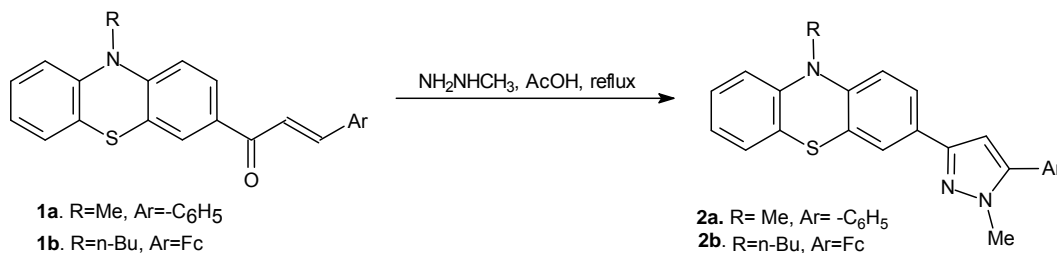


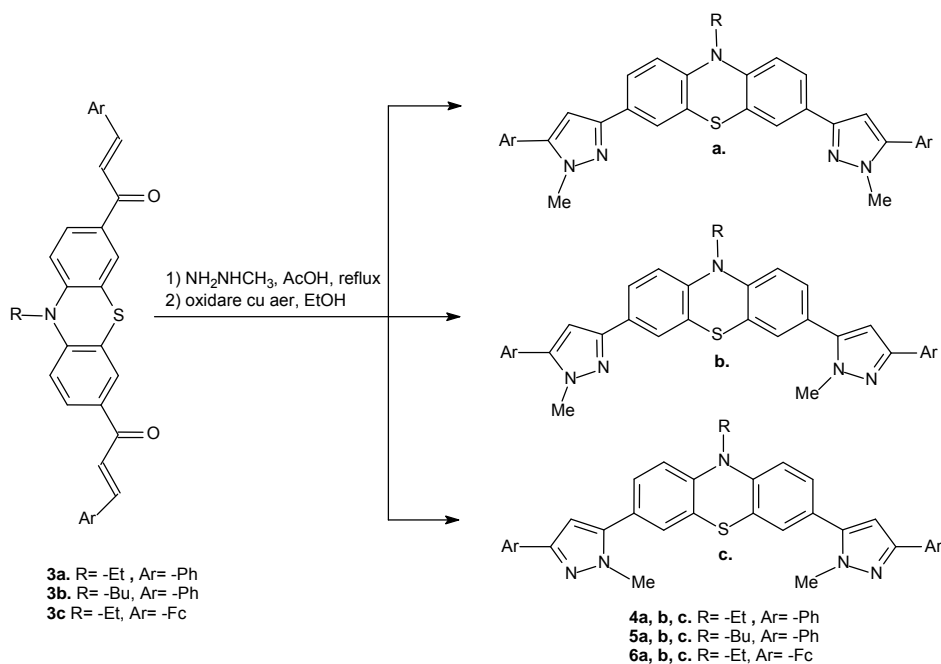
## Rezumatul raportului final

În cadrul etapei 1 (Sinteza și funcționalizarea de noi pirazolo-fenotiazine) a proiectului bilateral de cercetare SAMPHENO s-au preparat mono- și bis-pirazoli prin reacția de condensare-ciclizare a unor mono- și respectiv *bis*-chalcone conținând unități fenotiazinice cu metilhidrazina. Chalconele cu unități fenotiazinice utilizate drept precursori au fost obținute prin metode descrise în literatură<sup>1,6,7</sup>. Astfel s-a realizat sinteza compusului 10-metil-3-[1-metil-5-(fenil)-1*H*-pirazol-3-il]-10*H*-fenotiazina **2a** (schema 1). Sinteza pirazolului 10-(*n*-butil)-3-[1-metil-5-(ferocenil)-1*H*-pirazol-3-il]-10*H*-fenotiazină **2b**, studiată anterior de grupul de cercetare participant la proiect, a fost reluată conform reacției redată în (schema 1).



