 6) am decis să reluăm studiile referitoare la complexările  $\beta$ -HCH-ului raportate de Mager folosind săruri de piridiniu și tetrabutilamoniu pentru a investiga interacțiunile  $\beta$ -HCH-ului cu mai mulți anioni.<sup>26</sup> Apriori,  $\beta$ -HCH-ului poate complexa mai bine decât celelalte molecule similare raportate, printr-o complexare difacială (Tablou 7).

---

Mullaney, B. R., Thompson, A. L., Beer, P. D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11458–11462; c) Yu, G., Zhang, Z., Han, C., Xue, M., Zhou, Q. Huang, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2958–2960

<sup>19</sup>Perraud, O., Robert, V., Gornitzka, H., Martinez, A., Dutasta J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 504–508

<sup>20</sup>a) Allain, C., Beer P. D., Faulkner, S., Jones, M. W., Kenwright A. M., Kilah, N. L., Knighton, R. C., Sørensen, T. J., Tropiano, M. *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 489–493; b) Mercurio, J. M., Knighton, R. C., Cookson, J. Beer, P. D., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11740–11749; c) White, N. G., Costa, P. J., Carvalho, S., Félix, V., Beer, P. D. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17751–17765

<sup>21</sup>a) Langton, M. J., Beer, P. D., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8124–8127; b) Gil-Ramírez, G., Leigh, D. A. Stephens, A. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6110–6150.

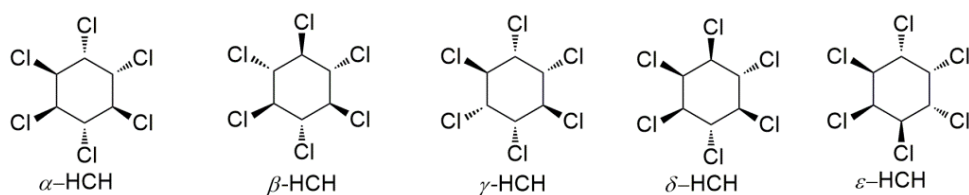
<sup>22</sup>Mager, S., Ionescu, M. *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **1968**, *2*, 107–110

<sup>23</sup>a) Ionescu, M., Mager, S., *Rev. Roum. Chim.* **1968**, *13*, 631–636; b) Mager, S., Horn, M., Hopârtean, I., Motiu, A. *Monatsh. Chem.* **1978**, *109*, 1403–1412

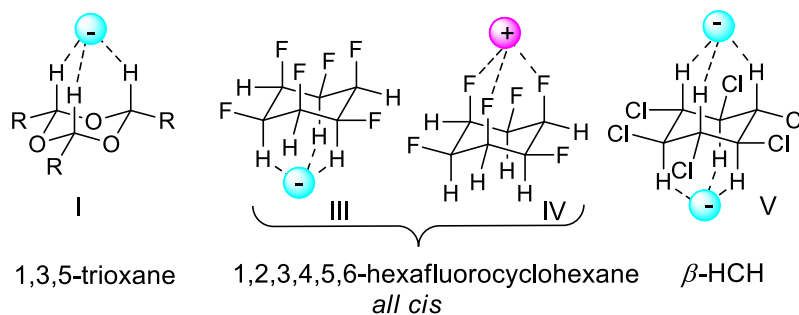
<sup>24</sup>Shi, G., Gadhe, C. G., Park, S.-W., Kim, K. S., Kang, J., Seema, H., Singh, N. J., Cho, S. J. *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 334–337

<sup>25</sup>Ziegler, B. E., Lecours, M., Marta, R. A., Featherstone, J., Fillion, E., Hopkins, W. S., Steinmetz, V. Keddie, N. S., O'Hagan, D., McMahon, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7460–7463

<sup>26</sup>**Rednic, M. I.**, Varga, R. A., Bende, A., Grosu, I. G., Miclăuș, M., Hădade, N. D., Terec, A., Bogdan, E. Grosu, I. **2016**, submitted



Tablou 6. Diastereoizomeri ai HCH



Tablou 7. Complexări ale anionilor de către trioxanul lui Cho (I), complexări de anioni și cationi de către hexafluorociclohexanul *all-cis* (III și IV) și a anionilor de către  $\beta$ -HCH

## II. Interacțiuni ale $\beta$ -HCH cu $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ și $\text{HSO}_4^-$

### II.1. Investigații în stare solidă

Monocristale potrivite pentru măsurători de difracție cu raze X au fost obținute utilizând  $\beta$ -HCH și  $\text{PyxHCl}$  (cristalizare în cloroform) și  $\text{PyxHBr}$  (cristalizare din piridină), dar și pentru  $\beta$ -HCH-ul necomplexat (6)

$\beta$ -HCH cristalizează într-o formă cubică de înaltă simetrie, iar structura sa moleculară arată o conformație scaun cu atomii de clor orientați ecuatorial. În rețea (Figura 15) se observă legături bifurcate pentru fiecare atom de clor cu atomii de hidrogen din șase molecule vecine diferite. Atomii de H din aceeași moleculă dau legături (contacte) similare cu alte șase molecule situate pe ambele părți ale unității centrale de referință de tip  $\beta$ -HCH ( $d_1 = 3.046$  și  $d_2 = 3.080$  Å; pentru C-Cl---H unghiurile sunt  $\alpha_1 = 111.87$  și  $\alpha_2 = 113.08$  °). Celula elementară este un cub.

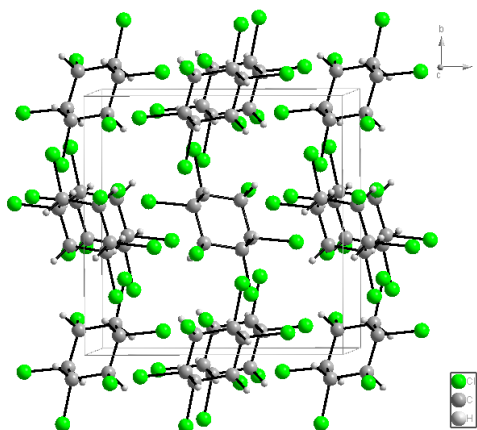


Figura 15. Structura moleculară a  $\beta$ -HCH obținută prin difracție de raze X (reprodusă din referința 26)

S-au obținut următoarele combinații moleculare între  $\beta$ -HCH și sărurile de piridiniu ale halogenurilor:  $C_6H_6Cl_6 \times 2C_5H_5N^+ - Hx2Cl^-$  (**7**),  $C_6H_6Cl_6 \times 2C_5H_5N^+ - Hx2Br^-$  (**8**) și  $C_6H_6Cl_6 \times C_5H_5NxC_5H_5N^+ - HxBr^-$  (**9**). Unitățile relevante (Figura 16) pentru **7** și **8** (aceste structuri sunt similare) prezintă doi anioni pe axa  $C_3$  (unul în partea de sus și unul în partea inferioară a planului de referință al  $\beta$ -HCH). Fiecare unitate  $\beta$ -HCH prezintă 6 legături CH (axial) /  $X^-$  ( $d_{Cl(-) \cdots HC(sp^3)} = 2.866, 2.866$  și  $2.710 \text{ \AA}$  pentru **7**;  $d_{Br(-) \cdots HC(sp^3)} = 2.965, 2.965$  și  $2.847 \text{ \AA}$  pentru **8**). În plus, în structurile cristaline (Figurile 17 și 18) fiecare anion ( $Cl^-$  sau  $Br^-$ ) prezintă legături cu trei unități piridinium: o interacțiune  $N^+ - H \cdots X^-$  ( $d_{Cl(-) \cdots H-N(+)} = 2.102$ ;  $d_{Br(-) \cdots H-N(+)} = 2.294 \text{ \AA}$ ) și două legături identice  $C(sp^2) - H \cdots X^-$  ( $d_{Cl(-) \cdots H-C(sp^2)} = 2.645$ ;  $d_{Br(-) \cdots H-C(sp^2)} = 2.823 \text{ \AA}$ ). În **7** și **8** fiecare unitate piridinium este legată (conectată) de trei anioni.

Inelele piridinium unite prin legături  $X^- \cdots H-C(sp^2)$  generează lanțuri cu o alternanță de anioni și inele piridinice. Toate unitățile piridinice dintr-un lanț sunt coplanare, iar atomii de N sunt orientați pe aceeași parte. Două lanțuri vecine au inelele piridinice paralele, acestea sunt plasate în plane ușor distanțate (aproximativ  $0.8 \text{ \AA}$  în **7** și **8**) și prezintă orientări antiparalele ale atomilor de N. Aceste lanțuri sunt conectate între ele, generând panglici cu un profil  $\beta$ -sheet prin legături  $N^+ - H \cdots X^-$  (Figurile 17 și 18). Aceste benzi paralele sunt conectate între ele prin unitățile  $\beta$ -HCH, prin intermediul celor șase legături  $X^- \cdots H-C(sp^3)$  generând o rețea 2D. În structurile cristaline ale lui **7** și **8**, fiecare inel piridinic are o legătură suplimentară bifurcată  $C(sp^2) - H \cdots Cl-C(sp^3)$  (**7**:  $d_{Cl \cdots H-C} = 2.949 \text{ \AA}$  și **8**:  $d_{Cl \cdots H-C} = 2.972 \text{ \AA}$ , implicând legătura  $C(sp^2) - H$  din poziția 4 și două molecule învecinate aparținând altor entități 2D) (figurile 17 și 18). Aceste legături asigură structura 3D a rețelei.

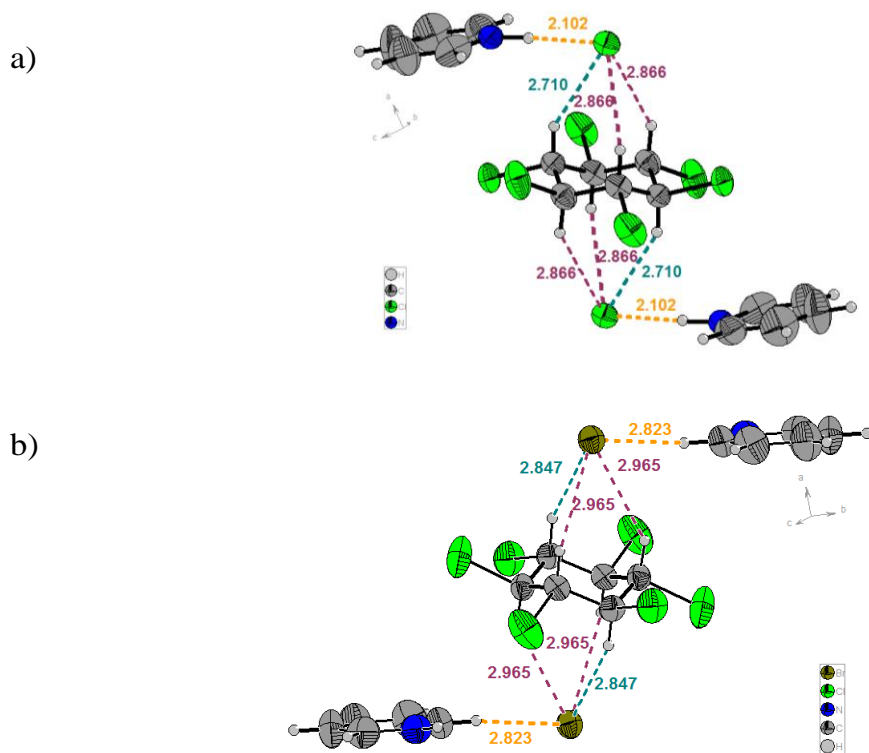


Figura 16. Reprezentarea unităților repetitive pentru 7 (a) și 8 (b)

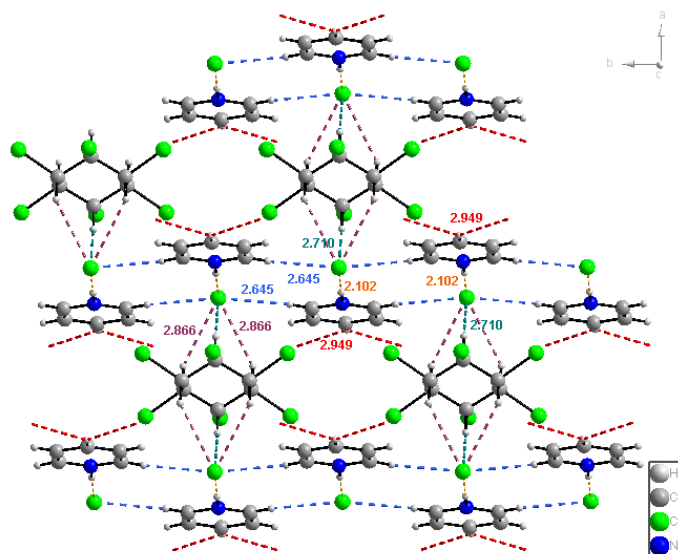


Figura 17. Reprezentarea structurii supramoleculare a rețelei 2D [profilul  $\beta$ -sheet (legăturile sunt reprezentate în portocaliu și albastru) și structura 2D sunt prezentate în detaliu, în timp ce formarea rețelei cristaline 3D este sugerată de legături (reprezentate în roșu) implicând atomi de H în poziția 4 a unităților piridinice] pentru 7.

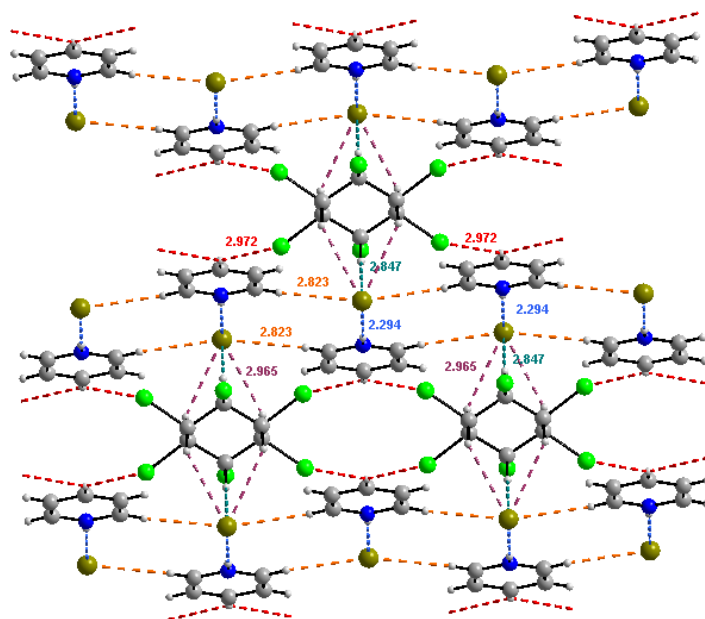


Figura 18. Reprezentarea structurii supramoleculare a rețelei 2D [profilul  $\beta$ -sheet (legăturile sunt reprezentate în portocaliu și albastru) și structura 2D sunt prezentate în detaliu, în timp ce formarea rețelei cristaline 3D este sugerată de legături (reprezentate în roșu) implicând atomi de H în poziția 4 a unităților piridinice] pentru **8**.

În cazul lui **9**, două inele piridinice sunt conectate împreună, împărțind un proton ( $H^+$ ), distanța dintre atomii de N ai heterociclurilor fiind de 2.696 Å. În structura cristalină a lui **9** (Figurile 19 și 20)  $\beta$ -HCH și  $Br^-$  formează coloane spectaculoase constituite pe baza a șase legături/moleculă de tipul  $C(sp^3)-H \cdots Br^-$ . Coloanele sunt conectate între ele prin legături de halogen  $C(sp^3)-Cl \cdots Cl-C(sp^3)$  ( $d = 3.451$  Å) și formează o rețea 2D. Fiecare anion de  $Br^-$  are două contacte  $C(sp^2)-H \cdots Br^-$  cu atomii de H din pozițiile 2 și 4 ale inelului piridinic din două unități piridinium-piridină diferite ( $d_{Br(-) \cdots H-C(sp^2)} = 2.927$  și  $2.969$  Å). Aceste legături conectează diferite coloane determinând structura supramoleculară 3D a polimerului (Figura 20).

O reprezentare sugestivă este arătată în figura 21, unde structurile rezultate din interacțiunile  $\beta$ -HCH –ului cu anionii de  $Br^-$  sunt comparate cu coloana infinitului, faimoasa lucrare a lui Brâncuși.

În figura 22, unitatea de referință a lui **9** este prezentată pentru a ilustra legăturile dintre  $C(sp^3)-H \cdots Br^-$ , interacțiunile piridinium-piridină și legăturile de hidrogen ale anionilor cu  $C(sp^2)-H$ , interacțiuni care sunt implicate în conectarea coloanelor adiacente.

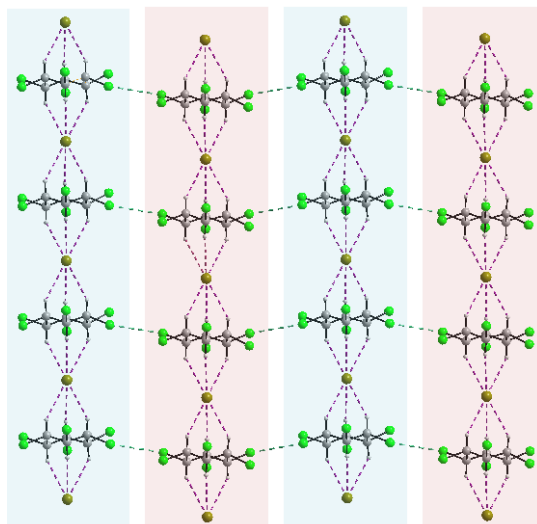


Figura 19. Reprezentarea structurii cristaline 2D a lui **9**. Reprodusă din referința 23.

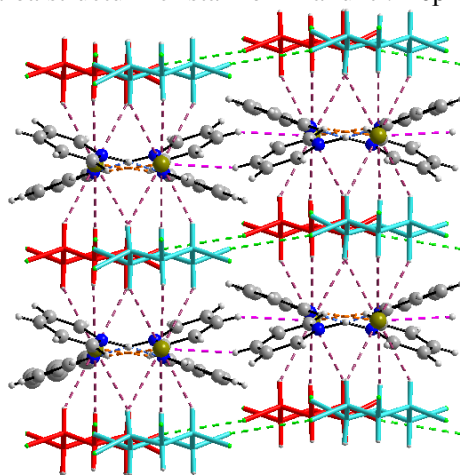


Figura 20. Reprezentarea structurii cristaline supramoleculare 3D a rețelei lui **9** prin participarea unităților piridinium-piridină. Reprodusă din referința 23.