Schema 1

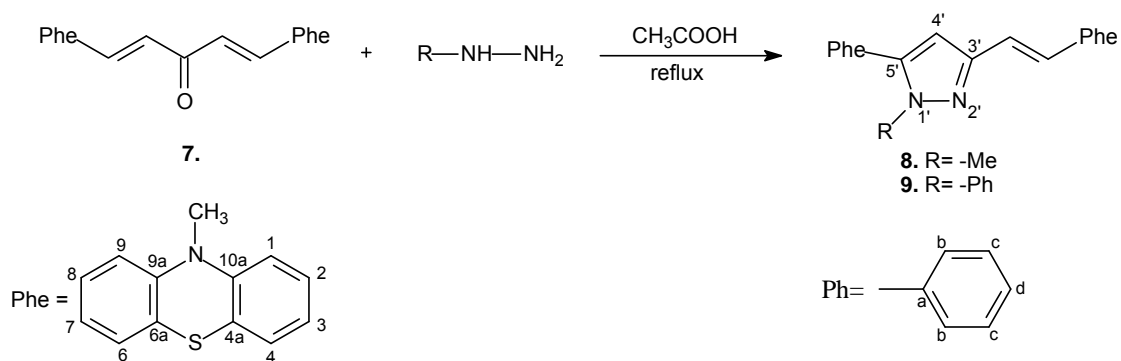
S-a realizat sinteza unor derivați bis-pirazolici simetrici de tipul: 10-alkil-3,7-*bis*(1-metil-5-aryl-1*H*-pirazol-3-il)-10*H*-fenotiazinelor **4**, **5**, **6** (schema 2) cu aplicații potențiale ca liganzi bidentati, în care grupările pirazolice au efect *orto*-director și astfel fac posibilă metalarea pozițiilor 4 și 6 a fenotiazinei.



Schema 2

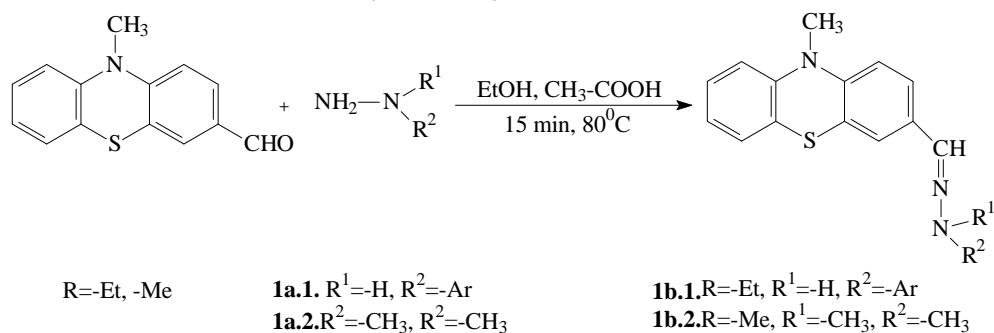
În reacția de metalare (de ex. litiere), unitățile pirazolice grefate în pozițiile 3,7 ale nucleului fenotiazinic, manifestă un efect *orto*-director și astfel, prin însumarea acestui efect cu cel al atomului de sulf din structura heterociclică, fac posibilă metalarea regioselectivă a pozițiilor 4 și 6 ale substratului fenotiazinic.

S-au sintetizat de asemenea, derivați pirazolinici pornind de la *bis*-fenotiazinil-pentadienona **7** prin reacția de condensare cu fenil hidrazina și respectiv metil hidrazina în acid acetic, la reflux; s-au obținut astfel: N-metil-3-[(*E*)vinil-2-(10-metil-3-fenotiazin-3-il)-5-(10-metil-3-fenotiazin-3-il)]-1*H*-pirazol **8**, respectiv N-fenil-3-[(*E*)vinil-2-(10-metil-3-fenotiazin-3-il)-5-(10-metil-3-fenotiazin-3-il)]-1*H*-pirazol **9** (schema 3).