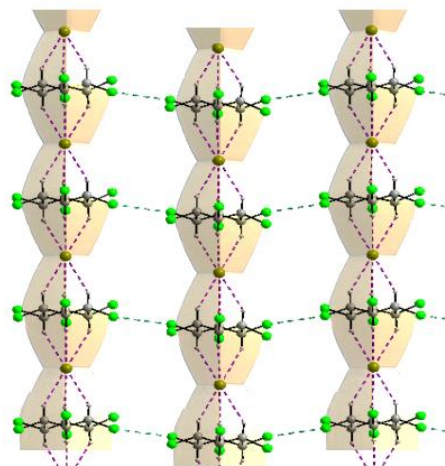


Figura 21. Comparația structurii 1D a lui **9** cu coloana infinitului a lui Brâncuși. Reprodusă din referința 23

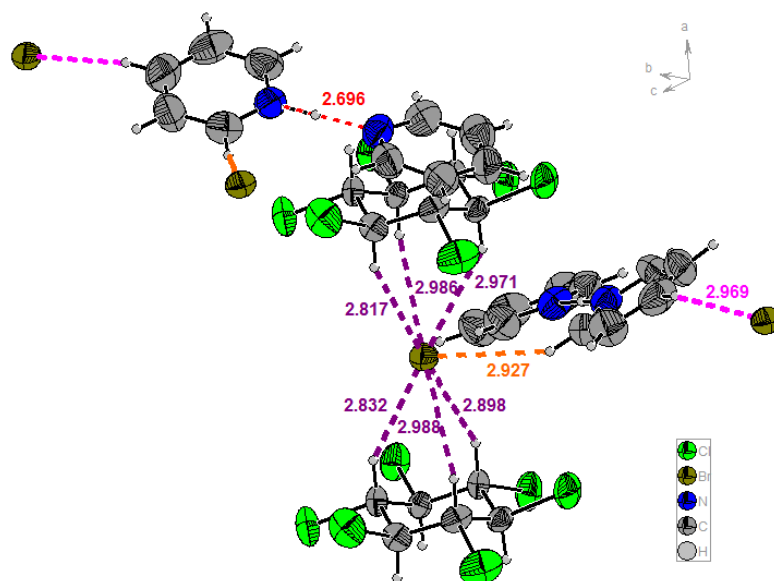


Figura 22. Reprezentarea unității repetitive a structurii cristaline a lui **9**. Reprodusă din referința 23

## II.2. Investigații în soluții.

Stoichiometria complexului molecular gazdă-oaspete dintre  $\beta$ -HCH și diferiți anioni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  și  $\text{HSO}_4^-$ ) a fost determinată prin titrări  $^1\text{H}$  RMN la temperatură camerei. S-au preparat în fiecare caz nouă probe RMN la diferite rapoarte gazdă/oaspete (Tabelul 11) folosindu-se o soluție stock de  $\beta$ -HCH (**6**, 5mM) în  $\text{CD}_3\text{CN}$  și săruri conținând anionii țintă **A1** (clorhidrat de piridină), **A2** (bromhidrat de piridină), **A3** [iodura de tetrabutilamoniu, (TBAI)] și **A4** [hidrogenosulfat de tetrabutilamoniu, (TBAHS)], având aceeași concentrația finală (gazdă[H] + oaspete[G]).

Modificările deplasărilor chimice ale semnalului  $\beta$ -HCH de la 4.2560 ppm cu cantități crescute din speciile oaspete sunt indicate în tabelul 11 pentru A1. Graficele necesare determinării parametrilor relevanți sunt prezentate în figurile 23 și 24.

Având în vedere că echilibrul reacției de complexare  $\beta$ -HCH - anioni are o viteză de schimb foarte mare în comparație cu scala de timp RMN s-a utilizat un mod Job Plot<sup>27</sup> modificat pentru a determina stoichiometria complexărilor. Astfel,  $\Delta\delta \times [\text{H}]$  a fost reprezentat grafic ca și coordonată y și  $[\text{H}] / ([\text{H}]+[\text{G}])$  ca și coordonată x așa cum arată figurile 23 și 24. Datele obținute sugerează în fiecare caz o stoichiometrie de legare 1:1.

### a) detalii privind experimentul JOB-PLOT cu **A1**

<sup>27</sup>Hirose, K. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **2001**, 39, 193-209

b)

Tabel 11. Titrări  $^1\text{H}$  RMN pentru oaspetele A1

HCH $\mu\text{L}$	PyxHCl $\mu\text{L}$	nHCH $\text{mM} \times 10^3$	nPyxHCl $\text{mM} \times 10^3$	$[\text{HCH}] / ([\text{HCH}] + [\text{PyHCl}])$	$\Delta\delta$ ppm	$\Delta\delta \times$ nHCH	$\delta_{\text{exp}}$ ppm
50	450	0.25	2.25	0.1	0.0091	0.002275	4.2651
100	400	0.50	2.00	0.2	0.0084	0.0042	4.2644
150	350	0.75	1.75	0.3	0.0077	0.005775	4.2637
200	300	1.00	1.50	0.4	0.0066	0.0066	4.2626
250	250	1.25	1.25	0.5	0.0058	0.00725	4.2618
300	200	1.50	1.00	0.6	0.0047	0.00705	4.2607
350	150	1.75	0.75	0.7	0.0036	0.0063	4.2596
400	100	2.00	0.50	0.8	0.0022	0.0044	4.2582
450	50	2.25	0.25	0.9	0.0010	0.00225	4.2570

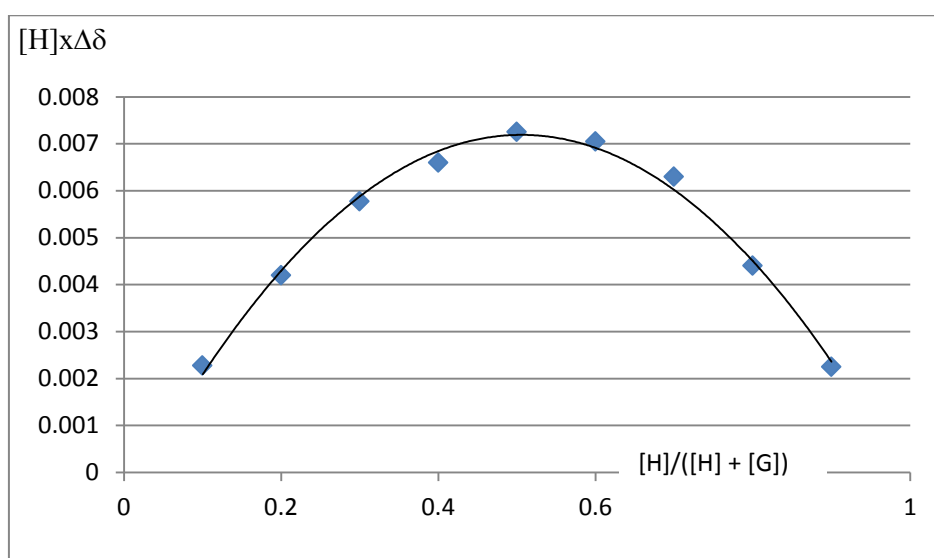


Figura 23. Job plot pentru **6** (5mM) cu **A1** (5mM) în  $\text{CD}_3\text{CN}$

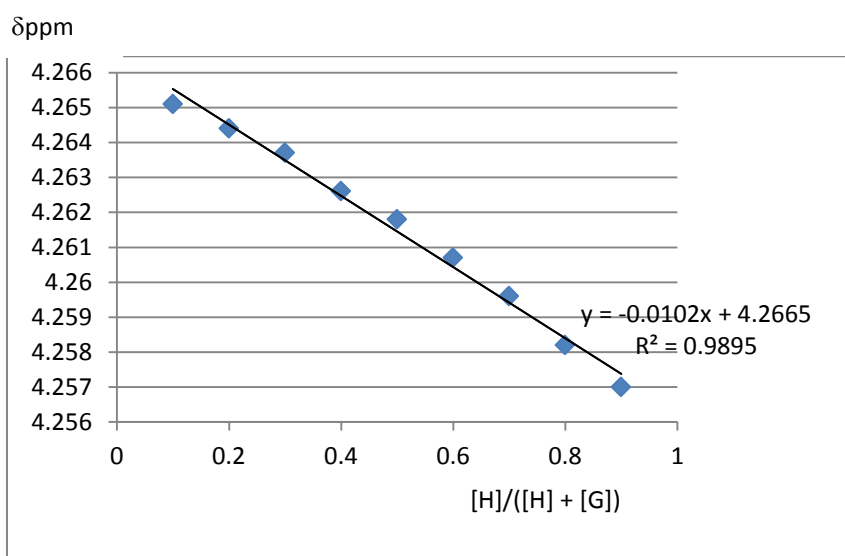


Figura 24. Determinarea lui  $\delta_c$



Constantele de asociere (Tabelul 12) au fost calculate folosind ecuațiile:

$$\delta = \frac{[H] - x}{[H]} * \delta_H + \frac{x}{[H]} * \delta_C$$

$$K = \frac{x}{([G] - x)([H] - x)}$$

unde [H] și [G] sunt concentrațiile corespunzătoare amestecului total de gazdă (H) și oaspete (G), iar x este concentrația complexului format, în timp ce  $\delta$ ,  $\delta_H$  și  $\delta_C$  sunt valorile experimentale ale  $\delta$  la diferite rapoarte gazdă/oaspete, valoarea semnalului din molecula gazdă liberă ( $\delta_H$ ) și valoarea semnalului în complex ( $\delta_C$ ).

Tabel 12. Valori ale constantelor de asociere pentru A1-A4

Oaspete	$\delta_C$ ppm	K L/mol x 10 <sup>3</sup>			Medie a valorilor K L/mol x 10 <sup>3</sup>
		raport [H]/[G]			
		1/1.5	1/1	1.5/1	
PyxHCl	4.2665	1.94	2.20	2.46	2.20 ± 0.26
PyxHBr	4.3104	1.58	1.95	1.83	1.79 ± 0.19
TBAI	4.2823	1.78	1.56	1.70	1.68 ± 0.11
TBAHS	4.2665	1.36	1.62	1.07	1.35 ± 0.28

Valorile  $\delta_C$  au fost obținute din reprezentarea lineară  $\delta = f \{ [H]/([H]+[G]) \}$  (Figura 24). Valorile K au fost calculate pentru rapoartele H/G 1/1.5; 1/1 și 1.5/1 obținându-se valorile medii raportate în tabelul 15.

Afinitatea lui  $\beta$ -HCH pentru anionii investigați ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  și  $HSO_4^-$ ) a fost demonstrată și prin experimente ESI(-)-HRMS.

Spectrele ESI(-) ale soluțiilor 5 mM de HCH și clorură de piridinium, bromură de piridinium și iodură sau hidrogenosulfat de tetrabutilamoniu cu raport molar gazdă-oaspete de 1:9, în acetonitril prezintă picuri caracteristice  $m/z = 324.8267$ ,  $370.7728$ ,  $416.7618$  și  $386.8163$  corespunzând speciilor cu sarcină 1-  $[HCH+Cl^-]$ ,  $[HCH+Br^-]$ ,  $[HCH+I^-]$  și respectiv  $[HCH+HSO_4^-]$ , sugerând formarea complexilor într-un raport de 1:1 în fiecare caz. Spectrele ESI(-)-HRMS pentru A2 și A4 sunt prezentate în figurile 25-26.

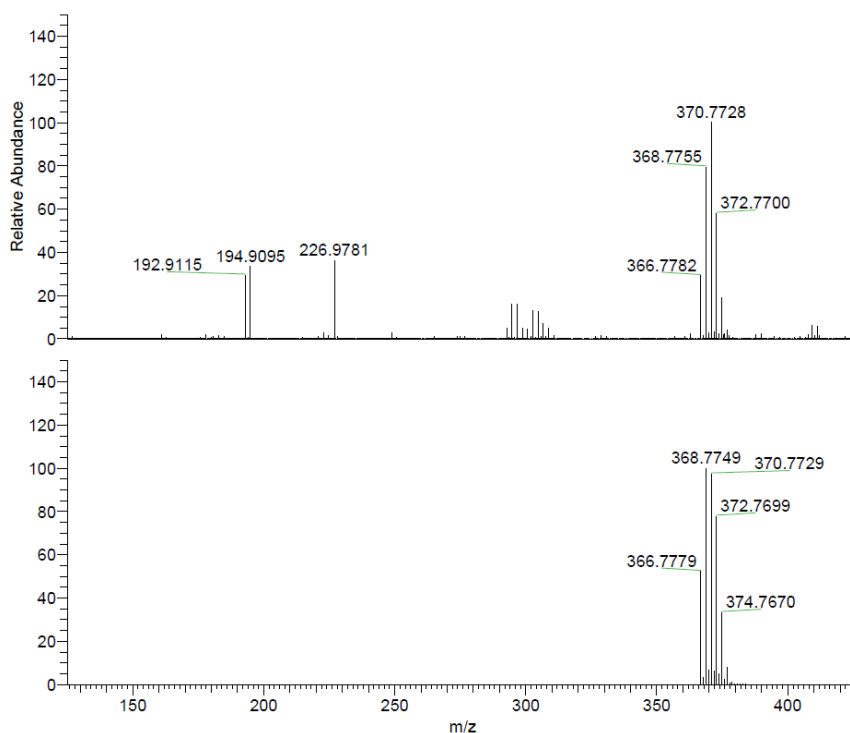


Figura 25. Spectrul ESI(-)-HRMS al complexului  $[\text{HCH}\cdot\text{Br}^-]$ . Comparație între spectrul experimental (sus) și pattern-ul isotopic calculat (jos)

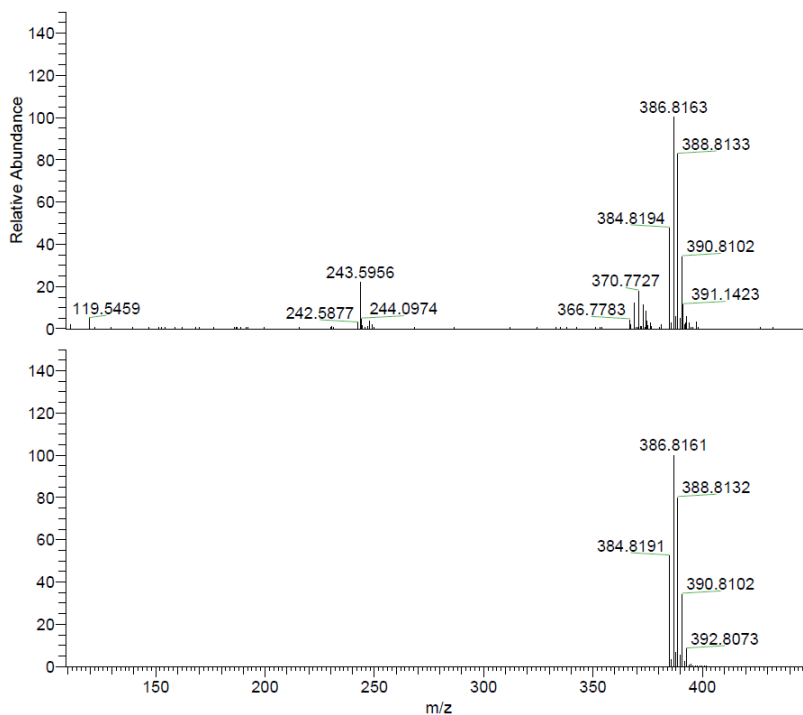


Figura 26. Spectrul ESI(-)-HRMS al complexului  $[\text{HCH}\cdot\text{HSO}_4^-]$ . Comparație între spectrul experimental (sus) și pattern-ul isotopic calculat (jos)

### III. Concluzii

Investigațiile în stare solidă au dovedit că  $\beta$ -HCH acționează ca ligand ditopic pentru anioni halogenură ( $\text{Cl}^-$  și  $\text{Br}^-$ ) și formează rețele supramoleculare 3D bazate pe șase legături  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  (axial) - - -X.

Aceste interacțiuni au condus la obținerea polimerilor supramoleculari în care a fost evidențiat rolul important al unităților piridinice.

Investigațiile în soluție [ $^1\text{H}$  RMN și ESI (-) - HRMS ] au arătat formarea de complecși 1/1 ale  $\beta$ -HCH cu toți anionii investigați.

Pattern-ul de 1,3,5-atomi de hidrogen axiali pe un inel hexaatomic saturat, decorat cu grupe atrăgătoare de electroni, reprezintă un motiv eficient pentru recunoașterea anionilor.

Rezultatele noastre dovedesc că  $\beta$ -HCH concurează în mod efectiv și eficient cu structuri mai sofisticate în legarea anionilor și ne așteptăm la aplicații importante, cum ar fi transportul transmembranar de anioni.

### Partea C. Materiale inovative fotoluminescente bazate pe Carbon Dots

#### I.1.Introducere

În acest capitol ne-am focalizat atenția asupra unei noi abordări în domeniul nanomaterialelor.

Carbon Quantum Dots (CQDs), denumite și carbon nanodots, reprezintă o clasă de nanomateriale de carbon cu dimensiuni sub 10 nm, a căror investigare a fost dezvoltată în ultimul deceniu.

CQD-urile pasivate prezintă proprietăți fotoluminescente care au fost deja folosite în bioimagistică.<sup>28</sup> Caracteristicile CQD-urilor fac concurență quantum-dots-urilor de tip semiconductor, cu avantajul de a fi mai ieftine și mai ales, non-toxice.<sup>29</sup> Astfel, randamentele cuantice ridicate și stabilitatea fotoluminescenței le fac candidați potriviți și pentru alte aplicații cum ar fi în optoelectronică, ca senzori, în fotocataliză, în conversia energiei<sup>30</sup> și altele.