Schema 3

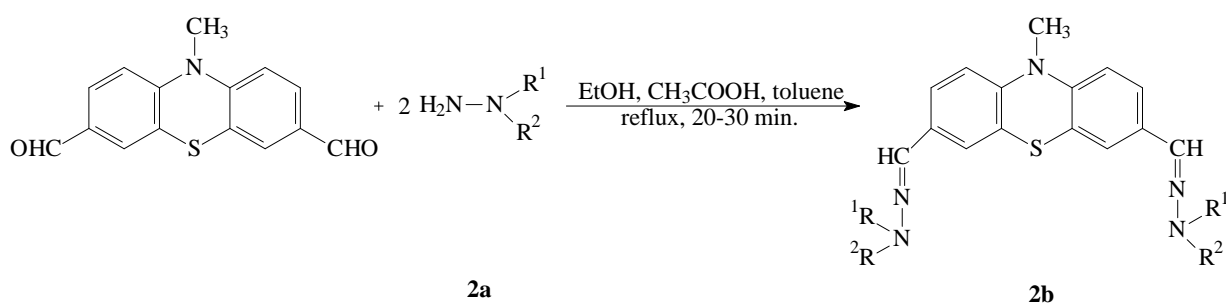
În cadrul etapei 2 (Sinteza și funcționalizare de bis-hidrazo-fenotiazine chirale) a proiectului bilateral de cercetare SAMPHENO s-au preparat mono- și bis-hidrazone prin reacția de condensare a unor mono-, bis-formil-fenotiazine și respectiv acetil-fenotiazine cu derivați de hidrazina. Derivații formil-, respectiv acetil-fenotiazinici utilizați drept precursori au fost obținuți prin metodele descrise în literatură<sup>8,9,10,11,12</sup>. Astfel s-a sintetizat o gamă de mono- și bis-hidrazone (Schema 4).



Schema 4

Dintre mono-hidrazonele sintetizate compuşii 1b.1 și 1b.2 sunt compuşii noi, în timp ce pentru compuşii deja prezenți în literatură au fost elaborate strategii de sinteză mult mai performante în ceea ce privește randamentul.

Sinteza de bis-hidrazone conținând unități fenotiazinice a fost realizată prin condensarea 10-metil-3,7-diformilfenotiazinei cu derivați hidrazinici **2a** (tabel 1) conform reacției prezentate în (schema 5):

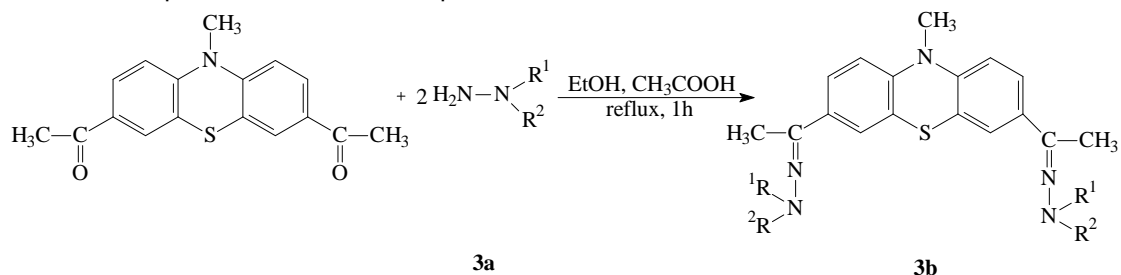


Schema 5

**Tabel 1.** Derivați hidrazinici **2a** folosiți în reacția de condensare cu 10-metil-3,7-diformil-fenotiazina

Nr crt.	Denumire substanță (2a)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produs
1	N,N-dimetilhidrazina	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2b.1./nou
2	4-nitro-fenilhidrazina	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>	2b.2./nou
3	2,4-dinitro-fenilhidrazina	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2b.3./nou
4	Clorhidrat de N,N-difenilhidrazina	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2b.4./nou
5	Fenilhidrazina	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2b.5./nou

S-a incercat deasemenea si sinteza unor bis-hidrazono-fenotiazine pornind de la 3,7-diacetil-10-alchilfenotiazina (schema 6), insa datorita reactivitatii scazute a gruparii cetonice s-au obtinut randamente foarte, foarte mici. In prezent se lucreaza la optimizarea conditiilor de reactie.

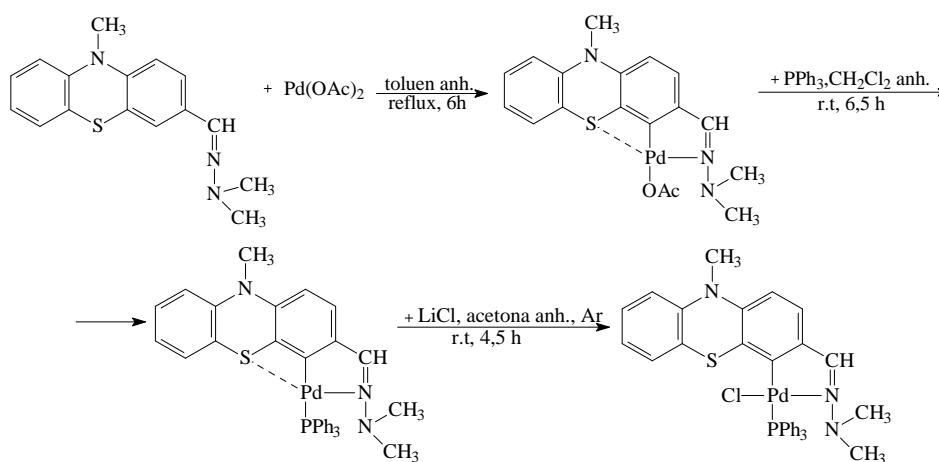


Schema 6

**Tabel 2.** Derivati hidrazinici 3a folositi in reactia de condensare cu 10-metil-3,7-diacetil-fenotiazina

Nr crt.	Denumire substanta (3a)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produs
1	hidrazina	-H	-H	3b.1.
2	fenilhidrazina	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3b.2.

Sinteza unor derivati organometalici s-a realizat prin reactia de paladare a mono-hidrazono-fenotiazinei conform schemei 7:



Schema 7

Purificarea compusului organometalic s-a dovedit a fi foarte dificila.

Sintezele au fost efectuate in atmosfera inerta, utilizand tehnica Shlenck.

Caracterizarea structurala a compusilor noi s-a realizat prin spectroscopie RMN, FT-IR, UV-Viz, si SM.

## Concluzii

Au fost elaborate strategii pentru sinteza unor noi derivati fenotiazinici functionalizati cu unitati hidrazono-, pirazolil- si respectiv derivati organometalici.

Au fost efectuate calcule de modelare moleculara in vederea predictiei stabilitatii si proprietatilor electronice ale acestor compusi.

Compusii hidrazono-fenotiazinici prezinta fluorescenta in lumina naturala. Benzile de emisie au fost analizate prin spectroscopie de fluorescenta, fiind caracterizate de valori mari ale parametrului Stokes shift si randament cuantic bun. Aceste proprietati care ii recomanda pentru aplicatii in domeniul materialelor cu proprietati optice neconventionale.

Deasemena, o parte din compusii sintetizati prezinta proprietati redox reversibile care au fost puse in evidenta prin voltametrie ciclica; acesti compusi pot fi folositi drept mediatori ai unor reactii electrochimice prin obtinerea de electrozi modificati.

Derivatii fenotiazinici sintetizati in aceste etape ale proiectului pot constitui precursori ai unor materiale cu proprietati optice neconventionale, in momentul de fata aflandu-se in faza de testare in vederea depunerii pe suporturi solide.