---

<sup>28</sup>Yang, S.-T., Cao, L., Luo, P.G., Lu, F., Wang, X., Wang, H., Meziani, M. J., Liu, Y., Qi, G., Sun, Y.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11308-11309

<sup>29</sup>Yang, S.-T., Wang, X., Wang, H., Lu, F., Luo, P. G., Cao, L., Meziani, M. J., Liu, J.-H., Liu, Y., Chen, M., Huang, Y., Sun, Y.-P. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 18110-18114

<sup>30</sup>a) Yu, X., Liu, R., Zhang, G., Cao, H. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 335401-335408; b) Zhang, Z., Zhang, J., Chen, N., Qu, L. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8869-8890; c) Cao, L., Sahu, S., Anilkumar, P., Bunker, C. E.,

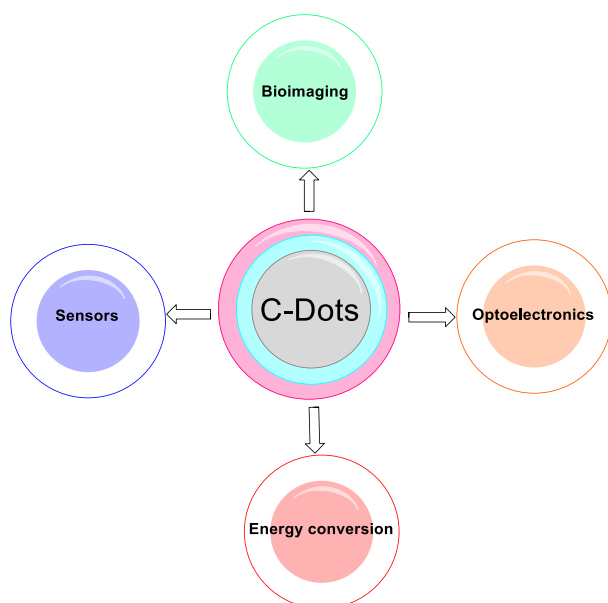


Figura 27. Aplicații ale CQD-urilor

Cercetările noastre s-au îndreptat înspre funcționalizarea CQD-urilor cu diferiți monomeri, oligomeri sau polimeri, în scopul de a îmbunătăți proprietățile lor fotofizice și pentru a investiga potențialele lor aplicații ca materiale active în dispozitive optoelectronice (CQD-LED) și celule solare (CQD-PV). Metodele avute în vedere pentru obținerea CQD funcționalizate cu polimeri implică două strategii:

- **Grafting from-** reacții de obținere a polimerilor, respectiv a copolimerilor pe suprafața CQD-urilor

Prin metoda *Grafting from*, CQD-ul este încorporat în polimer, adică polimerizarea va porni de pe suprafața CQD, prin modularea monomerului atașat și chiar prin introducerea unui al doilea monomer pentru copolimerizare putând fi obținute structuri variate cu un control bun asupra emisiei. Prin această metodă mărimea nanoparticulelor de carbon poate fi controlată, iar procesul poate fi îndreptat înspre eficientizarea proprietăților CQD-urilor.

- **Grafting to-** atașarea directă a polimerului pe suprafața CQD

Metoda *Grafting to* sau ‘funcționalizarea catenei laterale’ cu polimeri conductori, constă în grefarea directă a derivaților de politiofeni, poli(*para*-fenilvinil) sau alți monomeri pe suprafețele CQD. Avantajele acestei metode rezultă din posibilitatea de polimerizare a monomerilor prin mecanism anionic, radicalic sau cationic. Produsele prezintă polidispersie, iar doar o cantitate mică de polimer este immobilizată direct pe suprafața CQD, acest lucru fiind un avantaj al acestei metode.

---

Xu, J., Fernando, S., Wang, P., Gulians, E. A., Tackett, K. N., Sun, Y.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4754–4757; d) Sahu, S., Liu, Y., Wang, P., Bunker, C. E, Fernando, K. A. S., Lewis, W. K., Gulians, E. A., Yang, F., Wang, J., Sun, Y.-P. *Langmuir* **2014**, *30*, 8631–8636

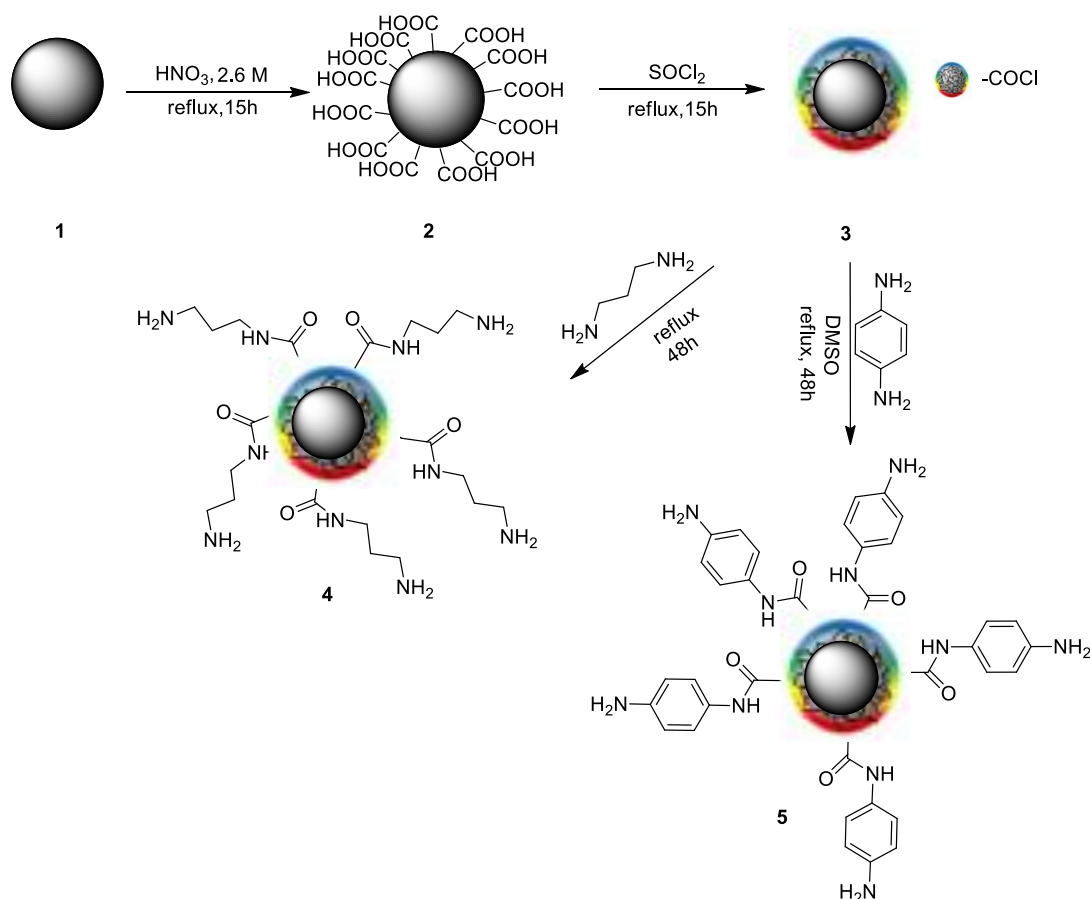
## I.2. Obiective

În dezvoltarea cercetărilor noastre în domeniul CQD-urilor, cu scopul de a obține materiale de înaltă performanță pentru dispozitive optoelectronice, am urmărit două direcții principale:

1. Utilizarea de molecule mici pentru acoperirea suprafeței deja funcționalizate a nanoparticulelor de carbon.
2. Utilizarea de monomeri pe bază de carbazol folosind tehnicile de polimerizare “grafting-to” și “grafting-from”

## I.3. Grefarea CQD-urilor cu molecule mici

Ne-am propus funcționalizarea suprafeței nanoparticulelor de carbon cu grupări amido printr-o reacție de formare de amidă cu un linker de tip diamină alifatică, respectiv aromatică folosind grupările carboxil existente pe suprafața nanoparticulelor ca rezultat al funcționalizării primare (oxidare). Pentru atingerea acestui obiectiv sunt parcurse o serie de etape de grefare a unor grupări reactive pe suprafața CQD. Într-o primă etapă are loc reacția de oxidare a nanoparticulelor de carbon nefuncționalizate obținute prin ablație laser utilizând o soluție apoasă de  $\text{HNO}_3$  de  $C=2.6$  M, nanoparticule de carbon sunt oxidate și acoperite cu grupări  $-\text{COOH}$  (2). A doua etapă constă în activarea grupărilor carboxil cu  $\text{SOCl}_2$ . În această etapă, unele din grupările  $\text{COOH}$  sunt transformate în grupări  $\text{COCl}$  (3). Această etapă este urmată de tratarea lui (3) fie cu 1,3-propandiamină obținându-se (4), fie cu *p*-fenilendiamina obținându-se (5), nanoparticule fiind acoperite cu funcțiuni amidice cu lanțuri alifatică (4) sau aromatică (5) (Schema 20).



Schema 20. Funcționalizarea CQD-urilor cu diamine (grupările funcționalizate sunt reprezentate ilustrativ pentru o parte a agregatului)

Urmând această metodă am obținut CQD de diferite mărimi care mai întâi au fost separate prin centrifugare, iar apoi pe coloană cromatografică folosind Sephadex G-100 ca și fază staționară, iar apa ultra pură ca și fază mobilă. Am separat trei fracții (1-3) prezentând o descreștere a dimensiunilor particulelor de la fracția 1 la fracția 3.

În ceea ce privește reproductibilitatea, al doilea lot de material a condus la obținerea de randamente cuantice ceva mai mici și au fost observate diferențe minore între fracții. Diferențele de QY (randament cuantic) dintre fracții sunt prezentate în Tabelul 16. QY (randamentul cuantic) pentru (4) este foarte diferit față de (5), probabil din cauza dimensiunii mici a particulelor de monomer cu 1,3-propandiamină care au condus la ideea că la funcționalizare au participat în principal nanoparticulele cu diametru mai mic. Caracterizările microscopice dezvăluie în acest caz prezența nanoparticulelor mai mici de 5 nm (Figura 28)

Tabel 13. Randamente cuantice pentru CQD-1,3-propandiamină.

CQD		Randament cuantic (%)	
		375 nm	405 nm
<b>CQD-1,3- propandiamină</b>	Fracția 1	6.1	3.2
	Fracția 2	6.7	3.8
	Fracți 3	7.8	4.6

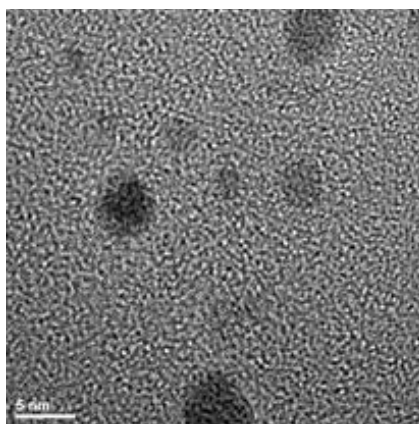


Figura 28. Imagine TEM pentru CQDs funcționalizat cu 1,3-propandiamină

Fracțiile separate, după excitare la diferite lungimi de undă (375-450 nm) prezintă emisie în zona 450-520 nm. Frațiile conținând particule de dimensiuni mici prezintă un randament cuantic de 8% în cazul funcționării CQD-ului cu 1,3-propandiamina (Figura 29a), în timp ce funcționarea cu *p*-fenilendiamina conduce la un material ce prezintă un randament cuantic de 3% (Figura 29 b).

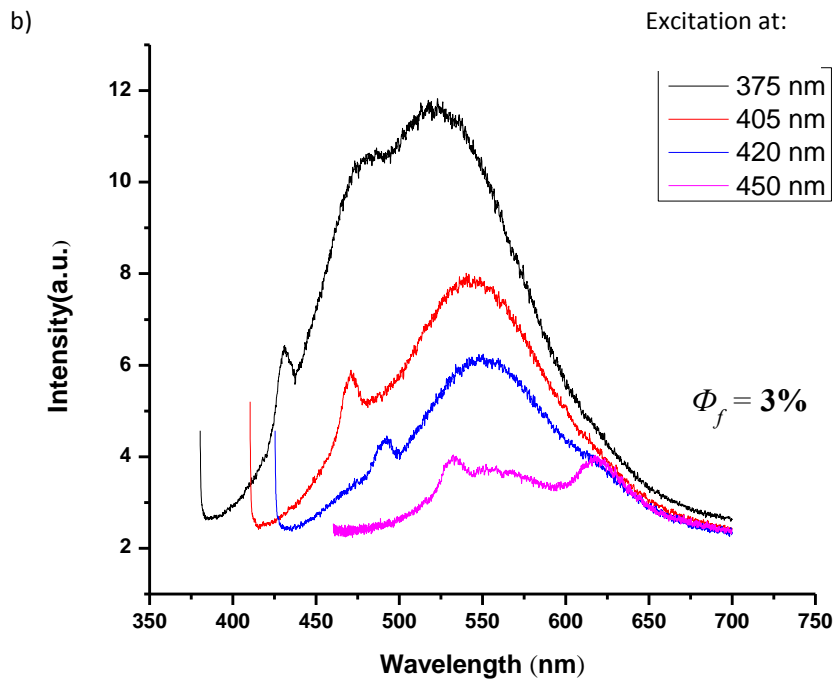
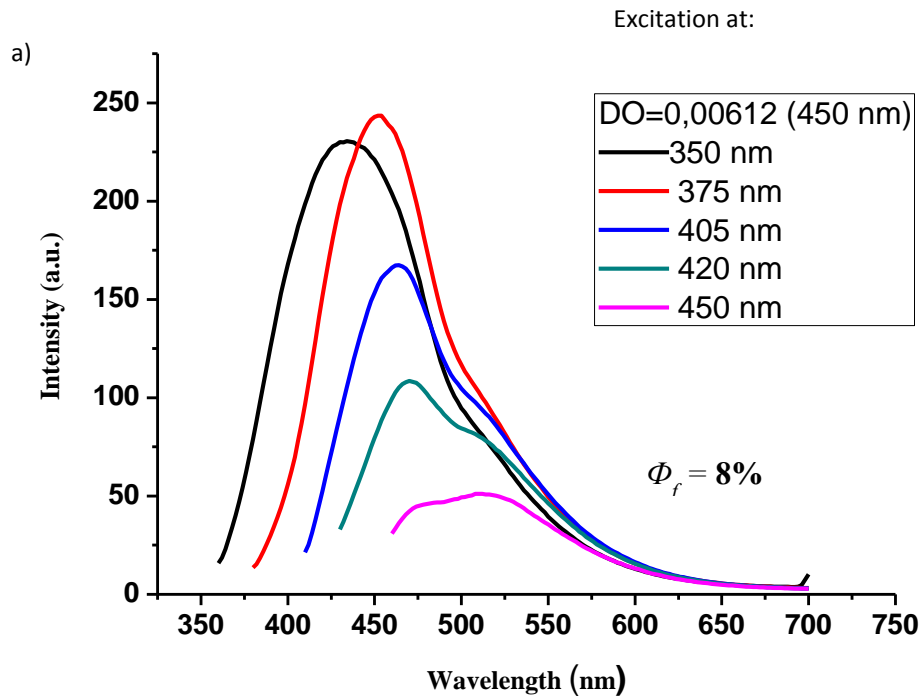
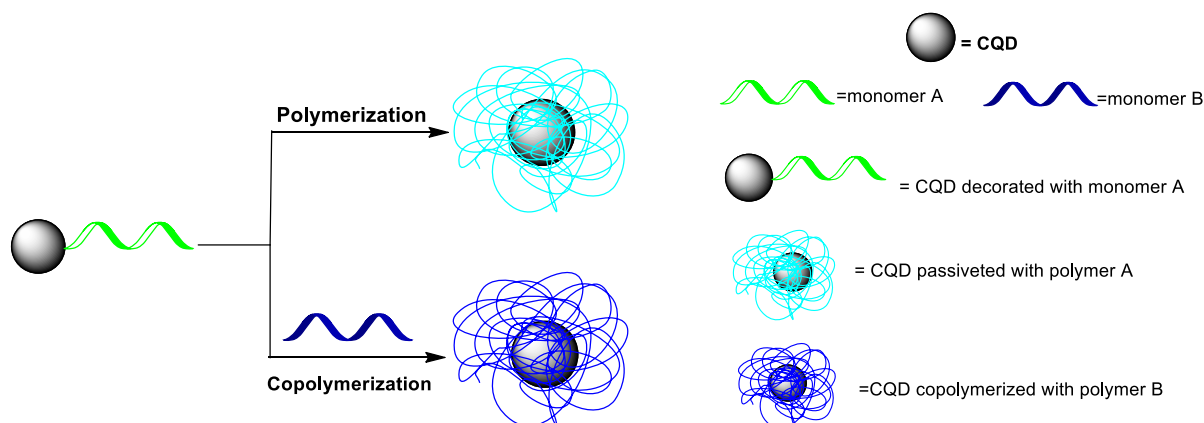


Figura 29. a) Spectrul de emisie pentru CQDs decorați cu 1,3-propandiamină; b) Spectrul de emisie pentru CQDs decorați cu *p*-fenilendiamină.



#### I.4. Funcționalizarea nanoparticulelor de carbon cu oligomeri sau polimeri

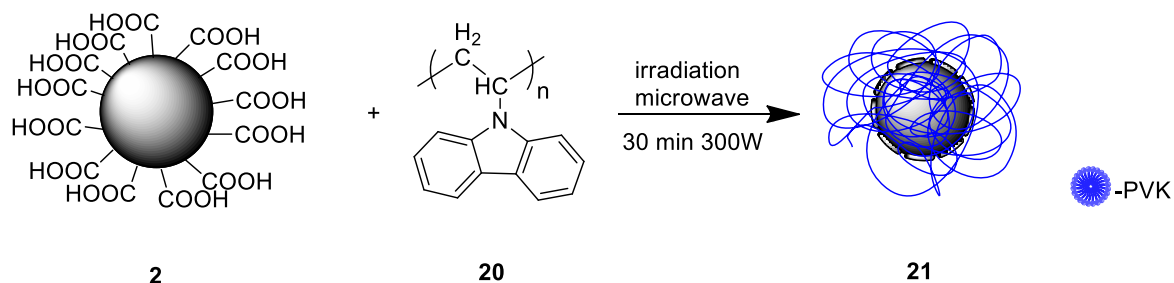
În general prin metoda “grafting from” CQD-urile sunt incorporate în polimer pornind de la suprafața CQD-lui prin modularea monomerului. Un al doilea monomer (cu structură diferită) poate fi introdus pentru copolimerizare (Schema 22).



Schema 21. Metoda “Grafting from” pentru funcționalizarea CQD-urilor cu polimeri.

#### I.5. Funcționalizarea nanoparticulelor de carbon în câmp de microunde

O altă modalitate de a efectua pasivarea nanoparticulelor de carbon cu oligomeri carbazolici, a constat în funcționalizarea în câmp de microunde a nanoparticulelor acoperite cu grupări COOH (2) (Schema 20). Funcționalizarea s-a făcut cu compuși disponibili comercial, cum ar fi poli(vinilcarbazol), PVK (schema 22) sau *N*-vinil carbazol (NVK) (schema 23).



Schema 22. Pasivarea CQD-ilor cu PVK

Într-o serie de reacții, polivinilcarbazolul (PVK) și nanoparticulele de carbon decorate cu grupări carboxyl au fost amestecate împreună sub agitare și au fost supuse iradierii în câmp

de microunde timp de 30 de minute la 300W. Produsul de reacție a fost adus la temperatura camerei, apoi dispersat în THF și centrifugat la 20000xg timp de o oră. Spectrul de absorbție al nanoparticulelor de carbon-PVK obținute este prezentat în figura 30<sup>31</sup>.

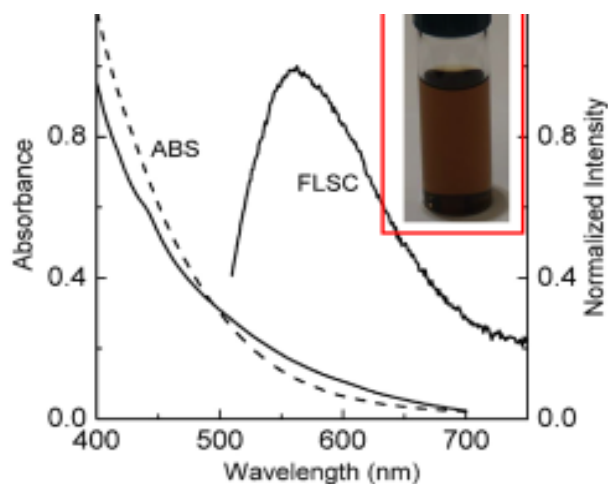


Figure 30. Spectrul de absorbție (ABS) și fluorescență (FLSC) (excitare la 500 nm) a PVK-carbon dots (**21**) în soluție de THF (--); spectrul de absorbție al nanoparticulelor de carbon dispersate în soluție apoasă (-) (reprezentare preluată din referința 31)

Deoarece emisiile și maximele fluorescenței nanoparticulelor de carbon-PVK (**21**) sunt dependente de lungimile de undă (figura 30)<sup>31</sup>, o confirmare a corectitudinii rezultatelor obținute a venit din similaritatea cu alte date raportate în literatură<sup>32,33,34</sup>

La lungimi de undă de excitare mai lungi, emisia nanoparticulelor de carbon a fost deplasată în mod progresiv spre roșu și a prezentat o reducere a lății benzilor. Lungimile de undă de excitare a nanoparticulelor de carbon prezintă o acoperire completă a spectrului vizibil. Randamentele cuantice calculate au fost de 13% la 400 și 440 nm, folosindu-se 9,10-bis(feniletinil)antracenule ca și standard, care are un randament cuantic de 100% determinat prin calibrare cu standardul sulfat de chinină.<sup>35</sup>

<sup>31</sup>Rednic, M. I., Lu, Z., Wang, P., LeCroy, G. E., Yang, F., Liu, Y., Qian, H., Terec, A., Veca, L. M., Lu, F., Sun, Y.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *639*, 109-113

<sup>32</sup>Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J., Lian, S., Tsang, C. H., Yang, X., Lee, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4430-4434

<sup>33</sup>Wang, Y., Hu, A. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6921-6939

<sup>34</sup>LeCroy, G. E., Sonkar, S. K., Yang, F., Veca, L. M., Wang, P., Tackett, K. N., Sun, Y.-P. *ACS Nano* **2014**, *8*, 4522-4529

<sup>35</sup>Bunker, C. E., Sun, Y.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10865-10870

Caracterizarea morfologică prin microscopie electronica de transmisie (TEM) s-a realizat prin depunerea carbon dots-urilor pe o grilă TEM de carbon. Imagini TEM reprezentative sunt prezentate în figura 31.

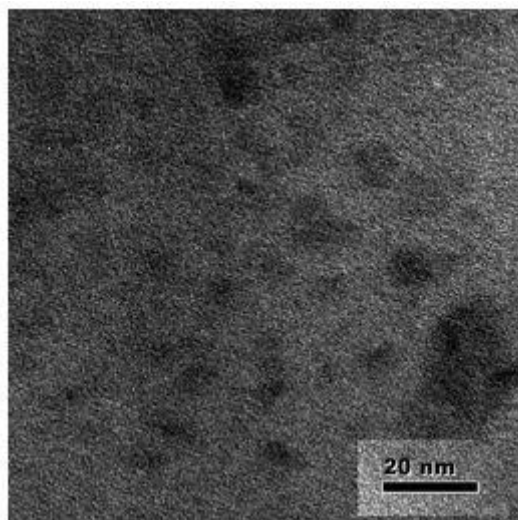


Figura 31. Imagini TEM pentru specia PVK-carbon dots (reprezentare preluată din referința 31)

Funcționalizarea cu polimer s-a realizat și prin tratarea termică a unui amestec de soluții de PVK/CQD în DMF. Soluțiile amestecate s-au agitat puternic, apoi s-au evaporat parțial sub  $N_2$ . Amestecul rezultat a fost iradiat în cuptorul de microunde timp de 30 minute la 300 W. După răcire la temperatura camerei, produsul solid a fost dispersat în THF și a fost centrifugat la 20000xg timp de o oră, rezultând o soluție colară de PVK/CQD.

În ultimii ani, PVK a fost utilizat ca și material organic solid, non-volatil pentru aplicații în domeniul memoriilor organice. Această aplicație a CQD-ilor este legată de rezistența bistabilă<sup>36</sup> obținută în materiale multi-strat conținând filme de PVK.

Probele PVK-carbon dots în soluții sunt ideale pentru fabricarea filmelor de PVK-carbon dots. Într-un experiment tipic pentru filme s-a preparat o soluție de PVK-carbon dots și PVK (cu un conținut ridicat de carbon dots) într-un amestec de solvenți clorobenzen/chloroform (3/1, v/v). Proba s-a agitat puternic, apoi s-a evaporat lent, rezultând un amestec de polimeri. Soluția a fost concentrată pe un substrat de sticlă, curățat în prealabil și s-a lăsat să se usuce în condiții normale timp de 12 ore, după aceea filmul a putut fi desprins de pe sticlă pentru caracterizarea proprietăților acestuia. Grosimea filmului a fost de aproximativ 5  $\mu m$  (Figura 32).

<sup>36</sup> Lai, Y.-S., Tu, C.-H., Kwong, D.-L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 122101, 1-3

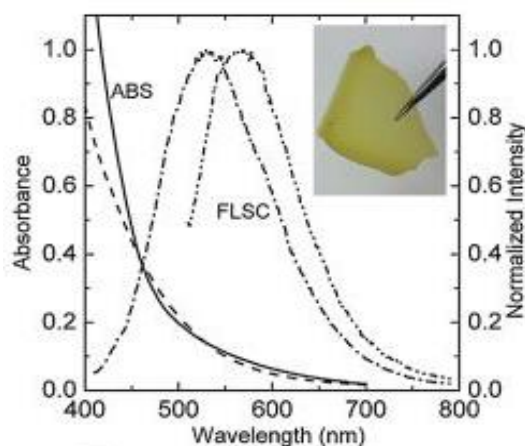
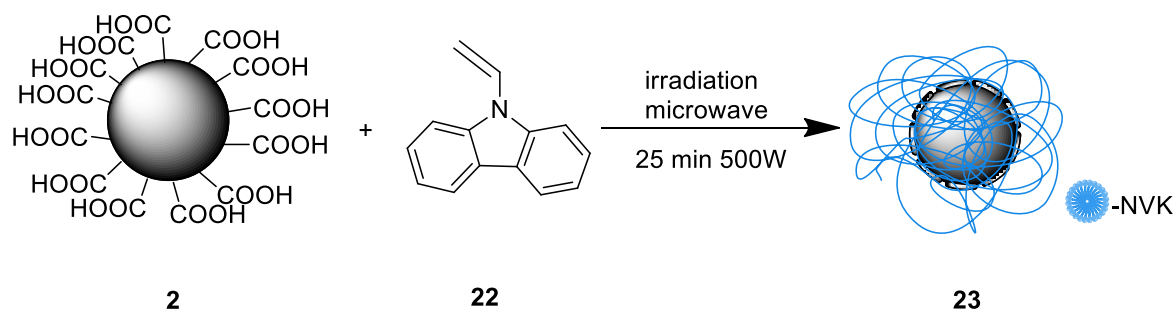


Figura 32. Spectrul de absorbție (ABS ---) și fluorescență (FLSC, cu excitare la 400 nm -.-.- și 500 nm -.-.-.-) pentru filmul PVK-carbon dots+PVK; spectrul de absorbție al nanoparticulelor de carbon dispersate în soluție apoasă reprezentat pentru comparație (linie continuă). Colaj: fotografia unui film tipic (reprezentare preluată din referința 31)

Filmul cu conținut de PVK-carbon dots, a prezentat proprietăți de absorbție și emisie similare cu cele ale PVK-carbon dots în soluție (Figura 30).

În aceleași condiții descrise pentru poli(vinilcarbazol) (PVK), s-a amestecat NVK (N-vinil carbazol) și CQD (2), după care amestecul a fost iradiat în câmp de microunde timp de 25 de minute la 500 W (Schema 24). Proba rezultată s-a răcit la temperatura camerei, s-a dispersat în THF și s-a centrifugat timp de o oră la 20000xg, rezultând nanoparticule de carbon funcționalizate cu unități de NVK (23).



Schema 23. Funcționalizarea CQD cu NVK

Randamentul cuantic (QY) al NVK-carbon dots-ilor 23 în THF a fost de aproximativ 20% la 420 nm, un rezultat comparabil cu PEG<sub>1500N</sub>-carbon dots (cu QY 10-20% în soluții apoase)<sup>37</sup>

<sup>37</sup>Wang, X., Cao, L., Yang, S., T. Lu, F., Meziani, M. J., Tian, L., Sun, K. W., Bloodgood, M. A., Sun, Y.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5310-5314.

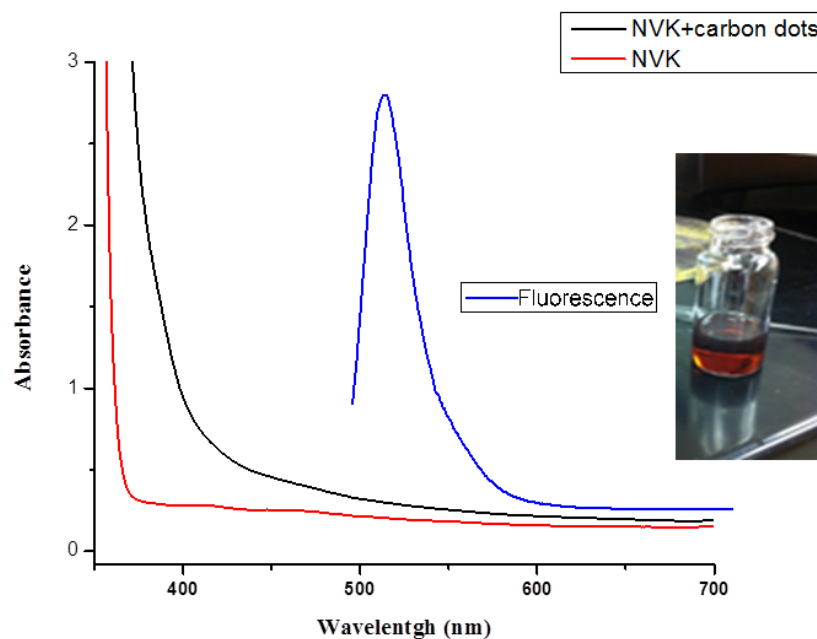


Figura 33. Spectrul de absorbție pentru NVK(-), NVK + carbon dot **23** (-) și de fluorescență (-) [excitare la 420 nm pentru NVK+carbon dots **23**]. Colaj: fotografia pentru soluția de NVK+carbon dots **23**.

În aceste experimente s-au folosit nanoparticule de carbon ca inițiatori în polimerizarea NVK (N-vinil carbazol) sub iradiere în câmp de microunde. Prin această metodă one-pot termochimică s-a realizat pasivarea suprafeței de nanoparticule de carbon obținându-se materiale pe bază de PVK sau NVK cu randamente cuantice ridicate, o proprietate importantă în obținerea dispozitivelor optoelectronice. Sunt necesare studii suplimentare și analize mai detaliate cu privire la mecanismul de reacție bazat pe iradierea în câmp de microunde.

## II. Concluzii

Au fost obținute într-un mod original nanoparticule de carbon cu proprietăți optoelectronice optimizate prin decorarea suprafeței carbon dots cu molecule organice mici aromatice sau alifatică, cu diferiți oligomeri și polimeri, fie prin sinteză organică clasică, fie prin iradiere în câmp de microunde.

Nanoparticulele de carbon funcționalizate (CQD) au fost supuse separărilor după dimensiune (prin centrifugare și cromatografie pe coloană Sephadex), s-a demonstrat dependența proprietăților fotoluminescente de dimensiunea particulelor de carbon. Randamentul cuantic cel mai bun a fost obținut pentru nanoparticule cu o distribuție a dimensiunilor mai mica de 5 nm.

Proprietățile optice ale carbon dots-urilor obținute prin sinteza termochimică sunt similare cu cele obținute prin metode clasice de funcționalizare.

Modificarea suprafeței nanoparticulelor de carbon cu diferite molecule deschide noi oportunități pentru investigații suplimentare, în vederea obținerii de noi CQD cu proprietăți fotoluminescente mai bune.

### **Concluzii generale**

Această teză aduce contribuții semnificative în domenii diferite cum ar fi chimia supramoleculară, sinteza organică, recunoașterea anionilor și știința materialelor.

O metodă originală bazată pe substituția nucleofilă aromatică a fost dezvoltată și utilizată cu succes pentru obținerea de ciclofani și criptanzi cu unități fenotiazinice în brațe. Acești compuși au prezentat proprietăți de complexare remarcabile față de diverși cationi sau molecule organice. Spectrele de emisie ale sistemelor supramoleculare obținute prin complexarea ciclofanilor cu cationi de  $\text{Cd}^{2+}$  sau/și  $\text{Pb}^{2+}$  au permis conceperea unei porți logice moleculare de tip XOR.

Investigarea unor biblioteci constituțional dinamice obținute din reacția unor dialdehide fenotiazinice cu bis(metilamino)benzeni au arătat evoluția acestor sisteme dinamice către formarea exclusivă a unor sisteme macrociclice unicomponente (produs poate fi un macrociclu dimer sau un catenan)

Recunoașterea anionilor de către o moleculă simplă ( $\beta$ -HCH) a fost studiată în stare solidă și în soluție. Investigațiile prin difracție de raze X pe monocristal au arătat formarea unor polimeri supramoleculari prin complexarea difacială a  $\beta$ -HCH de către  $\text{Cl}^-$  și  $\text{Br}^-$  prin contacte  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}^-$  - anion. Valorile constantelor de stabilitate ale complexilor  $\beta$ -HCH / anion (1 / 1) au fost calculate pe baza unor titrări  $^1\text{H}$  RMN (experimente Job-Plot)

Mai multe materiale inovative, originale au fost obținute prin funcționalizarea CQDs cu molecule mici, oligomeri sau polimeri, iar proprietățile lor optoelectronice au fost determinate prin metode fizico-chimice adecvate. Sinteza unui material cu proprietăți fotochimice deosebite (randamente cuantice foarte mari, aprox. 20 %) a fost realizată prin funcționalizarea C-dots cu N-vinilcarbazol folosind metoda bazată pe activarea reacției în câmp de microunde.

## *Listă de Publicații*

### **1. Supramolecular anion recognition by $\beta$ -HCH**

Monica I. Rednic, Richard A. Varga, Attila Bende, Ioana G. Grosu, Maria Miclăuș, Nicolina D. Hădăde, Anamaria Terec, Elena Bogdan and Ion Grosu *Chem. Commun.*, **2016**, Accepted Manuscript, doi: 10.1039/C6CC06842

**Impact factor (2016): 6.56**

**Red zone: Chemistry Multidisciplinary**

### **2. Fluorescent carbon ‘quantum’ dots from thermochemical functionalization of carbon nanoparticles**

Monica I. Rednic, Zhuomin Lu, Ping Wang, Gregory E. LeCroy, Fan Yang, Yun Liu, Haijun Qian, Anamaria Terec, L. Monica Veca, Fushen Lu, Ya-Ping Sun *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *639*, 109-113, doi:10.1016/j.cplett.2015.08.069.

**Impact factor (2015): 1.89**

**Yellow zone: Physic, Atomic, Molecular and Chemical**

### **3. Podands with 3,7,10-Trisubstituted Phenothiazine Units: Synthesis and Structural Analysis**

Monica I. Rednic, Szabolcs Szima, Elena Bogdan, Nicolina D. Hădăde, Anamaria Terec and Ion Grosu *Rev. Roum. Chim.* **2015**, *60*, 637-642

**Impact factor (2015): 0.31**

### **4. Macrocycles embedding phenothiazine or similar nitrogen and/or sulphur containing heterocycles**

Monica I. Rednic, Nicolina D. Hădăde, Elena Bogdan, Ion Grosu *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2015**, *81*, 263-293, doi 10.1007/s10847-014-0455-x

**Impact factor (2015): 1.25**

**Yellow zone: Chemistry Multidisciplinary**

### **5. Cryptands with 1,3,5-Tris(1',3'-dioxan-2'-yl)-benzene Units: Synthesis and Structural Investigations**

Monica Cîrcu, Albert Soran, Nicolina Daniela Hădăde, Monica Rednic, Anamaria Terec, Ion Grosu *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8722–8729, dx.doi.org/10.1021/jo401432y

**Impact factor (2013): 4.63**

**Red zone: Chemistry Organic**

## *Comunicări Științifice*

1. **Prezentare orală** la Zilele Academice Ieșene-Petru Poni “**PROGRESE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI**” Ediția XXIV, 3-5 octombrie 2013 Iași, România

2. **Prezentare orală** la Zilele Academice Ieșene-Petru Poni “**PROGRESE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI**” Ediția XXV 24-26 septembrie 2015 Iași, România

**Stagiu de cercetare:**02.09.2014 – 30.11.2014

Clemson University, Department of Chemistry, College of Engineering and Science 219  
Howard L. Hunter Chemistry Laboratory, South Carolina  
(Dr. Ya-Ping Sun)